

374. A. Blumann und O. Zeitschel:
Ein Beitrag zur Autoxydation des Limonens.

(Eingegangen am 15. August 1914.)

Wir berichteten kürzlich¹⁾ über das Verhalten des Terpentinsöls bei der Autoxydation und wiesen nach, daß dabei Verbenol und Verbenon entstehen. Von andren Terpenen ist bisher nur das β -Phellandren von Wallach²⁾ mittels feuchten Sauerstoffs oxydiert worden, wobei Isopropyl-cyclohexenon entstand. Wir haben nun das in der Natur so außerordentlich verbreitete Limonen der Autoxydation in der Annahme unterworfen, daß die Kenntnis der bei der »Verharzung« des Limonens sich abspielenden Vorgänge und der dabei sich bildenden Produkte nicht nur theoretisch interessant, sondern auch praktisch von Wert sein dürfte. Über das Verhalten des Limonens bei der Oxydation an der Luft ist bisher so gut wie nichts bekannt. In Semmlers Handbuch³⁾ ist angegeben, daß reines Limonen, besonders das aus Kümmelöl gewonnene, beim Stehen an der Luft bald wieder den Geruch des Ausgangsmaterials annimmt, was im Sinne dieser Zeilen auf Antoxydation zurückzuführen ist.

Wir fanden nun, daß Limonen, ganz gleich ob aus Kümmelöl oder Pommeranzenöl isoliert, der Einwirkung von feuchtem Luftsauerstoff ausgesetzt, in ganz ähnlicher Weise wie das Terpentinsöl verändert wird.

Wie sich bei der Terpentinsöl-Behandlung an der Gefäßwandung oberhalb der Flüssigkeit zarte Sobrerol-Krystalle (Schmp. 150°) ansetzen, so beobachtet man auch bei der anlogen Limonen-Autoxydation die Bildung von Krystallflittern, die sich aber schon äußerlich vom Sobrerol deutlich unterscheiden. Sie bilden, aus Wasser umkrystallisiert, glänzende Blättchen von etwa 60° Schmp. Die Menge dieses Körpers war aber nur gering, so daß wir uns über seine Natur keine Aufklärung verschaffen konnten.

In dem Maße, wie das Limonen sich mit dem Sauerstoff verbindet, steigt das spez. Gewicht an, die Drehung fällt und der Geruch wird, übereinstimmend mit den älteren Beobachtungen, wieder kümmelartig. Ferner beobachteten wir zum Unterschied im Verhalten des Terpentinsöls, daß sich unterhalb des Limonens eine schwerere, harzige Schicht abschied, deren Untersuchung noch aussteht.

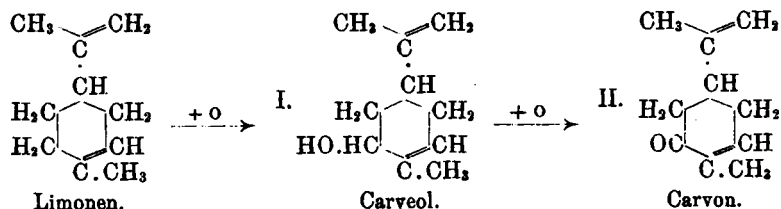
Aus den mit Dampf flüchtigen Produkten des oxydierten Limonens konnten wir nun ganz wie beim Terpentinsöl einen Alkohol, das Car-

¹⁾ B. 46, 1178 [1913].

²⁾ A. 343, 30 [1905].

³⁾ Die ätherischen Öle, II, 328 [1906].

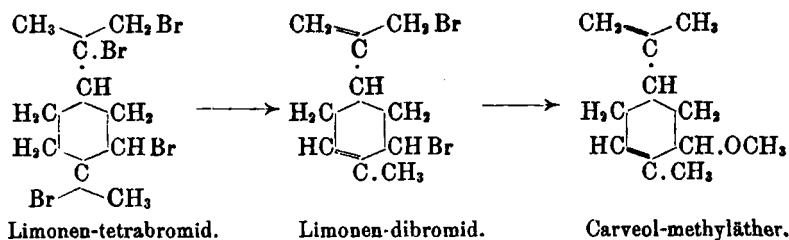
veol, und ein Keton, nämlich Carvon, gewinnen, zwei Körper, die durch Oxydation der einen in Nachbarstellung zur Kern-Doppelbindung des Limonens befindlichen Methylengruppe im Sinne der folgenden Formulierung entstanden sein werden:



Die Isolierung des Carvons aus den mit Dampf flüchtigen Autoxydations-Produkten erfolgte leicht durch Überführung in die Hydrosulfonsäure. Das durch Rückspaltung erhaltene Carvon erwies sich als inaktiv und wurde durch das Semicarbazon vom Schmp. 154–155° als solches erkannt.

Das Carveol war in reinem Zustande bisher nicht bekannt; es ist wohl möglich, daß das von Genvresse¹⁾ durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Limonen erhaltene Limonenol einen gewissen Prozentsatz Carveol enthielt, seine Konstanten weichen aber so erheblich von den unsrigen ab, daß er nur ein sehr unreines Produkt unter den Händen gehabt haben kann.

Nur ein Derivat des Carveols ist bisher wirklich als solches sicher gestellt worden, nämlich der von Wallach²⁾ aus dem Limonen-tetrabromid gewonnene Carveol-methyläther:



Auf eine eigentümliche Tatsache möchten wir hier aufmerksam machen: wie nämlich das von Wallach aus dem aktiven Carveol-methyläther durch Oxydation mittels Chromsäure erhaltene Carvon inaktiviert worden war, so erwiesen sich auffälligerweise auch in unserem Falle beide Oxydationsprodukte: Carveol wie Carvon, als optisch-inaktiv, obgleich wir von hochdrehendem Carven ausgegangen waren.

¹⁾ C. r. 132, 414 [1901].

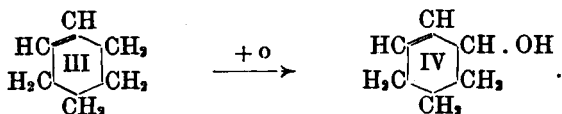
²⁾ A. 281, 132.

In reiner Form konnten wir das Carveol dadurch gewinnen, daß wir zunächst aus den mit Dampf flüchtigen Anteilen der Autoxydation des Limonens das inaktive Carvon entfernten, und das nicht in Reaktion getretene Öl benzoilylierten. Das gereinigte Benzoat wurde verseift und das erhaltene Rohcarveol in das Phenylurethan übergeführt, das, durch Umkrystallisieren gereinigt, bei der Spaltung reines Carveol ergab.

Die Mutterlaugen des Phenylurethans enthielten nebenbei das Phenylurethan eines aktiven Alkohols, aber in so kleinen Mengen, daß wir bisher eine genauere Untersuchung darauf nicht gründen konnten. Ob hier vielleicht noch ein anderer ungesättigter Alkohol vorliegt, der durch Oxydation einer anderen Methylengruppe des Limonens entstanden sein könnte, oder ob unser Ausgangs-Limonen noch kleine Mengen eines anderen Terpens enthalten hatte, das zur Bildung dieses Nebenproduktes Veranlassung gegeben haben könnte, steht dahin.

Mit der Überführung des Limonens in Carveol und Carvon durch Autoxydation bringen wir ein neues Beispiel zur allgemeinen Kenntnis für den anormalen Oxydationsvorgang, auf den wir schon bei der Autoxydation des Pinens aufmerksam machten. Hier wie da setzt die Oxydation im Gegensatz zur Bach-Englerschen Theorie nicht an der Stelle der im Kern beider Moleküle befindlichen Doppelbindung ein, sondern in Nachbarstellung dazu.

Auch von anderer Seite sind übrigens inzwischen weitere Fälle für diesen anormalen Oxydationsverlauf erbracht worden. So fanden Willstätter und Sonnenfeld¹⁾, daß bei der Oxydation des Cyclohexens III mittels Sauerstoffs und Osmiums (als Katalysator) als Hauptprodukt das Δ^2 -Cyclohexenol-(1) IV nach folgendem Schema entsteht:



Ähnliche Oxydationswirkungen erzielten auch Semmler und Jacobowicz²⁾, als sie Gurjunen mit Chromsäure zu einem Keton $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ oxydierten, und ganz analog erklärt neuerdings Semmler auch die Oxydation des Cedrens zum Cedron.

Experimenteller Teil.

Zur vorliegenden Untersuchung diente ein durch mehrfaches Fraktionieren über Natrium gereinigtes Carven mit $d^{15}_4: 0.845$, $\alpha_{100}: +106^\circ$,

¹⁾ B. 46, 2953 [1913].

²⁾ B. 47, 1143 [1914].

das 2 $\frac{1}{2}$ Monate lang in einem lose verschlossenen Gefäß in Gegenwart von etwas Wasser der Einwirkung des Luftsauerstoffes überlassen blieb. Nach genannter Zeit wurde das schwach saure Reaktionsprodukt mit Sodalösung neutralisiert und die flüchtigen Anteile mit Dampf abgeblasen. Aus 400 g Carven wurden so 270 g flüchtige Produkte erhalten, während beträchtliche Verharzungsrückstände im Kolben zurückblieben.

***i*-Carvon, C₁₀H₁₄O (Formel II).**

Die Isolierung des *i*-Carvons aus den erhaltenen Destillationsprodukten erfolgte in bekannter Weise mittels neutraler Sulfittlösung und Rückspaltung der gereinigten Hydrosulfonsäure-Lösung. Erhalten wurden 14 g eines Ketons mit d^{15} : 0.962 und α_{100} : + 3.56°. Zur weiteren Reinigung wurde dieses rohe Keton in das Semicarbazon übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol scharf bei 154–155° schmolz und beim Verschmelzen mit *i*-Carvon-Semicarbazon keine Schmelzpunktserniedrigung ergab.

Das regenerierte Carvon war inaktiv; es hatte d^{15} : 0.965, sott unter Atmosphärendruck bei 230° und besaß den charakteristischen Geruch des reinen Carvons.

***i*-Carveol, C₁₀H₁₅.OH (Formel I).**

Das mit Sulfitt nicht in Reaktion getretene Öl enthielt auf Grund einer Acetylierung alkoholische Bestandteile und wurde zur Isolierung dieser mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung benzoyliert.

Das von den nicht esterifizierten Anteilen durch Dampfdestillation befreite Benzoat ergab nach der Verseifung ein Alkoholgemenge (30 g), das fraktioniert wurde.

Sdp. bei 12 mm	Gew.	d^{15}	α_D
102–104°	8.5 g	0.9465	+ 35.26°
104–106°	12.0 "	0.9552	+ 17.70°
106–108°	6.7 "	0.9584	+ 13.00°

Phenylurethan: Alle 3 Fraktionen gaben mit Phenylisocyanat das gleiche feste Phenylurethan, dessen Ausbeute etwa 50 % der theoretischen betrug. Die Reaktion geht ziemlich träge vor sich. Nebenher wird Diphenylharnstoff gebildet, der durch Auskochen des Reaktionsproduktes mit Ligroin und Abfiltrieren entfernt wurde. Aus der Ligroinlösung schied sich bald ein Phenylurethan in Form von glänzenden Nadel ab, das nach nochmaligem Umlösen aus Ligroin bereits rein war. Schmp. 94–95°, optisch-inaktiv in alkoholischer Lösung.

0.1628 g Sbst.: 7.2 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₇H₂₁O₂N. Ber. N 5.18. Gef. N 5.02.

Zerlegung des Phenylurethans: 11 g des Phenylurethans wurden mit 5 g Ätzkali in 20 g Alkohol 18 Stunden lang gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Dampf abgeblasen und das übergelassene Öl zur Entfernung des Anilins mehrfach mit konzentrierter Weinsäurelösung durchgeschüttelt.

Ausbeute: 5 g Alkohol. Sdp. 108—110° bei 11 mm, 226—227° bei 751 mm ohne Zersetzung. $d^{15}_D = 0.9578$, $\alpha_D = \pm 0^\circ$, $n^{18}_D = 1.4961$.

0.1785 g Subst.: 0.5156 g CO₂, 0.1678 g H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.89, H 10.50.

Gef. » 78.78, » 10.52.

Dickflüssiges Öl von wenig angenehmem, dem Dihydro-carveol ähnlichen Geruch.

Genvresse¹⁾ gibt für sein Limonenol folgende Zahlen an: Sdp. bei 15 mm 135°, $d^{18} = 0.9669$, $\alpha^{17}_D = +19^\circ 21'$, $n_D = 1.497$.

Das *i*-Carveol-acetat wurde durch zweistündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt.

Sdp. 115—116° bei 10 mm, $d^{15} = 0.9755$. V. Z. 285.6 = 98.9% Ester eines Alkohols C₁₀H₁₆OH. Der Ester hat ausgesprochenen Krauseminzgeruch.

Das Phthalat des *i*-Carveols wurde durch Erwärmen des Alkohols mit der gleichen Menge Phthalsäureanhydrid auf 100—120° erhalten. Es schmilzt bei 136—137°; kleine, derbe Krystalle aus Benzol-Benzin-Gemisch.

Bromierung des *i*-Carveols. Beim Zusatz von $n/1$ -Brom-Chloroform-Lösung zum Carveol war kein glatter Farbumschlag festzustellen. Das erhaltene Bromid, ein zähes Öl, war nicht zum Erstarren zu bringen.

Oxydation des *i*-Carveols. 5 g Carveol, in 10 g Eisessig gelöst, wurden unter Kühlung mit 4.5 g Chromsäure, in 10 g 75-prozentiger Essigsäure gelöst, vorsichtig oxydiert. Aus der grünen Lösung wurde nach dem Neutralisieren das Carvon mit Dampf übergetrieben. Sein Oxim, nach der Methode von Harries²⁾ dargestellt, schmolz bei 93° und stimmte in allen Eigenschaften mit dem des *i*-Carvons überein. Das Semicarbazon schmolz bei 154—155° und gab beim Mischen mit dem Semicarbazon des *i*-Carvons keine Schmelzpunktniedrigung.

Wasserabspaltung aus *i*-Carveol. Durch Erwärmen des *i*-Carveols mit Chlorzink bzw. verdünnter Schwefelsäure entstand *p*-Cymol, das in *p*-Oxy-(isopropyl)-benzoesäure vom Schmp. 156—157° übergeführt wurde.

Wasseranlagerung an *i*-Carveol. 1 g *i*-Carveol wurde mit 200 g 5-prozentiger Schwefelsäure 17 Stdn. lang geschüttelt. Der wäßrigen Lösung wurde nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile 0.75 g festes Produkt mit Essigäther entzogen. Nach dem Waschen mit Äther und zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigäther blieb der Schmelzpunkt bei 132—133° konstant. Feine Nadeln, die unzersetzt sublimieren.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Meyer-Jacobson, Bd. IIa, 939.

0.1304 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.1228 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.53, H 10.66.

Gef. » 70.48, » 10.54.

Das Carveol geht also unter den beschriebenen Bedingungen durch Aufnahme von einem Mol Wasser in ein Hydrat über. Bei der Wasserabspaltung mit kalt gesättigter Oxalsäurelösung schied sich ein Öl von Cineol-artigem Geruch ab, was auf Ätherifizierung der Hydroxylgruppen gedeutet werden kann.

Wir wollen schließlich noch bemerken, daß das Carveol im hiesigen Laboratorium auch aus Kümmelöl isoliert worden ist, worüber gelegentlich berichtet werden wird.

Hamburg-Billbrook, August 1914. Laboratorium der Firma Anton Deppe Söhne.

375. Alfred Eckert und Karl Steiner:

Chlorierungen cyclischer Ketone mit Antimonpentachlorid.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 10. August 1914.)

Das Antimonpentachlorid ist als energisch wirkendes Chlorierungsmittel und als Chlorüberträger bereits des öfteren mit Erfolg angewendet worden¹⁾. Die Bedingungen, unter denen die Reaktion ausgeführt wurde, waren aber nicht immer die günstigsten. So kam es, daß manche der Forscher, wie z. B. Merz und Weith²⁾, Hartmann³⁾ durch allzu energische Anwendung dieses Mittels eine Zerstörung der ursprünglich verwendeten Substanzen herbeiführten, wobei sie als Endprodukte der Chlorierung nur Tetrachlorkohlenstoff, Hexachlor-äthan und Hexachlor-benzol erhielten.

Wir haben nun gefunden, daß es zur Ausführung dieser Reaktion am günstigsten ist, wenn man mit einem großen Überschuß von Antimonpentachlorid bei nicht zu hoher Temperatur und unter Zusatz von etwas Jod⁴⁾ arbeitet.

Eine besonders überraschende Beobachtung machten wir, als wir das Verhalten cyclischer Ketone gegen Antimonpentachlorid untersuchten. Zunächst tritt Perchlorierung ein; die gebildete Verbindung ist nun gegen eine weitere Einwirkung des Chlorierungsmittels ver-

¹⁾ Eine Literaturzusammenstellung s. Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, S. 413, 418.

²⁾ B. 16, 2870 [1883].

³⁾ B. 24, 1025 [1891].

⁴⁾ Gnehm und Bänziger, A. 296, 63 [1897].