

### 133. Aug. Kekulé: Neue Umwandlung des Terpentins in Cymol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Eingegangen am 5. April.

Das Terpentins ist schon seit lange mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen in Beziehung gebracht worden. Man stützte diese Ansicht früher wesentlich auf die von Caillot 1847 gemachte Angabe, bei Oxydation von Terpentins entstehe neben anderen Produkten auch Terephtalsäure. Da indessen diese Säure weder von Svanberg und Ekman<sup>1)</sup> unter den Oxydationsprodukten des Terpentins aufgefunden, noch auch von Herrn Williams, der sich seit längerer Zeit im hiesigen Laboratorium mit dem Studium der Oxydationsprodukte des Terpentins beschäftigt, beobachtet wurde, so erscheint Caillot's Angabe etwas verdächtig, und der Gedanke liegt nahe, er möge verfälschtes Terpentins unter den Händen gehabt haben.

In neuerer Zeit haben nun Barbier<sup>2)</sup> und Oppenheim<sup>3)</sup> gezeigt, dass das Terpentins in Cymol übergeführt werden kann, und der letztere hält es dadurch für bewiesen, dass das Terpentins Cymolhydrür ist. Beide Chemiker stellten anfangs aus Terpin ein Bibromid des Terpentins dar; Oppenheim erhielt dieselbe Verbindung später aus dem Terpentins selbst. Barbier zerlegt das Bromid durch Destillation für sich; Oppenheim erhitzt es in zugeschmolzenen Röhren mit Anilin. Es schien mir nun, dass das Jod einfacher und kräftiger Wasserstoff-entziehend auf Terpentins einwirken müsse als das Brom; während Oppenheim bei Anwendung von Brom zwei Operationen auszuführen genöthigt ist, hoffte ich bei Benutzung von Jod die Umwandlung in einer Operation hervorbringen zu können. Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Bruylants ausgeführt habe, haben diese Vermuthung bestätigt.

Man weiss seit lange, dass Jod auf Terpentins sehr energisch einwirkt, und dass grössere Mengen von Jod sogar Entflammung veranlassen können. Wir haben daher das Jod stets in kleinen Mengen in das Terpentins eingetragen und jedesmal durch Erhitzen die Reaction nahezu zu Ende geführt, ehe wir neues Jod zufügten. Dann wurde längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, wiederholt destillirt und schliesslich der flüssigere Theil des Produktes mit Kali gewaschen und rectificirt. Wir erhielten so nicht unbeträchtliche Mengen eines Kohlenwasserstoffs, der den Siedepunkt und Geruch des Cymols besass und bei der Oxydation mit Salpetersäure, die bei 176<sup>o</sup> schmel-

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Ch. LXVI, 219.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 215.

<sup>3)</sup> ibid. 94 u. 628.

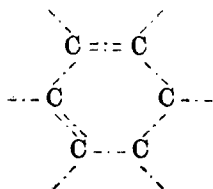
zende Toluylsäure, bei Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure lieferte. Bei einem Versuch waren in 50 Gr. Terpentinöl 23 Gr. Jod eingetragen und 10 gr. Cymol erhalten worden. Ausser dem Cymol werden noch beträchtliche Mengen eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs gebildet, der Colophen zu sein scheint.

Wir machen uns von der Einwirkung des Jods auf Terpentinöl vorläufig folgendes Bild. Zunächst addirt sich 1 Mol. Jod zu einem Mol. Terpentinöl, aber das gebildete Bijodid zersetzt sich sofort in Jodwasserstoff und jodirtes Terpentinöl, dessen nähere Untersuchung Clermont und Schützenberger <sup>1)</sup> versprochen haben. Bei längerem Erhitzen tritt nochmals Jodwasserstoff aus, und es wird Cymol erzeugt. Der freiwerdende Jodwasserstoff scheint sich dabei vorübergehend mit Terpentinöl zu vereinigen und eine Verbindung zu erzeugen, durch deren Zersetzung dann der hochsiedende Kohlenwasserstoff (Colophen?) gebildet wird.

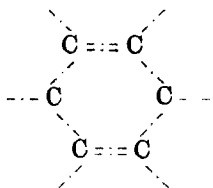
Nach den mit Jod gemachten Erfahrungen haben wir auch einen Versuch mit Brom angestellt, aber die Ueberzeugung gewonnen, dass das Brom die gewünschte Umwandlung in Cymol jedenfalls bei weitem nicht mit der Leichtigkeit hervorbringt wie das Jod. Dampfförmiges Brom wurde mittelst eines Luftstromes in erhitztes Terpentinöl eingeführt; bei der Destillation wurde eine Bromwasserstoffverbindung des Terpentinöls erhalten, neben hochsiedenden Kohlenwasserstoffen; Cymol wurde nicht oder wenigstens nur in so kleiner Menge gebildet, dass es nicht einmal mit völliger Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Die von Barbier, von Oppenheim und von uns festgestellte Umwandlung des Terpentinöls in Cymol wirft ein eigenthümliches Licht auf die Constitution des Terpentinöls. Es darf jetzt wohl als nachgewiesen angesehen werden, dass in dem Terpentinöl sechs Kohlenstoffatome in ähnlicher Weise gebunden sind wie in dem Benzol. An zwei dieser ringförmig gebundenen Kohlenstoffatome ist dann an das eine Methyl, an das andere Propyl (oder Isopropyl) angelagert; beide offenbar in derselben relativen Stellung wie in dem gewöhnlichen Cymol. Da das Terpentinöl zwei Wasserstoffatome mehr enthält wie das Cymol, so muss weiter angenommen werden, eine doppelte Kohlenstoffbindung komme bei ihm nur zweimal vor, während sie in dem aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Kern der eigentlich aromatischen Substanzen dreimal vorhanden ist. Fraglich bleibt also nur die relative Stellung dieser beiden doppelten Bindungen. Wollte man das Terpentinöl für ein Hydrocymol im wahren Sinne des Wortes halten, so müssten die doppelten Bindungen in folgender Stellung angenommen werden:

<sup>1)</sup> Bulletin de la société chimique. 1870. II. 3.



Dann wäre eine durch einfache Reactionen erfolgende Umwandlung in Cymol schwerer zu deuten; denn wenn ein Haloid eine der doppelten Bindungen sprengt und das entstandene Additionsprodukt dann zwei Moleküle Wasserstoffsäure verliert, so würden entweder zwei Kohlenstoffatome in dreifache Bindung treten, oder es kämen zwei doppelte Bindungen auf dasselbe Kohlenstoffatom. Es erscheint daher wahrscheinlicher, dass der Kohlenstoffkern des Terpentinsöls die folgende Struktur besitzt:



Wenn sich jetzt beispielsweise Jod addirt und dann zwei Mol. Jodwasserstoff austreten, so kommen drei doppelte Bindungen genau in die relative Stellung, wie dies bei dem Benzol und allen aromatischen Kohlenstoffen angenommen wird.

## Correspondenzen.

### 134. Jacob Myers; Correspondenz aus Amsterdam.

Im vorigen Sitzungsjahre sind der Section noch Untersuchungen über die Erkennung des Ozons von Hrn. D. J. Boeche vorgelegt worden. Er studirte erstens die verschiedenen Methoden der Ozonbereitung, und fand dabei, dass nur trockene electricisirte Sauerstoffmengen reines Ozon enthalten; dagegen liefert das Verfahren nach Schönbein (Luft mit Phosphor), und gleichfalls das nach Houzeau (Baryumperoxyd und Schwefelsäure), ausserdem nitrose Dämpfe und wahrscheinlich auch Wasserstoffperoxyd. Bertazzi-Böttger's Verfahren und ebenfalls Weltzien's geben gar keinen activen Sauerstoff, während das Gas, nach Boeche's Vorschrift erhalten (Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure), seine oxydirende Wirkung wahrscheinlich dem Dampfe des Wasserstoffperoxydes oder vielleicht auch