

250. A. Oppenheim: Ueber das Citronenöl.

(Mittheilung aus dem Berliner Univ. Laboratorium CLXX.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Um die Natur und Stellung der Seitenketten verschiedener Cymolwasserstoffe (Terpene) zu erforschen, habe ich schon vor längerer Zeit die aus Terpen und aus Citronenöl gewonnenen Cymole mit Chromsäure oxydirt und als Resultat mitgetheilt¹⁾, dass beide Terephtalsäure und Essigsäure liefern. Die Bündigkeit des Schlusses, dass in der daraus abgeleiteten Parastellung 1:4 Methyl und Isopropyl vorhanden sind, erlitt jedoch dadurch eine Abschwächung, dass, wie ich zeigte, ein grosser Theil der Cymole vollständig oxydirt ward, so dass es fraglich erschien, ob die Essigsäure aus Isopropyl gebildet worden oder einer durch Oxydation aufgelösten aromatischen Gruppe ihre Entstehung verdankte. In dem letzteren Falle konnten diese Cymole auch normales Propyl und Methyl oder 2 Aethylgruppen in der 1:4 Stellung enthalten.

Der Weg, um über die zweite Möglichkeit zu einer Entscheidung zu gelangen, war durch die für diese Fragen classischen Arbeiten Fittig's vorgezeichnet. Man musste durch verdünnte Salpetersäure einbasische aromatische Säuren darstellen: und, je nachdem Aethyl oder Methyl-Propyl (resp. Isopropyl) in den Cymolen enthalten war, Para-äthylbenzoësäure oder Paratoluylsäure erhalten.

Theilweise durch andere Arbeiten, theilweise durch den noch unerfüllten Wunsch gleichzeitig andere reine Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ in den Kreis der Untersuchung ziehen zu können, theilweise durch eine gleich zu erwähnende Schwierigkeit bin ich von der Veröffentlichung der Resultate bisher abgehalten worden.

Mitlerweile hat Kekulé (d. Ber. VI, S. 438) die von ihm beschriebene Bildungsweise des Cymols aus Terpen durch Oxydationen geprüft und nachgewiesen, dass Terpenecymol Paratoluylsäure liefert. Dasselbe Resultat habe auch ich erhalten. Ich fand es dabei nothwendig, genau nach Fittig's Angaben vorzugehen, eine zu starke Salpetersäure sorgfältig zu vermeiden — die käufliche Säure vom spec. Gew. 1.35 mit drei Theilen Wasser zu verdünnen — und nach 12stündiger Erwärmung nach Zusatz von Wasser zu destilliren.

Auch bei Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln bildeten sich grosse Mengen von Terephtalsäure, die im Destillationsgefäss zurückblieben, und nur eine kleine Menge Paratoluylsäure, die überging, und durch den charakteristischen Schmelzpunkt erkannt wurde.

Ebenso verfuhr ich nun mit Cymol aus Citronenöl. Das letztere

¹⁾ Diese Ber. V, 628.

selbst lieferte bei der Oxydation (in 2 Versuchen) keinerlei feste Säure. Auch das Citrencymol lieferte grosse Mengen Terephtalsäure.

Das Destillat ward mit kohlensaurem Natron neutralisirt und eingedampft, die gelblich gefärbte aromatische Säure durch Salzsäure ausgeschieden und mehrere Stunden lang mit Zinn und Salzsäure erhitzt, um sie von Nitrokörpern zu befreien.

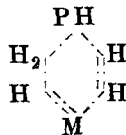
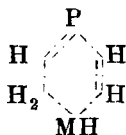
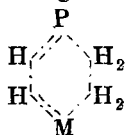
Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet stellte sie nun ein weisses Pulver dar, dessen Schmelzpunkt 178° genau dem der Paratoluylsäure entsprach.

Weder Terpenecymol noch Citrencymol enthalten also Aethyl, beide enthalten in der Parastellung Methyl und ein Propyl: von dem die Bildung der Essigsäure für beide wenigstens wahrscheinlich erscheinen lässt, dass es Isopropyl sei.

Hiernach würden das amerikanische Terpentiniöl und das Citronenöl beide Hydro-methyl-isopropyl-benzole der Parareihe sein, deren Unterschiede füglich nur in der Stellung der doppelten Bindungen liegen können.

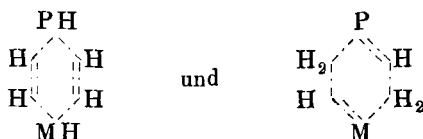
Bedenken wir aber, dass in der grossen Anzahl bekannter Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$ kaum zwei sich finden, welche ihrem botanischen Ursprung, und ihren physicalischen und chemischen Eigenschaften nach verschiedener sind, als diese beiden Oele. Das Terpentiniöl siedet bei 161° ; das Citronenöl bei 173° . Jenes bildet mit Salzsäuregas nur $C_{10}H_{17}Cl$, dieses $C_{10}H_{18}Cl_2$. Wenn zwei isomere $C_{10}H_{16}$ von so verschiedenen Eigenschaften ihrer Constitution nach so ähnlich sind, beide durch Oxydation identische Säuren liefern, so ist es wohl kein gewagter Schluss anzunehmen, dass eine grössere Anzahl denselben ähnlicher Isomerer ebenfalls dieselben Säuren liefern werden. Dem amerikanischen Terpentiniöl (aus *Pinus australis*) sind viele Kohlenwasserstoffe anderer Nadelhölzer, dem Citronenöl sind Orangeöl, Bergamotöl, Neroliöl durch Vorkommen und Eigenschaften nahe verwandt. Es ist daher eine naheliegende Vermuthung, dass diese Oele von einander nicht grössere Abweichungen zeigen, als sie zwischen dem amerikanischen Terpentiniöl und dem Citronenöl existiren.

Die von mir ausgesprochene Annahme¹⁾ dass die Terpene $C_{10}H_{16}$ Hydrocymole seien, lässt in der That mindestens sechs isomere $C_{10}H_{16}$ der Parareihe, also solche voraussehen die Terephtalsäure und Paratoluylsäure liefern können, nämlich, wenn P sowohl Isopropyl wie normales Propyl und M Methyl bezeichnet, je zwei von den folgenden Formeln:



¹⁾ Diese Ber. V, 94 ff.

Nehmen wir auch die Bindung gegenüberliegender Kohlenstoffe des Benzolringes als möglich an, so wird diese Anzahl noch sehr wesentlich vermehrt. Nach der Ansicht, welche Kekulé auf S. 439 dieses Jahrganges in den Berichten ausgesprochen hat, und welcher die Annahme zu Grunde liegt, dass immer das mit einem Kohlenstoff verbundene Brom- oder Jodatome nur dem benachbarten Kohlenstoff Wasserstoff entzieht, sind jedoch nur vier Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ möglich, die Terephtalsäure und Paratolylsäure liefern, nämlich je 2 von den Formeln:



Nur durch die Untersuchung vieler Terpene wird entschieden werden können, ob diese Annahme die richtige ist: ob nicht vielmehr die Zweifel thatsächlich gerechtfertigt sind, welche die weiter oben angestellten Betrachtungen an dieser Ansicht rege machen. Die Nothwendigkeit, diese Untersuchungen fortzusetzen, wird also um so zwingender, als sich diese theoretisch wichtige Frage daran knüpft. Leider sind im Handel nicht viele isomere Terpene zu finden, welche die Möglichkeit einer Verfälschung ganz ausschliessen, und viele botanisch von den obigen abweichenden Pflanzenarten liefern neben Kohlenwasserstoffen gleichzeitig sauerstoffhaltige Oele, welche im Kleinen schwierig davon zu trennen sind. Die vorliegende Untersuchung kann daher nur langsam fortschreiten.

Zunächst habe ich das Borneen, von dem mir eine kleine Menge zu Gebote steht, und das Tereben zu untersuchen begonnen.

Zur Umwandlung der Terpene in Cymole habe ich die letzthin von Kekulé (a. a. O.) vorgeschlagene Methode der Einwirkung von Jod eingeschlagen und aus 50 Grm. Citronenöl mittelst 100 Grm. Jod 20 Grm. Cymol erhalten. Diese Ausbeute ist etwas grösser als die mittelst Brom und Anilin, welche ich angegeben habe, jedoch kaum weniger zeitraubend, da der Kohlenwasserstoff 12 Stunden lang mit Jod erhitzt werden musste, um die Einwirkung zu vollenden.