

Ueber einen neuen Fall der Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon;

von

Iw. Kondakow und Th. Gorbunow.

Vor einiger Zeit hatte einer von uns¹⁾ den Beweis erbracht, dass der secundäre, hydroaromatische Alkohol, Menthol, keine ihm entsprechenden Haloïdanhydride, weder bei der Bearbeitung mit Phosphorchlorid und -bromid, noch bei der Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren giebt, sondern dass er hierbei in Derivate übergeht, welche dem tertiären Menthol entsprechen und durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren zu Menthen A_1 erhalten werden.²⁾ — Auf Grund dieser Daten wurde schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Umwandlung vollständig analog sei der von Wischnegradsky³⁾ und Kondakow⁴⁾ festgestellten Umwandlung des Methylisopropylcarbinols in Dimethyläthylcarbinol. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, dass auf Grund der Aehnlichkeit des Carvomenthols mit dem Menthol zu erwarten sei, dass aus ersterem unter analogen Bedingungen die Haloïdanhydride des tertiären Carvomenthols anstatt derjenigen des secundären Carvomenthols sich bilden würden und dass folglich auch das von Baeyer dargestellte Bromanhydrid des secundären Carvomenthols, entgegen seiner Ansicht, ein tertiäres sein müsse.

Unsere folgenden Untersuchungen waren darauf gerichtet, diese Schlussfolgerungen zu bestätigen und festzustellen, welche Haloïdanhydride aus dem secundären Carvomenthol erhalten werden. Bei der Bearbeitung dieser Fragen stiessen wir auf einige recht interessante Facta, die zu erwähnen nicht überflüssig sein dürfte.

¹⁾ Kondakow, Ber. 28, 1618.

²⁾ Möglicher Weise mit einer geringen Beimengung der dem secundären Menthol entsprechenden Derivate bei Anwesenheit von Menthen A_2 im Menthen A_1 .

³⁾ Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 9, 160.

⁴⁾ Das. 19, 300.

Zur Erreichung der uns gesteckten Ziele musste das Ausgangsmaterial, Carvomenthol, dargestellt werden. Letzteres kann nach verschiedenen Methoden erhalten werden, und zwar aus festem Terpeneol mit dem Schmelzp. 35° (nach Wallach¹⁾), oder aus Thujon (Tanacetone) (nach Semmler und Wallach²⁾), oder endlich (nach Baeyer³⁾) aus Caron.

Nach der ersten Methode muss das Terpeneol zunächst durch Oxydation mit Permanganat in Trioxyhexahydrocymol übergeführt werden, das aus letzterem nach dem Wallach'schen oder Baeyer'schen Verfahren erhaltene Carvenon muss mittelst Natriums in alkoholischer Lösung zu Tetrahydrocarveol reducirt und hierauf behufs Reinigung zu Tetrahydrocarvon oxydirt, und das so erhaltene Keton wiederum zum Alkohol reducirt werden. Diese Methode ist, wie man sieht, durchaus nicht einfach, auch ist die Ausbeute an Carvomenthol keine grosse, da bei der Umwandlung des Trioxyhexahydrocymols in Carvenon sich Nebenprodukte bilden. Die Methode von Semmler und Wallach zur Darstellung des Tetrahydrocarveols aus Tanacetone, wobei als intermediäres Produkt Carvotanacetone entsteht, bietet keinerlei Vorzüge in Bezug auf Einfachheit und Billigkeit dem ersten Verfahren gegenüber.

Ebenso wenig unterscheidet sich das von einem der scharfsinnigsten Forscher auf dem Gebiete der Terpene, v. Baeyer, vorgeschlagene Verfahren durch wesentliche Vorzüge von den beiden erstbeschriebenen. Nach dieser Methode wird das Carvenon zu Dihydrocarveol reducirt, letzteres in den Essigester übergeführt, zu diesem Jodwasserstoff addirt, das entstandene Jodür mit Zinkstaub reducirt und hierauf der Essigester verseift, schliesslich wird das „unreine“ Tetrahydrocarveol durch Oxydation mit Permanganat von den ungesättigten Verbindungen befreit.

Aus dem bisher Gesagten kann man sich leicht überzeugen, dass alle erwähnten Methoden mehr oder weniger wesentliche Nachteile haben, wovon wir uns recht oft bei der Bereitung des Tetrahydrocarveols überzeugen konnten. In

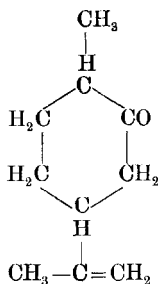
¹⁾ Ann. Chem. 277, 120.

²⁾ Ber. 27, 895; 28, 1959.

³⁾ Das. 26, 822.

Folge dessen bemühten wir uns natürlich, diese Methoden zu verbessern, oder, wenn möglich, sie durch eine andere, bessere zu ersetzen.

Unser Versuch in letzterer Richtung wurde, wie es scheint, von Erfolg gekrönt, so dass wir es für zweckmässig halten, das von uns entdeckte Verfahren in Kürze zu beschreiben. Als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Carvomenthols diente uns das Dihydrocarvon 18.9, welches nach Wallach¹⁾ durch Reduction des Carvons erhalten wurde. Wie von C. Wagner²⁾ vorhergesagt und später durch die Untersuchungen von Tie-
mann und Semmler bestätigt wurde, ist jetzt die allgemein acceptirte Structur des Dihydrocarvons folgende:



Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an ein derartiges ungesättigtes Keton, welches durch seine Structur an die Aethylenkohlenwasserstoffe mit der doppelten Bindung beim tertiären Kohlenstoffatom erinnert, müsste die Bildung eines halogensubstituirtten Tetrahydrocarvons mit dem Halogenatom bei 18. erwartet werden.

Von derartigen halogensubstituirtten Derivaten ist nur ein einziges bekannt, und zwar das von Baeyer³⁾ erhaltene sogenannte Bromwasserstoffdihydrocarvon, welches bei der Behandlung mit essigsaurem Natrium in Essigsäurelösung ein Gemisch von Dihydrocarvon⁴⁾ und einem Körper von unbe-

¹⁾ Ann. Chem. 279, 377.

²⁾ Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 26, 327.

³⁾ Ber. 28, 1589.

⁴⁾ Das ist kaum wahrscheinlich, wenn bei den v. Baeyer'schen Versuchen das Dihydrocarvon vollständig in die Bromwasserstoffverbindung übergeführt worden war.

kannter Structur, dem Carvenon Wallach's (nach v. Baeyer Carveol) giebt und bei der Bearbeitung mit alkoholischer Kalilösung in Caron übergeht; die Structur des letzteren scheint nach den neuesten Untersuchungen v. Baeyer's der zuerst von Wagner¹⁾ vorgeschlagenen Formel zu entsprechen.

In Betreff des Carvenons ist ferner bekannt, dass es zu Tetrahydrocarveol reducirt wird. Das Caron geht schon beim einfachen Kochen in Carvenon über und giebt mit Bromwasserstoff Bromwasserstoffdihydrocarvon (?) (v. Baeyer²⁾).

Die angeführten Daten lagen der von uns vorgeschlagenen Methode zur Darstellung des Tetrahydrocarveols zu Grunde. Wir gingen von der Voraussetzung aus, dass, wenn es uns gelingen sollte, das Bromwasserstoffdihydrocarvon durch Zinkstaub in alkoholischer Lösung zu reduciren, wir dann über ein sehr einfaches Verfahren der Tetrahydrocarvondarstellung verfügen würden. Wenn sich aber bei einer derartigen Umwandlung des Bromwasserstoffdihydrocarvons in Folge von Bromwasserstoffabspaltung andere Nebenprodukte bilden sollten, so müssten dieselben aus Carvenon, Caron und dem bis jetzt noch nicht erhaltenen, oder richtiger, nicht isolirten Keton 44.8. bestehen.

Bei einem derartig ungünstigen Verlauf der Reaction müssten die gebildeten Produkte direct in Tetrahydrocarveol umgewandelt werden. Zu diesem Zwecke müsste zunächst das beigemengte Caron durch einfaches Kochen (nach v. Baeyer) in Carvenon übergeführt, und hierauf das ganze Produkt in alkoholischer Lösung zu Tetrahydrocarveol reducirt werden, oder aber man müsste das Tetrahydrocarvon und Keton 44.8. von Carvenon und Caron in Form von Verbindungen mit saurem schwefligsaurem Alkali abscheiden, wobei die beiden letzterwähnten Ketone, da sie sich mit dem Alkali nicht verbinden, im Rückstande bleiben würden; oder man müsste das erhaltene Gemisch nochmals mit Bromwasserstoff bearbeiten und das Bromirungsprodukt wiederum mit Zinkstaub reduciren.

Von solchen Voraussetzungen ausgehend, beschäftigten wir uns zunächst mit der Darstellung von Bromwasserstoffdihydrocarvon.

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 27, 356.

²⁾ Ber. 27, 1921.

Das dazu benutzte Dihydrocarvon wurde nach dem Wailach'schen Verfahren bereitet und hatte den Siedep. 221° — 222° . Seine Bearbeitung mit Bromwasserstoff wurde zunächst nicht in Essigsäurelösung ausgeführt, wie es v. Baeyer¹⁾ gethan hatte, sondern in Petroläther, analog dem von Beckmann und Pleissner²⁾ bei der Bereitung der Bromwasserstoffverbindung des Pulegons, eines der Structur nach dem Dihydrocarvon sehr ähnlichen Ketons, eingehaltenen Verfahren.

Das Dihydrocarvon wurde zu diesem Zwecke in der fünf-fachen Gewichtsmenge leicht siedenden Petroläthers gelöst und in diese, vorher auf -20° abgekühlte Lösung trockner, bromfreier Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die so gesättigte Lösung wurde darauf 24 Stunden lang an einem dunkeln Orte stehen gelassen, wobei sich auf dem Boden der Flasche eine schwere, ölige, gefärbte Schicht bildete. Bei den ersten Versuchen wurde diese schwere Schicht, isolirt und von der leichteren Schicht getrennt, untersucht. Da sich aber dabei herausstellte, dass erstere aus derselben Substanz besteht, wie die im Petroläther gelöst zurückbleibende, so wurde bei den folgenden Versuchen der als Lösungsmittel verwendete Petroläther direct im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestillirt unter Anwendung einer gekühlten Vorlage. Der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels zurückgebliebene Rückstand wurde, behufs Entfernung des Bromwasserstoffs, mit Eiswasser gewaschen und mit Aethyläther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde über entwässertem Natronsulfat getrocknet und, nachdem das neue Lösungsmittel ebenfalls im Vacuum abdestillirt worden war, wurde der Rückstand, welcher an Gewicht das in die Reaction eingeführte Keton um ein Geringes übertraf, bei einem Druck von 10 Mm. der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei wurden folgende Fractionen erhalten:

1. 113° — 115° ($\frac{3}{4}$ des ganzen Produkts).
2. 115° — 154° .

Bei der zweiten Destillation blieb, bei demselben Druck, die Siedetemperatur der ersten Fraction unverändert, während

¹⁾ Ber. 28, 1589.

²⁾ Ann. Chem. 262, 1.

aus dem zweiten Antheile noch eine bei 113° — 115° siedende Quantität ausgeschieden wurde. Die erste Fraction der Substanz ist leichter als Wasser, enthält Spuren von Brom und siedet bei der Destillation unter einem Druck von 758 Mm. zwischen 232° — 233° . Diese Substanz ist, wie der Siedepunkt und andere weiter unten beschriebene Eigenschaften beweisen, als Carvenon zu betrachten. Was den höhersiedenden Antheil der Substanz betrifft, so ist er schwerer als Wasser und enthält Brom.

Die an ihr ausgeführte Brombestimmung ergab Folgendes:

0,6905 Grm. Substanz gaben 0,2612 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}OHBr$:	Gefunden:
Br	34,33	16,10 %.

Dieses Bromprodukt, welches eine erhebliche Menge Carvenon enthält, zersetzt sich beim Stehen unter Ausscheidung von Bromwasserstoff.

Aus den angeführten Daten ist zu ersehen, dass das Dihydrocarvon, unter der Einwirkung von Bromwasserstoff, in ähnlicher Weise zu Carvenon isomerisirt wird, wie durch Einwirkung von concentrirter (v. Baeyer¹⁾) und verdünnter Schwefelsäure (Wallach²⁾). Nachdem dieses mit Bestimmtheit festgestellt worden war, wurde der hochsiedende Antheil der Substanz, in welcher die Anwesenheit von Bromwasserstoffdihydrocarvon vorausgesetzt wurde, mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung bearbeitet, wobei aber nicht, wie zu erwarten war, Tetrahydrocarvon resultirte, sondern Carvenon mit einem Siedepunkt von 232° — 233° . Die Hauptmenge des Carvenons aber, welche schon bei der ersten Destillation ausgeschieden worden war, wurde hierauf, behufs Entfernung des in ihm enthaltenen Bromproduktes, unter denselben Bedingungen mit Zinkstaub bearbeitet und vollständig in Carvenon mit dem Siedep. 232° — 233° übergeführt. Auf diese Weise wurde nachgewiesen, dass das Dihydrocarvon bei der oben beschriebenen Bearbeitung zunächst mit Bromwasserstoff und hernach mit Zinkstaub vollständig in Carvenon übergeht.

¹⁾ Ber. 27, 1921.

²⁾ Ann. Chem. 286, 160.

Die Bestimmung des spec. Gew. des Carvenons ergab Folgendes:

Gewicht der Substanz bei $20^{\circ} = 2,7640$.

Gewicht des Wassers bei $20^{\circ} = 2,9919$.

Folglich ist das spec. Gew. des Carvenons $d_{20^{20}}^{20^{\circ}} = 0,921$.

Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens im Pulfrich'schen Apparat bei 20° ergab Folgendes:

$$n_D = 1,47664.$$

Hieraus ergibt sich nach der Lorentzow'schen Formel ein molekulares Lichtbrechungsvermögen von 46,63.

Für das Carvenon aber wird, wenn man in ihm zwei Doppelbindungen und das Sauerstoffatom in Form einer Hydroxylgruppe annimmt, berechnet:



Die Eigenschaften des von uns erhaltenen Carvenons decken sich also fast vollständig mit denen des Wallach'schen¹⁾ Carvenons. Irgend welche andere Nebenprodukte, ausser dem Carvenon, werden bei den oben beschriebenen Manipulationen, wenn sie nur richtig und sorgfältig ausgeführt werden, nicht erhalten, so dass unter Anderem die Prüfung auf etwa in ihm enthaltenes Keton A 4. 8. mit Nitrosylchlorid keine blaue (v. Baeyer²⁾), sondern grüne Färbung ergab. Die Bearbeitung des Dihydrocarvons mit Bromwasserstoff in Essigsäurelösung gab dieselben Resultate, wie die von uns beschriebenen.

Nachdem wir auf diese Weise die Isomerisirung des Dihydrocarvons zu Carvenon festgestellt hatten, bemühten wir uns gleich darauf, aus letzterem die Bromwasserstoffverbindung in Essigsäurelösung zu erhalten. Doch gab das Carvenon, nachdem es eine Woche mit Bromwasserstoff-Essigsäure gestanden hatte, nur sehr wenig Bromprodukt, welches wiederum bei einem Druck von 10 Mm. zwischen 115° — 154° überdestillirte. Diese Thatsache ist, soweit uns bekannt, noch von keinem beobachtet worden und beweist erstens, dass das Carvenon sich äusserst schwierig mit der erwähnten Säure verbindet und zweitens, dass dieses sein Additionsprodukt mit dem

¹⁾ Ann. Chem. 277, 127.

²⁾ Ber. 28, 1593.

aus Caron und Dihydrocarvon identisch ist. Es ist deswegen sehr wahrscheinlich, dass diese Bromverbindung eigentlich als ein Derivat des unbekannten Ketons 44.8., nicht aber der drei oben erwähnten Verbindungen sei. Diese Facta, zu deren endgültiger Klärung die entsprechenden Untersuchungen von uns weiter geführt werden, sind nicht nur an und für sich interessant, sondern verdienen auch deswegen eine besondere Beachtung, weil mit ihnen die Beantwortung der Frage über den Bau des Carvenons und sogar, wenn man will, des Carons und der Frage über die Ordnung der Anlagerung des Bromatoms zum Pulegon und über die Stellung des Bromatoms, sowohl im Bromwasserstoffpulegon, als auch im oben erwähnten Bromprodukte, gegeben ist.

Mit den von uns angeführten Daten stimmen auch die älteren, von den Forschern als nothwendig angenommenen, nicht überein.

So entsteht jetzt z. B. die Frage, was für ein Bromprodukt v. Baeyer¹⁾ aus dem Caron bei der Bearbeitung mit Bromwasserstoff-Essigsäure erhalten hat und ob dasselbe wirklich mit dem Bromwasserstoffdihydrocarvon identisch war oder, wie sich die Sache uns jetzt darstellt, mit dem Bromwasserstoffcarvenon, oder aber mit der Bromverbindung des Ketons 44.8. Unzweifelhaft steht auf jeden Fall das fest, dass bei der von v. Baeyer ausgeführten Bearbeitung des Dihydrocarvons mit Bromwasserstoff ersteres, wenn auch nur theilweise, eine Umwandlung in Carvenon erlitt, welche dem Forscher entging. Gegenwärtig wird von uns das Verhalten des Dihydrocarvons, des Carvenons und des Carons zu organischen Säuren und den anderen Halogenwasserstoffsäuren untersucht und zwar erstens, um die isomerisirende Einwirkung letzterer auf erstere Verbindungen festzustellen, zweitens behufs Vergleichung der Halogenwasserstoffverbindungen, welche aus denselben erhalten werden, und drittens zur Aufklärung des gegenseitigen Ueberganges des Dihydrocarvons, des Carvenons und des Carons in einander.

Augenblicklich können wir schon einige hierher gehörige Daten mittheilen.

) Ber. 27, 1920.

So wird z. B. das Dihydrocarvon durch Einwirkung von Chlorwasserstoff-Essigsäure bei Zimmertemperatur vollständig in Chlorwasserstoffdihydrocarvon (?) umgewandelt.

Dieses Chlorketon ist schwerer als Wasser und siedet unter einem Druck von 15 Mm. bei $155,5^{\circ}$ — 157° .

Die Bestimmung seines spec. Gew. ergab Folgendes:

Gewicht der Substanz bei 20° = 3,0715.

Gewicht des Wassers bei 20° = 2,9919.

Daraus berechnet sich das spec. Gew. des Dihydrocarvons:

$$d \frac{20^{\circ}}{20^{\circ}} = 1,0266.$$

Die Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene im Laurent'schen Apparate bei 20° ergab Folgendes:

$$\alpha = -12,03; \quad d = 1,0266. \quad \alpha_D = 11,72.$$

Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens im Pulfrich'schen Apparate bei 20° ergab:

$$n_D = 1,47877.$$

	Berechnet für d. Chlorketon $C_{10}H_{17}ClO$:	Gefunden:
M	52,16	52,30 %.

Das beschriebene Chlorketon verliert bei der Bearbeitung mit alkoholischer Natronlauge bei niederer Temperatur die Elemente des Chlorwasserstoffs nicht vollständig. Um den Chlorwasserstoff vollständig zu entfernen, muss das Chlorketon wenigstens 2 Stunden lang mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt werden. Das Produkt der Chlorwasserstoffabspaltung ist Caron. Das auf diese Weise erhaltene Caron besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher, vielleicht wie v. Baeyer behauptet, an den der Pfeffermünze und des Camphers erinnert; nach unserer Meinung jedoch ist dieser Geruch dem des Carvenons ähnlich.

Das Caron siedet äusserst constant zwischen 101° — 102° unter einem Druck von 15 Mm.

Die Bestimmung seines spec. Gew. gab folgendes Resultat:

Gewicht der Substanz bei 21° = 2,8515.

Gewicht des Wassers bei 21° = 2,9883.

Hieraus berechnet sich das spec. Gew. $d_{21}^{21} = 0,9575$.

Nach v. Baeyer¹⁾ aber ist das spec. Gew. des Carons $d = 0,9567$.

Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens des Carons im Pulfrich'schen Apparate bei 21° gab:

$$n_D = 1,47664.$$

	Berechnet für $C_{10}H_{17}O$:	Gefunden:
M	44,11	44,82 %.

Die Bestimmung der Drehung der Polarisationssebene mit dem Laurent'schen Apparate in alkoholischer Lösung 1:10 gab Folgendes:

$$\alpha = +14,10^\circ; d = 0,8087; \alpha_D = +174,36^\circ.$$

Nach v. Baeyer²⁾ aber dreht das Caron $\alpha_D = +173,8^\circ$.

Zu dem über das Caron Mitgetheilten können wir noch hinzufügen, dass es durch Kaliumpermanganat ziemlich leicht oxydirt wird, obgleich v. Baeyer³⁾ behauptet, dass das Caron dem erwähnten Oxydationsmittel gegenüber sich sehr beständig verhält.

Um auf die Darstellung des Tetrahydrocarveols zurückzukommen, müssen wir bemerken, dass das von uns erhaltene Carvenon nach der Wallach'schen⁴⁾ Methode zu Carvomenthol reducirt wurde. Ueber das Verhalten dieses Alkohols und des aus ihm erhaltenen Carvomenthens zu den Halogenwasserstoffsäuren wird eine Separatmittheilung gemacht werden.

Aus dem Vorhergehenden können wir vorläufig den Schluss ziehen, dass das von uns gefundene Verfahren zur Ueberführung des Dihydrocarvons in Tetrahydrocarveol von allen bis jetzt bekannten das billigste, einfachste und bequemste ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ Ber. 28, 639.

²⁾ Das. S. 639.

³⁾ Das. 27, 1920.

⁴⁾ Ann. Chem. 277, 107.