

Gruppe

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer

Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Dr. J. Abel-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedict-Elberfeld, Direktor Dr. E. Besemfelder-Oschersleben, Dr. Bodländer-Clausthal, Prof. Dr. v. Buchka-Göttingen, Dr. H. Bunzel-Griesheim a. M., Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Direktor Dr. B. Fischer-Breslau, Prof. Dr. Gattermann-Heidelberg, Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Direktor Dr. A. Heintz-Saarau i. Schl., Hütteninspektor E. Jensch-Kunigundehütte bei Kattowitz O.-S., Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neub. (Steierm.), Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. V. Meyer-Heidelberg, Dr. M. Mugdan-Breslau, Dr. F. Oettel-Zürich, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau, Dr. Max Scholtz-Breslau, Dr. G. Schultz-München, Hütteninspektor Dr. V. Steger-Lazyhütte bei Beuthen O.-S., Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Dr. Wohl-Berlin, Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg

herausgegeben von Professor Dr. FELIX B. AHRENS.

*1. Band. * 5. Heft.*

DIE TERPENE

VON

Dr. MAX SCHOLTZ.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1896.

Das Heft ist auch einzeln käuflich. — Preis 1 Mark.

IV/128

Sammlung Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Herausgegeben von Professor Dr. Felix B. Ahrens.

In dieser Sammlung erschienen bisher folgende Arbeiten:

- Heft 1: **Die Metallecarbide und ihre Verwendung** von Professor Dr. Felix B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 2: **Verdichtung der Metaldämpfe in Zinkhütten** von Dr. Victor Steger. Mit 15 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 3: **Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie** von Dr. Felix Oettel. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 4: **Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente** von Dr. Martin Mugdan. Mit 10 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 1.—
„ 5: **Die Terpene** von Dr. Max Scholtz. gr. 8. geh. M. 1.—

Chemische Präparatenkunde

VON

DR. A. BENDER und DR. HUGO ERDMANN,
Chemiker in Berlin. Prof. in Halle a. S.

— Zwei Bände. —

Band I: **Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate**
von Dr. A. Bender.

Mit 102 Abbildungen. gr. 8. 1892. geh. M. 12.—

Band II: **Anleitung zur Darstellung organischer Präparate**
von Prof. Dr. Hugo Erdmann.

Mit 41 Abbildungen. gr. 8. 1894. geh. M. 14.—

Der organische Theil dieser Präparatenkunde hat den Vorzug, dass die gegebenen Vorschriften zu den einzelnen Präparaten vom Verfasser selbst durchgearbeitet sind. Die in der Literatur zuweilen nur unbestimmt und ungenau skizzirten Punkte, auf welche es gerade mit Rücksicht auf die Ausbeute oder überhaupt auf einen richtigen Verlauf der Reaction ankommt, sind hier präcis und bestimmt gefasst, und der Autor ist mit Erfolg bemüht gewesen, das Buch für die praktische Darstellung der Präparate in jeder Hinsicht brauchbar zu machen. Besondere Sorgfalt ist auch auf die Reactionen und Merkmale verwendet worden, durch welche die Reinheit des fertigen Präparates erkannt und nachgewiesen werden kann. Bei der Einteilung des Stoffes wurde die Anordnung getroffen, dass die stickstoffhaltigen und die schwefelhaltigen Körper als charakteristisch abgesondert, die halogenhaltigen dagegen mit den Kohlenwasserstoffen und ihren Sauerstoffderivaten zusammen abgehandelt wurden. In der Nomenclatur hat der Verfasser die Beschlüsse des Genfer Congresses berücksichtigt. In einleitenden Worten entwickelt der Verfasser seine Erfahrungen über die praktische Einrichtung von Laboratorien zur Darstellung organischer Präparate, die insofern einige Beachtung verdienen, als in sehr vielen Universitätslaboratorien auf diese wichtigen Uebungen leider wenig Sorgfalt verwendet wird. Das vorliegende Werk ist jedenfalls für den ihm bestimmten Zweck, für den Gebrauch im Laboratorium.

Chemiker-Zeitung 1894, Nr. 94.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300651



~~III 19599~~

III - 206147

Die Terpene.

Von

Dr. Max Scholtz.

Die in den ätherischen Oelen der verschiedensten Herkunft enthaltenen Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_{16}$ ausgedrückt wird, und welche man unter dem Namen Terpene zusammenfasst, sind erst in dem letzten Jahrzehnt so erfolgreich bearbeitet worden, dass dieses Kapitel der organischen Chemie heute nahezu als ebenso gut durchforscht gelten kann, wie andere, welche sich, wie das der Alkaloïde, schon seit sehr viel längerer Zeit eines regen Interesses erfreuen. Es liegen zwar auch aus früheren Zeiten einzelne Arbeiten über die Bestandteile der ätherischen Oele vor, doch fehlte es an der Möglichkeit einer scharfen Charakterisierung der einzelnen Terpene, so dass jeder Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$ mit einem seiner Herkunft entsprechenden Namen belegt wurde. Erst durch die im Jahre 1884 begonnenen Untersuchungen Wallachs wurden die Methoden zur Charakterisierung und Identifizierung der einzelnen Glieder der Terpenreihe ausgearbeitet, wobei es sich alsbald herausstellte, dass die Anzahl der Terpene eine viel geringere ist, als man nach den früheren Arbeiten hätte erwarten sollen. Der Weg, welchen Wallach einschlug, bestand darin, aus den Terpenen krystallisierte Derivate darzustellen, welche einen viel schärferen Vergleich gestatteten, als die Kohlenwasserstoffe selbst, deren Siedepunkte häufig nahe bei einander liegen. Da die Terpene zu den ungesättigten Verbindungen gehören, so addieren sie Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Nitrosylchlorid, und diese Additionsprodukte haben bei der

Be
28

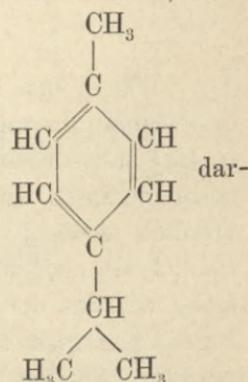
Akc. Nr. 324051

BPK B-166/2018

IV/128.

Identifizierung und Unterscheidung der Terpene wesentliche Dienste geleistet. — Nach vielen ihrer Eigenschaften nehmen die Terpene eine Mittelstellung zwischen den Benzolverbindungen und den Olefinen ein. So teilen sie die Fähigkeit, Halogene zu addieren und sich unter dem Einflusse hoher Temperatur oder starker Säuren zu polymerisieren mit den Olefinen, während die cyklische Bindung der Kohlenstoffatome und der leichte Uebergang in Benzolderivate, namentlich in Cymol, an ihre Beziehungen zu den aromatischen Verbindungen erinnern. Da sich das Cymol, das sich in seiner Zusammensetzung nur durch einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff von den Terpenen unterscheidet, nicht selten neben diesen in ätherischen Oelen findet, so lag es nahe, die Terpene als hydrierte Cymole aufzufassen, und es ist daher die Konstitution des Cymols für die Frage nach dem Bau der Terpene von grösster Bedeutung geworden. Erst im Jahre 1891 ist durch die Untersuchungen Widmanns¹⁾ festgestellt worden, dass

das natürliche Cymol Para-Methyl-Isopropylbenzol



stellt, und es ist daher in den Terpenen, wenn man diese als Dihydrocymole betrachtet, dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome anzunehmen. Aber nicht alle Terpene besitzen zwei Aethylenbindungen, so dass man ihnen zum Teil eine bicyklische Atomverkettung zuweist. Für die Ermittlung der Anzahl der in der Molekel enthaltenen Aethylenbindungen hat ausser der Untersuchung der Aufnahmefähigkeit für Halogene namentlich die Prüfung des Lichtbrechungsvermögens ausgezeichnete Dienste geleistet.

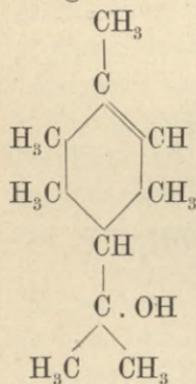
Betreffs der heute in der Terpenreihe üblichen Bezeichnungsweise²⁾ sei kurz folgendes erwähnt: Das den Terpenen zu Grunde liegende Cymol wird graphisch so dargestellt, dass sich die Methylgruppe oben befindet, und die einzelnen Kohlenstoffatome werden in der aus bei-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, p. 439.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 436.

stehender Zeichnung ersichtlichen Weise numeriert. Eine doppelte Bindung wird durch das Zeichen Δ ausgedrückt, und zwar bedeutet Δ^1 eine doppelte Bindung im Ringe, welche sich vom ersten zum zweiten Kohlenstoffatome erstreckt. Bei einer doppelten Bindung zwischen einem Ringkohlenstoff und einem Kohlenstoffatom einer Seitenkette wird die Nummer des letzteren in Klammern hinzugefügt, so dass $\Delta^{1(7)}$ eine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 7 bedeutet.

Auch substituierende Gruppen werden mit der Nummer desjenigen Kohlenstoffatoms versehen, an welches sie gebunden sind, so dass z. B. das Terpeneol als Δ^1 Oxy-8-Tetrahydrocymol zu bezeichnen ist.

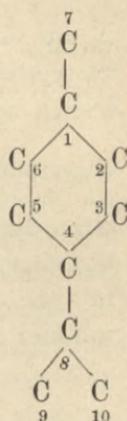


Dem Umfange der vorliegenden Abhandlung entsprechend konnte keine erschöpfende Behandlung der Terpene beabsichtigt sein, es soll vielmehr nur die Frage nach der Konstitution der einzelnen Glieder dieser Körperklasse erörtert werden, wobei eine genaue Wiedergabe der Wandlungen der Ansichten angestrebt worden ist. Von den überaus zahlreichen Derivaten der Terpene haben daher nur diejenigen Erwähnung gefunden, deren Untersuchung zur Aufklärung der Konstitution in irgend welcher Hinsicht beigetragen hat.

In nächster Beziehung zu den eigentlichen Terpenen, den Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$, stehen die Hemiterpene C_5H_8 und die Polyterpene $(C_5H_8)_x$, welche daher ebenfalls kurz besprochen werden sollen.

Hemiterpene.

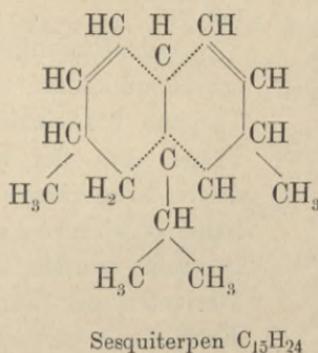
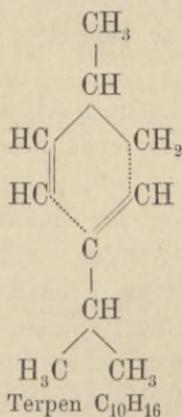
Bei der trockenen Destillation des Kautschuks entsteht ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C_5H_8 , das Isopren, dessen Verwandtschaft mit den Terpenen sich daraus ergibt, dass es unter dem Einflusse hoher Temperatur auch aus diesen entsteht und andererseits durch Polymerisation leicht wieder in Terpene übergeht, wobei gleichzeitig höhere Polymerisationsprodukte gebildet werden. Um dieser Verkettung zweier Isoprenmolekeln zu einem eigentlichen Terpene Rechnung zu tragen, nahm Wallach¹⁾ die Verkettung der Kohlenstoffatome im



¹⁾ Ann. Chem. 239, p. 48.

Isopren analog der der Isoamylverbindungen an: $\overset{\text{C}}{\text{C}}>\text{C}-\text{C}-\text{C}$, und da aus der Additionsfähigkeit des Isoprens für Brom und Halogenwasserstoffsäuren hervorgeht, dass dasselbe zwei Aethylenbindungen besitzt, so ergibt sich als wahrscheinlichste Formel für diesen Kohlenwasserstoff:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH} = \text{CH}_2$. Eine so konstituierte Verbindung kann durch Polymerisation sowohl in ein Terpen, als auch in ein Sesquiterpen übergehen, wie die folgenden Formeln zeigen, in denen die bei der Polymerisation neu entstandenen Kohlenstoffbindungen punktiert gezeichnet sind:



Die eigentlichen Terpene.

Die eigentlichen Terpene, die Kohlenwasserstoffe der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, kann man heute in zwei Klassen teilen, nämlich in solche mit ringförmiger Verkettung der Kohlenstoffatome und in solche mit offener Kohlenstoffkette. In der ersten Abteilung sind wiederum die Terpene, welche zwei Aethylenbindungen besitzen, von denjenigen zu unterscheiden, für welche auf Grund ihrer Additionsfähigkeit für Halogene und ihres refraktometrischen Verhaltens nur eine Aethylenbindung anzunehmen ist, und denen man daher eine bicyclische Atomverkettung zuschreibt. Die Gesamtzahl der heute als selbständige Verbindungen charakterisierten Terpene beläuft sich auf dreizehn. Von diesen besitzen drei ringförmige Atomverkettung mit einer Aethylenbindung, nämlich Pinen, Kampfen und Fenchon; acht weisen ringförmige Kohlenstoffverkettung und zwei Aethylenbindungen auf: Limonen, Dipenten, Sylvestren, Carvestren, Terpinen, Terpinolen, Thujen und das synthetisch

dargestellte Dihydrocymol. Die Zugehörigkeit des Phellandrens zu dieser Gruppe ist noch zweifelhaft, während das Geranien mit Sicherheit als ein Methanderivat mit drei Aethylenbindungen erkannt worden ist.

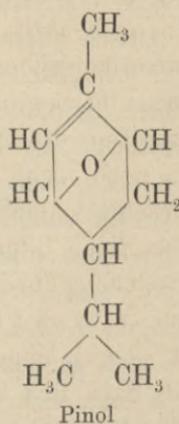
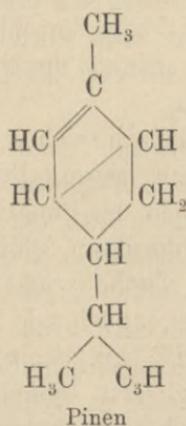
Pinen.

Das Pinen ist das verbreitetste aller Terpene. Es bildet den Hauptbestandteil des Terpentins und findet sich ferner in einer sehr grossen Zahl anderer ätherischer Oele. Die Pinene verschiedener Herkunft sind früher, als die Methoden zur Identifizierung der einzelnen Glieder der Terpenreihe noch nicht genügend ausgebildet waren, unter verschiedenen Namen beschrieben worden; so finden sich in der älteren Litteratur Australien, Terebenten, Lauren, Oliben, Massoyen, Menthen, Eukalypten als selbständige Terpene beschrieben, bis dieselben durch die Untersuchungen Wallachs als identisch mit Pinen erkannt wurden. Das Pinen ist optisch aktiv, und zwar kennt man sowohl die rechtsdrehende (aus amerikanischem Terpentins), als auch die linksdrehende (aus französischem Terpentins) Modifikation.

Die Konstitution des Pinens kann trotz zahlreicher eingehender Untersuchungen noch nicht als mit Sicherheit festgestellt gelten. Es kommen für dieselbe zunächst die Beziehungen des Pinens zum Cymol in Betracht. Das Pinen bildet mit Nitrosylchlorid ein Additionsprodukt $C_{10}H_{16} \cdot NOCl$, welchem durch Erhitzen mit alkoholischem Kali Chlorwasserstoff entzogen werden kann. Das dabei entstehende Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$ lässt sich zu einer Base $C_{10}H_{15}NH_2$, Pinyllamin, reduzieren, deren salzsaures Salz sich beim Erhitzen glatt in Cymol und Chlorammonium spaltet¹⁾. Wie mit Nitrosylchlorid verbindet sich das Pinen auch mit Chlorwasserstoff, und zwar nur mit einer Molekel desselben, zu einer bei 125° schmelzenden Verbindung von starkem Kampfergeruch, die unter dem Namen „künstlicher Kampfer“ schon seit langer Zeit bekannt ist. Dieses Hydrochlorid verhält sich wie eine vollkommen gesättigte Verbindung; wird dasselbe mit Natriumacetat und Eisessig erhitzt, so spaltet es Chlorwasserstoff ab, wobei aber nicht Pinen zurückgebildet wird, sondern ein anderes Terpen, das Kampfen, entsteht, welches, wie das Pinen, nur eine Aethylenbindung besitzt. Aber auch in Terpene mit zwei Aethylenbindungen, wie Dipenten, Terpinolen, Terpinen, lässt sich das Pinen sowohl durch Erhitzen, als auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure überführen. Unter

¹⁾ Ann. Chem. 268, p. 197.

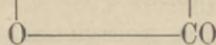
dem Einfluss verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure addiert das Pinen drei Moleküle Wasser unter Bildung von Terpinhydrat $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$. Bei der Darstellung des schon erwähnten Pinen-nitroschlorids entsteht stets gleichzeitig eine stickstofffreie Flüssigkeit, welche eine dem Kampfer isomere Verbindung $C_{10}H_{16}O$ enthält, der Wallach den Namen Pinol gab. Das Pinol addiert mit Leichtigkeit zwei Atome Brom, enthält also, wie das Pinen, eine Aethylenbindung, und da es weder mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin, noch mit Säurechloriden in Reaktion zu bringen ist, also weder ein Ketonsauerstoffatom noch eine Hydroxylgruppe enthält, so ist anzunehmen, dass das Sauerstoffatom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist. Diesen Verhältnissen glaubte Wallach durch Aufstellung der folgenden Formeln für Pinen und Pinol Rechnung zu tragen ¹⁾:



Die Entstehung des Pinols würde sich dann dadurch erklären, dass sich das Sauerstoffatom in die Parabindung einschaltet.

Diese Formel schien auch mit dem Uebergang des Pinols in Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, bei der Oxydation mit Salpetersäure in Einklang zu stehen. Diese hatte Fittig ²⁾ für eine dimethylierte Parakon-

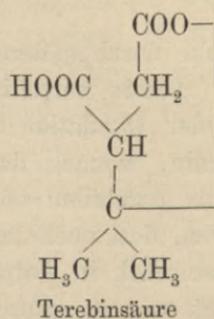
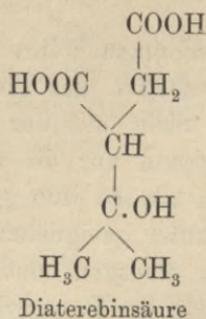
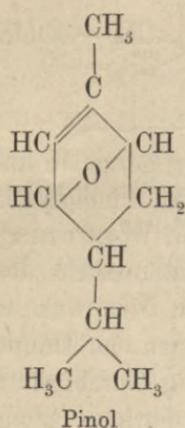
säure $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2$ erklärt, und bei ihrer Bildung aus



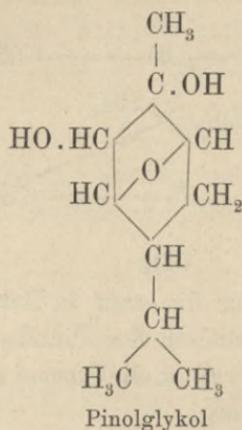
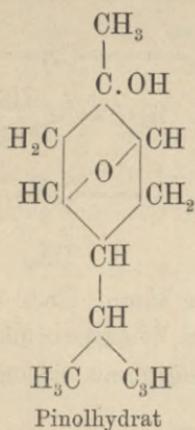
Pinol würde die Entstehung eines Zwischenproduktes, der um eine Molekel Wasser reicheren Diaterebinsäure, anzunehmen sein:

¹⁾ Ann. Chem. **253**, p. 249.

²⁾ Ann. Chem. **226**, p. 375.



In dem Additionsprodukte von Pinol mit Bromwasserstoff lässt sich das Brom gegen die Hydroxylgruppe austauschen unter Bildung von Pinolhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O.H.OH}$, während durch Austausch der beiden Bromatome im Pinoldibromid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O.Br}_2$ gegen Hydroxylgruppen ein Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O.(OH)}_2$, Pinolglykol, entsteht¹⁾. Für diese beiden Verbindungen würden sich alsdann die Formeln



ergeben.

Dieselben erwiesen sich indessen nicht lange als genügend, die Eigenschaften des Pinens und seiner Derivate zu erklären. Wallach hatte gefunden, dass, während Pinol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Terebinsäure übergeht, Pinolhydrat und Pinolglykol hierbei Terpenylsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ liefern. Die Konstitution der Terpenylsäure war damals noch nicht bekannt und auf Grund dieser Bildungs-

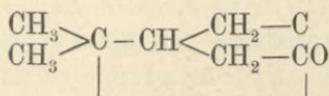
¹⁾ Ann. Chem. 259, p. 310.

weise gab ihr Wallach die Formel:

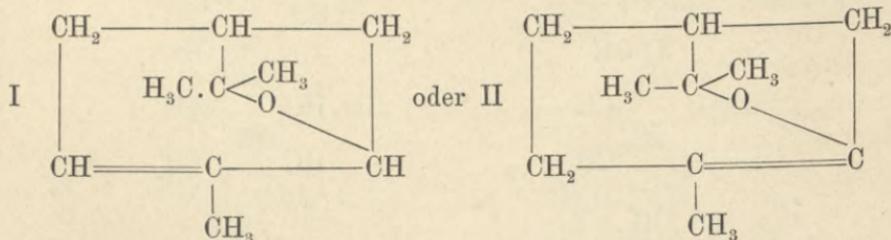
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{C} - \text{CH} < \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \\ | \\ \text{O} \end{array} \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

welche durch spätere Untersuchungen¹⁾ ihre Bestätigung gefunden hat.

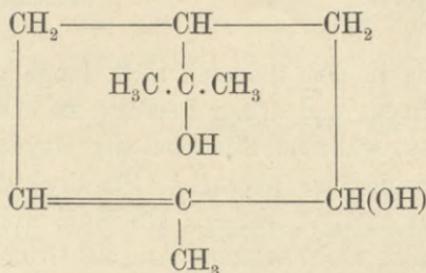
Dieses verschiedene Verhalten des Pinols und des Pinolglykols bei der Oxydation stimmte nicht mit der Ansicht G. Wagners²⁾ überein, wonach das Pinolglykol nur die erste Oxydationsstufe des Pinols darstellen sollte, und als es ihm gelang, den Nachweis zu führen, dass auch das Pinol unter geeigneten Bedingungen der Hauptmasse nach in Terpenylsäure übergeht und nur wenig Terebinsäure bildet, war es erforderlich, den der Terpenylsäure angehörigen Atom-



komplex auch im Pinol schon fertig gebildet vorauszusetzen. Es bleibt dann nur noch die Frage zu erörtern, in welcher Weise der Rest C.CH₃ mit dieser Gruppe verknüpft ist. Hierfür ergeben sich zwei Möglichkeiten, die in den folgenden Formeln für Pinol ihren Ausdruck finden:



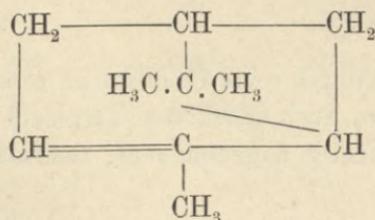
von denen nur die erste in Betracht kommen kann. Dies ergibt sich aus dem Verhalten des Pinolhydrats, welches Wagner nicht als ein gesättigtes Oxyd (s. die Formel auf S. 195), sondern als ein ungesättigtes Glykol auffasst:



¹⁾ Journ. of chem. Soc. 1893; p. 1338; Ann. Chem. 288, p. 176.

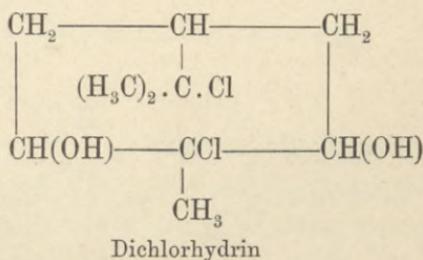
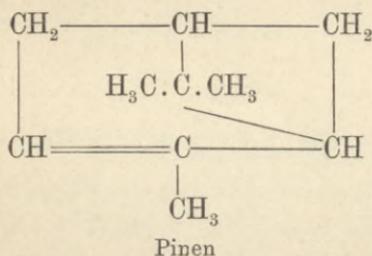
²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, p. 2187; 27, p. 1644.

Kaliumpermanganat oxydiert diese Verbindung zu einem vieratomigen Alkohole $C_{10}H_{20}O_4$, indem die doppelte Bindung unter Addition zweier Hydroxylgruppen gelöst wird, was sich nur mit der ersten, oben für Pinol gegebenen Formel erklärt, da aus einem Pinol der zweiten Formel ein vieratomiger Alkohol entstehen würde, welcher zwei Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatome trägt. Für das Pinen ergibt sich dann die Formel:



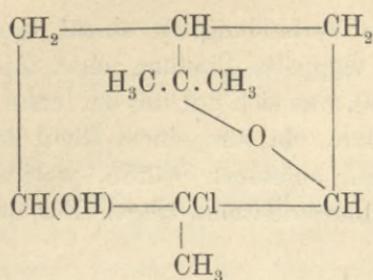
Neuerdings hat Wagner¹⁾ versucht, für diese Formel auch in dem Verhalten des Pinen gegen unterchlorige Säure eine Stütze zu finden. Durch Einwirkung derselben auf Pinen und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kalihydrat entsteht nämlich eine Verbindung $C_{10}H_{17}O_2Cl$, also von der Zusammensetzung eines Monochlorhydrins des Pinolglykols; und dass sie ein solches wirklich darstellt, ergibt sich daraus, dass auch Pinolglykol selbst unter den Reaktionsprodukten aufzufinden ist.

Die Bildung dieser Verbindungen ist in der Weise zu deuten, dass das Pinen unter Lösung der doppelten Bindung und des Tetramethylenringes zunächst zwei Moleküle Unterchloriger Säure aufnimmt:

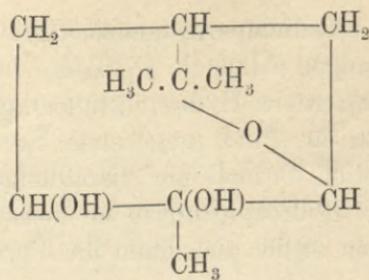


Das Dichlorhydrin spaltet sodann unter dem Einflusse des Kalihydrats eine Molekel Chlorwasserstoff ab und tauscht das andere Chloratom gegen die Hydroxylgruppe aus, wodurch das Monochlorhydrin und das Glykol selbst entstehen:

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, p. 286.



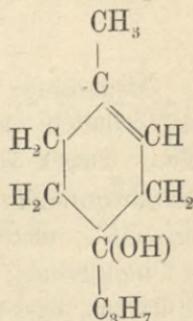
Monochlorhydrin



Pinolglykol

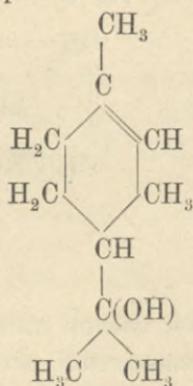
Wagner wurde durch seine Pinolformel veranlasst, auf die Notwendigkeit hinzuweisen, auch dem festen Terpeneol eine andere Formel, als die bis dahin als richtig angenommene, zuzuweisen. Das Terpeneol

betrachtete man damals als Δ^1 -Oxy-4-Tetrahydrocymol



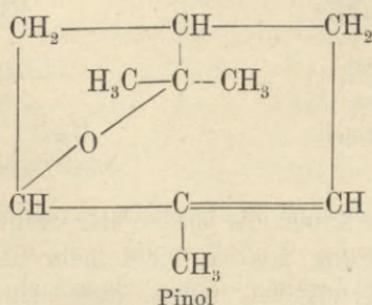
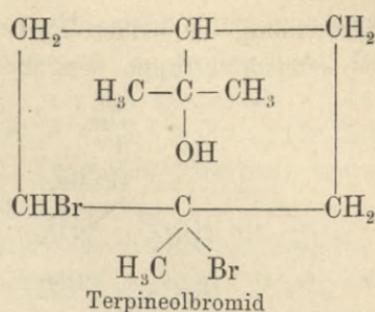
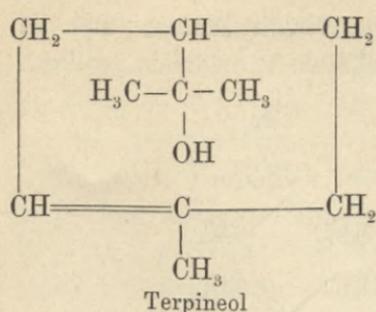
Das Bromadditionsprodukt des Terpeneols bildet bei der Einwirkung weingeistiger Kalilauge Pinol, was mit obiger Terpeneolformel nicht in Einklang zu bringen ist, während sich diese Umsetzung sehr einfach erklärt, wenn man im Terpeneol die Stellung der Hydroxylgruppe in

der Seitenkette annimmt:

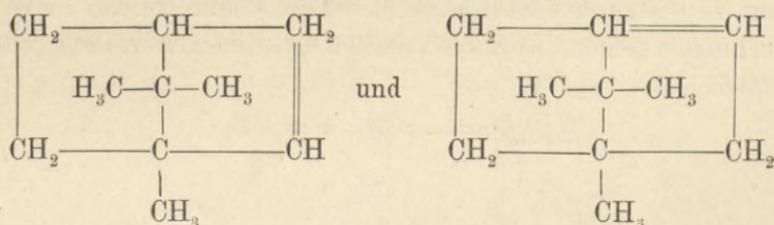


Der Uebergang des Ter-

pineols in Pinol über das Bromid erklärt sich dann durch folgende Formeln:



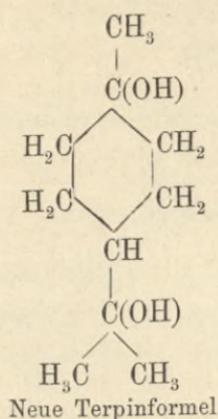
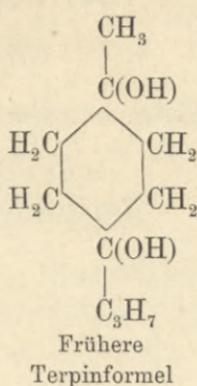
Eine andere Konstitution schrieb Bredt¹⁾ dem Pinen wegen seiner Beziehungen zum Kampfen, einem aus Kampfer gewonnenen Terpene, zu. Wie bei der Besprechung des Kampfens erläutert werden soll, liessen die Untersuchungen Bredts für diesen Kohlenwasserstoff die Wahl zwischen zwei Formeln:



Das Chlorwasserstoffadditionsprodukt des Pinens liefert bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff Kampfen, während bei der Reduktion des Jodhydrats des Pinens mit Zinkstaub und Eisessig Dihydrokampfen entsteht. Diese Uebergänge machen es wahrscheinlich, dass Pinen und Kampfen sich nur durch die Lage der doppelten Bindung unterscheiden, dass daher dem Pinen die eine, dem Kampfen die andere der beiden obigen Formeln zukommt. Da nun das Pinen unter Wasseraufnahme in Terpin $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$ überzugehen vermag, und sich im Terpin nach der zur Zeit der Bredtschen Untersuchung herrschenden

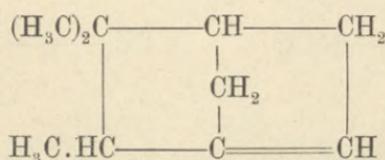
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 3956.

Anschauung die beiden Hydroxylgruppen an den die Methyl- und die Isopropylgruppe tragenden Kohlenstoffatomen befinden sollten:



so ergab sich für das Pinen die zweite der obigen Formeln. Heute kann diese Beweisführung freilich nicht mehr als richtig gelten, da neuere Untersuchungen ergeben haben, dass sich im Terpin die eine Hydroxylgruppe an dem tertiären Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe befindet, und man würde dann durch die Bredtsche Schlussfolgerung zu einem Pinen mit einer doppelten Bindung zwischen dem 4. und 8. Kohlenstoffatom gelangen.

Zu abweichenden Ansichten über die Konstitution des Pinen gelangten Tiemann und Semmler¹⁾, welche demselben auf Grund der Untersuchungen seiner, bei der Oxydation entstehenden Abbauprodukte die Formel



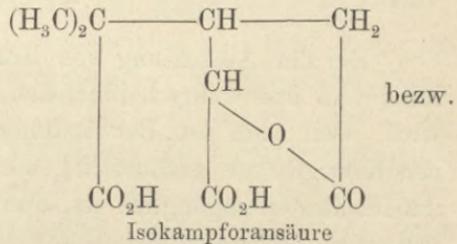
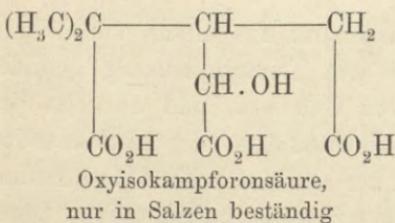
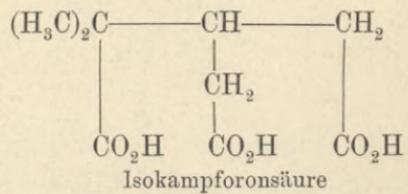
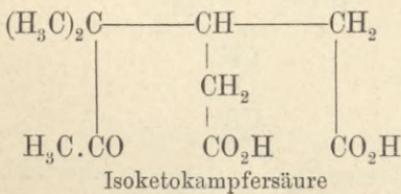
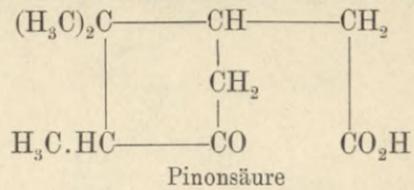
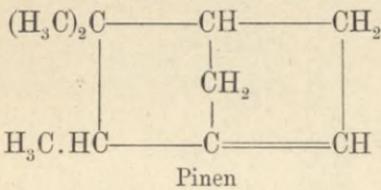
zuerteilten.

Da das Pinen durch saure Agentien leicht verändert wird, Alkalien gegenüber aber verhältnismässig beständig ist, so gestatten nur die in neutraler oder schwach alkalischer Lösung erhaltenen Oxydationsprodukte einen sicheren Schluss auf die Konstitution des Kohlenwasserstoffs selbst. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Pinen entsteht eine Säure der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Pinonsäure, ein farbloses Oel, welches bei 310 bis 315° siedet. Dieselbe ist eine gesättigte Keton-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, p. 1344.

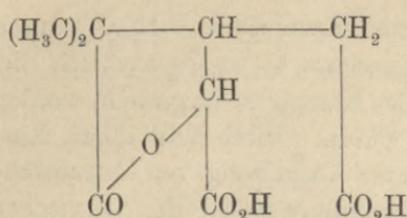
säure. Durch Salpetersäure wird sie zu Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$, durch Chromsäure zu einer zweibasischen Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_5$ oxydiert, die, da sie schon vorher aus einem Derivat des Kampfers dargestellt worden war ¹⁾, Isoketokampfersäure genannt wurde. Diese geht durch Einwirkung von Brom und Natronlauge unter Abspaltung von Tetrabromkohlenstoff in die dreibasische Isokampforonsäure über. Bei energischer Einwirkung von Kaliumpermanganat liefert die Pinonsäure eine dimethylierte Tricarballylsäure $C_8H_{12}O_6$, ferner eine Laktonsäure $C_9H_{12}O_6$, die den Namen Isokampforonsäure erhalten hat, und die ihr entsprechende, nur in ihren Salzen beständige Oxysäure $C_9H_{14}O_7$, Oxyisokampforonsäure, und Oxytrimethylbernsteinsäure. Es ist bemerkenswert, dass mehrere dieser Verbindungen schon früher durch Oxydation des Kampfers erhalten worden sind, und dieser Umstand wurde auch massgebend für die Wahl der obigen Pinenformel, welche sich eng an die früher von Tiemann ²⁾ für den Kampfer aufgestellte Formel anschliesst.

Die Konstitution der vorstehend genannten Pinenabkömmlinge ergibt sich dann aus folgender Zusammenstellung:

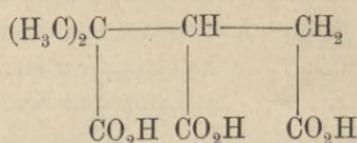


¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 922.

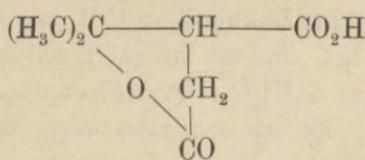
²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, p. 1079.



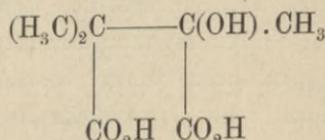
Isokampforansäure



Dimethyltricarballylsäure

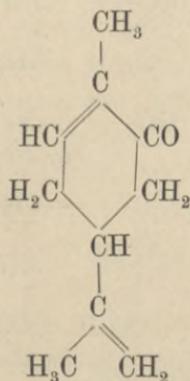


Terebinsäure

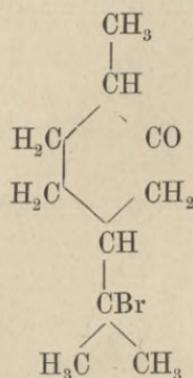


Oxytrimethylbernsteinsäure

Ganz neuerdings ist nunmehr die Wagnersche Pinenformel (S. 197) von v. Baeyer¹⁾ lebhaft verteidigt worden, und zwar auf Grund der Beziehungen des Pinens zum Caron, einem Ketone der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, welches aus dem im Kümmelöl enthaltenen Carvon $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ dargestellt werden kann²⁾. Das Caron entsteht nämlich durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Hydrobromdihydrocarvon:



Carvon



Hydrobromdihydrocarvon

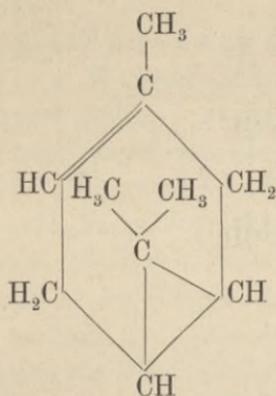
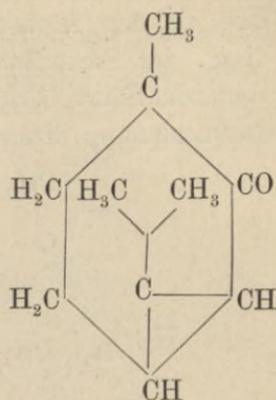
Bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dieser Verbindung scheint es am wahrscheinlichsten, dass ein Trimethylenring gebildet wird, weil nach den Beobachtungen von Claisen und anderen das der Ketongruppe zunächstliegende Kohlenstoffatom der Kondensation am leichtesten zugänglich ist, und weil der am ersten Kohlenstoffatome befindliche Wasserstoff im Caron noch unverändert enthalten ist. Dem-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, p. 3.

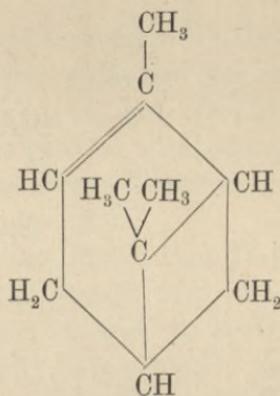
²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1916.

nach kommt dem Caron die folgende Konstitution zu (s. nebenstehende Formel):

Das Pinen enthält eine Aethylenbindung, und ausserdem ist in diesem Kohlenwasserstoffe eine ringförmige Bindung vorhanden, welche unter Aufnahme von Halogenwasserstoff oder von Wasser gesprengt werden kann, was auch in allen, bisher besprochenen Pinenformeln zum Ausdrucke kam. Diese Sprengung des Ringes verläuft nun beim Pinen durchaus in demselben Sinne, wie beim Caron und führt genau zu den entsprechenden Körpern, nur erfolgt sie schwieriger, als beim Caron. Daraus ergibt sich, dass das Pinen entweder ebenfalls einen Trimethylenring oder einen ähnlich konstruierten Tetramethylenring enthält, entsprechend den Formeln:



oder

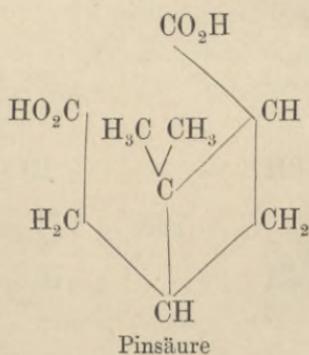
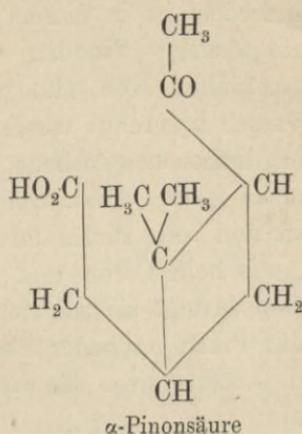
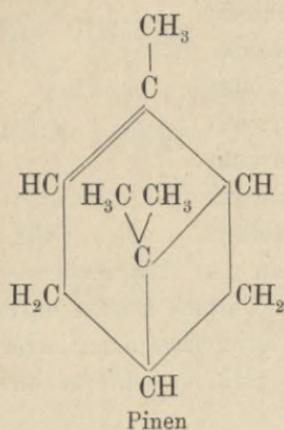


von denen die zweite, welche mit der von Wagner aufgestellten übereinstimmt, wegen der grösseren Beständigkeit des Tetramethylenringes im Vergleiche mit dem Trimethylenring die wahrscheinlichere ist ¹⁾.

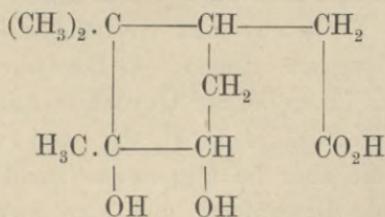
Kommt aber dem Pinen diese Konstitution zu, so ist damit die Entstehung der von Tiemann und Semmler beschriebenen Pinen-säure nicht in Einklang zu bringen. v. Baeyer konnte nun in der That zeigen, dass das Pinen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine krystallisierte Keton-säure $C_{10}H_{16}O_3$, also von der Formel der Pinonsäure, liefert, die aber im Gegensatze zur Pinonsäure mit Brom und Alkalilauge leicht Bromoform und eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_4$ bildet, was darauf hinzudeuten scheint,

¹⁾ Vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, p. 327.

dass sie den Atomkomplex $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ enthält. v. Baeyer nennt diese, der Pinonsäure isomere Säure α -Pinonsäure, die daraus entstehende Säure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ Pinsäure und stellt zur Erklärung des Zusammenhanges dieser Verbindungen folgende Formeln auf:

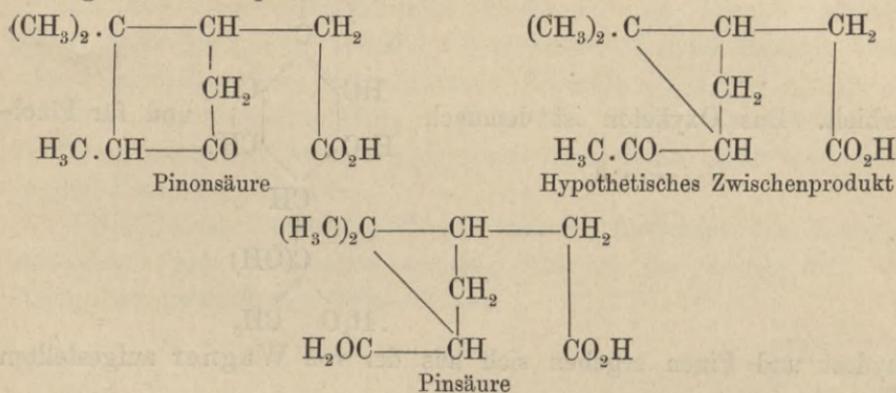


Demgegenüber halten Tiemann und Semmler¹⁾, welche inzwischen neben der oben beschriebenen flüssigen, rechts drehenden Pinonsäure, die sowohl aus Rechts- wie aus Links-Pinen erhalten werden kann, auch eine linksdrehende Modifikation durch trockene Destillation der α -Dioxydihydrokampfolensäure:



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, p. 529.

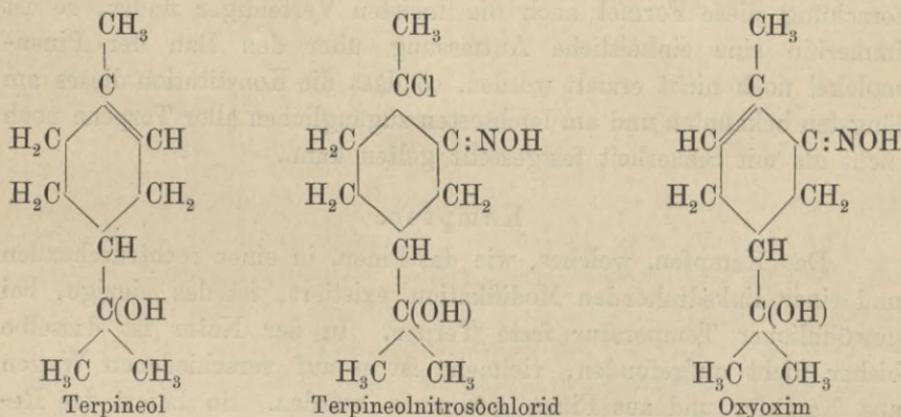
erhalten haben, an ihrer Pinonsäureformel fest, indem sie den Uebergang der Pinonsäure in Pinsäure durch die Annahme eines unbeständigen Zwischenproduktes erklären:



wodurch sie für die Pinsäure zu derselben Formel gelangen, wie v. Baeyer.

Indessen haben auch die neuesten Untersuchungen Wallachs¹⁾ zu der von Wagner aufgestellten und von v. Bayer verteidigten Pinenformel geführt, so dass diese zur Zeit von drei verschiedenen Seiten durch experimentelle Untersuchungen gestützt wird, wengleich über die Zulässigkeit der Wege, welche zu diesem Resultate geführt haben, noch keineswegs Uebereinstimmung herrscht.

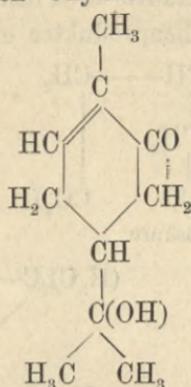
Nach Wallach ist es die Beziehung des Pineos zum Terpeneol, durch welche die Wagnersche Formel sicher gestellt wird. Das Terpeneol, welches nach neueren Untersuchungen (S. 198) als Δ^1 -Oxy(8)-Tetrahydrocymol aufzufassen ist, bildet ein Nitrosochlorid, welches durch Chlorwasserstoffabspaltung in ein Oxyoxim abgeführt werden kann.



¹⁾ Ann. Chém. 291, p. 362.

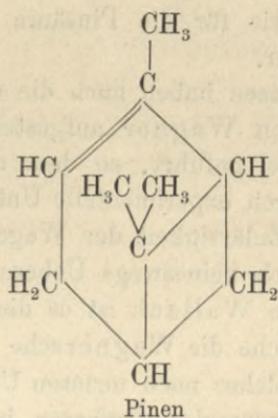
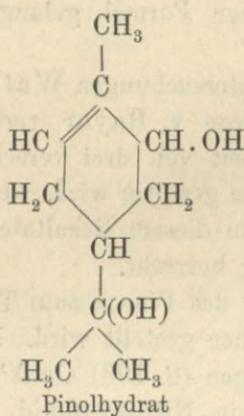
Dasselbe Oxim aber entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf ein Oxyketon, welches Wallach durch Oxydation von Pinolhydrat

erhielt. Das Oxyketon ist demnach



und für Pinol-

hydrat und Pinen ergeben sich aus der von Wagner aufgestellten Formel:



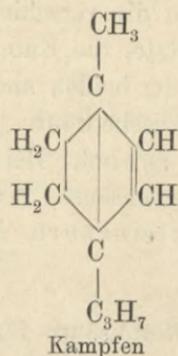
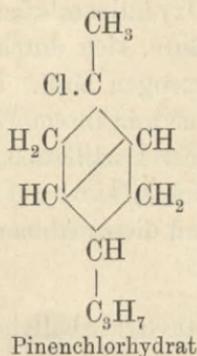
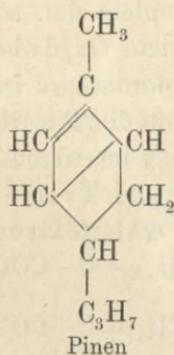
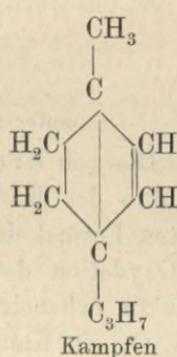
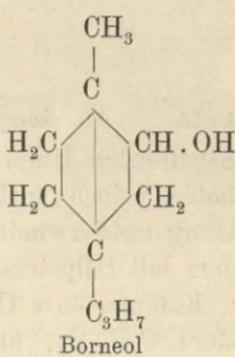
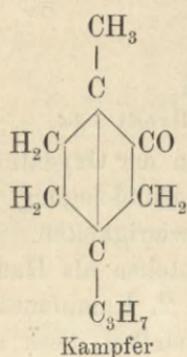
Wenn mithin nach dem augenblicklichen Stande der Terpenforschung diese Formel auch die meisten Verteidiger findet, so ist immerhin eine einheitliche Auffassung über den Bau der Pinenmolekel noch nicht erzielt worden, so dass die Konstitution dieses am längsten bekannten und am leichtesten zugänglichen aller Terpene noch nicht als mit Sicherheit festgestellt gelten kann.

Kampfen.

Das Kampfen, welches, wie das Pinen, in einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Modifikation existiert, ist das einzige, bei gewöhnlicher Temperatur feste Terpen. In der Natur ist dasselbe bisher nicht aufgefunden, vielmehr ist es auf verschiedenen Wegen aus Kampfer und aus Pinen gewonnen worden. So liefert das Reduktionsprodukt des Kampfers, das Borneol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, durch Wasser-

abspaltung Kampfen. Ebenso entsteht dasselbe durch Erhitzen von Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, mit Wasser oder schneller mit Anilin¹⁾. Ferner lässt es sich durch Chlorwasserstoffabspaltung aus Pinenhydrochlorid, dem künstlichen Kampfer, gewinnen. Das Kampfen addiert, gleich dem Pinen, eine Molekel Chlorwasserstoff unter Bildung eines, von Pinenhydrochlorid verschiedenen Chlorids $C_{10}H_{17}Cl$. Auch die Bildung von Kampfunglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, durch Einwirkung von Kaliumpermanganat zeigt das Vorhandensein einer Aethylenbindung in der Kampfenmolekel.

Die Formeln, welche nach den früheren Ansichten dem Kampfer und dem Pinen zukommen sollten, schienen die Konstitution des Kampfers unzweideutig festzustellen:

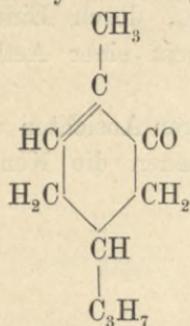


Der Uebergang von Pinenchlorhydrat zum Kampfen wäre dann dadurch zu erklären, dass die Parabindung sich in eine Aethylenbindung umwandelt, worauf Chlorwasserstoffabspaltung zwischen dem ersten und vierten Kohlenstoffatome stattfindet²⁾. Mit der Aenderung der Ansichten über die Zusammensetzung des Pinen und des Kampfers war indessen auch die obige Kampfenformel unhaltbar geworden.

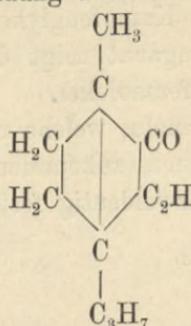
¹⁾ Ann. Chem. **230**, p. 233. — ²⁾ Ann. Chem. **230**, p. 269 und **239**, p. 51.

Da die Konstitution des Kampfers mit der des Kampfens eng verknüpft ist, so muss hier auf diesen näher eingegangen werden.

Die Zahl der für Kampfer bisher aufgestellten Formeln ist eine ausserordentlich grosse ¹⁾. Lange Zeit fand die Kekulé'sche Formel Anerkennung, bis Bredt im Jahre 1884 an Stelle der von Kekulé vermuteten Aethylenbindung eine Parabindung annahm:

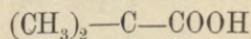


Kampfer nach Kekulé

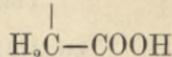


Kampfer nach Bredt 1884

Die von Bredt ²⁾ ausgeführten Untersuchungen der Oxydationsprodukte des Kampfers boten jedoch auch bei Zugrundelegung der zweiten Formel der Erklärung unüberwindliche Schwierigkeiten. Bei der Oxydation des Kampfers mit Salpetersäure entstehen als Hauptprodukte nebeneinander 1. Kampfersäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, 2. Kampfansäure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, 3. Kampforonsäure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$, und zwar stellen diese drei Säuren die verschiedenen Oxydationsstufen des Kampfers dar, so dass die letzte, die Kampforonsäure, sich durch fortgesetzte Oxydation aus jeder der beiden anderen erzeugen lässt. Die Kampforonsäure ist eine dreibasische Säure, welche sich in ihrem Verhalten an die Tricarballylsäure anlehnt. Bei langsamer Destillation zerfällt sie im wesentlichen in Kohlensäure, Wasser, Kohle, Isobuttersäure und Trimethylbernsteinsäure. Auf Grund dieser Abbauprodukte erklärte Bredt die



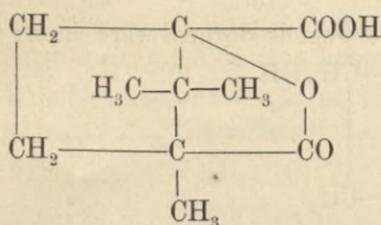
Kampforonsäure für Trimethyltricarballylsäure: $(\text{CH}_3)-\text{C}-\text{COOH}$.



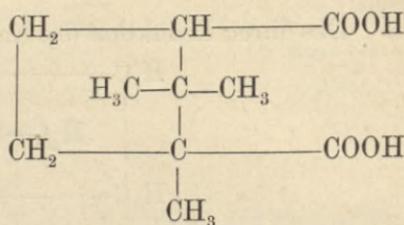
Da nun die Kampforonsäure ein Oxydationsprodukt der Kampfansäure, der Kampfersäure und des Kampfers ist, so wird sich die Kohlenstoffgruppierung der Kampforonsäure in diesen drei Verbindungen wiederfinden. Für dieselben ergeben sich daher folgende Konstitutionsformeln:

¹⁾ Ueber die älteren Vorstellungen über die Konstitution des Kampfers siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, p. 929.

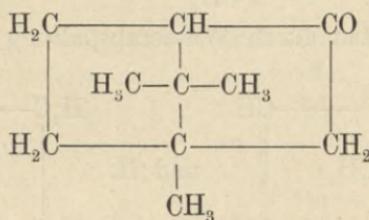
²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 3047.



Kampfansäure



Kampfersäure



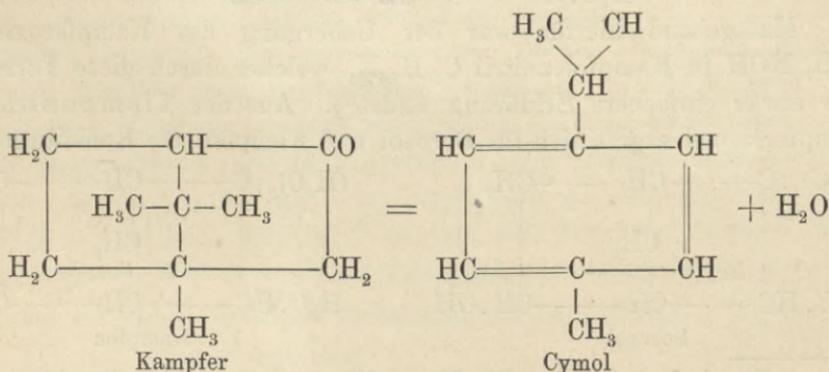
Kampfer

Da es Königs¹⁾ gelang, die Trimethylbernsteinsäure $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-\text{COOH}$ auch auf direktem Wege aus der Kampfersäure $\text{H}_3\text{C}.\text{C}-\text{COOH}$ durch Oxydation derselben mit Chromsäure zu erhalten, so bestätigt

dies aufs neue das Vorkommen der Atomgruppe $\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ in der

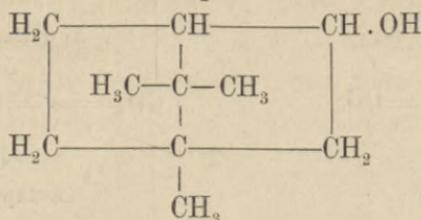
$$\begin{array}{c}
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

Kampfersäure und im Kampfer. Der Uebergang des Kampfers in Cymol unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel erklärt sich dann durch die Lösung einer Kohlenstoffbindung und Herantreten von Wasserstoff an die entstandene Lücke:

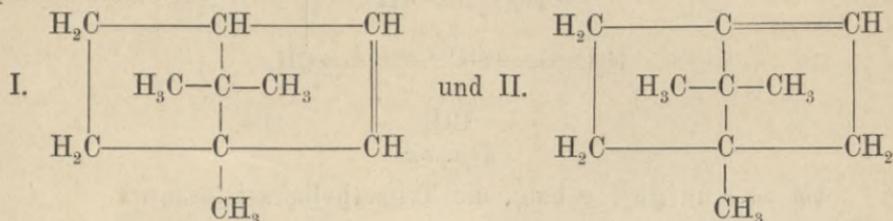


¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 2337.

Das durch Reduktion des Kampfers entstehende Borneol wäre dann:

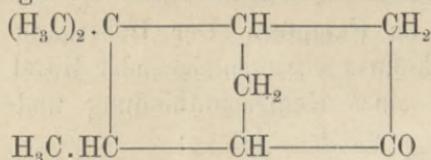


und aus diesem könnten durch Wasserabspaltung zwei isomere Kampfene entstehen:

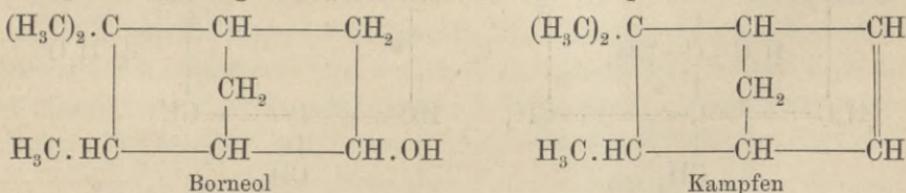


Es ist bei der Besprechung des Pinens auseinandergesetzt worden, dass Bredt diesem wegen seiner Beziehungen zum Terpin die zweite Formel zuerteilte, so dass die erste dem Kampfen zukommen würde. Da indessen auf Grund der neuen Formel für Terpin (S. 200) die Beziehungen desselben zum Pinen durch die Bredtsche Pinenformel keinen Ausdruck mehr finden, müssen die beiden obigen Formeln für Kampfen als gleichberechtigt gelten.

Die Bredtsche Kampferformel ist später von Tiemann und Semmler¹⁾ in folgender Weise modifiziert worden:



Massgebend hierfür war der Uebergang des Kampferoxims $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOH}$ in Kampfolennitril $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$, welcher durch diese Formel eine etwas einfachere Erklärung findet²⁾. Aus der Tiemannschen Kampferformel ergibt sich für Borneol und Kampfen die Konstitution:

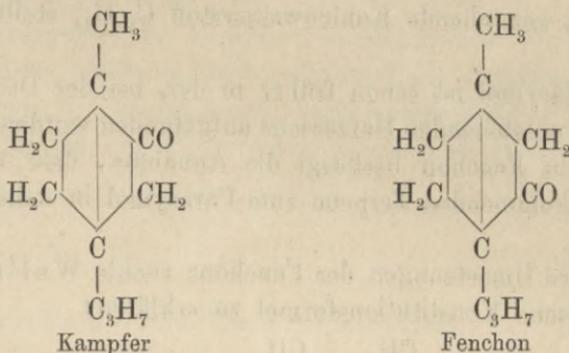


¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **28**, p. 1087. — ²⁾ Vergl. hierzu Bredt, Ann. Chem. **289**, p. 15, und Tiemann, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **29**, p. 121.

Diese wie die mit ihr eng verknüpfte Pinenformel (S. 200) genügt zwar zur Zeit den bekannten Thatsachen, doch kann sie kaum als hinreichend gestützt gelten, um als endgültiger Ausdruck für die Konstitution des Kampfers betrachtet zu werden.

Fenchen.

In der zwischen 190 und 200° siedenden Fraktion des Fenchelöls fanden Wallach und Hartmann¹⁾ im Jahre 1890 ein Isomeres des Kampfers, $C_{10}H_{16}O$ auf, welches sie Fenchon nannten, und dem sie, da es dem Kampfer in chemischer wie in physikalischer Beziehung sehr ähnlich ist, eine diesem (nach der älteren Bredtschen Formel) analoge Konstitution zuschrieben:



Ebenso, wie Kampfer durch Reduktion in einen sekundären Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Borneol, übergeht, der durch Phosphorpentachlorid in Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ übergeführt wird, bildet Fenchon bei denselben Operationen isomere Verbindungen: $C_{10}H_{18}O$, Fenchylalkohol, und $C_{10}H_{17}Cl$, Fenchylchlorid.

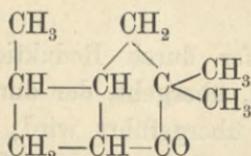
Letzteres gibt ebenso wie Bornylchlorid beim Erhitzen mit Anilin einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Fenchon²⁾, der, wie das Kampfen, eine Aethylenbindung besitzt, demselben überhaupt sehr ähnlich, aber dennoch sicher von ihm verschieden ist. Daraus ergibt sich, dass die obigen Formeln nicht das richtige Verhältnis, in dem Kampfer und Fenchon zu einander stehen, wiedergeben können, sonst müssten die aus Bornylchlorid und Fenchylchlorid entstehenden Kohlenwasserstoffe identisch sein. Auch die Entstehung von Dimethylmalonsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:(\text{CO}_2\text{H})_2$, bei der Oxydation des Fenchons durch Kaliumpermanganat lässt auf die Unrichtigkeit der angegebenen Fenchonformel schliessen, da dieser Uebergang die Atomgruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ im Fenchon voraussetzen lässt.

¹⁾ Ann. Chem. 259, p. 324. — ²⁾ Ann. Chem. 263, p. 149.

Ein wichtiger Schritt zur Aufklärung des Verhältnisses zwischen Fenchon und Kampfer wurde gethan, als Wallach¹⁾ zeigen konnte, dass die beiden Substanzen sich wie Meta- und Paraverbindung verhalten. Während Kampfer beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid leicht in gewöhnliches Cymol, Para-Methyl-Isopropylbenzol, übergeht, gibt auch Fenchon hierbei einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der ebenso, wie Cymol durch Kaliumpermanganat zu einer Oxypropylbenzoësäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO_2H \\ C_3H_6 \end{array} \right\rangle .OH$, oxydiert wird. Die aus Fenchon erhaltene Oxypropylbenzoësäure wird aber durch Oxydation mit Salpetersäure in Meta-Toluylsäure $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} COOH[1] \\ CH_3[3] \end{array} \right\rangle$ verwandelt, der aus Fenchon durch Wasseraustritt entstehende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ stellt also Meta-Cymol dar.

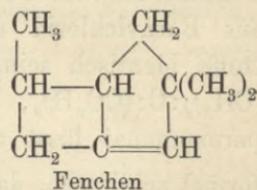
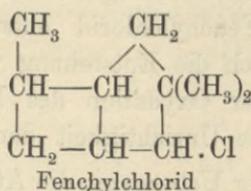
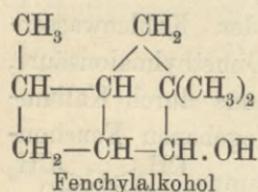
Das Metacymol ist schon früher in der, bei der Destillation des Kolophoniums entstehenden Harzessenz aufgefunden worden²⁾, und seine Darstellung aus Fenchon bestätigt die Annahme, dass nicht alle in der Natur vorkommenden Terpene zum Paracymol in naher Beziehung stehen.

Alle diese Umsetzungen des Fenchons suchte Wallach³⁾ durch die interimistische Konstitutionsformel zu erklären:



Dieselbe lässt zunächst erkennen, dass das Fenchon sich gegen Brom und Halogenwasserstoffsäure wie eine gesättigte Verbindung verhalten muss, sie erklärt ferner den Uebergang des Fenchons in Dimethylmalonsäure und sie zeigt die Metastellung der Methyl- und der Isopropylgruppe.

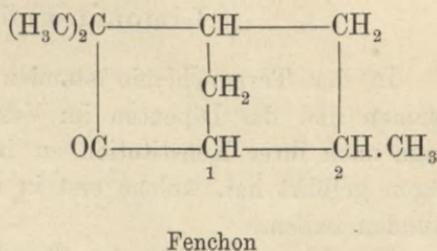
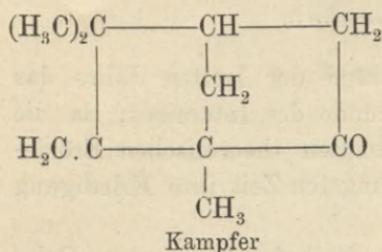
Der Uebergang des Fenchons über den Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$ und das Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ in Fenchon veranschaulichen die folgenden Formeln:



¹⁾ Ann. Chem. **275**, p. 157. — ²⁾ Ann. Chem. **210**, p. 342.

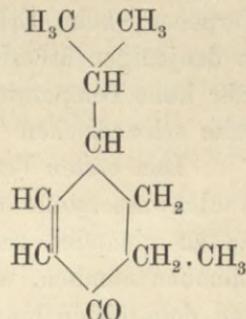
³⁾ Ann. Chem. **284**, p. 342.

Die nahen Beziehungen zwischen Fenchon und Kampfer finden durch diese Formeln allerdings keinen Ausdruck, und Tiemann¹⁾ hat daher dem Fenchon eine Konstitution zugeschrieben, welche sich eng an die von ihm aufgestellte Kampferformel anschliesst:

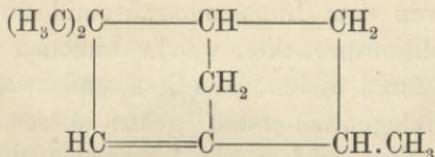


Der Uebergang des Fenchons in Metacymol würde sich dann dadurch erklären, dass die Carbonylgruppe des Fenchons ihren Platz verlässt und zwischen die mit 1 und 2 bezeichneten Kohlenstoffatome tritt, während gleichzeitig ein Platzwechsel eines Wasserstoffatoms eintritt,

was zur Entstehung eines Zwischenproduktes:



führt, welches unter Abspaltung von Wasser in Metacymol übergeht. Für das Fenchon ergibt sich aus einem Fenchon der obigen Konstitution die Formel:



Natürlich können diese Spekulationen über die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs nicht als Beweise für seine Konstitution betrachtet werden.

Jedenfalls ist die Formel des Fenchens heute noch weniger sicher gestellt, wie die der vorher besprochenen Terpene.

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, p. 1090.

Terpene mit ringförmiger Kohlenstoffverkettung und zwei Aethylenbindungen.

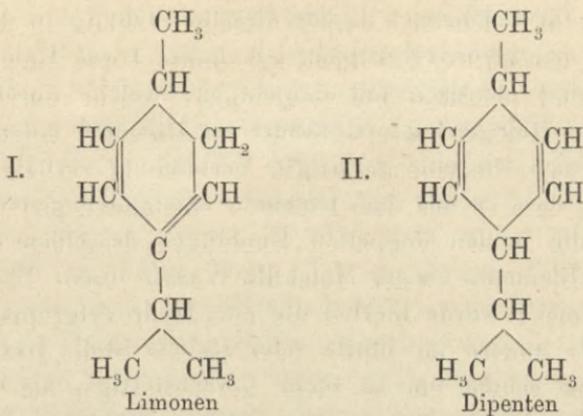
Limonen und Dipenten.

In der Terpenchemie standen während der letzten Jahre das Limonen und das Dipenten im Vordergrund des Interesses, da die Frage nach ihrer Konstitution zu interessanten theoretischen Erörterungen geführt hat, welche erst in der jüngsten Zeit ihre Erledigung gefunden haben.

Das Limonen bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Oeles der Orangenschalen. Es findet sich ferner in zahlreichen anderen ätherischen Oelen, so im Citronenöl, im Bergamottöl, im Kümmelöl u. a. Das Dipenten scheint fertig gebildet in der Natur nur im Oleum cinae vorzukommen, es entsteht aber sowohl aus Limonen, wie aus anderen Terpenen, beim Erhitzen derselben auf 250 bis 300°. Es ist daher in denjenigen ätherischen Oelen enthalten, zu deren Gewinnung eine sehr hohe Temperatur angewendet wird, wie das beim russischen und beim schwedischen Terpentinöl der Fall ist.

Den ersten Versuch einer Konstitutionsbestimmung dieser beiden Kohlenwasserstoffe auf Grund der eigenartigen Beziehungen, welche sie zu einander zeigen, machte Wallach im Jahre 1887¹⁾. Das Limonen nämlich, welches den polarisierten Lichtstrahl stark ablenkt, und dem mithin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zuzuschreiben ist, addiert vier Atome Brom unter Bildung eines Tetrabromids $C_{10}H_{16}Br_4$, welches ebenfalls optisch aktiv ist. Das Dipenten ist inaktiv und liefert ein inaktives Tetrabromid, welches sich durch Schmelzpunkt und Krystallform von dem Limonentetrabromid unterscheidet. Hingegen sind die Additionsprodukte, welche Limonen und Dipenten mit Halogenwasserstoffsäuren bilden, identisch und zwar inaktiv. Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff gehen diese Additionsprodukte wieder in Dipenten über, so dass man Limonen auch auf diesem Wege in Dipenten überführen kann. Für diese Erscheinungen glaubte Wallach eine genügende Erklärung gefunden zu haben, indem er die beiden Verbindungen als Dihydrocymole auffasste, von denen das Limonen die doppelten Bindungen an dritter und fünfter, das Dipenten an zweiter und fünfter Stelle trägt:

¹⁾ Ann. Chem. 239, p. 52.

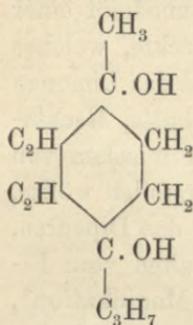


Die optische Aktivität des Limonens und die Inaktivität des Dipentens, sowie die Identität der Halogenwasserstoff-Additionsprodukte beider Verbindungen ergeben sich mit Notwendigkeit aus diesen Formeln. Aber schon ein Jahr nach der Aufstellung derselben fand das Verhältnis, in dem die beiden Kohlenwasserstoffe zu einander stehen, eine ganz andere Erklärung, als Wallach ¹⁾ das Fichtennadelöl einer genauen Untersuchung unterzog und darin Limonen entdeckte, welches den polarisierten Lichtstrahl nach links ablenkt, während das Limonen verschiedener Herkunft, welches man bis dahin gekannt hatte, Rechts-Limonen gewesen war. Als Wallach darauf durch Vermischen von Rechts- und Links-Limonen die inaktive Verbindung herstellen wollte, erhielt er Dipenten, womit der Beweis erbracht war, dass das Dipenten, trotz mancherlei Abweichungen, die es in seinem Verhalten vom Limonen zeigt, die inaktive Modifikation, die „Traubensäure-Modifikation“, des Limonens darstellt. Da somit auch dem Dipenten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zukommt, so war die zweite der obigen Formeln zu streichen.

Aber auch die erste Formel erwies sich nicht mehr lange als geeignet, alle Umsetzungen des Dipentens zwanglos zu erklären, besonders waren es die Beziehungen des Dipentens zum Terpin, welche mit derselben nicht vereinbar waren. Durch Einwirkung von salpetersäurehaltigem Wasser nimmt das Pinen (Terpentinöl) drei Moleküle Wasser auf unter Bildung von Terpinhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, das beim Erhitzen eine Molekel Wasser abgibt und in Terpin, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, übergeht. Das Terpin besitzt zwei Hydroxylgruppen, kann mithin $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$ geschrieben werden. Die Hydroxylgruppen können durch Schütteln des Terpins mit Halogenwasserstoffsäuren durch Halogene

¹⁾ Ann. Chem. 246, p. 221.

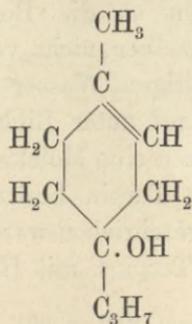
ersetzt werden, für welche sich daraus dieselbe Stellung in der Molekel ergibt, welche den Hydroxylgruppen zukommt. Diese Halogenverbindungen aber sind identisch mit denjenigen, welche durch Addition zweier Moleküle Halogenwasserstoffsäure an Dipenten entstehen, und da das Terpin sich wie eine gesättigte Verbindung verhält, so sollte man schliessen, dass es aus dem Dipenten entstanden gedacht werden kann, indem die beiden doppelten Bindungen desselben sich unter Aufnahme der Elemente zweier Moleküle Wasser lösen. Bei Annahme der obigen Formel I würde hierbei die eine Hydroxylgruppe an dritte oder vierte, die andere an fünfte oder sechste Stelle treten. Diese Schlussfolgerung schien um so mehr gerechtfertigt, als das Terpin durch wasserabspaltende Reagentien glatt in Dipenten übergeführt werden kann. Andererseits schien die tertiäre Natur der Alkoholgruppen des Terpins, sowie der Zusammenhang desselben mit einigen sauerstoffhaltigen Derivaten der Terpene (Pinol, Cineol) darauf hinzuweisen, dass sich im Terpin die Hydroxylgruppen an erster und vierter Stelle befinden, dass demnach die Konstitution des Terpins der Formel



entspricht. Durch Austritt einer Molekel Wasser aus

Terpin entsteht ein ungesättigter einatomiger Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{.OH}$, das Terpeneol, welches ein Zwischenprodukt beim Uebergange des Terpins in Dipenten darstellt, und dessen doppelte Bindung, die Richtigkeit der nebenstehenden Terpinformel vorausgesetzt, vom ersten oder vom vierten Kohlenstoffatom ausgehen muss. Im ersteren Falle

würde dem Terpeneol die Konstitution



zukommen.

Diese Formel gewann sehr an Wahrscheinlichkeit, als Wallach ¹⁾ das Terpeneol der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterwarf und gemäss dem Wagner'schen Oxydationsgesetz ²⁾, nach welchem bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf ungesättigte Verbindungen die Lösung der Doppelbindung unter Addition zweier Hydroxylgruppen erfolgt, zu einem gesättigten dreiatomigen Alkohol $C_{10}H_{17}(OH)_3$ gelangte, von dem er zeigen konnte, dass seine zahlreichen Umsetzungen mit der aus obiger Terpeneolformel für denselben abgeleiteten Konstitution im Einklang stehen. Dadurch war auch die Auffassung des Terpeneols als 1,4-Dioxyhexahydrocymol gestützt worden, und um nun die Formeln des Terpeneols und des Dipentens miteinander in Einklang zu bringen, nahm Wallach an, dass bei der Addition von Halogenwasserstoff an Dipenten zunächst eine Verschiebung einer doppelten Bindung stattfindet, woraus sich erklärt, dass sich das Halogenatom nicht am fünften oder sechsten, sondern am ersten Kohlenstoffatom anlagert.

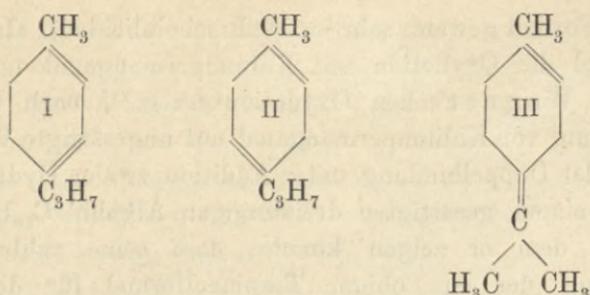
Als die Untersuchungen auf diesem Gebiete so weit vorgeschritten waren, begann v. Baeyer die Beweisführung, welche ihn zur Aufklärung der Konstitution der Hydroterephthalsäuren geführt hatte, auf die Terpene zu übertragen, welche ja den Hydroterephthalsäuren ähnlich konstituiert sind, und suchte mit Hilfe eines grossen experimentellen Materials die Lage der doppelten Bindungen im Dipenten festzustellen. v. Baeyer ging hierbei aus vom Terpeneol, für welches er die von Wallach vermutete Formel bewiesen zu haben glaubte ³⁾, indem er gezeigt hatte, dass das Terpeneol durch Reduktion in ein Dihydroterpeneol (wofür v. Baeyer den Namen Menthol anwendet) übergeht, welches identisch ist mit dem auf anderem Wege von ihm erhaltenen 4-Oxyhexahydrocymol. Mit Hilfe der so festgestellten Terpeneolformel unternahm es nun von Baeyer, die Lage der doppelten Bindungen im Dipenten zu bestimmen ⁴⁾. Diese Bestimmung gipfelte im wesentlichen in dem Nachweis, dass für das Dipenten auf Grund seiner nahen Beziehungen zum Terpeneol — Terpeneol kann durch Wasserabspaltung in Dipenten übergeführt werden — nur drei Formeln in Betracht kommen können, nämlich

¹⁾ Ann. Chem. **275**, p. 150; **277**, p. 110.

²⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **21**, p. 1230.

³⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **26**, p. 2558.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **27**, p. 436.

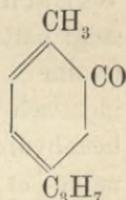


Von diesen Formeln ist aber die dritte dadurch ausgeschlossen, dass sie einem anderen Terpene, dem Terpinolen zukommt, die erste und zweite Formel aber sind in Bezug auf das wesentliche Ergebnis der Arbeit gleichwertig, sie besitzen beide kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Aus diesem Resultat zog v. Baeyer den wichtigen Schluss, dass optische Aktivität nicht an das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms gebunden sei, sondern dass auch eine anderweitige Asymmetrie der Molekel genüge, um optische Aktivität hervorzubringen ¹⁾.

Der nächste Schritt zur endgiltigen Feststellung der Konstitution des Dipentens war der von Wallach erbrachte Nachweis ²⁾, dass wenigstens die Lage der doppelten Bindung im Terpeneol zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom sichergestellt ist, welcher durch die Ueberführung des Terpeneols in Carvon geführt wurde.

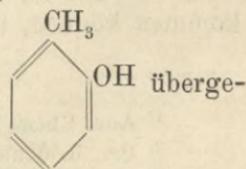
Dem Carvon, einem Keton der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$, welches

sich im Kümmelöl findet, schrieb man damals die Formel zu:



Von dem Carvon kann es nicht zweifelhaft sein, dass sich die Ketongruppe in der Nachbarstellung zur Methylgruppe befindet, da es mit Leichtigkeit in das isomere Carvacrol übergeht, welches durch

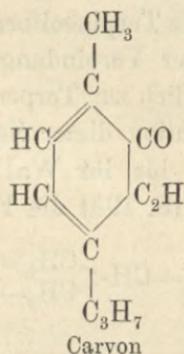
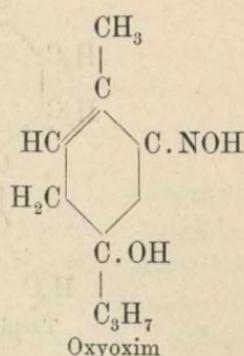
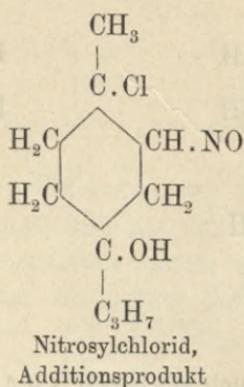
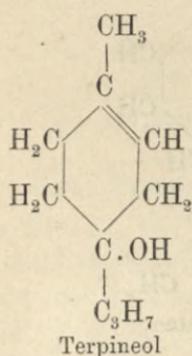
Abspaltung der Isopropylgruppe in Orthokresol



¹⁾ Vergl. hiezu Ladenburg, Ann. Chem. **279**, p. 363.

²⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **28**, p. 1773.

führt werden kann. Durch Anlagerung von Nitrosylchlorid an Terpeneol entsteht die Verbindung $C_{10}H_{17}.OH.NOCl$, welcher man Chlorwasserstoff entziehen kann, wodurch man zu einem Oxyoxim $C_{10}H_{15}.OH.NOH$ gelangt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet diese Substanz Hydroxylamin ab und bildet Carvon $C_{10}H_{14}O$. Diese Uebergänge erklären sich durch die folgenden Formeln:

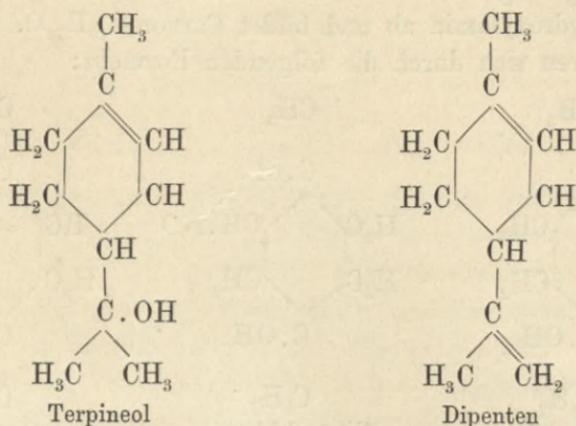


Dadurch ist ganz sichergestellt, dass die Nitrosogruppe sich an das zweite, das Chloratom an das erste Kohlenstoffatom des Terpeneols anlagert, d. h. dass sich zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatome eine doppelte Bindung befindet.

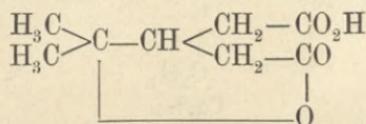
Der Versuch, die Formeln des Terpeneols und Dipentens, wie sie sich aus den bisher beschriebenen Arbeiten ergeben, durch neue zu ersetzen, welche den Thatsachen ebensogut Rechnung tragen, ohne sich mit der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom in Widerspruch zu setzen, wurde zuerst von G. Wagner¹⁾ gemacht, der, wie S. 198 auseinandergesetzt worden ist, durch seine Pinolformel veranlasst wurde, die Hydroxylgruppe im Terpeneol in der Seitenkette anzu-

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 27, p. 1652.

nehmen. Ein solches Terpeneol würde durch Wasserabspaltung zu einem Dipenten führen, dessen Formel mit der van t'Hoffschen Theorie völlig im Einklang steht:

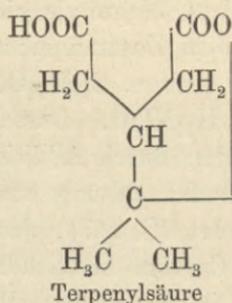
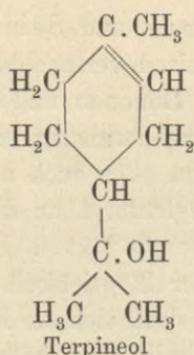


Schliesslich konnte auch Wallach ¹⁾ ein schweres Bedenken gegen die früher von ihm aufgestellte Terpeneolformel geltend machen, welches sich auf das Verhalten dieser Verbindung bei der Oxydation stützt. Das Terpeneol lässt sich nämlich zur Terpenylsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ oxydieren. Zur Beurteilung der Konstitution dieser Säure lagen lange Zeit keine sicheren Anhaltspunkte vor, bis ihr Wallach auf Grund ihrer Bildungsweise aus Pinolhydrat (S. 195) die Formel:

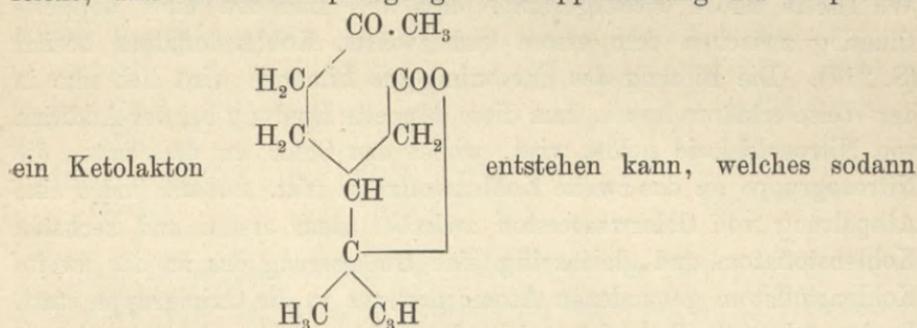


zuschrieb. Damit lässt sich aber die Entstehung der Terpenylsäure aus Terpeneol nicht erklären, wenn sich in demselben die Hydroxylgruppe am vierten Kohlenstoffatom befindet, während der Zusammenhang der beiden Verbindungen als ein sehr einfacher erscheint, wenn man annimmt, dass die Hydroxylgruppe in der Seitenkette des Terpeneols steht, wie es die zuerst von Wagner verteidigte Formel verlangt. Die Oxydation wird naturgemäss an der Stelle der doppelten Bindung eingreifen; und unter Abspaltung zweier Kohlenstoffatome wird das Terpeneol in Terpenylsäure übergehen:

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, p. 1773.

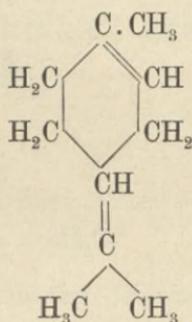


Diese Formel machte Wallach auch noch dadurch wahrscheinlich, dass er ein Zwischenprodukt der Oxydation isolierte, welches er als ein Ketolakton charakterisieren konnte und das bei weiterer Oxydation neben Terpenylsäure Essigsäure lieferte. Nun erkennt man leicht, dass durch Aufspaltung der Doppelbindung des Terpeneols

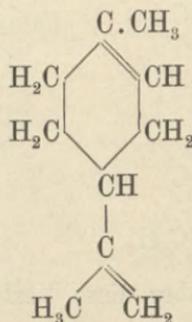


zu Essigsäure und Terpenylsäure oxydiert wird.

Nimmt man aber im Terpeneol die Hydroxylgruppe am tertiären Kohlenstoffatom der Seitenkette an, so ergibt sich für das Dipenten die Wahl zwischen den beiden Formeln:

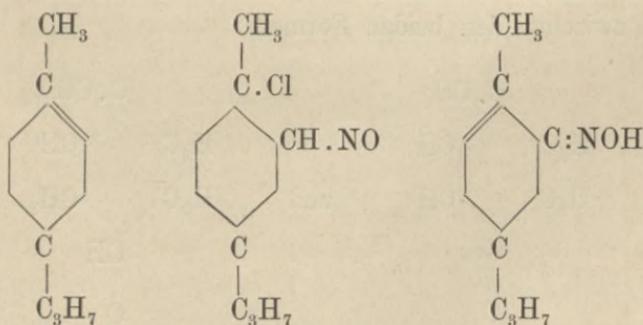


und



Nur die zweite Formel besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoff-

atom, und diese haben schliesslich Tiemann und Semmler¹⁾ auf experimentellem Wege als richtig zu erweisen vermocht, indem sie hierbei von dem Zusammenhange zwischen Limonen und Carvon ausgingen. Das Carvon, $C_{10}H_{14}O$, bildet, seiner Ketonnatur entsprechend, ein Oxim $C_{10}H_{14}NOH$. Dasselbe Oxim kann aber auch aus Limonen erhalten werden durch Addition von Nitrosylchlorid an dasselbe und Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Additionsprodukt²⁾. Es ist schon erwähnt worden (S. 217), dass sich aus der Möglichkeit der Ueberführung des Carvons in Orthokresol ergibt, dass sich die Ketongruppe des Carvons in der Orthostellung zur Methylgruppe befindet, wobei die Lage der beiden doppelten Bindungen des Carvons zunächst nicht in Betracht kommt. Wenn nun das Nitroschlorid des Limonens durch Chlorwasserstoffabspaltung in das Oxim des Carvons übergeht, so ergibt sich daraus eine weitgehende Uebereinstimmung im Bau der Molekeln des Limonens und des Carvons. Die Untersuchungen Wallachs haben sichergestellt, dass das Limonen eine doppelte Bindung zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom besitzt (S. 217). Die Bildung des Carvoxims aus Limonen wird sich nun in der Weise erklären lassen, dass diese doppelte Bindung bei der Addition von Nitrosylchlorid gelöst wird, wobei das Chlor an das erste, die Nitrosgruppe an das zweite Kohlenstoffatom tritt. Sodann findet eine Abspaltung von Chlorwasserstoff zwischen dem ersten und sechsten Kohlenstoffatom und gleichzeitig eine Umlagerung des an das zweite Kohlenstoffatom gebundenen Atomcomplexes in die Oximgruppe statt. In den folgenden Formeln, welche diese Uebergänge veranschaulichen, ist die Lage der zweiten doppelten Bindung vorläufig ausser acht gelassen.

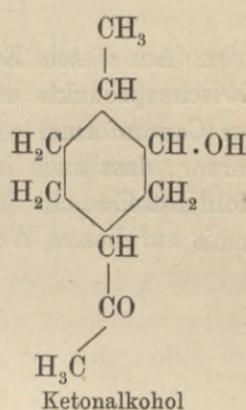
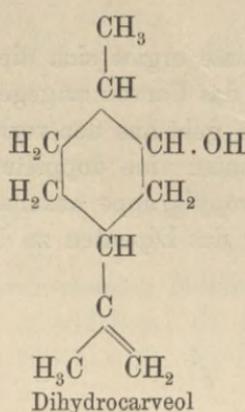
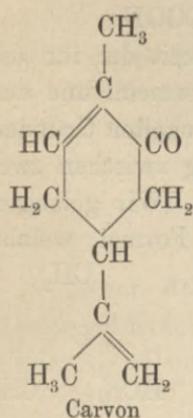


Wenn aber diese Verbindung identisch ist mit dem Oxim des

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, p. 1781 u. 2141.

²⁾ Goldschmidt, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 18, p. 1729.

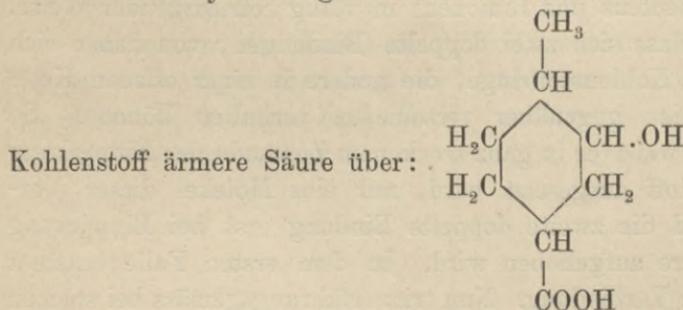
Carvons, so muss der gesamte Rest der Molekeln des Limonens und Carvons, der ja bei den besprochenen Reaktionen völlig intakt bleibt, identisch konstituiert sein. Gelingt es also, die Lage der zweiten doppelten Bindung für das Carvon nachzuweisen, so ist sie auch für das Limonen und Dipenten gefunden. Für das Carvon haben Tiemann und Semmler den Konstitutionsbeweis durch Oxydation seines Reduktionsproduktes, des Dihydrocarveols, $C_{10}H_{18}O$, erbracht, und zwar führte die Untersuchung zu dem Resultat, dass dem Carvon eine doppelte Bindung in der Isopropylgruppe zukommt.



Das Dihydrocarveol unterscheidet sich vom Carvon durch einen Mehrgehalt von vier Atomen Wasserstoff, und da es ein sekundärer Alkohol ist, so ist es aus Carvon durch Aufhebung einer doppelten Bindung und Reduktion der Ketongruppe entstanden.

Durch Oxydation dieser Verbindung gelangt man zu einem Ketonalkohol, indem die Methylengruppe der Seitenkette durch ein Sauerstoffatom vertreten wird.

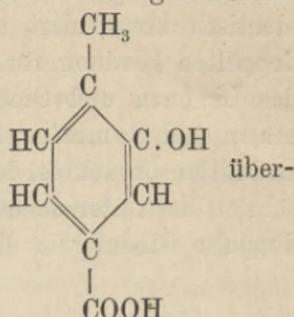
Durch Oxydation geht der Ketonalkohol in eine um ein Atom



Die Richtigkeit der für dieselbe abgeleiteten Formel, wonach sie

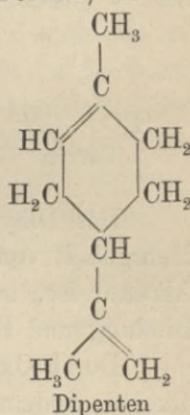
Hexahydro-m-oxy-p-toluylsäure darstellt, ergibt sich daraus, dass ihr durch Einwirkung von Brom sechs Atome Wasserstoff entzogen werden

können, wodurch sie in m-Oxy-p-toluylsäure



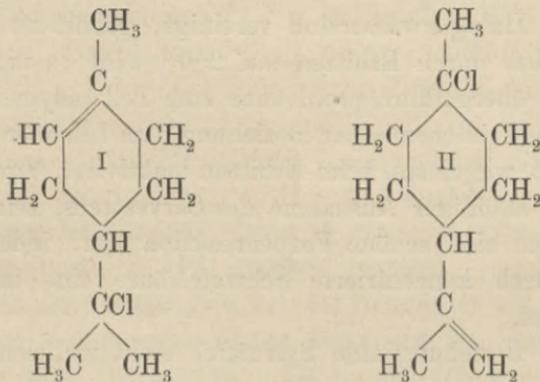
geht. Aus diesem Endresultate ergibt sich die Richtigkeit der für die Zwischenprodukte und für das Carvon angegebenen Formeln, und aus der Carvonformel wiederum geht aus den vorhin entwickelten Gründen hervor, dass auch im Dipenten eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen der Isopropylgruppe anzunehmen ist. Wir gelangen somit auf diesem Wege für das Dipenten zu derselben Formel, welche

sich aus der abgeänderten Terpeneolformel ergibt:

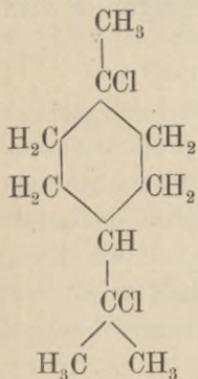


Diese Formel erklärt sowohl das optische, wie das chemische Verhalten des Dipentens und Limonens in völlig befriedigender Weise. Es ist erklärlich, dass sich zwei doppelte Bindungen, von denen sich die eine in einem Kohlenstoffringe, die andere in einer offenen Kette befindet, Reagentien gegenüber verschieden verhalten können. So addiert Limonen, wenn es in ganz trockenem Zustande der Einwirkung von Chlorwasserstoff ausgesetzt wird, nur eine Molekel dieser Verbindung, während die zweite doppelte Bindung erst bei Einwirkung feuchter Salzsäure aufgehoben wird. In dem ersten Falle entsteht eine optisch aktive Verbindung. Nun tritt erfahrungsgemäss bei solchen Additionen von Halogenwasserstoffsäuren das Halogenatom stets an

das tertiäre Kohlenstoffatom, wenn ein solches an der doppelten Bindung überhaupt beteiligt ist. Es kann also die doppelte Bindung, welche zuerst aufgehoben wird, nur die der Seitenkette sein (Formel I), denn im anderen Falle (Formel II) würde eine symmetrische, also optisch inaktive Verbindung entstehen:



Durch Addition einer zweiten Molekel Chlorwasserstoff entsteht Limonendihydrochlorid, in welchem, da das Chlor auch hier an das tertiäre Kohlenstoffatom treten wird, die Asymmetrie aufgehoben ist:



und welches mithin optisch inaktiv ist.

So scheint die neue Formel für Dipenten und Limonen geeignet zu sein, alle Eigenschaften dieser Verbindungen zwanglos zu erklären, so dass dieselbe zur Zeit als die bestbegründete Terpenformel betrachtet werden kann.

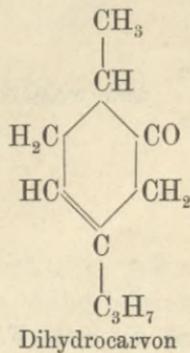
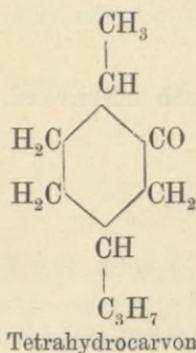
Sylvestren.

Aus dem schwedischen Terpentinöl isolierte Atterberg¹⁾ 1877 ein bei 176 bis 177° siedendes Terpen, welches er Sylvestren nannte. Wallach²⁾ wies das Sylvestren später auch im russischen Terpentinöl nach. Das Sylvestren, welches sich, wie Limonen und Dipenten, mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff vereinigt, gehört zu den stabilsten Terpenen; selbst durch Erhitzen auf 250° wird es nicht in isomere Modifikationen übergeführt, wohl aber zum Teil polymerisiert. Es ist optisch aktiv und in chemischer Beziehung dem Limonen sehr ähnlich, wird aber nicht, wie dieses, beim Erhitzen inaktiviert. Vor allen anderen Terpenen, mit alleiniger Ausnahme des Carvestrens, zeichnet sich das Sylvestren durch eine schöne Farbenreaktion aus, indem es in Eisessiglösung durch konzentrierte Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung erleidet.

In naher Beziehung zum Sylvestren steht vielleicht das

Carvestren,

welches v. Baeyer³⁾ 1894 auf einem weiten Wege aus dem Carvon gewann. Durch Oxydation des Tetrahydrocarvon gelangte er zum Dihydrocarvon



und aus dessen Bromwasserstoffadditionsprodukt durch Abspaltung von Bromwasserstoff zu einer, dem Dihydrocarvon isomeren Verbindung, welche er Caron nannte, die aber gegen Kaliumpermanganat beständig ist, mithin eine doppelte Bindung nicht enthalten kann.

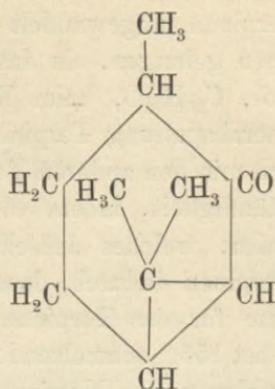
¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **10**, p. 1202.

²⁾ Ann. Chem. **230**, p. 240.

³⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **27**, p. 3488.

Zur Erklärung seines chemischen Verhaltens schrieb v. Baeyer dem

Caron einen Trimethylenring zu:



Die nähere Begründung dieser Formel ist schon bei der Besprechung des Pinens (S. 202) gegeben worden.

Das Oxim des Carons gibt bei der Reduktion ein Amin, welches ebenfalls gegen Kaliumpermanganat beständig ist, dessen salzsaures Salz sich aber beim Eindampfen in das Chlorhydrat einer ungesättigten Base, des Vestrylamins, umlagert. Das Vestrylaminchlorhydrat spaltet beim Erhitzen Chlorammonium ab unter Bildung eines neuen Terpens, des Carvestrens, welches in reinem Zustande am besten durch Erhitzen seines Hydrobromids mit Chinolin erhalten wird und dann den Siedepunkt 178° zeigt.

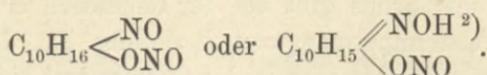
Das Carvestren, welches optisch inaktiv ist, zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe intensive Blaufärbung wie das Sylvestren, und auf Grund dieser Uebereinstimmung hat v. Baeyer die Vermutung ausgesprochen, dass es zu dem optisch aktiven Sylvestren in derselben Beziehung stehe, wie das Dipenten zum Limonen, womit auch die übrigen Eigenschaften des Carvestrens und seiner Verbindungen in Einklang zu bringen sind. Zur Beurteilung der Konstitution beider Verbindungen fehlt es aber zur Zeit noch an jedem Anhalt.

Terpinen.

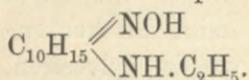
Aus den Produkten, welche beim Erwärmen des Terpinhydrats mit verdünnter Schwefelsäure entstehen, isolierte Wallach¹⁾ 1885 einen bei 179 bis 182° siedenden Kohlenwasserstoff, den er Terpinen nannte. Später wurde das Terpinen auch im Cardamomenöl aufgefunden. Auch Pinen, Dipenten, Phellandren, ferner auch Terpeneol

¹⁾ Ann. Chem. **230**, p. 254.

und das ihm isomere Cineol können durch Einwirkung von Schwefelsäure in Terpinen umgewandelt werden. Auch vom Carvon kann man zum Terpinen gelangen, da das Reduktionsprodukt des Carvons, Dihydrocarveol, $C_{10}H_{18}O$, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung Terpinen bildet¹⁾. Das Terpinen zeigt also im Vergleich mit den anderen Terpenen gegen Schwefelsäure eine sehr grosse Beständigkeit, indem es durch dieselbe nicht invertiert wird. Vom Dipenten, welches denselben Siedepunkt besitzt, unterscheidet sich das Terpinen dadurch, dass es kein festes Bromid und Dichlorid liefert. Eine für das Terpinen charakteristische Verbindung ist dagegen das bei 155° schmelzende Terpinennitrosit $C_{10}H_{16}N_2O_3$, welches durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Terpinen in Eisessiglösung entsteht, und welches neben einer Nitritgruppe eine Nitroso- oder Isonitrosogruppe enthält:



Das Nitrosit verhält sich nämlich bei einigen Reaktionen wie eine Nitroso-, bei anderen wie eine Isonitrosoverbindung, so dass man es den tautomeren Verbindungen zuzählen muss³⁾. Durch Einwirkung von Basen lässt es sich leicht in Nitrolamine überführen, so entsteht z. B. aus Terpinennitrosit und Aethylamin Terpinennitroläthylamin



Die Zugehörigkeit des Terpinens zu den Terpenen mit zwei doppelten Bindungen im Kohlenstoffring schien einigermaßen sichergestellt, als es Wallach gelang, den Nachweis zu führen, dass beim Erhitzen des Carvons mit Ammoniumformiat Bihydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$, gebildet wird, dessen salzsaures Salz beim Erhitzen Terpinen liefert, welches sich, im Gegensatz zu dem bis dahin bekannten Terpinen, als optisch aktiv erwies⁴⁾. Aus der früher von Kekulé⁵⁾ und Goldschmidt⁶⁾ aufgestellten Carvonformel können sich zwei verschiedene Bihydrocarvylamine ableiten:

¹⁾ Ann. Chem. **275**, p. 113.

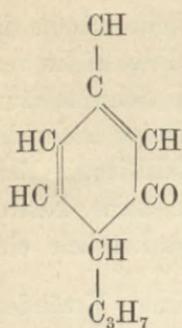
²⁾ Ann. Chem. **241**, p. 316; vergl. auch Brühl, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **21**, p. 175.

³⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **24**, p. 1576.

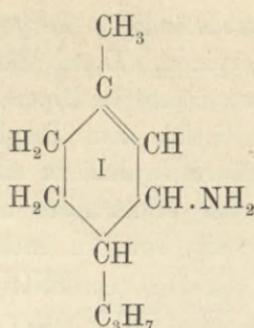
⁴⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **24**, p. 3984.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **6**, p. 933.

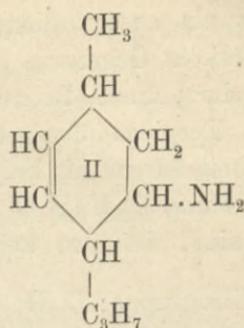
⁶⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **17**, p. 1577.



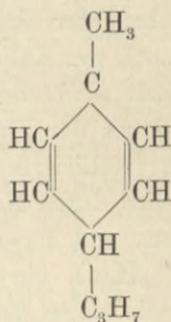
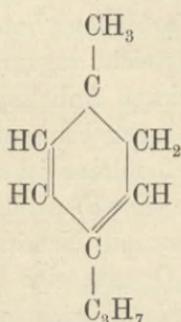
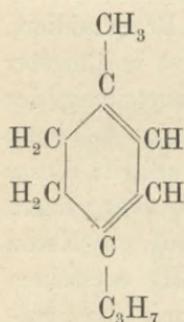
Carvon



Bihydrocarvylamin



und da bei der Abspaltung von Ammoniak anzunehmen ist, dass die Amidogruppe mit dem Wasserstoffatome eines benachbarten Kohlenstoffatoms austritt, so ergibt sich für das dabei entstehende Terpinen die Wahl zwischen drei Formeln:



von denen, wenn die optische Aktivität nicht einer Verunreinigung zuzuschreiben ist, nur die beiden ersten in Betracht kommen können.

Infolge der Aenderung der Anschauungen über die Konstitution des Carvons sind indessen auch die hier aus der älteren Carvonformel gezogenen Schlussfolgerungen hinfällig geworden, vielmehr ist es mit Rücksicht auf die neue Carvonformel (S. 222) sehr wahrscheinlich, dass dem Terpinen, ebenso wie dem Carvon, eine doppelte Bindung in der Seitenkette zukommt.

Phellandren.

Das Phellandren vom Siedepunkt 171 bis 172° findet sich in seiner rechtsdrehenden Modifikation im ätherischen Oel des Bitterfenchels und des Wasserfenchels, im gewöhnlichen Eucalyptusöl, sowie im Elemiöl. Linksdrehendes Phellandren ist im australischen Eucalyptusöl und ebenfalls im Elemiöl gefunden worden. Das Phellandren

ist ein ausserordentlich unbeständiges Terpen und steht hierin im direkten Gegensatz zum Terpinen. Durch Säuren wird es leicht verändert, durch Bromwasserstoffsäure in Dipenten, durch Schwefelsäure in Terpinen übergeführt. Gleich dem Terpinen vereinigt sich das Phellandren mit Salpetrigsäureanhydrid zu einer krystallisierten Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_3$, dieselbe bildet aber mit Basen keine Nitrolamine, ist also kein Nitrosit, sondern enthält wahrscheinlich eine

Nitrogruppe: $C_{10}H_{16} \begin{cases} \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{cases}$ oder $C_{10}H_{15} \begin{cases} \text{NOH}^1) \\ \text{NO}_2 \end{cases}$. Seiner Veränder-

lichkeit wegen setzt das Phellandren der Ermittlung seiner Konstitution die grössten Schwierigkeiten entgegen. Es hat sich noch nicht einmal mit Sicherheit feststellen lassen, ob es zu den Terpenen mit einer oder zu denen mit zwei Aethylenbindungen gehört. Das Molekularbrechungsvermögen spricht für das Vorhandensein zweier Doppelbindungen, dem widerspricht aber, dass das Phellandrennitrit den Charakter einer gesättigten Verbindung hat, da es weder Brom addiert, noch von Kaliumpermanganat leicht angegriffen wird. Erst in jüngster Zeit sind von Wallach²⁾ einige Anhaltspunkte zur Beurteilung des Baues der Phellandrenmolekel gegeben worden. Das einzige bekannte krystallisierte Derivat des Phellandrens ist das Phellandrennitrit; dieses wird durch Natriumäthylat in eine Verbindung $C_{10}H_{15}NO_2$ übergeführt, aus welcher durch Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Keton $C_{10}H_{18}O$, ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ und eine Base $C_{10}H_{19}NH_2$ entstehen. Alle diese Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den entsprechenden Gliedern der Carvonreihe, es stellt demnach das Keton Tetrahydrocarvon, der Alkohol Tetrahydrocarveol und die Base Tetrahydrocarvylamin dar.

Damit sind zum ersten Male Beziehungen des Phellandrens zu bekannten Verbindungen gefunden worden, zur Aufstellung einer Formel reichen diese Beobachtungen aber noch nicht aus. Die erwähnten Carvonderivate sind nämlich nicht aus Carvon selbst gewonnen worden, da dieses sich nicht vollkommen hydrieren lässt, sondern aus dem Keton $C_{10}H_{16}O$, welches durch Wasserabspaltung aus dem beim Dipenten erwähnten Trioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{17}(OH)_3$ (S. 216) entsteht. Dieses Keton, welches Wallach Carvenon³⁾ nennt, ist aber ein Umwandlungsprodukt des Dihydrocarvons, aus dem es durch Kochen

¹⁾ Ann. Chem. **241**, p. 323.

²⁾ Ann. Chem. **287**, p. 371.

³⁾ Ann. Chem. **286**, p. 130.

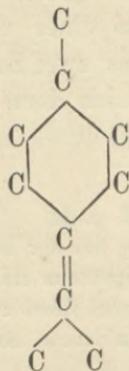
mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen werden kann. Wenngleich nun die Formel des Carvons jetzt als sichergestellt gelten kann (S. 222), so sind die Beziehungen des Dihydrocarvons zum Carvenon doch noch nicht genügend geklärt, um aus der Carvonformel einen sicheren Schluss auf die Konstitution der oben genannten Derivate des Phellandrens und damit auf die des Phellandrens selbst ziehen zu können.

Terpinolen.

Das Terpinolen ist, wie das Terpinen, von Wallach¹⁾ in dem Einwirkungsprodukt von verdünnter Schwefelsäure auf Terpinhydrat entdeckt worden. Auch aus Terpeneol, Cineol und Pinen kann es in derselben Weise erhalten werden. Es bildet ein gut krystallisierendes Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, besitzt also zwei Aethylenbindungen. Mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff vereinigt es sich zu demselben Dihydrochlorid und Dihydrobromid, welche aus Dipenten erhalten werden können. Das Terpinolen lässt sich leicht zu anderen Terpenen invertieren, es findet sich daher in dem Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Terpeneol nur in geringer Menge, stellt aber wahrscheinlich das erste Produkt der Wasserabspaltung aus Terpeneol dar, welches bei weiterer Einwirkung von Schwefelsäure zum grössten Teil in Dipenten und Terpinen übergeht. In besserer Ausbeute erhält man das Terpinolen durch Kochen von Terpeneol mit Oxalsäurelösung.

Zur Ermittlung der Konstitution des Terpinolens gelangte v. Baeyer²⁾ auf Grund der folgenden Ueberlegungen: Die Ableitung der Formeln der Terpene von der des Cymols gestattet nur eine einzige tertiär-tertiäre Doppelbindung, d. h. eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, welche tertiär mit Kohlenstoff verbunden sind, und zwar ist dies die Doppelbindung zwischen dem vierten Kohlen-

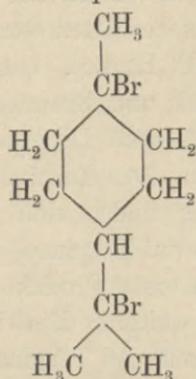
stoffatom und der Isopropylgruppe:



¹⁾ Ann. Chem. **230**, p. 254. — ²⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **27**, p. 449.

Als allgemeines Kennzeichen der tertiär-tertiären Doppelbindung erkannte v. Baeyer ihre Fähigkeit, Nitrosylchlorid unter Bildung einer blauen, krystallinischen Verbindung zu addieren, welche sich nicht nur durch die Farbe von den bisher bekannten Nitrosochloriden unterscheidet, sondern auch durch ihr chemisches Verhalten, indem sie beim Erwärmen mit Alkohol leicht in ihre Komponenten zerfällt. Ein Nitrosochlorid von denselben Eigenschaften entsteht aus dem Acetat eines Terpeneols, das durch Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub auf ein Tribromid gebildet wird, welches Wallach durch Bromirung des Dipentendihydrobromids gewann ¹⁾. Dem Dipentendihydrobromid muss, nachdem die Konstitution des Dipentens jetzt als fest-

gestellt gelten kann (S. 223), die Formel



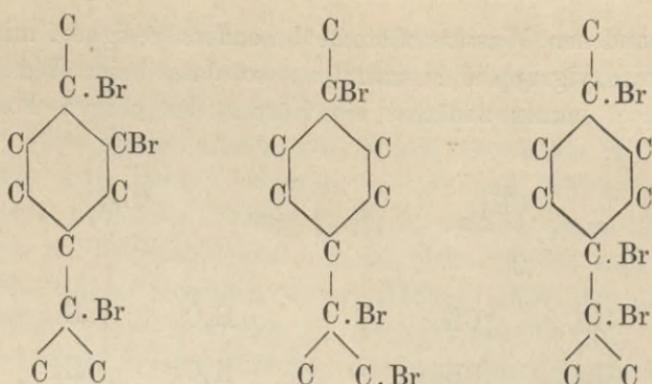
zukommen ²⁾.

Nun kann die Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub auf gebromte Körper in vier verschiedenen Richtungen verlaufen ³⁾. Befinden sich die zwei Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen, so werden sie der Molekel unter Bildung einer Doppelbindung entzogen, im anderen Falle wird das Brom entweder durch Wasserstoff ersetzt, oder es wird Bromwasserstoff abgespalten, oder aus dem Bromid wird ein Acetat gebildet. Wenn daher aus dem Dipententribromid das Acetat eines Terpeneols, also einer ungesättigten Verbindung entsteht, so müssen sich wenigstens zwei Bromatome in benachbarter Stellung befinden, und es ergibt sich dann für das Tribromid die Wahl zwischen drei Formeln:

¹⁾ Ann. Chem. 264, p. 24.

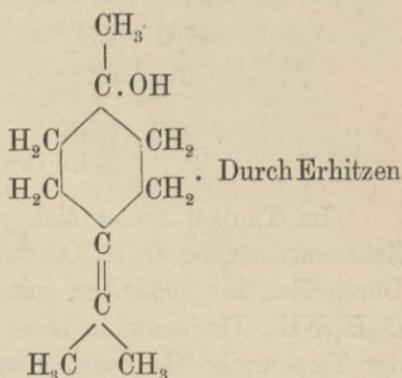
²⁾ v. Baeyer ging bei der Bestimmung der Konstitution des Terpinolens von der Auffassung des Dipentens als $\Delta^1,4$ Dihydrocymol aus. Die oben zu Grunde gelegte neue Dipentenformel führt zu demselben Resultat.

³⁾ Vergl. hiezu Wallach, Ann. Chem. 281, p. 150.

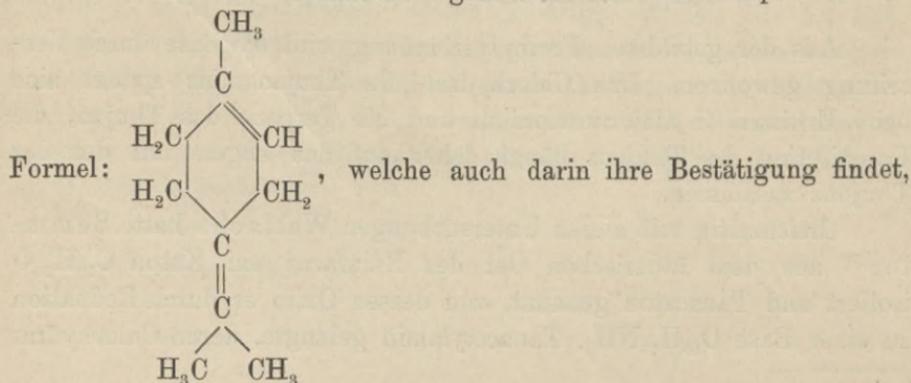


Da durch Entbromung nur aus einem Körper der dritten Formel eine Verbindung mit tertiär-tertiärer Doppelbindung entstehen kann, so muss dem Tribromid diese Formel zukommen. Das daraus ent-

stehende neue Terpeneol ist demnach:

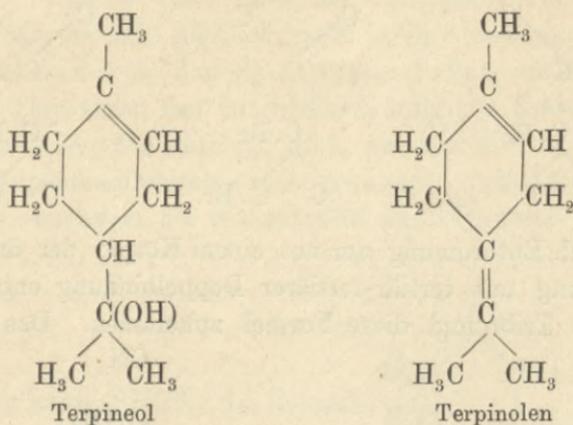


mit Chinolin spaltet diese Verbindung Wasser ab unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs, der mit dem aus Terpinhydrat erhaltenen Terpinolen identisch ist. Demnach ergibt sich für das Terpinolen die



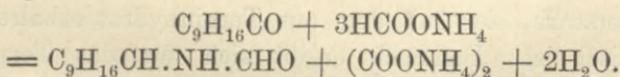
dass das Terpinolen als erstes Produkt des Wasseraustritts aus Terpeneol zu betrachten ist. Es sind nämlich erfahrungsgemäss die

tertiär gebundenen Wasserstoffatome besonders geeignet, mit benachbarten Hydroxylgruppen auszutreten, so dass beim Wasseraustritt aus Terpeneol immer zunächst ein Körper der obigen Formel entstehen wird¹⁾:



Thujen (Tanaceten).

Im Thujaöl findet sich neben Fenchon ein anderes Keton der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, welches Wallach²⁾ Thujon genannt hat. Durch Erhitzen desselben mit Ammoniumformiat entsteht eine Base $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$, Thujonamin. Diese Reaktion, nach welcher mehrere Ketone der Terpenreihe in Basen umgewandelt worden sind, verläuft nach der Gleichung:



Aus der gebildeten Formylverbindung wird die Base durch Verseifung gewonnen. Das Chlorhydrat des Thujanamins spaltet sich beim Erhitzen in Chlorammonium und ein Terpen, das Thujen, die Konstitution des Thujens hängt daher auf das engste mit der des Thujons zusammen.

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen Wallachs hatte Semmler³⁾ aus dem ätherischen Oel des Rainfarns ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ isoliert und Tanaceton genannt, von dessen Oxim er durch Reduktion zu einer Base $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$, Tanacetylamin gelangte, deren Chlorhydrat

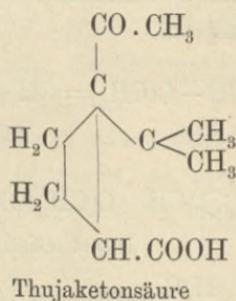
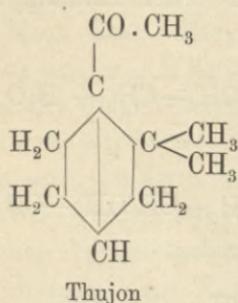
¹⁾ Ann. Chem. **291**, p. 360.

²⁾ Ann. Chem. **272**, p. 101.

³⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **25**, p. 3343.

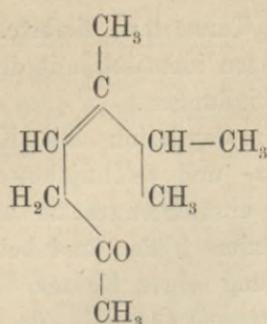
bei der trockenen Destillation ein Terpen, Tanacetin, lieferte. Wie Wallach gezeigt hat, sind diese Substanzen identisch mit den entsprechenden aus Thujaöl gewonnenen Verbindungen.

Aus dem Thujon kann man durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zwei Säuren erhalten, die α - und β -Thujaketonsäure, welche beide nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzt und als Ketonsäuren zu betrachten sind, da sie Oxime bilden und beim Erhitzen Kohlensäure abspalten unter Bildung eines Ketons $C_9H_{16}O$. Ferner enthalten sie zweifellos die Atomgruppe $CO.CH_3$, da Jod in alkalischer Lösung Jodoformbildung veranlasst. Die Formeln der Thujaketonsäuren können daher aufgelöst werden in: $C_7H_{12} \begin{cases} CO.CH_3 \\ COOH \end{cases}$, während das Thujaketon ein Methyl-Heptylenketon, $C_7H_{13}.CO.CH_3$, darstellt. Um das Verhalten des Thujons und die Bildung der Thujaketonsäure zu erklären, gab Semmler den beiden Verbindungen die Formeln:

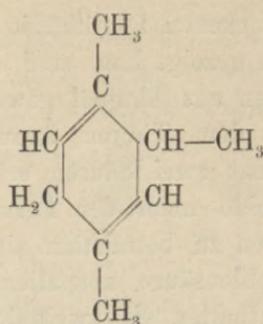


Dieselben liessen sich aber mit den Ergebnissen der weiteren Forschung nicht vereinbaren. Einen wichtigen Anhalt für die Beurteilung der Konstitution des Ketons liefert die Bildung eines Kohlenwasserstoffs C_9H_{14} aus demselben durch Erhitzen mit Chlorzink. Wallach¹⁾ konnte diesen Kohlenwasserstoff mit Dihydropseudocumol identifizieren, was einen Rückschluss auf die Konstitution des Methylheptylenketons gestattet:

¹⁾ Ann. Chem. 275, p. 167.

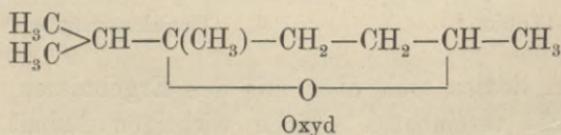
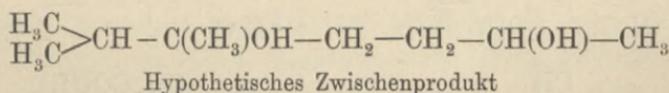
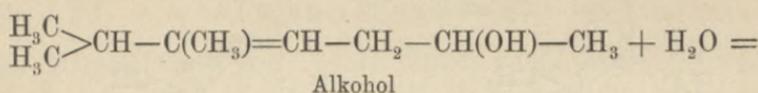


Thujaketon
(Methylheptylenketon)

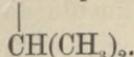


Dihydropseudocumol

Die Eigenschaften des Ketons stimmen mit dieser Auffassung genügend überein, denn durch Reduktion entsteht aus demselben ein ungesättigter Alkohol $\text{C}_9\text{H}_{17}\cdot\text{OH}$, welcher beim Erhitzen mit Chlorzink in eine isomere gesättigte Verbindung von den Eigenschaften eines Oxyds übergeht, was sich dadurch erklären würde, dass der Alkohol zunächst Wasser aufnimmt und dasselbe unter Bildung des Oxyds wieder abspaltet:



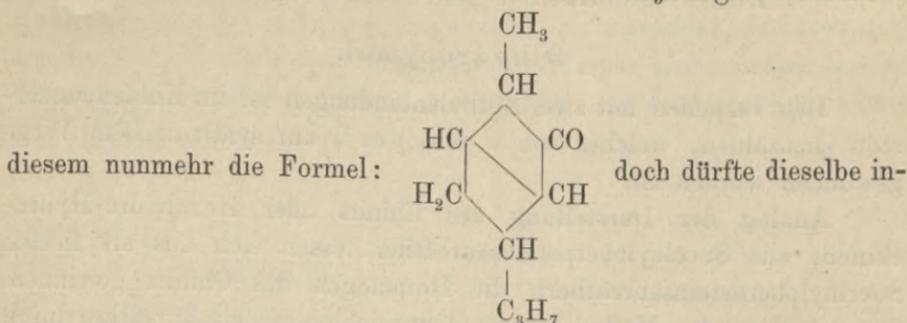
Aus der Formel des Thujaketons ergibt sich dann für die Thujaketonensäure die Konstitution: $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.



Für die Stellung der einzelnen Atomgruppen im Thujon ist es ferner von Wichtigkeit, dass dasselbe durch Eisenchlorid leicht in Carvacrol übergeführt wird ¹⁾, woraus folgt, dass sich die Methyl-, Carbonyl- und Isopropylgruppe in der gegenseitigen Stellung 1—2—4 befinden. Auch zum Carvon scheint das Thujon in naher Beziehung zu stehen, da sich in den hochsiedenden Anteilen des Thujaöls ein

¹⁾ Ann. Chem. 286, p. 108.

Dihydrocarvon vorfindet¹⁾; auch scheint die von Semmler²⁾ durch Erhitzen des Tanacetons erhaltene isomere Verbindung, die er Carvo-Tanacetone nennt, mit Dihydrocarvon identisch zu sein³⁾. Auf Grund dieses Zusammenhangs zwischen Carvon und Thujon gab Semmler



folge der Aenderungen der Anschauungen über die Konstitution des Carvons kaum noch haltbar sein. Auch hat Wallach⁴⁾ gezeigt, dass das Thujon besonders leicht mit Ameisenester bei Gegenwart von Natrium unter Bildung von Oxymethylenthujon, $C_{10}H_{14}O:CH.OH$, reagiert. Nach den Untersuchungen Claisens⁵⁾ kommt aber diese Reaktion nur denjenigen Ketonen zu, welche die Gruppe $CH_2.CO$ enthalten, was bei obiger Formel nicht der Fall ist.

Demnach stehen der Aufstellung einer Konstitutionsformel für das Thujon noch immer Schwierigkeiten entgegen, zu denen auch der eigentümliche Widerspruch gehört, der sich in seinem chemischen und physikalischen Verhalten zeigt.

Die physikalischen Eigenschaften des Thujons sprechen nämlich dafür, dass es eine gesättigte Verbindung ist, während sein chemisches Verhalten zeigt, dass es eine Aethylenbindung besitzt. So wird es von Kaliumpermanganat leicht angegriffen und die dabei entstehenden Thujaketonsäuren sind ebenfalls ungesättigt.

Auch für das Thujon kann daher zur Zeit eine Konstitutionsformel noch nicht gegeben werden. Bei der Aufstellung derselben ist auch zu beachten, dass das Thujon, welches nach seinen physikalischen Eigenschaften zwei Aethylenbindungen besitzt, in mancher Beziehung von allen andern Terpenen wesentlich abweicht. So gibt es im Gegensatze zu den isomeren Kohlenwasserstoffen in Eisessiglösung

¹⁾ Ann. Chem. **279**, p. 384.

²⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **27**, p. 895.

³⁾ Ann. Chem. **279**, p. 385.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **28**, p. 33.

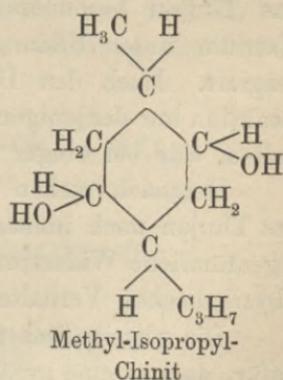
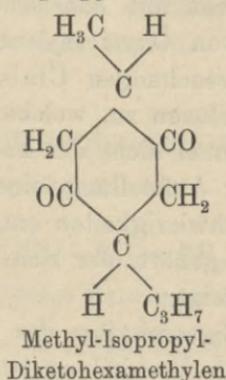
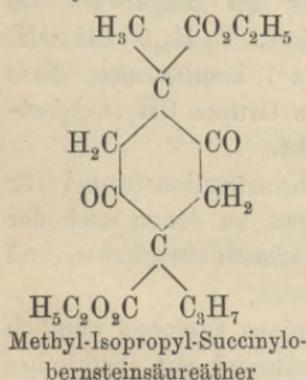
⁵⁾ Ann. Chem. **281**, p. 33.

mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung. Nach Siedepunkt und spezifischem Gewicht steht es dem Phellandren am nächsten, ohne dass sich bisher nähere Beziehungen zwischen den beiden Terpenen herausgestellt hätten.

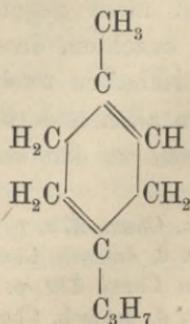
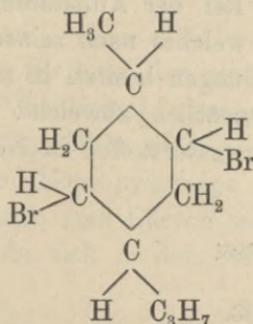
Dihydrocymol.

Den Terpenen mit zwei Aethylenbindungen ist ein Kohlenwasserstoff zuzuzählen, welcher von v. Baeyer¹⁾ auf synthetischem Wege gewonnen worden ist.

Analog der Darstellung des Chinitis oder Hexahydro-Hydrochinons aus Succinylobernsteinsäureäther lassen sich aus alkylierten Succinylobernsteinsäureäthern die Homologen des Chinitis gewinnen. So entsteht aus dem Methyl-Isopropyl-Succinylobernsteinsäureäther durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Methyl-Isopropyl-Diketohexamethylen, das zu Methyl-Isopropyl-Chinit reduziert werden kann.

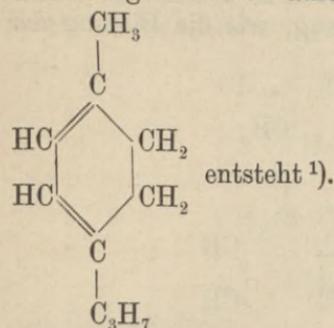


Der Methyl-Isopropylchinit wird durch Bromwasserstoff in ein Dibromid übergeführt, welches beim Erwärmen mit Chinolin zwei Molekeln Bromwasserstoff abspaltet und Methyl-Isopropyl-Dihydrobenzol oder Dihydrocymol liefert:



¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 26, p. 232.

Dieser Kohlenwasserstoff siedet bei 174° und besitzt alle Eigenschaften eines Terpens. Am meisten Aehnlichkeit zeigt er mit dem Terpinen, ohne aber mit ihm identisch zu sein. v. Baeyer nimmt übrigens an, dass die Lage der doppelten Bindungen des synthetischen Kohlenwasserstoffs nicht der obigen Formel entspricht, sondern dass bei der Entstehung zweier doppelten Bindungen gewissermassen eine Anziehung derselben aufeinander stattfindet, so dass die Verbindung



Terpene mit offener Kohlenstoffkette.

Geranien.

Auf Grund der zahlreichen Beziehungen, welche die Abkömmlinge der Terpene mit Derivaten des Benzols verknüpfen, galt es lange Zeit als ausgemacht, dass sowohl die Terpene, wie ihre sauerstoffhaltigen Derivate eine ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome besitzen. Im Jahre 1890 zeigte aber Semmler ²⁾, dass dem aus dem indischen Geraniumöl stammenden Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, welches Jacobsen ³⁾ schon früher als einen Alkohol erkannt hatte, keine cyclische Bindung zukommt.

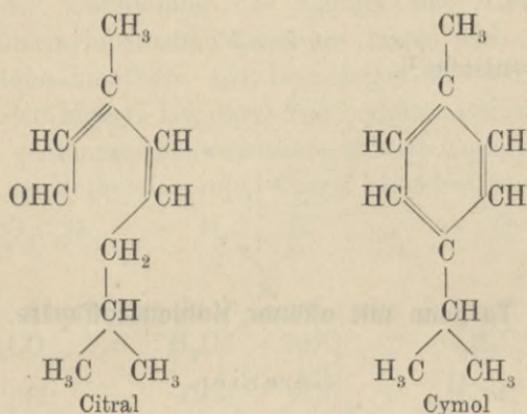
Sowohl die Additionsfähigkeit des Geraniols für Brom und Jod, als auch sein Lichtbrechungsvermögen weisen darauf hin, dass es zwei Aethylenbindungen besitzt, was bei einem Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ nur bei kettenförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome möglich ist. Das Geraniol stellt demnach einen doppelt ungesättigten Alkohol der Fettreihe dar. Für die weitere Beurteilung seiner Konstitution kommt in Betracht, dass es bei der Oxydation mit

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **27**, p. 453.

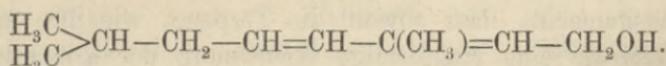
²⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **23**, p. 1098.

³⁾ Ann. Chem. **157**, p. 232.

Kaliumpermanganat fast quantitativ in Isovaleriansäure übergeht und durch Chromsäure zu einem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, Geraniol, oxydiert wird. Das Geraniol stellt mithin einen primären Alkohol dar. Derselbe Aldehyd ist auch im Apfelsinenschalenöl und besonders reichlich im Citronenöl aufgefunden worden, weshalb er neuerdings meistens Citral genannt wird. Das Citral, welches ebenfalls zwei Aethylenbindungen besitzt, spaltet beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat Wasser ab unter Bildung von Cymol. Sowohl dieser Uebergang, wie die Bildung der Isovaleriansäure deuten auf die Formel:



Daraus folgt für das Geraniol selbst die Konstitution:



Während aber beim Citral der Wasseraustritt unter Ringschliessung erfolgt, bleibt bei derselben Reaktion im Geraniol die offene Kohlenstoffkette erhalten. Dasselbe gibt nämlich, mit Kaliumbisulfat erhitzt, ein zwischen 172 und 176° siedendes Terpen, das Geranien, für welches das Lichtbrechungsvermögen drei Aethylenbindungen anzeigt, was mit der Formel $C_{10}H_{16}$ nur bei Annahme einer offenen Kohlenstoffkette vereinbar ist¹⁾.

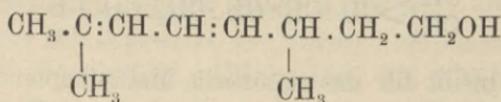
Demnach ist das Geranien der erste Repräsentant der „olefinischen Terpene“.

Dem Geraniol sehr nahe stehende olefinische Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$ sind das Coriandrol²⁾ aus Corianderöl, das Linalool²⁾ aus

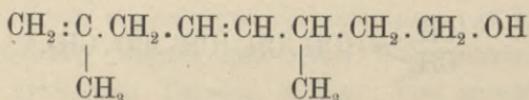
¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 24, p. 682.

²⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 24, p. 201.

Linaloöl und das Rhodinol¹⁾ aus Rosenöl, welche im Gegensatz zum Geraniol sämtlich optisch aktiv sind. Alle diese Alkohole liefern, wie das Geraniol, bei vorsichtiger Oxydation Citral, es muss sich also die Kohlenstoffverkettung des Citrals in denselben wiederfinden. Da nun das Geraniol, wenn ihm die oben angegebene Formel zukommt, kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, so ist anzunehmen, dass sich die isomeren optisch aktiven Verbindungen von demselben durch andere Lage der Aethylenbindungen unterscheiden, wodurch sich die Formeln:

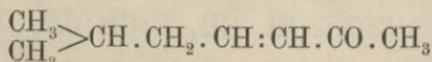


oder



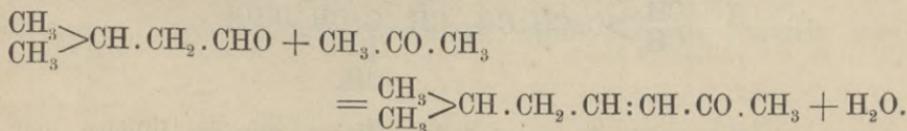
ergeben würden.

Es sind indessen die für die Abkömmlinge des Geraniols angegebenen Formeln, obgleich dieselben durch den glatten Uebergang des Citrals in Cymol fest begründet schienen, von Tiemann und Semmler²⁾ auf Grund des Zusammenhangs dieser Verbindungen mit einem Methylheptenon, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, welches sich häufig neben Citral, Linalool und Geraniol in ätherischen Oelen findet, neuerdings modifiziert worden. In dasselbe Methylheptenon kann das Citral durch oxydierende Agentien übergeführt werden; wenn daher dem Citral die ihm oben zugeschriebene Konstitution zukommt, so ist für das Methylheptenon die Formel



zu erwarten.

Eine so zusammengesetzte Verbindung muss sich aber durch Kondensation von Isovaleraldehyd mit Aceton gewinnen lassen:

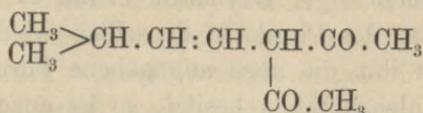


Die hierbei entstehende Verbindung ist aber von dem natürlichen

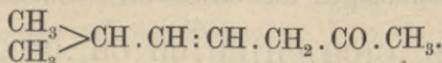
¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **24**, p. 4209.

²⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **28**, p. 2126.

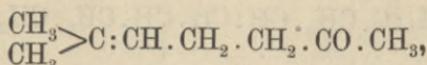
Methylheptonen gänzlich verschieden, ebenso wie das aus dem Kondensationsprodukt von Isovaleraldehyd mit Acetylaceton:



durch Abspaltung der Acetylgruppe entstehende Methylheptonen:

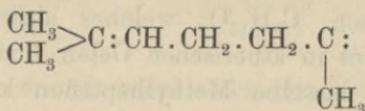


Demnach bleibt für das natürliche Methylheptonen nur noch die Formel:

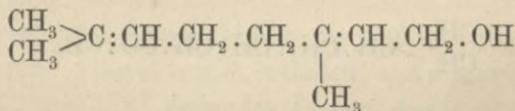


welche ihre Bestätigung dadurch findet, dass diese Verbindung durch Kaliumpermanganat zu Aceton und Lävulinsäure oxydiert wird.

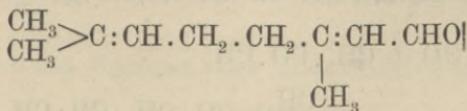
Auch das Geraniol kann in derselben Weise abgebaut werden, wobei neben Aceton und Lävulinsäure Oxalsäure gebildet wird, mithin enthält auch das Geraniol den Atomkomplex



und da es ein optisch inaktiver, primärer Alkohol ist, so ergibt sich für dasselbe die Formel:



Die damit ermittelte neue Formel des Citrals:



erklärt allerdings nicht in so einfacher Weise, wie die frühere, den Uebergang dieser Verbindung in Cymol, indessen sind Verschiebungen der doppelten Bindungen unter dem Einfluss saurer Agentien bei den Terpendervativen häufige Erscheinungen.

Welche Konstitution dem Geranien, das durch Wasseraustritt

aus dem Geraniol entsteht, zuzuerteilen ist, ist experimentell noch nicht sicher gestellt. Kohlenwasserstoffe von ähnlichen Eigenschaften hat Semmler¹⁾ auch aus Coriandrol und Linalool erhalten, doch steht die nähere Charakterisierung derselben noch aus.

Ein anderes olefinisches Terpen ist von Power und Kleber²⁾ aus dem Bayöl isoliert und unter dem Namen Myrcen beschrieben worden.

Die Untersuchung der olefinischen, sauerstoffhaltigen Verbindungen der Terpenreihe scheint geeignet zu sein, einiges Licht auf die Frage nach der Bildungsweise der Terpene im pflanzlichen Organismus zu werfen. Vermutlich spielt hierbei die Aldehydkondensation die entscheidende Rolle, indem zunächst durch Kondensation einfach konstituierter Aldehyde ungesättigte Verbindungen von höherem Molekulargewicht entstehen, welche dann unter Wasseraustritt und Ringschliessung die cyclischen Terpene bilden. Von grossem Wert für eine solche Auffassung ist die Untersuchung von Bertram und Walbaum³⁾, welche zeigten, dass das olefinische Linalool bei Gegenwart von Ameisensäure schon bei einer Temperatur von 30° in Terpinen und Dipenten übergeführt wird.

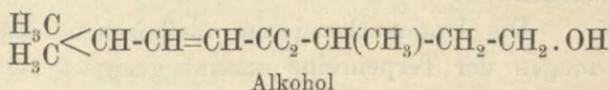
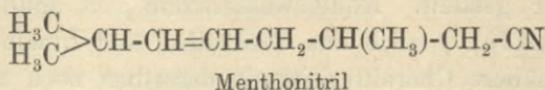
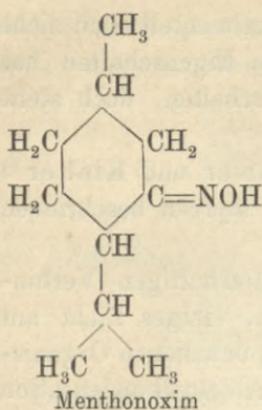
Die umgekehrte Reaktion, die Ueberführung cyclischer Terpen-derivate in ungesättigte, sauerstoffhaltige, aliphatische Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt ist von Wallach⁴⁾ ausgeführt worden und gewinnt dadurch ein ganz besonderes Interesse, dass die auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen der Fettreihe zu einigen Substanzen in nächster Beziehung stehen, welche den Wohlgeruch der ätherischen Oele bedingen. Der Uebergang der cyclischen Atomverkettung in die aliphatische findet bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Ketoxime der Terpenreihe statt, wobei zunächst ein aliphatisches Nitril entsteht, welches bei der Reduktion eine Base liefert, die sich mit salpetriger Säure zu einem primären Alkohol umsetzt. Am eingehendsten untersucht sind diese Verhältnisse beim Menthon, $C_{10}H_{18}O$, dem Oxydationsprodukt des Menthols oder Menthakampfers, $C_{10}H_{19}OH$, und zwar hat Wallach die Uebergänge durch folgende Formeln verdeutlicht:

1) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 24, p. 684.

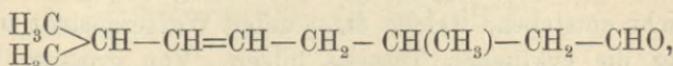
2) Pharm. Rundschau, New-York 1895, Nr. 13.

3) Journ. f. pr. Chem., N. F., 45, p. 601.

4) Ann. Chem. 278, p. 302.



Sowohl der Alkohol, wie der ihm entsprechende Aldehyd:



welcher ebenfalls starken Wohlgeruch zeigt, stehen in der Zusammensetzung den oben beschriebenen natürlichen Verbindungen ausserordentlich nahe, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass mit ihrer Darstellung der Weg zur künstlichen Bereitung der aromatischen Bestandteile einiger ätherischen Oele gewiesen worden ist.

Polyterpene.

Sowohl das Isopren, wie auch die eigentlichen Terpene polymerisieren sich bei höherer Temperatur zu Verbindungen der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ u. s. w., die sich auch in ätherischen Oelen und Harzen vorfinden. Die Schwierigkeiten, welche die Polyterpene einer näheren Untersuchung entgegensetzen, sind bedeutend grösser, als diejenigen, welche bei den Terpenen selbst zu überwinden sind. Sie sind daher zur Zeit noch wenig erforscht, so dass sich über ihre Konstitution nur Vermutungen aufstellen lassen.

Am häufigsten von allen Polyterpenen kommen in ätherischen Oelen die Sesquiterpene, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, vor, welche dicke, leicht verharzende Flüssigkeiten darstellen, deren Siedepunkte innerhalb der Grenzen 250 bis 280° liegen. Nach den Untersuchungen Wallachs¹⁾ kann man auch bei den Sesquiterpenen, wie bei den Terpenen, solche mit einer und mit zwei Aethylenbindungen unterscheiden. Das bekannteste Sesquiterpen mit zwei Aethylenbindungen ist die verbreitete links-

¹⁾ Ann. Chem. 271, p. 285.

drehende Verbindung, welche im Cubebenöl, Sadebaumöl, Oleum Cadinum (dem Destillationsprodukt des Holzes von Juniperusarten), Betelöl, Kampferöl, Galbanumöl, Patchouliöl, Wacholderbeeröl, Cotorindenöl, Olibanumöl und in der Asa foetida gefunden wurde und unter dem Namen Cadinen bekannt ist. Dasselbe ist eine bei 274 bis 275° siedende Flüssigkeit und bildet mit zwei Molekülen Halogenwasserstoff schön krystallisierende Additionsprodukte.

Im Nelkenöl findet sich ein bei 250 bis 260° siedendes Sesquiterpen, das Caryophyllen, welches beim Erhitzen seiner essigsäuren Lösung mit Schwefelsäure eine Verbindung $C_{15}H_{26}O$, Caryophyllenhydrat, von den Eigenschaften eines Alkohols bildet. Derselbe Alkohol ist auch im Copaivaöl aufgefunden worden. Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf denselben wird nicht Caryophyllen zurückgebildet, sondern es entsteht ein neues Sesquiterpen, das Cloven, welches nur eine Aethylenbindung enthält, während sich die Anzahl derselben beim Caryophyllen noch nicht hat feststellen lassen, da dasselbe nur flüssige Additionsprodukte liefert.

Einen anderen Alkohol der Zusammensetzung $C_{15}H_{25}.OH$ stellt der Patchoulikampfer (Patchoulialkohol) dar, der durch wasserentziehende Mittel in ein Sesquiterpen, das Patchoulen, übergeführt wird, und zwar geschieht diese Wasserabspaltung unter genau denselben Bedingungen, wie der Uebergang von Terpeneol in ein Terpen, also schon beim Kochen mit verdünnten Säuren.

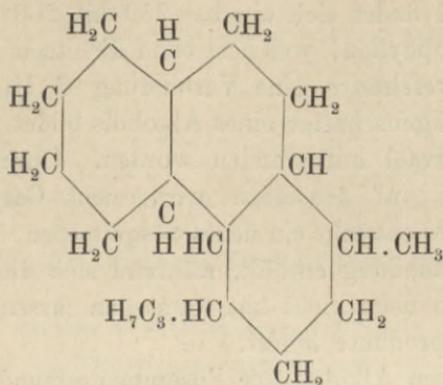
Auch im Champacaholz und im Guajacholz¹⁾ findet sich ein Alkohol derselben Zusammensetzung, der, mit Chlorzink erhitzt, ein blaugefärbtes Sesquiterpen liefert. Doch beruht die blaue Farbe wahrscheinlich auf einem geringem Gehalt an einem sauerstoffhaltigen Körper, da der Kohlenwasserstoff durch Behandlung mit Natrium entfärbt wird.

Die höher molekularen Polyterpene sind noch weniger charakterisiert, wie die Sesquiterpene. Sie entstehen beim Behandeln der ätherischen Oele mit starken Säuren oder bei starkem Erhitzen der Terpene und stellen entweder klebrige Oele oder harzartige Massen dar. Zwei gut krystallisierende Triterpene sind das α - und β -Amyrilen, welche von Vesterberg²⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die, aus dem Elemiharz isolierten Alkohole $C_{30}H_{49}.OH$, α - und β -Amyrin, dargestellt worden sind.

¹⁾ Ann. Chem. **279**, p. 395.

²⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **20**, p. 1242.

Besser charakterisiert als die Polyterpene ist eine Substanz, welche nach Zusammensetzung und Herkunft zu denselben in naher Beziehung steht. Im Torfe fossiler Fichten findet sich ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}$, Fichtelit, der nach den Untersuchungen Bambergers¹⁾ als ein hydriertes Reten zu betrachten ist, und da die Konstitution des Retens als Methyl-Isopropyl-Phenanthren feststeht, so ergibt sich für den Fichtelit die Formel:



¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **22**, p. 635 u. 3361.



Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Im Erscheinen befindet sich seit kurzem:

HANDBUCH der CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand,
Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmholt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Professor Dr. Prausnitz

herausgegeben von

Dr. OTTO DAMMER.

↔ Fünf Bände. ↔

Erster Band.

Mit 191 Abbildungen.

gr. 8.

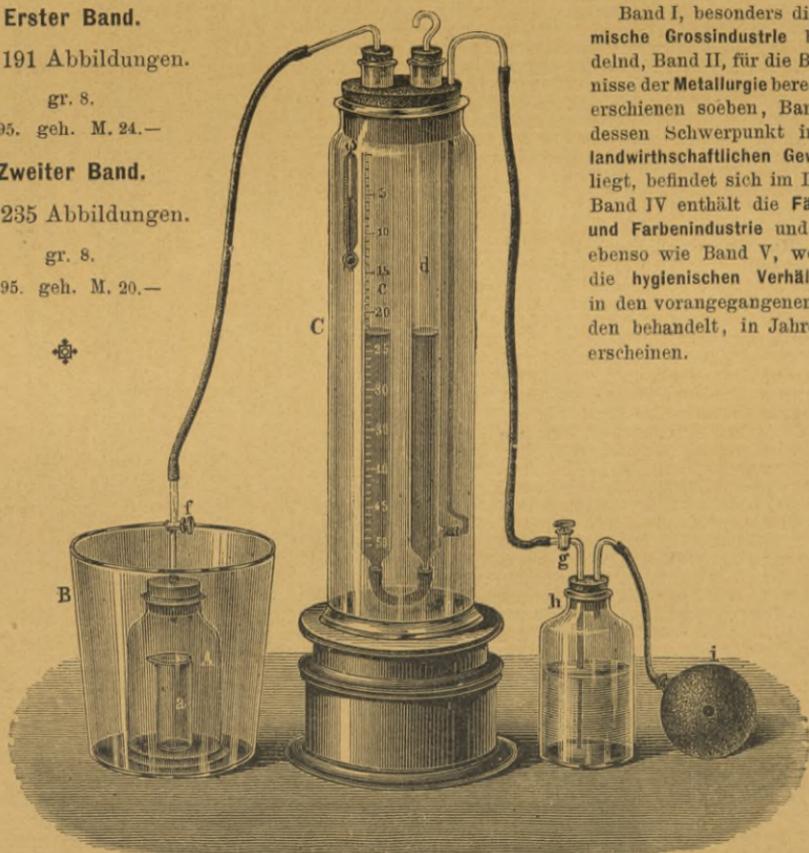
1895. geh. M. 24.—

Zweiter Band.

Mit 235 Abbildungen.

gr. 8.

1895. geh. M. 20.—



Band I, besonders die chemische Grossindustrie behandelnd, Band II, für die Bedürfnisse der Metallurgie berechnet, erschienen soeben, Band III, dessen Schwerpunkt in den landwirthschaftlichen Gewerben liegt, befindet sich im Druck, Band IV enthält die Färberei und Farbenindustrie und wird ebenso wie Band V, welcher die hygienischen Verhältnisse in den vorangegangenen Bänden behandelt, in Jahresfrist erscheinen.

Die „Chemiker-Zeitung“ 1895 Nr. 40 äussert sich über Band I wie folgt: Das vorliegende Handbuch nimmt eine Mittelstellung ein zwischen den kleineren Lehrbüchern und den grösseren vielbändigen Werken der chemischen Technologie und soll demgemäss sowohl vorgeschrittenen Studierenden, als auch dem Praktiker zur Belehrung und zum Nachschlagen dienen. Der Herausgeber ist in diesem Werke im Allgemeinen von demselben Standpunkte ausgegangen, welchen er in seinem „Handbuche der anorganischen Chemie“ eingenommen hat, d. h. es sollte jedes Capitel eine möglichst selbstständige, abgerundete Monographie des betreffenden Gegenstandes bilden.

Durch Zusammenwirken einer Anzahl von Fa in der Praxis stehen, war es möglich, ein wir Wenn auch nicht alle Capital unter einander gleichwer sich einer grösseren Ausführlichkeit befeissigt, als de dessen erster Band uns zunächst vorliegt, ein Werk geboten, welches sich bald einer allgemeinen Beliebthe sind in der Weise bearbeitet, dass zunächst einige ges folgt die Besprechung der Rohstoffe, Belehrung über Untersuchung. Die technischen Operationen, die Appi eingehende Erörterung, die meisten Apparate sind bild ducte, die Verwendung, die Prüfung derselben sind in sind die wirtschaftlichen, sowie die statistischen Verh Möglichkeit berücksichtigt worden. Ein besonderer Werth ist der sorgfältigen Quellenangabe zuzusprechen, welche dem Leser die Möglichkeit bietet, auf die Originalarbeiten, die von besonderer Wichtigkeit sind, zurückzugreifen. — Ein Eingehen auf Einzelheiten des vorliegenden ersten Bandes, welcher hauptsächlich die Technologie anorganischer Producte enthält, ist bei der Fülle des Gebotenen an dieser Stelle nicht möglich; es möge genügen, die Fachgenossen auf dieses neue wertvolle Handbuch aufmerksam zu machen. Eine rasch aufeinanderfolgende Ausgabe der in Aussicht gestellten übrigen vier Bände ist im Interesse des Gesamtwerkes nur zu wünschen. Wir hoffen, dass auch die übrigen Bände ein günstiges Urtheil verdienen werden.

Die „Chemiker-Zeitung“ 1895, Nr. 61, schreibt über Band II: Ueber die Zwecke und Ziele von Dammer's „Handbuch der chemischen Technologie“ haben wir uns bereits beim Erscheinen des ersten Bandes, in welchem man hauptsächlich die Technologie anorganischer Stoffe abgehandelt findet, ausführlich ausgesprochen. Der vorliegende zweite Band ist vollständig der Hüttenkunde gewidmet, und wurde von Director Th. Beckert und Dr. Albano Brand bearbeitet. In einer Einleitung wird das Allgemeine über Hüttenproducte abgehandelt, in einem besonderen Capital findet die Metallgewinnung durch Elektrolyse eine dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechende Darstellung. Die einzelnen Metalle sind nach den Grundsätzen, welche die Anlage des Gesamtwerkes erfordert, sachgemäss bearbeitet. Zum Schluss werden die Legirungen in Bezug auf ihre Constitution, ihre Eigenschaften, ihre Herstellung etc. besprochen. Nachdem bereits der erste Band eine sehr günstige Aufnahme bei den Fachgenossen gefunden hat, muss der zweite Band in seiner Gediegenheit als eine weitere Empfehlung für das Gesamtwerk angesehen werden.

Der Herausgeber hat sich die dankenswerthe Aufgabe gestellt, ein Werk über chemische Technologie zu schaffen, welches die Mitte zwischen den neueren Lehrbüchern geringen Umfanges und den grossen, viele Bände umfassenden Werken halten und daher sowohl dem älteren Studirenden, welcher in einzelne Gebiete der Technik tiefer eindringen will, als auch dem Praktiker, welcher eines Nachschlagebuches bedarf, von Nutzen sein soll. — Das vorliegende Buch stellt den ersten Band des im Ganzen fünf Bände umfassenden Werkes dar. Dasselbe behandelt auf 882 Seiten die gesammte chemische Gross-Industrie, soweit dieselbe die Herstellung anorganischer Erzeugnisse zum Gegenstande hat. Bei jedem einzelnen Industriezweige wird zuerst die Geschichte desselben dargelegt, worauf die Rohstoffe, welche bei demselben Verwendung finden, sowie das Vorkommen und die Untersuchung derselben besprochen werden. Alsdann folgt eine eingehende Beschreibung der einzelnen Operationen und Apparate, welche letzteren durch 191 in den Text gedruckte Figuren erläutert sind, und darauf das Wichtigste über die Eigenschaften, die Prüfung und die Verwendung der fertigen Erzeugnisse. Den Schluss bildet eine Erörterung der wirtschaftlichen Verhältnisse des betreffenden Industriezweiges nebst statistischen Angaben. Eine dem Buche beigefügte synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten technologischen Zeitschriften erleichtert dem Leser die Benutzung der im Texte des Buches angeführten Quellen. — Das auf dem neuesten Standpunkte der Technik und Wissenschaft stehende Buch hat das von dem Herausgeber angestrebte Ziel vollständig erreicht und kann daher dem Studirenden sowohl wie dem praktischen Chemiker empfohlen werden.

Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinen-Wesen im Preuss. Staate, Heft 2, Bd. 43.

Gewissermassen als Gegenstück des von ihm redigirten vortrefflichen Handbuches der anorganischen Chemie veröffentlicht der Herr Herausgeber jetzt eine fünfbandige chemische Technologie. Der erste Band behandelt die chemische Grossindustrie und diejenigen Zweige der Technik, welche anorganische Producte herstellen, mit Ausnahme der Metallurgie. Das Werk bespricht die technischen Operationen und Apparate unter Benutzung instructiver Abbildungen, die Rohstoffe, die Producte und die Untersuchung beider. Jedem Capital sind geschichtliche Notizen über die Entwicklung des betr. Industriezweiges vorausgeschickt, und besonderer Werth wird auf statistische Angaben und die Erörterung wirtschaftlicher Verhältnisse gelegt. Man sieht, der Plan des Werkes ist gut. — Im Ganzen genommen, darf dieser Band des D.'schen Werkes unter den zahlreichen chemisch-technologischen Büchern der neueren Zeit einen hervorragenden Platz beanspruchen.

Biedermann's chem.-techn. Jahrbuch. 1895.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

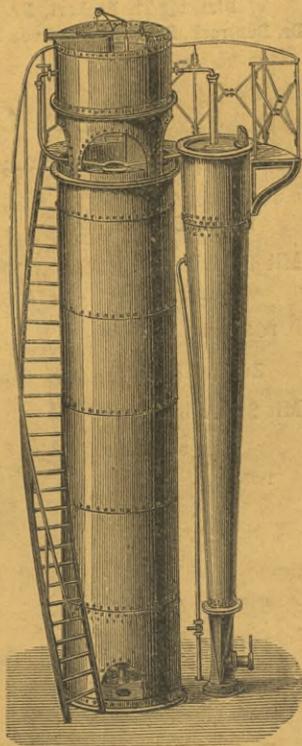
Biblioteka Politechniki Krakowskiej



III-307147

L.

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300651