

Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe;

von

Ernst Deussen.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und
Pharmazie der Universität Leipzig.]

A. Monoterpenreihe.

(Bearbeitet von **Max Ziem.**)

I. Über Schwefelwasserstoffcarvon, $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$.¹⁾

Varrentrapp stellte 1849 zuerst diese Verbindung dar; später beschäftigten sich damit Flückiger und v. Baeyer. Der Schmelzpunkt wurde von ihnen verschieden angegeben; er schwankte von 187° bis 225°.²) Die gleiche Erscheinung wurde bei der Schwefelwasserstoffverbindung des Carvotanacetons beobachtet; man fand, daß der Schmelzpunkt durch Verunreinigungen stark erniedrigt wird.

a) Addition von Schwefelwasserstoff an d-Carvon (aus Kümmelöl).

Schwefelwasserstoff wurde nach dem Wallachschen Verfahren³⁾ angelagert. Um die Unregelmäßigkeiten in dem Schmelzpunkte aufzuklären, wurde die Reinigungsmethode verschiedentlich geändert. Es zeigte sich, daß geringe Verunreinigungen der Verbindung, ferner aber auch die Art des Erhitzens beim Bestimmen des Schmelzpunktes eine Rolle spielen.

Zur Reindarstellung wurde folgendes Verfahren angewendet. Das Rohprodukt wurde aus seiner Chloroformlösung durch

¹⁾ Näheres in der Inaug.-Diss. von M. Ziem, „Zur Kenntnis der Mono- und Sesquiterpene“. Leipzig 1912.

²⁾ Gildemeister gibt in seinem Werke „Die äther. Öle“, Leipzig 1910, I. Bd., S. 461, den Schmelzpunkt zu 210°—211° an.

³⁾ Ann. Chem. 305, 224 (1899).

Essigester gefällt; die abgesaugten Krystalle lösten wir in Chloroform und fügten etwas Essigester hinzu. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel erhielten wir die Verbindung rein vom konstanten Schmp. 210° — 211° . Bei der Schmelzpunktsbestimmung verfahren wir so, daß wir die Probe in das auf 185° vorgewärmte Bad brachten und dieses innerhalb von 5—6 Minuten auf 210° erhitzen. Das spez. Drehungsvermögen einer 0,6026 proz. Lösung in Chloroform betrug $+48,71^{\circ}$ (18°). Verunreinigungen erhöhen die Rechtsdrehung. Gefrierpunktsbestimmungen ergaben, daß die Verbindung sich in Benzol bimolekular verhält, in Eisessig dagegen monomolekular. Bei der Bestimmung in Eisessig tritt leicht eine teilweise Spaltung des Moleküls $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$ in $(C_{10}H_{14}O)H_2S$ und $C_{10}H_{14}O$ ein.

b) Addition von Schwefelwasserstoff an l-Carvon
(aus Krauseminzöl).

Da die hochsiedenden Anteile des Krauseminzöls das meiste Carvon enthalten, wurde an diese Schwefelwasserstoff angelagert. Die Reinigung des Rohproduktes geschah wie unter a) angegeben. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt ebenfalls bei 210° — 211° . Die spezifische Drehung einer 0,6240 prozent. Lösung in Chloroform betrug $-48,44^{\circ}$ (22°). Verunreinigungen erhöhen auch hier die optische Drehung.

Bei der Addition von Schwefelwasserstoffgas an d- wie an l-Carvon bleibt also die Drehungsrichtung des Ausgangskörpers erhalten.

c) Inaktives Schwefelwasserstoffcarvon.

Diese Verbindung wurde sowohl durch Mischen gleicher Teile von d- und l-Schwefelwasserstoffcarvon als auch durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an i-Carvon (aus d- und l-Carvon) dargestellt. Nach dem letzteren Verfahren ist jedoch die Ausbeute wenig befriedigend. Da das Rohprodukt (Schmp. 158° — 160°) in Essigester löslicher ist als die aktiven Komponenten, wurde die Reinigung durch Umkrystallisieren der Verbindung aus Chloroform und wenig Essigester vorgenommen. Es sind seideglänzende Nadelchen vom Schmp. 189° — 190° .

Der Schmelzpunkt liegt also wesentlich niedriger als der der aktiven Substanz.

II. Über Bromierungsversuche von Carvoxim und Benzoylcarvoxim.¹⁾

Zu den folgenden Versuchen wurden l- und d-Carvonpräparate des Handels benutzt, welche wir durch Vakuumdestillation reinigten; oximiert wurde Carvon nach der Wallachschen Vorschrift.

1. Tribromide der Carvoxime.

3 g d- bzw. l-Carvoxim wurden in Chloroformlösung (100 ccm) mit 1,4 ccm Brom (= 3 At. Br) unter starker Kühlung versetzt. Die Bromfarbe verschwand allmählich; die Lösung ließ man dann etwas eindunsten. Das ausgeschiedene Rohprodukt wurde aus Benzol + Ligroin umkrystallisiert: Schmp. 119° bis 120° (u. Zers.). Die Krystalle bestanden aus rechteckigen Täfelchen; sie waren löslich in Benzol, Äther, Aceton, fast unlöslich in Ligroin.

0,0774 g (Präp. aus d-Carvoxim) gaben 0,1074 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_3NO$:

Gefunden:

Br 59,26

59,05 %.

Bromderivat aus d-Carvoxim: $[\alpha]_{D19} = -15,17^\circ$ (in 6,79proz. Benzollsg.);

„ „ l- „ : „ $+14,87^\circ$ (in 6,62 „ „).

Durch Lösen gleicher Teile von diesen optisch aktiven Bromderivaten in Benzol und Auskrystallisierenlassen der Lösung wurden sternförmig angeordnete Nadelchen erhalten, die sich als optisch inaktiv erwiesen: Schmp. 128° (u. Zers.); die inaktive Modifikation war in Benzol etwas schwerer löslich als die aktive.

2. Tetrabromide der Carvoxime.

2 g d- bzw. l-Carvoxim wurden in 50 ccm Chloroform gelöst, hierzu wurde allmählich die auf 4 Atome berechnete Menge Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, gegeben. Die tiefbraune Farbe des Broms verschwand nach und nach. Das Rohprodukt wurde aus warmem Ligroin umkrystallisiert. Die Krystalle besaßen die Form von rhombischen Plättchen: Schmp. 126°–127°

¹⁾ Ann. Chem. 369, 60 (1909) und Ber. 43, 519 (1910).

In den üblichen organischen Lösungsmitteln war die Verbindung leicht löslich.

0,1054 g (Präp. aus d-Carvoxim) gaben 0,1641 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{15}Br_4NO$:

Br 65,97

Gefunden:

66,26 %.

Die Drehungsrichtung des Bromproduktes war der des Ausgangskörpers entgegengesetzt:

Bromderivat aus d-Carvoxim

l-Carvoxim

$[\alpha]_D = -10,70^{\circ}_{22}$

$+11,09^{\circ}_{21\frac{1}{2}}$

(7,44proz. Benzollösg.) (8,85proz. Benzollösg.).

Die inaktive Modifikation wurde in der oben angegebenen Weise dargestellt; als Lösungsmittel diente eine Benzol-Ligroinmischung. Der Schmelzpunkt der inaktiven Verbindung lag bei $121,5^{\circ}$.

3. Dibromide der Benzoylcarvoxime.

Die Benzoylierung der aktiven Carvoxime wurde nach Schotten-Baumann vorgenommen: Schmp. 96° .

3 g d- bzw. l-Benzoylcarvoxim, in Eisessig gelöst, wurden mit der für 2 Atome berechneten Menge Brom in Eisessiglösung unter Abkühlung versetzt. Durch Eiswasser wurde das Reaktionsprodukt als weiße, voluminöse Masse ausgefällt, die nach dem Auswaschen mit Wasser eine etwas klebrige Beschaffenheit annahm. Durch Umkrystallisieren des Produktes aus Äther erhielten wir wasserhelle, rhombenförmige Krystalle vom Schmp. 140° — 141° (u. Zers.). Die Verbindung war leicht löslich in Essigester, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Alkohol.

0,0838 g (Präp. aus d-Benzoylcarvoxim) gaben 0,0735 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_2NOCC_6H_5$:

Br 37,29

Gefunden:

37,33 %.

Durch den Eintritt von 2 At. Brom in das Molekül des Benzoylcarvoxims findet kein Wechsel in der Drehungsrichtung statt, wie folgende Werte zeigen:

Dibromid aus d-Benzoylcarvoxim

l-Benzoylcarvoxim

$[\alpha]_D = +5,66^{\circ}_{20}$

$-5,11^{\circ}_{24}$

(in 1,99proz. Benzollösg.) (in 2,21proz. Benzollösg.).

Die inaktive Modifikation, aus Benzol umkrystallisiert, schmolz bei 121° ; sie bestand aus Krystallen von bündelweis

angeordneten Nadelchen, welche im Gegensatz zur aktiven Modifikation in Ligroin leicht löslich waren.

4. Über die Tetrabromide der Benzoylcarvoxime.

In Gemeinschaft mit A. Hahn¹⁾ hatte ich die Beobachtung gemacht, daß die aktiven Carvoxime (α -Carvoxime) und das l-Hydrochlorcarvoxim sich in gelöster Form beim Erhitzen inaktivieren. Diese Beobachtung führte seiner Zeit zur Darstellung der Tetrabromide der α -Benzoylcarvoxime, deren aktive Modifikation bei 135°–136° schmilzt, die inaktive bei 138°.

Es gelang bei der Nachprüfung dieser Versuche, die Tetrabromverbindungen in 2 Isomere zu zerlegen. Es wurde hierbei folgendermaßen verfahren.

Das Rohprodukt wurde mit Alkohol verrieben. Der unlösliche Anteil enthielt das früher beschriebene Tetrabromprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Ligroin bei 136°–137° schmolz; das spezifische Drehungsvermögen hatte sich nur unwesentlich geändert: $[\alpha]_D$ (aus l- α -Benzoylcarvoxim) = +24,06°_{18,5} (früher +25,97°) und $[\alpha]_D$ (aus d- α -Benzoylcarvoxim) = –24,57°₁₇ (früher –25,51°).

Der in Alkohol lösliche Anteil wurde eingedunstet und der Rückstand aus warmem Petroläther umkrystallisiert. Die Krystalle bestanden aus bündelweis angeordneten Prismen vom Schmp. 119°–120°, die in Benzol, Methylalkohol, Aceton leicht löslich waren.

0,0823 g (R-1-Tetrabrom- α -benzoylcarvoxim) gaben 0,1059 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_4Br_4NOOCC_6H_5$:

Gefunden:

Br

54,33

54,77 %.

Die spezifische Drehung ($[\alpha]_D$) des aus R-1-Tetrabromid abgeschiedenen Bromkörpers betrug –67,61°₂₂, das aus L-d-Tetrabromid erhaltene Produkt hatte +67,32°₁₉; es sind also optische Antipoden.

Fürs erste ist es wohl zweckmäßig, zur besseren Unterscheidung die folgende Nomenklatur zu benutzen; die beiden Isomeren des Tetrabrom- α -benzoylcarvoxims mögen durch Anhängung der Buchstaben a und b unterschieden werden, und zwar gilt der Buchstabe a für die höher schmelzende, schwächer

¹⁾ Ber. 43, 522 (1910).

aktive, der Buchstabe b für die niedriger schmelzende und stärker drehende Verbindung:

aus l- α -Benzoylcarvoxim		Schmp.	$[\alpha]_D$
L-d-Tetrabrom- α -benzoylcarvoxim-a		136°—137°	+24,06°
" " " " -b		119°—120°	+67,32°
aus d- α -Benzoylcarvoxim			
R-l-Tetrabrom- α -benzoylcarvoxim-a		136°—137°	—24,57°
" " " " -b		119°—120°	—67,61°

Es wurden aus diesen isomeren Verbindungen durch Lösen gleicher Teile der entsprechenden aktiven Körper die inaktiven Modifikationen dargestellt:

die inaktive Modifikation des Tetrabrombenzoylcarvoxims-a schmolz bei 145° (Benzol als Lösungsmittel), früher von Deussen-Hahn zu 138° gefunden, die vom b-Produkt bei 127°—127,5° (Benzol + Petroläther als Lösungsmittel).

In der folgenden Tabelle sind die physikalischen Konstanten der in beiden vorstehenden Abhandlungen erwähnten Carvonderivaten zusammengestellt:

Carvonderivate	Schmelzpunkt	aus d-Carvon $[\alpha]_D$	aus l-Carvon $[\alpha]_D$	Schmelzpunkt der inaktiven Modifikat.
(C ₁₀ H ₁₄ O) ₂ H ₂ S . . .	210°	+48,26°	—48,44°	189°—190°
C ₁₀ H ₁₄ NOH	72°	+39,71°	—39,34°	93°
C ₁₀ H ₁₄ Br ₃ NO	119°—120°	—15,17°	+14,87°	128°
C ₁₀ H ₁₄ Br ₄ NO	126°—127°	—10,70°	+11,09°	121,5°
C ₁₀ H ₁₄ NOOCC ₆ H ₅ . .	96°	+26,47°	—26,79°	105°—106°
C ₁₀ H ₁₄ Br ₂ NOOCC ₆ H ₅ .	140°	+ 5,66°	— 5,11°	121°
C ₁₀ H ₁₄ Br ₄ NOOCC ₆ H ₅ -a	136°—137°	—24,57°	+24,06°	143°
C ₁₀ H ₁₄ Br ₄ NOOCC ₆ H ₅ -b	119°—120°	—67,61°	+67,32°	127°—127,5°
C ₁₀ H ₁₄ NOO ₂ SC ₆ H ₅ . .	59°	—13,56°	+13,40°	65°

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß der Bromgehalt einen offenkundigen Einfluß auf die Größe des Drehungswinkels und auf die Drehungsrichtung ausübt; die einzige Ausnahme bei den oben erwähnten Verbindungen bildet der Benzolsulfonester C₁₀H₁₄NOO₂SC₆H₅, welcher ein dem Ausgangsmaterial entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigt; dargestellt wurde der Ester aus Carvoxim, Natronlauge und Benzolsulfonchlorid.

B. Sesquiterpenreihe.

I. Über γ -Dihydrocaryophyllen.

(Mit Kurt Meyer.)

An anderer Stelle¹⁾ hatte ich gezeigt, daß gereinigtes Caryophyllen (aus Nelkenöl gewonnen) durch erschöpfende Hydrierung nach dem Paalschen Verfahren nur bis zu einem Dihydrocaryophyllen, $C_{15}H_{26}$, übergeführt wird.²⁾ Da man Caryophyllen aus Nelkenöl nie völlig von den in geringen Mengen vorkommenden Beimengungen, wie Methylamylketon, befreien kann, da ferner dieses Caryophyllen, wie ich früher³⁾ nachgewiesen habe, ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe, des α - und des β -Caryophyllens, ist, so wurde zu den folgenden Hydrierungsversuchen ein Caryophyllenkohlenwasserstoff benutzt, von dem ich nachweisen konnte, daß er einheitlich zusammengesetzt ist.⁴⁾ Es ist dies der Kohlenwasserstoff, der durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von β -Caryophyllennitrosit entsteht und der bislang Isocaryophyllen genannt wurde; um die nahen Beziehungen desselben zum β -Caryophyllen klarer zum Ausdruck zu bringen, möge der Kohlenwasserstoff als γ -Caryophyllen (siehe auch weiter unten) bezeichnet werden.⁵⁾

Das zu den folgenden Versuchen benutzte γ -Caryophyllen wurde sorgfältigst gereinigt; es ging bei 14 mm Druck von $124,5^{\circ}$ — 125° (Therm. ganz im Dampfe) über, $\alpha = -22,22^{\circ}$. Der Kohlenwasserstoff (12 g) wurde in methylalkoholischer Lösung nach Zusatz von 0,05% kolloidalem Palladium (nach Paal) erschöpfend hydriert. Zu diesem Zwecke wurde in das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren mittels Turbine

¹⁾ Ann. Chem. 388, 156 (1912).

²⁾ Semmler u. E. W. Mayer [Ber. 45, 1393 (1912)] gelang es, Caryophyllen durch Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr zu einem Tetrahydrocaryophyllen zu reduzieren.

³⁾ Vgl. Ann. Chem. 388, 136 (1912), Einleitung.

⁴⁾ Ann. Chem. 388, 154 (1912) u. K. Meyer, Zur Kenntnis des Caryophyllens, Inaug.-Diss. Leipzig 1912.

⁵⁾ Inaug.-Diss. von K. Meyer, Leipzig 1912; Deussen, Copaivabalsame und ihre Verfälschung, Leipzig 1914, C. F. Wintersche Verlags-handlung, S. 69.

gut gereinigter Wasserstoff 20 Stunden lang eingeleitet. Die Mischung wurde darauf in Wasser gegossen, der Kohlenwasserstoff ausgeäthert und die Ätherlösung getrocknet. Das abgeschiedene Öl wurde über Natrium destilliert: Sdp._{15 mm} = 130,5°—131,5° und $\alpha = +1,75^\circ$. Dasselbe Öl wurde nach Zusatz von frischem Palladium noch zweimal je 20 Stunden lang in der gleichen Weise hydriert. Das Hydrierungsprodukt lieferte nach der üblichen Reinigung bei der Elementaranalyse folgende Werte:

1. 0,1914 g gaben 0,6096 g CO₂ und 0,2160 g H₂O.
2. 0,1838 g gaben 0,5872 g CO₂ und 0,2077 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₅ H ₂₆ :	1.	2.
C	87,38	86,86	87,13 %
H	12,62	12,66	12,64 „

Bei der erschöpfenden Hydrierung des γ -Caryophyllens nach dem Paalschen Verfahren hat sich demnach ein Dihydrocaryophyllen gebildet, dessen physikalischen Konstanten folgende sind:

$$\text{Sdp.}_{12\frac{3}{4} \text{ mm}} = 124^\circ\text{—}124,5^\circ, \quad d_{21}^\circ = 0,8872, \quad \alpha_D = -29,41^\circ, \\ n_{D21}^\circ = 1,4880, \quad \text{Mol.-Refr.} = 67,10, \quad \text{ber. für C}_{15}\text{H}_{28} \quad \bar{r}^1 = 66,60.$$

Dieser Kohlenwasserstoff mag als γ -Dihydrocaryophyllen bezeichnet werden. Der Siedepunkt desselben ist im Vergleich zum γ -Caryophyllen nur um etwa 1° höher.

II. Über Halogenderivate des β -Caryophyllen-nitrosits.

(Mit Carl Vielitz und Kurt Meyer.)

Im β -Caryophyllenmolekül sind, wie a. a. O.¹⁾ mitgeteilt worden ist, die beiden vorhandenen Doppelbindungen ihrer Natur nach verschieden. Wasserstoff bringt bei Gegenwart von kolloidalem Palladium nach dem Paalschen Verfahren nur die eine derselben zum Verschwinden, die andere dagegen wird durch Wasserstoff mit Hilfe von Platinmohr (Semmler²⁾), durch Salzsäure, durch Brom und Jod abgesättigt, wie aus folgendem ersichtlich wird.

¹⁾ Ann. Chem. 388, 157 (1912).

²⁾ Ber. 45, 1393 (1912).

1. β -Hydrochlorcaryophyllennitrosit.

Ich zeigte früher (a. a. O.), daß das blaue β -Caryophyllennitrosit bei Behandlung mit Salzsäuregas ein Hydrochlornitrosit liefert, das ebenfalls blaugefärbt ist; der Schmelzpunkt dieser Verbindung wurde seinerzeit zu 137° angegeben; genügend gereinigt schmilzt sie bei 140° (u. Zers.). Die Bestimmung der Rotationsdispersion in benzolischer Lösung ergab folgendes:¹⁾

Eine 0,50433 prozent. Lösung in Benzol zeigte

$$[\alpha]_{D589}^{\mu\mu} = +947,06^{\circ} \text{ und } [\alpha]_{Hg\ 546}^{\mu\mu} = +680,0^{\circ}.$$

Ebenso wie das β -Caryophyllennitrit besitzt auch das Salzsäureanlagerungsprodukt anormale Rotationsdispersion.

2. β -Bromcaryophyllennitrosit.

Dieser Körper wird erhalten, wenn man zu der auf 0° abgekühlten Lösung von β -Nitrosit in Chloroform die für 1 Atom berechnete Menge Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, gibt. Die Lösung läßt man langsam eindunsten; erst nach längerem Stehen der öligen Reaktionsmasse wird dieselbe fest. Aus Essigester umkrystallisiert, schmelzen die orangefarbenen Krystalle in Form von rechteckigen Platten bei 104° bis 105° .

0,1044 g gaben 0,0542 g AgBr.

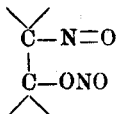
Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O_3HBr$:

Br 22,15

Gefunden:

22,09 %.

Aller Wahrscheinlichkeit nach hat sich ein Hydrobromnitrosit gebildet; die chromophore Gruppe



ist im Molekül noch enthalten.

3. β -Jodcaryophyllennitrosit.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die für 1 Atom berechnete Menge Jod, gelöst in Chloroform, zu der Lösung

¹⁾ Die Versuchsanordnung war die gleiche wie früher, s. dies. Journ. [2] 85, 484; 86, 425 (1912) und 87, 96 (1913).

von β -Nitrosit in Chloroform unter Kühlung des Reaktionsgemisches gegeben. Der Körper schied sich, wenn man das Chloroform langsam verdunsten läßt, sofort in fester Form ab. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug angenähert 93⁰/₁₀₀. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren desselben aus Essigester wurde die Jodverbindung in Form von prächtig rotgefärbten, rechteckigen Krystallen vom Schmp. 125⁰ erhalten.

1. 0,2021 g gaben 0,3297 g CO₂ und 0,1126 g H₂O.
2. 0,1698 g gaben 0,2758 g CO₂ und 0,0940 g H₂O.
3. 0,1509 g gaben 9,2 ccm N bei 16⁰ und 756 mm.
4. 0,1217 g gaben 0,0705 g AgJ.

	Berechnet für		Gefunden:			
	C ₁₅ H ₂₅ JN ₂ O ₃ :	C ₁₅ H ₂₅ JN ₂ O ₃ :	1.	2.	3.	4.
C	44,12	44,33	44,49	44,30	—	— %
H	6,13	5,66	6,23	6,19	—	— „
N	6,86	6,90	—	—	7,04	— „
J	31,13	31,26	—	—	—	31,31 „

Die Analysen stimmen gut auf eine Verbindung C₁₅H₂₅JN₂O₃, sie ist optisch schwach linksdrehend. Das spezifische Drehungsvermögen wurde in benzolischer Lösung bei Natrium- und bei Hg-Licht, wie oben angedeutet, bestimmt.

0,9939 prozent. Lösung zeigte

$$[\alpha]_D^{589} \mu\mu = -34,17^{\circ} \text{ und } [\alpha]_{Hg}^{546} \mu\mu = -31,87^{\circ}.$$

Diese Jodverbindung mag bis auf weiteres als β -Jodcaryophyllennitrosit bezeichnet werden; auch sie enthält noch die chromophore Gruppe und zeigt anormale Rotationsdispersion.

III. Über die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf α -Caryophyllennitrosochlorid.¹⁾

(Mit Carl Vielitz.)

Wenn man α -Caryophyllennitrosochlorid mit Natrium-methylat behandelt, so erhält man einen bei 116⁰ schmelzenden, krystallinischen Körper, dessen Formel früher (1909) zu C₁₅H₂₅NO₂ angenommen wurde. Diese Formel hat sich aber als falsch erwiesen, wie aus folgendem hervorgeht. Eine Zeiselsche Bestimmung ergab darüber Aufschluß.

¹⁾ Vgl. hierzu: Ann. Chem. 356, 11 (1907); 359, 248 (1908); 369, 47 (1909); ferner auch Ann. Chem. 388, 164 (1912).

0,1219 g gaben 0,1069 g AgJ = 11,57 % OCH_3 .

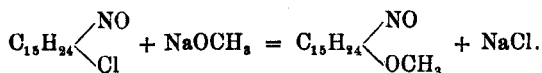
Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_2$:

OCH_3 11,70

Gefunden:

11,57 %.

Die Cl-Abspaltung verläuft demnach in dieser Weise:



Die Verbindung vom Schmp. 116° ist mithin als α -Methoxynitrosocaryophyllen zu bezeichnen und besitzt noch eine durch Brom auflösbare Doppelbindung.

Natriumäthylat und -propylat wirken auf α -Caryophyllennitroschlorid in normaler Weise ein, d. h. Salzsäure wird abgespalten und es entsteht α -Nitrosocaryophyllen, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}$, vom Schmp. 128° — 129° , wie 1909 (a. a. O.) bereits angegeben wurde.

IV. Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Caryophyllen des Nelkenöls.¹⁾

(Mit Kurt Meyer.)

a) Schwefelsäure in Eisessiglösung (Bertramisches Verfahren.)

Es wurde nach der Vorschrift verfahren, die Wallach und Walker²⁾ für die Darstellung des Isocaryophyllenalkohols gegeben haben: 1000 g Eisessig + 20 g konz. Schwefelsäure + 40 g Wasser, dazu so viel Caryophyllen, als davon in Lösung geht.

• Die bei der Darstellung des Isocaryophyllenalkohols zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe waren schon früher von Deussen und Loesche³⁾ untersucht worden; es wurde hierbei ein tricyclisches Sesquiterpen von folgenden Eigenschaften abgetrennt:

$\text{Sdp}_{24\text{ mm}} = 126^\circ$ — 127° , $d_{20} = 0,9218$, $\alpha_{20} = -24,03^\circ$,

$n_{D20} = 1,49533$, Mol.-Refr. = 64,64, ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ $[\text{F}] = 64,40$.

Erneute Versuche zeigten, daß neben dem genannten Kohlenwasserstoffe, der durch seinen niedrigen Siedepunkt be-

¹⁾ Näheres in der Inaug.-Diss. von Kurt Meyer, Zur Kenntnis des Caryophyllens, Leipzig 1912.

²⁾ Ann. Chem. 271, 288 (1892).

³⁾ Vgl. die Inaug.-Diss. von A. Loesche, „Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe“, Leipzig 1909, S. 39.

merkwürdig ist, sich noch ein zweites tricyklisches Sesquiterpen vorfindet; es zeigt die folgenden Daten:

$$\begin{aligned} \text{Sdp.}_{18\text{ mm}} &= 126^\circ\text{--}130^\circ, \quad d_{20}^\circ = 0,9250, \quad \alpha = -26,75^\circ, \\ n_{D20}^\circ &= 1,4948, \quad \text{Mol.-Refr.} = 64,30, \quad \text{ber. für } C_{15}H_{24} \quad \bar{r}^1 = 64,40. \end{aligned}$$

b) Schwefelsäure in alkoholischer Lösung.

20 g Caryophyllen von $\alpha = -9,30^\circ$ wurden mit 80 g einer 5 prozent. Lösung von Schwefelsäure in Alkohol unter Rückfluß auf siedendem Wasserbade erhitzt, und zwar bei dem einen Versuche 2 Stunden, bei dem anderen 12 Stunden lang. Von den Ergebnissen sei nur dieses kurz erwähnt, daß sich bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf Caryophyllen u. a. ein Äthoxycaryophyllen, $C_{15}H_{25}OC_2H_5$, bildet; eine Zeiselbestimmung ergab 14,20% OC_2H_5 (theor. 18,00%).

V. Über Alkoxyverbindungen des β -Caryophyllennitrosits und deren optisches Drehungsvermögen.

(Mit Carl Vielitz.)

β -Caryophyllennitrosit wurde aus Caryophyllen des Nelkenblütenöls dargestellt. Die Unterschiede in der Zusammensetzung des Caryophyllens aus Blütenöl und aus Stielöl sind nur gering; der Kohlenwasserstoff des Blütenöls scheint ein wenig reiner zu sein.¹⁾ Die Ausbeute an Nitrosit beträgt im Maximum 25%; dies rührt davon her, daß in der Reaktionsflüssigkeit immer etwas Nitrosit gelöst bleibt, ferner daß durch die entstehende salpetrige Säure ein Teil des β -Caryophyllens in das stellungsisomere γ -Caryophyllen (früher als Isocaryophyllen bezeichnet) übergeführt wird. Hierdurch unterscheidet β -Caryophyllen sich von dem α -Kohlenwasserstoff, der durch salpetrige Säure nur unwesentlich angegriffen wird.²⁾

Das β -Caryophyllennitrosit ist dadurch ausgezeichnet, daß die NO_2 -Gruppe leicht durch Alkoxye ausgetauscht wird. Die Alkoxygruppen beeinflussen das optische Drehungsvermögen der entstandenen Verbindungen in bestimmter Weise, wie aus folgendem ersichtlich wird. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden verschiedene Alkohole verwendet, in denen Kali

¹⁾ Vgl. das Nähere in der Inaug.-Diss. von C. Vielitz, Leipzig 1912.

²⁾ Ann. Chem. 388, 149 (1912).

aufgelöst war, um die frei werdende salpetrige Säure zu binden; es wurden Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isoamylalkohol, Äthylen- glykol und Benzylalkohol benutzt.

1. Methylalkohol.

Es entstanden hierbei zwei Körper, die, aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisiert, bei 152° (derbe Nadeln o. Zers.) bzw. bei 138° (rhombische Nadeln o. Zers.) schmelzen. Der erstere bildete sich in überwiegender Menge; er lieferte bei der Analyse folgende Werte:

0,1273 g gaben 0,3361 g CO_2 und 0,1178 g H_2O .

0,1712 g gaben 0,1898 g $\text{AgJ} = 14,63\% \text{ OCH}_3$.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}_2$:

C 72,45

H 10,18

OCH_3 11,70

Gefunden:

72,01 %

10,35 „

14,63 „ .

Der Körper vom Schmp. 152° ist also ein β -Methoxy-nitrosocaryophyllen, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NOOCH}_3$; $[\alpha]_D = +197,25^{\circ}$ (in 0,9980 Prozent. Benzollösung). Die in geringerer Menge entstehende Verbindung vom Schmp. 138° scheint isomer mit dem Methoxykörper zu sein.

2. Äthylalkohol.

Der bei der Darstellung mit äthylalkoholischem Kali resultierende Körper vom Schmp. 163° und $[\alpha]_D = +216,3^{\circ}$ ist früher schon beschrieben worden.¹⁾ Zur Kontrolle wurden eine N-Analyse und eine Zeiselbestimmung ausgeführt.

0,1443 g gaben 6,6 ccm N bei 20° und 760 mm.

0,2002 g gaben 0,1856 g $\text{AgJ} = 17,81\% \text{ OC}_2\text{H}_5$.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$:

N 5,02

OC_2H_5 16,13

Gefunden:

5,87 %

17,81 „ .

Die Verbindung ist ein Äthoxynitrosocaryophyllen.

3. Propylalkohol.

Bei der Umsetzung des Nitrosits mit propylalkoholischem Kali bildeten sich seidenartig glänzende Nadeln vom Schmp. 134° — 135° (o. Zers.), Krystallisationsmittel war Chloroform + Methylalkohol.

¹⁾ Ann. Chem. 388, 165 (1912).

0,1445 g gaben 6,4 ccm N bei 21° und 758 mm.

0,1248 g gaben 0,0969 g AgJ = 19,51% OC_3H_7 .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NO}_3$:

N 4,78

OC_3H_7 20,13

Gefunden:

5,00 %

19,51 „ .

Die Verbindung ist als ein Propoxynitrosocaryophyllen anzusprechen; $[\alpha]_D = +191,14^\circ$ (in 0,9040 prozent. Benzollösung).

4. Isoamylalkohol.

Der Alkohol wurde aus Gärungsamylalkohol durch fraktionierte Destillation gewonnen; die Fraktion vom Sdp. 131° wurde benutzt, bestand also im wesentlichen aus Isobutylcarbinol. Die Umsetzung des Nitrosits mit diesem Alkohol bei Gegenwart von Kali nahm längere Zeit in Anspruch, nämlich ca. 20 Stunden. Die Ausbeute war wenig befriedigend, sie betrug ungefähr 25 %. Der Körper krystallisierte aus Ligroin in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. $149,5^\circ$ bis $150,5^\circ$ (u. Gelbfärbung).

0,1521 g gaben 5,8 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NO}_3$:

N 4,86

Gefunden:

4,30 %

Dieses Isoamyloxynitrosocaryophyllen besitzt ein $[\alpha]_D = +90,73^\circ$ (in 0,7565 prozent. Benzollösung).

5. Äthylenglykol.

Bei Einwirkung dieses zweiwertigen Alkohols resultierten quadratische Tafeln (aus Essigester) vom Schmp. 132° — 133° (o. Zers.).

0,1122 g gaben 0,2828 g CO_2 und 0,1015 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}_3$:

C 69,15

H 9,83

Gefunden:

68,74 %

10,11 „ .

Nach der Elementaranalyse zu schließen, ist nur eine OH-Gruppe in Aktion getreten; die Verbindung ist demnach als ein Monoglykoxynitrosocaryophyllen zu bezeichnen; $[\alpha]_D = +88,97^\circ$ (in 0,8087 prozent. Benzollösung).

6. Benzylalkohol.

Es wurden beim Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Essigester durchsichtige Prismen vom Schmp. 188,5°—189,5° erhalten.

0,1431 g gaben 5,3 ccm N bei 24° und 758 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{31}NO_2$:

N 4,11

Gefunden:

4,38 %.

Es stellt ein Benzyloxynitrosocaryophyllen dar; $[\alpha]_D = +188,16^\circ$ (in 0,8735 prozent. Benzollösung).

Allen diesen Körpern ist eigen, daß sie in Kalilauge und Salzsäure unlöslich sind und Bromeisessig entfärben. Regelmäßigkeiten in der Größe des spezifischen Drehungsvermögens der einzelnen Derivate sind unverkennbar. Folgende Zusammenstellung der Werte für $[\alpha]_D$ zeigt dies:

Derivate:	$[\alpha]_D$
1. Methoxy-Nitrosocaryophyllen . . .	+197,25°
2. Äthoxy- „ . . .	+209,2°
3. Propoxy- „ . . .	+191,14°
4. Benzyloxy- „ . . .	+188,16°
5. Isoamyloxy- „ . . .	+ 90,73°
6. Monoglykoxy- „ . . .	+ 88,97°

Man sieht hieraus, daß für die Größe des spezifischen Drehungsvermögens nicht die Molekulargröße des benutzten Alkohols allein eine Rolle spielt, sondern auch die Konstitution desselben.

VI. Ein krystallinischer Bestandteil der Mutterlaugen bei der Darstellung des β -Caryophyllennitrosits.

(Mit Kurt Meyer.)¹⁾

In diesen Mutterlaugen wiesen Deussen und Lewinsohn²⁾ neben α -Caryophyllen einen neuen Sesquiterpenkohlenwasserstoff (γ -Caryophyllen) nach, welcher die beiden Nitroschloride vom Schmp. 122° und 146° liefert und mit Salzsäure das Caryophyllendihydrochlorid vom Schmp. 69°—70° gibt. Läßt man die Mutterlaugen von der Darstellung des β -Nitrosits an der Luft längere Zeit stehen, so wird die Färbung

¹⁾ Inaug.-Diss. Leipzig 1912.

²⁾ Ann. Chem. 356, 20 (1908).

immer dunkler, und es scheidet sich dann in mehr oder weniger großen Mengen ein rotgelber, krystallinischer Körper aus, der, auf Ton verrieben, durch öfteres Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in gelben, zarten Krystallen vom Schmp. 168° — 169° erhalten wird: $[\alpha]_D = -160,4^{\circ}$ (in 0,4868 prozent. Chloroformlösung).

0,2022 g gaben 0,5474 g CO_2 und 0,2088 g H_2O .

0,1710 g gaben 10,1 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}$:

C 74,64

H 11,00

N 6,70

Gefunden:

73,83 %

11,55 „

6,75 „ .

Die Elementaranalyse scheint auf die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}$ hinzuweisen.

VII. Über den Schmelzpunkt von Gemischen aus α -Caryophyllennitrosobromid und α -Bromcaryophyllennitrosochlorid.

1907 hatte ich in Gemeinschaft mit A. Lewinsohn das α -Caryophyllennitrosobromid, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NOBr}$ (Schmp. 144° bis 145°)¹⁾ und einige Jahre später zusammen mit C. Vielitz ein krystallinisches Bromierungsprodukt des α -Caryophyllennitrosochlorids von der vermutlichen Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{HBrNOCl}$ (Schmp. 144° — 145°)²⁾ dargestellt. Wie ersichtlich, haben beide Körper den gleichen Schmelzpunkt, sind beide optisch inaktiv, jedoch krystallinisch deutlich verschieden voneinander: α -Nitrosobromid besteht aus derben, wasserklaren, rhombischen Krystallen, das Bromprodukt des α -Nitrosochlorids dagegen aus weißen, weichen und feinen Nadelchen. Mischt man diese beiden Krystalle zu etwa gleichen Teilen miteinander, so tritt eine Schmelzpunktserniedrigung nicht ein.

Zur Klärung dieser auffallenden Erscheinung gingen wir daran, das Bromprodukt des α -Nitrosochlorids ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{HBrNOCl}$?) qualitativ auf Brom und Chlor zu prüfen.

Die Anwesenheit von Brom ließ sich leicht feststellen, so daß nähere Angaben überflüssig erscheinen; Chlor wurde wie folgt nachgewiesen.

¹⁾ Ann. Chem. 359, 247 (1908).

²⁾ Ann. Chem. 388, 157 (1912).

Eine größere Menge Substanz wurde nach Carius mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure in der Bombe auf etwa 300° erhitzt und das ausgewaschene und getrocknete Halogensilber mit Natrium-Kaliumcarbonat geschmolzen; die Alkalisalze wurden mit Wasser ausgezogen und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Die neutrale Lösung verdampften wir zur Trockne und behandelten den Trockenrückstand in der bekannten Weise mit Kaliumdichromat und konzentrierter Schwefelsäure. Das in verdünnter Natronlauge aufgefangene Destillat wurde zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand war gelb gefärbt und gab in schwach essigsaurer Lösung mit BaCl_2 reichlichen Niederschlag von Baryumchromat.

Die Beobachtungen bei der Schmelzpunktsbestimmung sind folgende. Da beide Verbindungen, das α -Nitrosobromid und das α -Bromnitrosochlorid, unter Zersetzung schmelzen, so wird man den Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens ein wenig verschieden finden. Die Bestimmungen wurden natürlich in der Weise vorgenommen, daß die Mischprobe und die Vergleichsprobe jedesmal zusammen im gleichen Bade erhitzt wurden; das Schwefelsäurebad war auf etwa 133° vorgewärmt. Es mag noch hinzugefügt werden, daß der Schmelzpunkt des α -Bromnitrosochlorids nach wiederholter Reinigung bei 146,5° und 147° gefunden wurde gegen früher, wo wir 144°—145° angaben.

In folgender Tabelle sind die Schmelzpunktsbestimmungen zusammengestellt:

	Versuch: a b c			d (weniger reine Subst.)
α -Caryophyllennitrosobromid	142°	143°	143,5°	140°
α -Bromcaryophyllennitrosochlorid . .	146°	146°	146,5°	145°
Gemisch beider zu etwa gleichen Teilen	143°	143°	143,5°	142°

Es ist hier der seltene Fall zu verzeichnen, daß das Gemisch der beiden krystallinischen Verbindungen keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten. Diese auffällige Erscheinung kann man auf die Zersetzung zurückführen, welche die Körper beim Erhitzen erleiden; man hätte sich dann vorzustellen, daß aus beiden Substanzen beim Erhitzen identische Zersetzungsprodukte entstehen.

Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn cand. chem. Richter unterstützt worden.

VIII. Zur Nomenklatur der optisch aktiven Caryophyllenverbindungen.

Als Ergänzung zu den in Liebigs Ann. d. Chem. 388, 137 (1912) gegebenen Tabelle der optisch inaktiven und aktiven Caryophyllenverbindungen sind in der nachstehenden Tabelle die aktiven Caryophyllenverbindungen je nach ihrer Zugehörigkeit zum β - oder γ -Caryophyllen in verschiedenen Kolonnen zusammengestellt. Hinsichtlich der Bezeichnung der α -Caryophyllenverbindungen tritt keine Änderung ein.

Tabelle der optisch aktiven Caryophyllenverbindungen.

Verbindungen des	
β Caryophyllens:	γ -Caryophyllens:
Glykol, Schmp. 120°—120,5°,	Dihydrocaryophyllen
blaues Nitrosit, Schmp. 115°,	γ -Nitrosochlorid-a, Schmp. 122°,
blaues Hydrochlornitrosit, Schmp.	γ -Nitrosochlorid-b, Schmp. 146°,
140°,	γ -Äthoxynitrosocaryophyllen,
orangegelbes Bromnitrosit, Schmp.	Schmp. 168° (nebst den anderen
104°—105°.	Alkoxyverbindungen),
rotes Jodnitrosit, Schmp. 125°.	γ -Nitrolbenzylamin, Schmp. 172° bis
	174°,
	γ -Nitrolanilid, Schmp. 187°,
	Isonitrosit ¹⁾ , Schmp. 139°—139,5°.
Verbindungen, von β - wie	Zugehörigkeit fraglich:
γ -Caryophyllen sich ab-	Nitrosochlorid, Schmp. 159°,
leitend:	d-Nitrosat, C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₄ ²⁾ , Schmp.
Dihydrochlorid, Schmp. 69°—70°,	131°.
„Nitrocaryophyllen“, C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₆ ³⁾ ,	
Schmp. 159,5°.	

¹⁾ Ann. Chem. 356, 14 (1907).

²⁾ Ann. Chem. 388, 138 (1912) und Chem. Ztg. 1912, S. 561.

³⁾ Ann. Chem. 356, 19 (1907) und 359, 249—251. Die Formel ist zu C₁₅H₂₄N₂O₄ anzunehmen.