

Mittheilungen.

74. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

(II. Mittheilung.)

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorigen Mittheilung¹⁾ sind die Kohlenwasserstoffe der Terpengruppe behandelt worden. In Nachstehenden sollen die sauerstoffhaltigen Derivate untersucht werden.

§ 1.

Menthol, $C_{10}H_{20}O$, und dessen Abkömmlinge.

Im Oel von *Mentha piperita*, dem Pfeffermünzöl, ist neben einem bei 175° siedenden Terpen, welches die Saturationsformel $C_{10}H_{16}|^{\equiv}$ besitzt und mit Pinen stellungsisomer ist²⁾, hauptsächlich Menthamcampher oder Menthol, dessen empirische Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{20}O$ entspricht, enthalten. In geringer Menge wurde fernernoch von Beckett und Wright³⁾ ein ölförmiger Körper, $C_{10}H_{18}O$, aufgefunden, der sehr wahrscheinlich mit dem weiter unten erwähnten Oxydationsproduct des Menthols, dem Menthon, ident ist.

In der ersten Gruppe der folgenden Tafel, welche genau so eingerichtet ist, wie die in meiner vorigen Abhandlung mitgetheilte, sind die physikalischen Constanten des Menthols und seiner Derivate zusammengestellt. Aus Brechungsindex n_D , Dichte d und Molekulargewicht P ergibt sich die in Columne X angeführte Molekularrefraction $\left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\right)\frac{P}{d}$ zu 47.52. Für die vermuthliche, in Spalte III angegebene Saturationsformel, in diesem Falle $C_{10}H_{20}O'$, ist der theoretisch verlangte Werth (Spalte XI) 47.18. Diese Uebereinstimmung bestätigt also die vermuthete Saturationsformel, und die Annahme dass im Menthol einfach gebundener Sauerstoff (O') und keine Aethylenbindung ($|^{\equiv}$) vorhanden ist.

Das Menthol ist bekanntlich ein Alkohol. Seine Halogenabkömmlinge, $C_{10}H_{19}Cl$ u. s. w., gehen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff sehr leicht in einen Körper $C_{10}H_{18}$ über, welchen ich

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 145 (1888).

²⁾ Man vergleiche am angeführten Orte, 157 und 174.

³⁾ Beckett und Wright, Journ. Chem. Soc. **29**, 1 (1876).

Hydromenthen nenne. (Den bisher gebrauchten Namen »Menthen« reservire ich für das im Pfeffermünzöl enthaltene Terpen, wie man auch rationeller Weise die in Citrusölen, Pinusölen etc. vorkommenden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ als Citren, Pinen u. s. w. bezeichnet.) Die Abspaltung der Salzsäure aus dem Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$ könnte nun in verschiedener Weise erfolgen. Entweder wie beim Camphen¹⁾ an paraständigen Kohlenstoffatomen, unter Erzeugung einer Parabindung, oder an benachbarten, unter Bildung einer Aethylengruppe, oder endlich unter Sprengung des im Menthol nothwendig vorhandenen Ringes. Im letzteren Falle müssten also in der *olefinischen* Substanz $C_{10}H_{18}$ zwei Aethylenbindungen enthalten sein. Die bisher bekannten chemischen Reactionen lassen jede dieser Annahmen zu. Denn nach Walter²⁾ giebt das Hydromenthen mit Chlor und Brom nicht Additions-, sondern Substitutionsproducte (wie das Camphen). Das Bromid $C_{10}H_{17}Br$ liefert ein Terpen $C_{10}H_{16}$. Nach Beckett und Wright³⁾ kann man aber auch ein Additionsproduct $C_{10}H_{18}Br_2$ darstellen, aus welchem durch Abspaltung von $4HBr$ Paracymol erhalten wird.

Die Bestimmung der Molekularrefraction entscheidet diese Frage. Es ergibt sich aus den Beobachtungen, wie in der Tafel angegeben ist, der Werth 45.49, welcher mit dem für die Saturationsformel $C_{10}H_{18}$ theoretisch abgeleiteten Werthe 45.30 so vollkommen übereinstimmt, dass an der Anwesenheit einer und nur einer Aethylenbindung im Hydromenthen nicht gezweifelt werden kann. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem Menthylhalogenid $C_{10}H_{19}X$ oder von Wasser aus Menthol selbst (durch Chlorzink u. s. w.) erfolgt somit an benachbarten Kohlenstoffatomen. Während das Menthol ebenso wie das Menthen linksdrehend ist, dreht bemerkenswerther Weise das Hydromenthen nach rechts.

Aus dem Menthol erhielt Moriya⁴⁾ durch Einwirkung von Chromsäuremischung das Menthon, $C_{10}H_{18}O$. Dieser Körper verhält sich zum Menthol, $C_{10}H_{20}O$, genau so wie Campher, $C_{10}H_{16}O$, zu Borneol, $C_{10}H_{18}O$. Wie diese Körper ineinander übergeführt werden können, so auch die beiden vorgenannten, und zwar durch dieselben Reagentien. Das Menthon darf daher wohl als das Keton des Menthols, welches nach Oppenheim's Untersuchungen ein secundärer Alkohol ist, aufgefasst werden, seine Saturationsformel wäre alsdann $C_{10}H_{18}O$. Die Molekularrefraction dieses Körpers bestätigt die genannte Annahme vollständig. Aus den Beobachtungen von Atkinson und Yoshida

1) J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 158 und 177.

2) Walter, Ann. Chem. Pharm. 32, 294 (1839).

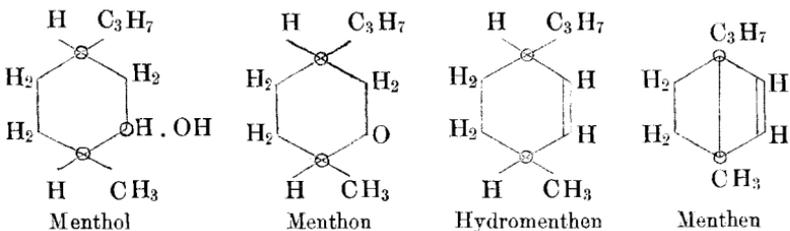
3) Beckett und Wright, Journ. Chem. Soc. 29, 1 (1876).

4) Moriya, Journ. Chem. Soc. 40, 77 (1881).

ergiebt sich, wie aus der Tafel ersichtlich, ein Werth, welcher mit dem für obige Saturationsformel theoretisch erforderlichen fast absolut zusammenfällt: beobachtet 45.93, Theorie 45.86. Auch das Menthon ist, wie das Hydromenthen, rechtsdrehend.

Als Hydroxylderivat eines Kohlenwasserstoffs, $C_n H_{2n}$, in welchem keine Aethylenbindung vorkommt, stellt also das Menthol, $C_{10}H_{19} \cdot OH$, eine gesättigte Substanz dar, in welcher eine ringförmige Atomgruppe vorhanden sein muss. Dieser unmittelbar aus der Molekularrefraction des Menthols abgeleitete Schluss wird in chemischer Beziehung insofern bestätigt, als mit Halogen oder Halogenwasserstoff keine Additions-, sondern Substitutionsproducte entstehen. Durch Oxydation geht, wie wir sahen, das Menthol in das zugehörige Keton, $C_{10}H_{18}O$, über, das Menthon, welches ebenfalls keine Aethylengruppe enthält. Durch Wasserentziehung bildet sich aus dem Alkohol der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, in welchem nur eine Aethylen-, also ebenfalls noch eine Ringgruppe vorkommt. Das Bromid $C_{10}H_{18}Br_4$ ist nun aus dem Kohlenwasserstoff, dem Menthen, entweder durch Sprengung des Ringes entstanden, oder, und ich halte dies für das wahrscheinlichere, es liegt hier eine Molekularverbindung vor, von der Formel $C_{10}H_{18}Br_2 + Br_2$, ähnlich den lockeren Additionsproducten mancher anderen Terpenabkömmlinge (Campher, Borneol u. s. w.) mit Halogen oder Halogenwasserstoff. Dass die ringförmige Atomgruppe, welche im Menthol und allen seinen Derivaten vorhanden ist, nichts anderes sei, als das Cymolskelett, darf von vornherein wegen der nahen Beziehung dieser Körper zu den Terpenen und dem Campher vermuthet werden, und in der That wird ja auch aus dem obigen Bromid, durch Abspaltung von Bromwasserstoff, Paracymol erhalten.

Danach ist also das Menthol als hydroxyliertes Hexahydroparacymol zu betrachten. Da es dem Borneol in seinem physikalischen und chemischen Verhalten nahe steht und wie dieses durch Oxydation in einen Campher verwandelt wird, so können wir vor der Hand annehmen, dass Menthol Hydroborneol und dass Menthon Hydrocampher sei, und es ergäben sich etwa folgende Constitutionsformeln:



Ob nun wirklich der Sauerstoff in den genannten Körpern, wie dies wohl im Borneol und Campher anzunehmen ist, sich in der Ortho-

stellung zum Methyl befindet, darüber müssen besondere Versuche entscheiden. Die vorstehenden Constitutionsformeln sind als vorläufige, allen bisherigen Erfahrungen, auch bezüglich des Verhaltens gegen polarisirte Licht, genügende Ausdrücke zu betrachten.

§ 2.

Cineol, $C_{10}H_{18}O$.

Das, dem vorher erwähnten Menthon isomere, optisch inactive Cineol oder Cajeputul bildet den Hauptbestandtheil des Wurmsamenöles (aus *Artemisia Cinae*)¹⁾, des Cajeputulöles (*Melaleuca leucodendron*)²⁾, des Oeles aus *Eucalyptus globulus*³⁾, und kommt ferner auch im Rosmarinöl (*Rosmarinus officinalis*)⁴⁾ vor. Der Sauerstoff ist im Cineol⁵⁾ weder als Hydroxyl noch Carbonyl enthalten, er muss daher zwei Kohlenstoffatome mit einander verketten. Da nun das Cineol durch Wasserabspaltung sehr leicht in ein Terpen (Dipenten) und auch direct in Cymol (z. B. durch Schwefelphosphor) übergeführt werden kann, so enthält es wahrscheinlich auch den Cymolring. Alsdann müsste aber ein solcher Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, obwohl Abkömmling eines Kohlenwasserstoffes ($C_nH_{2n} + 2$) — $2H_2$, eine gesättigte Verbindung, ohne Aethylengruppen darstellen; seine Saturationsformel wäre $C_{10}H_{18}O'$. Das chemische Verhalten des Cineols, wie es von Wallach und anderen beschrieben wird, giebt hierüber zwar keinen bestimmten Aufschluss, aber es widerspricht auch der erwähnten Auffassung betreffs des Sättigungszustandes nicht. Denn obwohl sich das Cineol mit Halogenwasserstoffsäuren zu Additionsproducten vereinigt, z. B. $(C_{10}H_{18}O)_2HCl$, so sind diese doch höchst unbeständig und zerfallen theils schon spontan, theils durch Uebergiessen mit Wasser in die Componenten. Ebenso zersetzlich sind die Producte der Anlagerung von Brom: $C_{10}H_{18}O \cdot Br_2$ und $(C_{10}H_{18}O)_2Br_2$, etwas beständiger das Jodid $(C_{10}H_{18}O)_2J_2$. Man

¹⁾ Wallach & Brass, Ann. Chem. Pharm. **225**, 291 (1884).

²⁾ Blanchet, a. a. O. **7**, 161 (1833); Schmidl, Journ. Chem. Soc. **14**, 63 (1860); Gladstone, loc. cit. **25**, 9 (1872); Wallach, Ann. Chem. Pharm. **225**, 314 (1884). Das aus anderen *Melaleuca*arten, *M. ericifolia* und *M. linarifolia* erhaltene Cajeputul fand Gladstone rechtsdrehend, wahrscheinlich in Folge eines allen diesen Oelen eigenen, mehr oder weniger grossen Gehaltes an activen Terpenen.

³⁾ Jahns, diese Berichte **XVII**, 2941 (1884). Auch im Oel von *Eucalyptus oleosa* ist nach Gladstone (loc. cit.) Cajeputul vorhanden. Die Rohöle enthalten auch hier active Terpene, während die Verbindung $C_{10}H_{18}O$ inactiv ist.

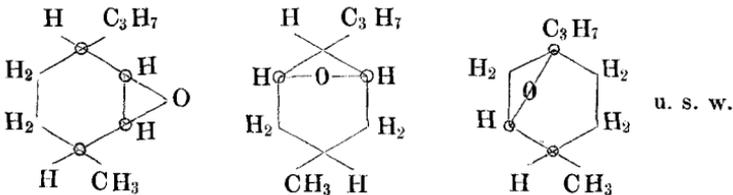
⁴⁾ Weber, Ann. Chem. Pharm. **238**, 89 (1887).

⁵⁾ Wallach & Brass, loc. cit.

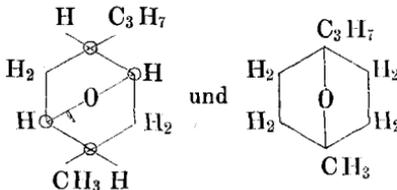
kann in diesen Additionsproducten molekulare Verbindungen vermuthen, wie solche von dem Camphen und anderen gesättigten Körpern gleichfalls erhalten werden können. Diese Annahme wird nun durch die Molekularrefraction des Cineols in willkommener Weise bestätigt.

Aus den kürzlich von Gladstone an einem aus Cajeputöl dargestellten Präparate gemachten Messungen ergibt sich, wie aus der Tafel zu entnehmen, die Molekularrefraction zu 45.56, während die Saturationsformel $C_{10}H_{18}O'$ den theoretischen Werth 45.10 erfordert. Diese befriedigende Uebereinstimmung bestätigt also die angenommene Saturationsformel. Das Cineol enthält danach sicher keine Aethylen-gruppe. Wie könnten nun die Atome im Cineol gruppirt sein? Diese auf den ersten Blick als zur Zeit kaum lösbar erscheinende Frage ist jedoch thatsächlich nicht schwer und mit grosser Wahrscheinlichkeit zu beantworten.

Da die Richtigkeit der Saturationsformel $C_{10}H_{18}O'$ feststeht und ferner auch der Umstand, dass der Sauerstoff nicht in Form von Hydroxyl oder Carbonyl vorhanden ist, da ferner der Terpen- oder hydrirte Paracymolring ebenfalls als fertig gebildet angenommen werden darf, so bleiben noch 9 Structurformeln für das Cineol übrig, nämlich 3, in welchen der Sauerstoff orthoständige, 4 in denen er in Metastellung befindliche Kohlenstoffatome verknüpft, wie z. B.

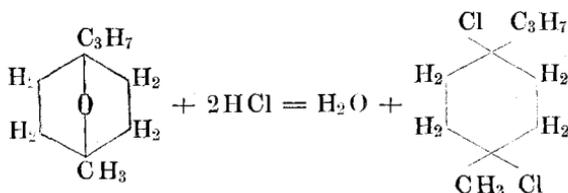


und 2, in denen paraständige Kohlenstoffatome verkettet sind, nämlich

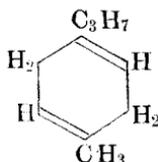


Nun ist es leicht zu ersehen, dass von allen 9 möglichen Structurformeln nur die letztere keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthält. Das Cineol ist aber in der That optisch inactiv, wie nach der Le Bel-van t'Hoff'schen Theorie von einem Körper der letztgenannten Structur zu erwarten ist. Dieses Schema drückt demnach die Constitution des Cineols mit Wahrscheinlichkeit aus. Alle be-

kannten Thatsachen stehen mit dieser Auffassung im Einklang, keine einzige widerspricht ihr. Ausser den vorhin genannten sei noch erwähnt, dass nach Wallach's Beobachtung durch Einleiten von Salzsäure in das erwärmte Cineol dieses mit der grössten Leichtigkeit in das optisch inactive, bei 50° schmelzende Dipentenbichydrochlorid übergeht. Die Constitution dieses Körpers habe ich in der vorigen Mittheilung¹⁾ erörtert, und nimmt man die dort angegebene Structurformel an, so ist es klar, dass das Cineol, wenn ihm die oben zugeschriebene Atomconfiguration in der That zukommt, mit Leichtigkeit das Dipentenbichydrochlorid bilden muss:



Dieser glatte Uebergang von Cineol in das Bichydrochlorid des Dipentens bildet also eine werthvolle Stütze für die obigen Constitutionformeln und die zugehörige, ebenfalls in meiner ersten Abhandlung schon aufgestellte



für das Dipenten selbst.

§ 3.

Terpin, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ und Terpeneol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

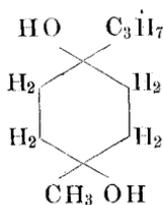
Durch Stehenlassen von Rechts- oder Linkspinen mit verdünnter alkoholischer Salpetersäure erhält man bekanntlich ein Hydratationsproduct, $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3$, das krystallisirte Terpinhydrat. Dasselbe entlässt beim Erwärmen eine Molekel Krystallwasser und verwandelt sich in den ebenfalls krystallisirten Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, das Terpin. Dieses sowohl als das Hydrat sind in Lösungen optisch inactive. Das Terpin scheint eine gesättigte Verbindung zu sein, sie vermag kein Brom aufzunehmen, und es kann in der That nicht anders sein, wenn man annimmt, dass auch in diesem Körper noch der Terpenring enthalten ist. Aus der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 169.

ergiebt sich alsdann unmittelbar, dass die beiden Sauerstoffatome in Hydroxylgruppen enthalten sind, und damit stimmt denn auch das chemische Gebaren des Terpins überein.

Durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren werden zwei Molekel Wasser abgespalten und die Verbindungen $C_{10}H_{18}Cl_2$ u. s. w. gewonnen, welche identisch sind mit den Additionsproducten des Dipentens mit Halogenwasserstoff. Durch Kochen mit wässrigen Mineralsäuren wird zunächst eine Molekel Wasser entzogen und Terpeneol, $C_{10}H_{18}O$, gebildet, alsdann spaltet sich auch die zweite Molekel ab, und es resultirt Dipenten, $C_{10}H_{16}$ ¹⁾. Nach neueren Beobachtungen²⁾ entstehen hierbei je nach dem Agens und den Reactionsbedingungen auch isomere Terpene, das Terpinen und Terpinolen und kleine Mengen des mit Terpeneol isomeren Cineols. Wird eine wässrige Lösung des Dipentenbichydrochlorids, $C_{10}H_{18}Cl_2$, gekocht, so entsteht (offenbar unter intermediärer Bildung von Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$), Terpeneol, $C_{10}H_{18}O$, und Dipenten, $C_{10}H_{16}$ ³⁾.

Dieser besonders leichte Uebergang des Terpins in Dipenten und seine Derivate und die Rückbildung des Terpins aus Dipentenverbindungen giebt Aufschluss über die Constitution des genannten Körpers, welcher als Dipentenbichydrochlorid, in welchem die beiden Halogenatome durch Hydroxyl ersetzt sind, aufgefasst werden kann:



Mit dieser Auffassung stehen alle bisher bekannten Thatsachen im Einklang, keine, soweit ich übersehen kann, widerspricht ihr.

Das Terpin ist, wie schon erwähnt, optisch inactiv, wie es nach vorstehender Structurformel nothwendig sein muss. Nicht nur die Beziehungen zum Dipenten werden durch dieselbe ausgedrückt, sondern sie macht auch die Bildung des Cineols, des Terpinens und Terpinolens, deren Constitution theils hier, theils früher⁴⁾ erörtert wurde, verständlich und zeigt, wie diese drei Producte je nach den Bedingungen der Wasserabspaltung aus Terpin entstehen können. Ein Neben-

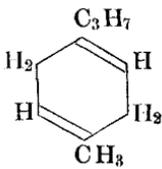
¹⁾ W. A. Tilden, *Journ. Chem. Soc.* **31**, 247 (1878); **32**, 286 (1879).

²⁾ O. Wallach, *Liebigs Ann.* **230**, 253 (1885), **239**, 18 (1887).

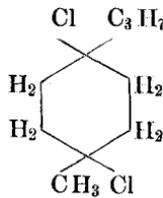
³⁾ Tilden, diese Berichte **XII**, 1132 (1879).

⁴⁾ J. W. Brühl, diese Berichte **XXI**, 175 und 172.

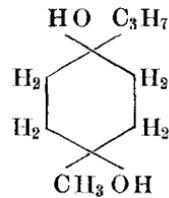
einanderstellen der für die genannten Substanzen von mir abgeleiteten Structurformeln wird dies besonders deutlich machen:



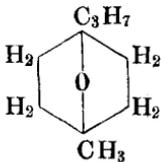
Dipenten



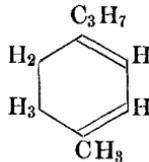
Dipentenbichlorhydrid



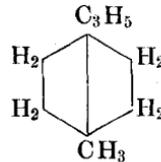
Terpin



Cineol



Terpinolen



Terpinen

Zu bemerken ist noch, dass, obwohl die Mehrzahl der Terpene und ihrer Abkömmlinge optisch activ sind, kein einziger der vorstehend genannten Körper diese Eigenschaft besitzt und nach den ihnen hier zugeschriebenen Constitutionsformeln in der That auch nicht besitzen kann.

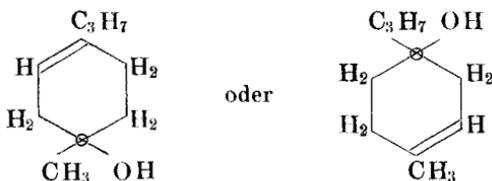
Was nun das mit dem Cineol isomere Terpeneol, $C_{10}H_{18}O$, anbetrifft, so entsteht dasselbe, wie oben erwähnt, durch Dehydratation des Terpins, $C_{10}H_{18}(OH)_2$. Andererseits bildet sich dieses nach Tilden¹⁾ und nach Flawitzky²⁾ aus dem Terpeneol durch Stehenlassen mit verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur, indem unter Aufnahme von Krystallwasser Terpinhydrat erzeugt wird. Hiernach ist anzunehmen, dass bei der Darstellung des letzteren aus dem Pinen Terpeneol als Zwischenproduct auftritt. In der That ist es Flawitzky³⁾ gelungen, indem er anstatt alkoholischer Salpetersäure alkoholische Schwefelsäure anwandte, und nicht bis zur Abscheidung von Terpinhydratkrystallen wartete, das Terpeneol aus der Säuremischung zu isoliren. Erwägt man nun ferner, wie leicht die Pinene durch den Einfluss von Säuren isomerisirt werden, so darf man vermuthen, dass bei der Bildung von Terpinhydrat aus Pinen zuerst Terpinolen oder Dipenten oder beide entstehen und dann durch successive Hydratation das Terpeneol und schliesslich das Hydrat des Terpins erzeugt wird. Dann

¹⁾ W. A. Tilden, diese Berichte XII, 848 (1879).

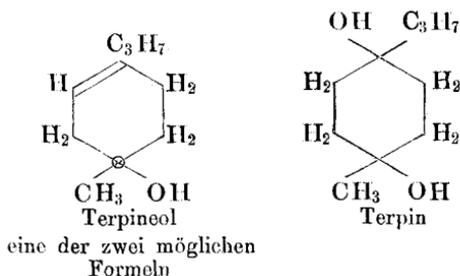
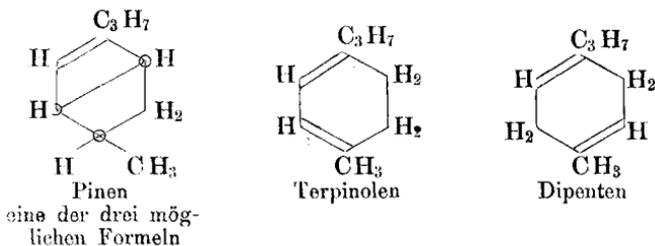
²⁾ F. Flawitzky, a. a. O. 2355.

³⁾ F. Flawitzky, a. a. O. 2354.

würden sich aber als wahrscheinliche Ausdrücke der Constitution für das intermediäre Product, das Terpeneol, die Formeln



ergeben, indem die Terpinbildung in folgenden Phasen vor sich ginge:



Ist diese Auffassung die richtige, so wäre das Terpeneol ein mit einer Aethylenbindung ausgestatteter Alkohol, und ferner, wie die vorstehenden und die weiter oben angeführten Strukturformeln zeigen, der einzige Dipentenabkömmling, welcher asymmetrischen Kohlenstoff enthält, also optisch activ sein könnte. Und in der That, allen diesen Postulaten entspricht das Terpeneol.

Mit Natrium regirt der Körper zwar nur äusserst träge und kann sogar ohne erheblichen Verlust darüber destillirt werden, auch sind Ester, z. B. das Acetat, schwer in reinem Zustande zu isoliren¹⁾, die Anwesenheit der Hydroxylgruppe wird aber nichtsdestoweniger durch die Leichtigkeit, mit welcher das Terpeneol mit Phenylisocyanat zu dem Urethan $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ zusammentritt²⁾, wahrscheinlich gemacht. Bezüglich der Gegenwart einer Aethylenbindung

¹⁾ F. Flawitzky, a. a. O. 2354; XX, 1956 (1887).

²⁾ O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 267 (1885).

hat das chemische Verhalten freilich bisher zu keinem entscheidenden Resultate geführt. Mit Chlorwasserstoff entsteht kein Additionsproduct, sondern es wird Dipentenbichydrochlorid gebildet. Brom wird zwar nach Wallach¹⁾ aufgenommen, es entsteht aber kein fassbares Product, sondern eine bei gewöhnlicher Temperatur ölförmige, leicht veränderliche Substanz, die sich spontan in krystallisirendes Dipententetrabromid umsetzt. Es ist daran zu erinnern, dass auch Cineol solche lockeren Additionsproducte mit Brom liefert, obwohl es, wie vorhin nachgewiesen wurde, ein gesättigter Körper ist.

Wenn nun auch das chemische Benehmen des Terpeneols in dieser Frage zu keinem bestimmten Ergebnisse führte, so hat dafür das physikalische Verhalten ein positives Resultat geliefert. Die Gegenwart einer und nur einer Aethylenbindung im Terpeneol ist durch die refractometrische Untersuchung ausser allen Zweifel gestellt. In unserer Tafel habe ich die von drei Forschern an drei verschiedenen Terpeneolpräparaten gemessenen Constanten angeführt, aus denen sich für die Molekularrefraction die Werthe 46.95, 46.96 und 47.10 ergeben, während die Saturationsformel $C_{10}H_{18}O$ den theoretischen Betrag 46.88 verlangt. Diese treffliche Uebereinstimmung beweist nicht nur die Gegenwart einer Aethylenbindung im Terpeneol, sondern sie ergibt auch zugleich die Anwesenheit der Hydroxylgruppe. Denn da der Terpenring in diesem Körper jedenfalls anzunehmen ist, so folgt aus der Formel $C_{10}H_{18}O$, wie eine einfache Ueberlegung lehrt, unmittelbar, dass der Sauerstoff weder in einer Carbonyl- noch Alkoxyl-, sondern nur in einer Hydroxylgruppe enthalten sein kann.

Erwägt man noch den bereits erwähnten leichten Uebergang des Terpeneols in Dipenten durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure²⁾ und von Kaliumhydrogensulfat³⁾, so kann auch dies als ein schätzbares Argument zu Gunsten der vorher aufgestellten Constitutionsformeln betrachtet werden. Die schönste Bestätigung giebt aber das Verhalten des Terpeneols gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Wie oben schon hervorgehoben wurde, enthalten die vermuthlichen Constitutionsformeln aller derjenigen Körper, welche durch Einwirkung von Säuren auf die Pinene entstehen, also des Dipentens, Terpinolens, Terpinens, des Terpins und Cineols keinen asymmetrischen Kohlenstoff; nur die Formel des Terpeneols weist solchen auf und die genaunte Verbindung wäre daher das einzige Product dieser Umsetzungen, welche ein Drehungsvermögen besitzen könnte. Alle übrigen Umsetzungsproducte sind in der That inactiv, und Wallach⁴⁾ giebt das-

¹⁾ O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. **230**, 266.

²⁾ W. A. Tilden, diese Berichte XII, 848, 1132 (1879).

³⁾ O. Wallach, Liebig's Ann. **230**, 265 (1885).

⁴⁾ Derselbe, a. a. O. **239**, 21 (1887).

se be auch betreffs des Terpeneols an. Das ist aber ein Irrthum. Das Terpeneol ist vielmehr an sich ein optisch activer Körper. Flawitzky¹⁾ hat schon im Jahre 1879 durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf Linkspinen (Terebenten), indem er das Terpeneol ausschied, ehe die Hydratation bis zum Terpenhydrat vorgeschritten war, ein sehr stark linksdrehendes Product ($[\alpha]_D = -56.2^0$) erhalten. Vor Kurzem²⁾ hat derselbe Forscher aus Rechtspinen (Australen) auf gleichem Wege ein nicht viel weniger intensiv nach rechts drehendes ($[\alpha]_D = +48.4^0$) gewonnen. Die optische Activität des Terpeneols sinkt, wie Flawitzky erwähnt³⁾, in der Lösung in alkoholischer Schwefelsäure rasch und kann zuletzt ganz verschwinden. Das von Wallach und früher schon von Tilden aus Terpinhydrat durch Kochen mit Salzsäure erhaltene inactive Terpeneol ist also eine racemisch neutralisirte Mischung. Im übrigen verhalten sich alle drei Modificationen, die rechts- und linksdrehende und die desactivirte, chemisch sowohl, wie auch physikalisch übereinstimmend, wclch letzteres aus der Zusammenstellung der Constanten in unserer Tafel für alle drei Präparate evident wird.

Die oben mitgetheilte Auffassung bezüglich der Atomconfiguration des Terpeneols wird also durch die bekannten Thatsachen, die chemischen sowohl, als auch, und besonders überzeugend, durch die physikalischen allseitig bestätigt.

§ 4.

Campher, $C_{10}H_{16}O$, und Derivate.

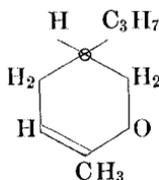
Obwohl wenige Körper so eingehend studirt worden sind wie der Campher, so ist man doch über die Constitution desselben nicht klar. Seine leichte Ueberführbarkeit in Paracymol und seine glatte Bildung aus Terpenen (Camphenen) machen es jedoch wahrscheinlich, dass er den Terpenring enthält. Der Sauerstoff ist in Form von Carbonyl vorhanden (Verbindung mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin), und zwar, da die Eigenschaften des Camphers die Aldehydgruppe ausschliessen (Verhalten gegen Silbersalze, gegen verdünnte Salpetersäure etc.), so muss man diesen Körper, wie es schon Kekulé gethan hat, als ein Keton und das Borneol als den zugehörigen secundären Alkohol auffassen. Der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ zufolge könnten bis zu drei Aethylenbindungen und bei Anwesenheit des Benzolringes noch immer zwei solcher vorhanden sein. Diese letztere Annahme ist in der That von mehreren Forschern

¹⁾ F. Flawitzky, diese Berichte XII, 857, 1022, 1406, 2354.

²⁾ Derselbe, diese Berichte XX, 1957 (1887).

³⁾ Derselbe, an angeführtem Orte XII, 2355 (1879).

gemacht worden, während Kekulé, entsprechend der Auffassung des Camphers als hydrirtes Cymoketon (Ueberführbarkeit in Cymophenol $C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH \cdot CH_3$ [Carvacrol]) die Anwesenheit einer Aethylenbindung annahm und die bekannte Formel

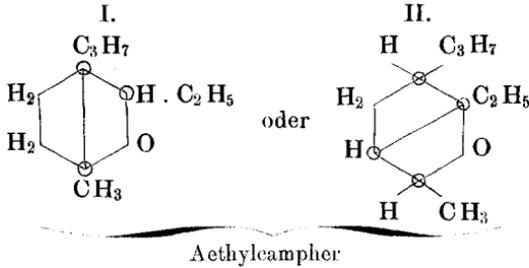
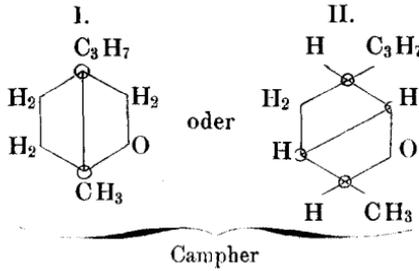


aufstellte. Nun lässt sich aber keine Thatsache dafür angeben, dass der Campher eine oder gar mehrere Aethylenbindungen enthalte. Derselbe bildet bekanntlich mit Halogenwasserstoff keine Additionsproducte; mit Brom entsteht zwar eine Verbindung $C_{10}H_{16}OBr_2$, welche aber sehr locker ist und spontan unter Bildung von Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, zerfällt.

Die Molekularrefraction des reinen Camphers ist bisher nicht bestimmt worden, dagegen die seiner Lösungen in Alkohol und in Benzol ¹⁾. Aus diesen Messungen geht übereinstimmend hervor, dass der Campher wahrscheinlich keine Aethylenbindung enthält. Da indessen derartige aus Lösungen abgeleitete Zahlenwerthe der Molekularrefraction selten ganz genau sind, so ist es sehr erwünscht das erwähnte Resultat an einem reinen, flüssigen Campherderivat controlliren zu können. Ein solches stellt Baubigny's Aethylcampher dar und diese Verbindung ist von Kanonnikoff untersucht worden. Die betreffenden Beobachtungen sind in unserer Tafel angeführt. Es ergibt sich aus denselben die Molekularrefraction 53.11, während der Saturationsformel $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O''$ die theoretische Ziffer 52.90 zukommt. Im Aethylcampher ist daher keine Aethylenbindung anzunehmen, ein Resultat, zu dem auch Kanonnikoff mit Hülfe der alten Refractionsconstante $\frac{n-1}{d}$ gelangt war.

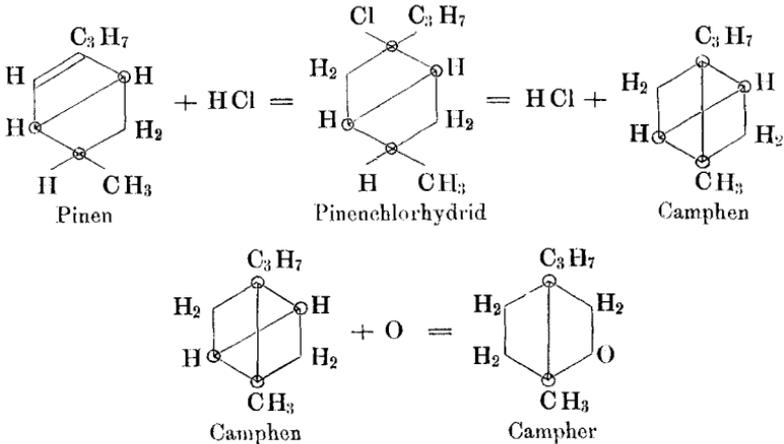
Da nun der Aethylcampher ein einfaches Substitutionsproduct des Camphers ist, so kann in diesem selbst auch keine Aethylenbindung vorhanden sein und die wahrscheinlichste Constitutionsformel wird also von der Kekulé'schen sich nur darin unterscheiden, dass statt einer Aethylen-, eine Parabindung angenommen wird. Danach wäre die Structur des Camphers und seines Aethylderivats auszudrücken durch die Formeln

¹⁾ J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 23, 101 (1870); J. J. Kanonnikoff, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 31, 321, 32, 497 (1885).



von denen, aus weiter unten angegebenen Gründen, nur die mit I. bezeichneten allen bekannten Thatsachen genügen.

Die zuerst von Berthelot¹⁾ ausgeführte, dann von Riban²⁾ genauer festgestellte Synthese des Camphers aus Terpentinöl (Pinen) durch Vermittlung von Camphen steht im besten Einklang mit dieser Auffassung. Legt man dem Pinen und Camphen die folgenden in meiner vorigen Mittheilung³⁾ motivirten Constitutionsformeln zu, so ist der Vorgang auszudrücken durch die Schemata:



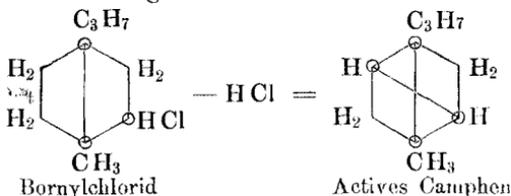
¹⁾ M. Berthelot, Ann. chim. phys. [4] 19, 427 (1870).

²⁾ J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 386 (1875).

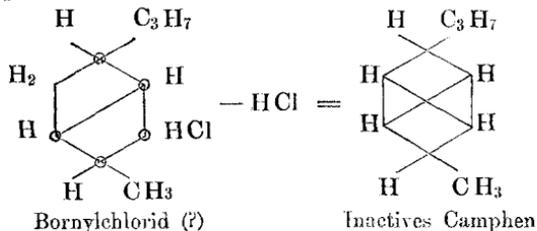
³⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 174 und 177.

Das Borneol, welches als secundärer Alkohol des Camphers anzusprechen ist, verhält sich wie dieser als ein gesättigter Körper. Mit Halogen und mit Halogenwasserstoff bildet es zwar lockere Additionsproducte von der Form $(C_{10}H_{18}O)_2Br_2$, $(C_{10}H_{18}O)_2HBr$ u. s. w., die aber sehr leicht in ihre Componenten zerfallen und offenbar nur Molekularverbindungen sind. Kanonnikoffs¹⁾ Beobachtungen betreffs des refractometrischen Verhaltens von Borneollösungen bestätigen gleichfalls die Annahme, dass dieser Körper gesättigt, ohne Aethylenbindung ist.

Das Borneol giebt mit Phosphorchlorid ein optisch actives²⁾, durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure dagegen ein inactives³⁾ (wahrscheinlich racemisches) Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$. Dasselbe ist isomer mit dem analogen Additionsproduct des Pinens und scheint auch von der Verbindung des Camphens mit Chlorwasserstoff verschieden zu sein. Es ist viel leichter zerlegbar als das Chlorhydrid des Pinens, aber schwerer als dasjenige des Camphens⁴⁾. Durch Abspaltung des Chlorwasserstoffs wird aus dem Bornylchlorid gerade so wie aus der entsprechenden Pinenverbindung Camphen gewonnen, und zwar actives, wenn man von activem, inactives, wenn man von inactivem Bornylchlorid ausgeht. Actives Camphen kann nur gebildet werden, wenn dem Bornylchlorid die folgende Formel zukommt:



Geht man hingegen von der obigen Campherformel II aus, so könnte aus dem correspondirenden Borneol beziehungsweise Bornylchlorid unter allen Umständen, insofern man keine Atomumlagerung und wie bisher im Camphen zwei Parabindungen annimmt, nur inactives Camphen entstehen:



1) J. J. Kanonnikoff, Journ. für prakt. Chem., N. F. 31, 348 (1885).

2) J. Kachler, Ann. Chem. Pharm. 197, 92 (1879).

3) J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 353 (1875).

4) Derselbe, a. a. O. 353 und 473.

Da dies den Thatsachen widerspricht, so ist die letztere Bornylchloridformel und das zugehörige Schema II für den Campher als unzulässig eliminiert.

Das aus dem racemisch desactivirten Bornylchlorid erhaltliche inactive Camphen besteht vermuthlich selbst auch aus einer racemischen Mischung und es ist möglicherweise verschieden von demjenigen inactiven Camphen, welches man durch Zerlegung des activen Pinenchlorhydrids mit Natriumbenzoat oder Acetat gewinnt. Denn es ist wahrscheinlicher, obwohl nicht sicher, dass dieses Camphen seine Inactivität nicht racemischer Neutralisation, sondern symetrischer Molekularstructure, wie solche durch die letzt angeführte Camphenformel ausgedrückt wird, zu verdanken habe¹⁾. Zur Entscheidung dieser Frage bedarf es noch einer speciellen Untersuchung.

§ 5

Isomere des Camphers: Myristicol und Absinthol.

In den ätherischen Oelen von *Myristica aromatica* (Muscatnussöl) und *Artemisia Absinthium* (Wermuthöl) sind von Gladstone neben Terpenen (Gemenge von Pinen und Citren im Muscatöl, hauptsächlich Pinen im Wermuthöl) sauerstoffhaltige, flüssige Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ aufgefunden und Myristicol bezw. Absinthol benannt worden. Ueber die chemische Natur dieser Campherisomeren ist bisher äussert wenig bekannt. Beide Verbindungen sind nach den Beobachtungen von Beilstein und Kupfer²⁾ und von Wright³⁾ leicht in Cymol überzuführen (durch P_2S_5 oder $ZnCl_2$). Das Myristicol liefert mit Phosphorchlorid den Körper $C_{10}H_{15}Cl$, welcher bei höherer Temperatur in Salzsäure und Paracymol zerfällt. Myristicol ist demnach wohl ein Alkohol. Ueber die Form, in welcher der Sauerstoff im Absinthol enthalten ist, weiss man bisher nichts.

Einige weitere Aufschlüsse giebt die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften dieser beiden Substanzen. Aus den in unserer Tafel angeführten Beobachtungen ersieht man, dass sowohl die Siedepunkte, als auch, und noch beträchtlicher, die Dichten und Brechungsindices verschieden sind und daraus folgt also zunächst, dass diese dem Campher isomeren Verbindungen auch unter einander verschieden sind. Berechnet man aus den genannten Daten die specifische und die Molekularrefraction, so zeigt sich, dass auch diese Constanten nicht

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 177.

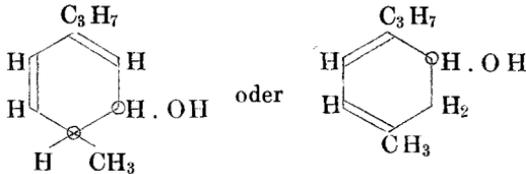
²⁾ F. Beilstein und A. Kupfer, diese Berichte VI, 1183 (1873).

³⁾ C. R. A. Wright, diese Berichte, VI. 1320; Chem. Soc. 26. 549 (1873) und 27, 1 (1874).

übereinstimmen, dass somit nicht Stellungs- sondern Sättigungsisomerie vorliegt. Die Molekularrefraction des Myristicols ist grösser als diejenige des Absinthols, und zwar beträgt die Differenz $46.42 - 44.62 = 1.80$ nahezu absolut den Refractionswerth einer Aethylenbindung: $r_{\text{C}=\text{C}} = 1.78$.

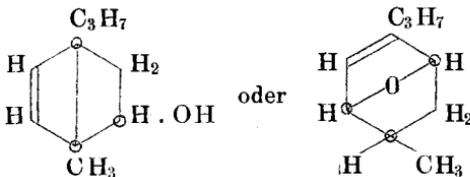
Das Myristicol ist, wie oben erwähnt, wahrscheinlich ein Alkohol. Berechnet man nun für die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, also unter Annahme von Hydroxylsauerstoff, den Refractionswerth, so ergibt sich die Zahl 43.02. Beobachtet wurde aber die Molekularbrechung 46.42, also eine um 3.4 grössere Ziffer, welche fast genau das optische Aequivalent zweier Aethylenbindungen: $r_{\text{C}=\text{C}} = 2 \cdot 1.78 = 3.56$ darstellt. Die beobachtete Molekularrefraction des Myristicols stimmt somit sehr nahe überein mit dem theoretischen Werthe, welchen die Saturationsformel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ergibt.

Das Myristicol ist demnach als zwei Aethylenbindungen enthaltender, ringförmig geschlossener Alkohol — als hydrirtes Paracymphenol zu betrachten. Seine Constitutionsformel könnte etwa durch



oder ähnliche Schemata, welche zugleich, wie die vorstehenden, der optischen Activität des Körpers Rechnung zu tragen haben, ausgedrückt werden.

Das Absinthol unterscheidet sich wie erwähnt von dem Myristicol durch einen Minderbetrag in der Molekularbrechung, der gerade einer Aethylenbindung gleich kommt. Die Saturationsformel des Absinthols ist demnach wahrscheinlich, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Da über die Form, in welcher der Sauerstoff im Absinthol vorkommt, zur Zeit noch keine Versuche vorliegen, so ist es zunächst nicht zu entscheiden, ob der fragliche Körper ein Alkohol mit einer Para- und einer Aethylenbindung, oder eine dem Cineol ähnliche Substanz darstellt, etwa von der schematischen Structur:



Nur kann als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass das Absinthol (es ist ebenfalls optisch activ) einer dieser beiden Arten

zugehört, nicht aber ein Aldehyd oder, wie der Campher, ein Keton ist, denn seine Saturationsformel wäre alsdann $C_{10}H_{16}O''$ beziehungsweise $C_{10}H_{16}O'' \mid \bar{=}$ und die entsprechenden theoretischen Molekularrefractionen 43.78 resp. 45.56 stimmen mit der beobachteten 44.62 viel weniger als der theoretische Werth 44.80, welcher der Saturationsformel $C_{10}H_{16}O' \mid \bar{=}$ zukommt.

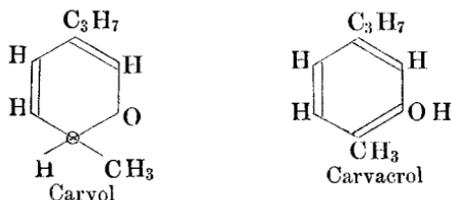
Auch in dem Citronellaöl (aus den Blättern von *Andropogon Schoenanthus*) ist ein den vorigen ähnlicher sauerstoffhaltiger Körper enthalten und seine physikalischen Constanten sind von Gladstone bestimmt worden. Da es jedoch nicht einmal feststeht, ob die Zusammensetzung der Verbindung der Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ entspricht, so gehe ich auf die erwähnten Beobachtungen hier nicht weiter ein.

§ 6.

Carvol und Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$.

Der Vollständigkeit halber sind die für diese beiden Körper vorhandenen physikalischen Constanten, die ich bereits früher angeführt und discutirt habe¹⁾, auch in die gegenwärtige Tafel aufgenommen worden.

Durch Heinr. Goldschmidt's²⁾ Untersuchungen ist es bekanntlich wahrscheinlich gemacht worden, dass das bisher räthselhafte Carvol, $C_{10}H_{14}O$, zu dem isomeren Carvacrol (Paracymophenol) in derselben Beziehung steht wie Ad. Baeyer's secundäres zum tertiären Phloroglucin:



Die Bestimmung der Molekularrefraction der genannten Körper bestätigt diese Auffassung.

Das Carvacrol sollte entsprechend der Saturationsformel $C_{10}H_{14}O' \mid \bar{=}_3$ eine Aethylengruppe mehr und eine Ketongruppe weniger enthalten als das Carvol, $C_{10}H_{14}O'' \mid \bar{=}_2$. Demgemäss sollte die Molekularrefraction des Carvacrols gleich derjenigen des Car-

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 352 (1887) und diese Berichte XX, 2306 (1887).

²⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte XX, 490 (1887).

vols + 1.78—0.76 = + 1.02 sein¹⁾. Die Beobachtung ergab die Werthe 45.90 und 45.49 für die beiden Körper, daher ein Plus von 0.51 für das Carvacrol, statt 1.02. Die Abweichung von dem theoretisch erforderlichen Differenzwerthe liegt durchaus innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen. Die beobachteten Molekularrefractionen für Carvacrol, 45.90, und Carvol, 45.49 stimmen in der That mit den von den Saturationsformel $C_{10}H_{14}O'$ \bar{r}_3 , bezw. $C_{10}H_{14}O''$ \bar{r}_2 verlangten theoretischen Ziffern 46.28 resp. 45.26 sehr befriedigend, nämlich auf 0.33 bezw. 0.23, überein, so dass die angenommenen Saturations- und Structurformeln durch das refractometrische Verhalten der erwähnten Körper eine vollkommene Bestätigung finden.

§ 7.

Safrol und Shikimol, $C_{10}H_{10}O_2$.

Das Safrol, welches den Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von *Sassafras officinalis* bildet und vor einigen Jahren von Poleck und Schiff²⁾ näher untersucht worden ist, bietet ein frappantes Beispiel dafür, mit welchem Nutzen die refractometrische Methode bei Untersuchungen bezüglich der chemischen Constitution der Körper angewandt werden kann. Hr. Poleck spricht sich über diesen Gegenstand mit folgenden Worten aus: »Es dürfte nicht uninteressant sein, schliesslich daran zu erinnern, dass bei der Untersuchung des Safrols zunächst das physikalische Verhalten, die Molekularrefraction, diesen Körper als ein Benzolderivat erkennen liess, während zwingende chemische Gründe dieser Auffassung damals nicht zur Seite standen«³⁾. In der That giebt, wie ich hier zeigen werde, die Kenntniss der Molekularrefraction, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der chemischen Verhältnisse, welche bei den auf physikalische Argumente gestützten Folgerungen selbstverständlich immer mit zu Rathe zu ziehen sind, sehr genauen Aufschluss über die Constitution des Safrols. Lässt man die von Poleck und Schiff aufgefundenen chemischen That-

¹⁾ Die Atomrefraction des carbonylischen Sauerstoffs, rO'' ist gleich 2.34; die des einfach verketteten (in Hydroxyl oder Alkoxy) rO' = 1.58, daher ist das Refractionsäquivalent der Carbonyl- oder sog. Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff $2.34 - 1.58 = 0.76$ — unter der conventionellen Voraussetzung, dass die Atomrefraction des Kohlenstoffs im Carbonyl dieselbe ist wie diejenige in paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Man vergleiche die Begründung in Bezug auf die alte Refractionsconstante $\frac{n-1}{d}$ in Ann. Chem. Pharm. 203, 42 § 9 und diese Berichte XIII, 1124 (1880).

²⁾ Julius Schiff, diese Berichte XVII, 1935 (1884); Th. Poleck, loc. cit. 1940.

³⁾ Th. Poleck, diese Berichte XIX, 1094 (1886).

sachen nicht ausser Acht, so erlaubt die Molekularrefraction thatsächlich nicht nur auf die Gegenwart von drei oder vier Aethylenbindungen im Safrol zu schliessen¹⁾, sondern sie liefert dann eine viel bestimmtere Auskunft.

Nach den genannten Beobachtern ist das Safrol unter keinen Umständen reducirbar, eben so wenig bildet es Additionsproducte mit Halogenen oder Halogenwasserstoffsäuren. Die chemische Untersuchung hatte ferner ergeben, dass die beiden Sauerstoffatome weder in der Form von Hydroxyl, Carbonyl oder Carboxyl vorhanden seien, dass sie äusserst fest gebunden sind und sich durch kein Agens herausnehmen lassen. Es bleibt daher nur der Schluss übrig, dass beide Sauerstoffatome direct mit je zwei Kohlenstoffatomen verkettet seien. Durch Erhitzen mit Aetzkalk, Zinkstaub und reducirtem Kupfer bis zur Rothgluth konnte weder Benzol, noch ein Derivat desselben erhalten werden, auch gelang es nicht, eine Sulfosäure oder eine Nitroverbindung darzustellen. Die Oxydation ergab Kohlen-, Oxal-, Ameisen- und Propionsäure.

Diese chemischen Thatsachen bieten offenbar keinen Anhalt, in dem Safrol ein Benzolderivat zu vermuthen. Noch weniger aber konnte man den Körper als olefinisches Gebilde ansehen. Hiergegen sprach die Unmöglichkeit der Reduction und die Unfähigkeit, Halogene etc. zu addiren. Das chemische Verhalten lieferte darnach kein bestimmtes Resultat. Es hätte vielleicht die Vermuthung wecken können, dass man es hier mit einem eigenthümlichen gesättigten Gebilde, in welchem nur einfache Atombindungen enthalten seien, zu thun habe. Eine Aufklärung brachte erst die Bestimmung der Molekularrefraction des Safrols.

Aus Brechungsindex, Dichte und Molekulargewicht ergibt sich der experimentelle Werth $\left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\right) \frac{P}{d} = 45.77^2)$. Erinnern wir uns nun daran, dass die Sauerstoffatome im Safrol nicht in carbonylischer Bindung, also nicht als O'', sondern in einfacher, alkoxyliischer Bindung (C. O. C), also als O' enthalten sind. Es ergibt sich dann für die vorläufige Safrolformel C₁₀H₁₀O'₂ das Refractionsäquivalent 38.36. Zieht man diesen Betrag von dem beobachteten ab, so resultirt das Increment 7.41. Dieses entspricht aber fast genau dem refractometrischen Werthe von vier Aethylenbindungen, denn es ist $r_{\text{Aethylen}}^{\text{M}} = 4 \cdot 1.78 = 7.12$; oder mit anderen Worten: die Saturationsformel C₁₀H₁₀O'₂; $r_{\text{Aethylen}}^{\text{M}} = 4$ verlangt die theoretische Molekularrefraction 38.36 + 7.12 = 45.48,

¹⁾ Wie in diesen Berichten XVII, 1944 von Hrn. O. E. Meyer erklärt und von Hrn. Th. Poleck angenommen wird.

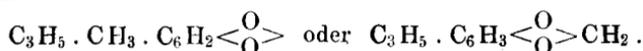
²⁾ In Hrn. Poleck's Abhandlung (diese Berichte XVII, 1943) ist der durch einen Rechenfehler entstellte Werth 46.13 angegeben.

während die Beobachtung 45.77 ergibt, wodurch also die Gegenwart von vier Aethylenbindungen im Safrol angezeigt wird.

Auf Grund der so festgestellten Saturationsformel $C_{10}H_{10}O'_2|_{=4}$ lassen sich dann noch weitere Schlüsse betreffs der Structur des Körpers ziehen. Da nach dem chemischen Verhalten ein olefinisches Gebilde hier keinesfalls angenommen werden darf, so liegt der Gedanke nahe, dass, obwohl kein Glied der aromatischen Reihe durch Abbau gewonnen werden konnte, dennoch das Safrol ein Derivat des Benzols sei, wie solche ja in den ätherischen Oelen sehr häufig vorkommen. Und dieser Sachverhalt wurde denn auch von Hrn. Poleck sofort erkannt, indem er das Safrol als einen Cymolabkömmling ansprach.

Aus der Kenntniss der Bindungsweise der beiden Sauerstoffatome und der Molekularrefraction des Safrols folgt aber, wie wir sahen, die Saturationsformel $C_{10}H_{10}O'_2 =_4$, d. h. die Anwesenheit von vier, nicht von drei Aethylenbindungen. Darnach wäre also der fragliche Körper am wahrscheinlichsten als ein in der Seitenkette ungesättigtes Cymol-derivat aufzufassen, also als Verwandter des Anethols oder Eugenols, Körper, deren Anwesenheit in vielen ätherischen Oelen ja bekannt ist.

Als in dem Derivat eines Kohlenwasserstoffes (C_nH_{2n+2}) — $6H_2 + |_{=4}$ müssen nun im Safrol vier Valenzen zu Ringschliessungen, und also zur Erzeugung zweier Ringgruppen benutzt sein. Ausser dem sechsgliedrigen Benzolkern ist daher noch eine ringförmige Atomgruppe im Safrol enthalten. Da die ungesättigte Seitenkette am wahrscheinlichsten Allyl oder Propenyl ist, so ergeben sich dann folgende aufgelöste Formeln:



Eine Substanz von der ersteren Zusammensetzung würde jedenfalls zu einem Phenol reducirbar sein, was im vorliegenden Falle nicht stattfindet; so ist denn die zweite Formel als der am meisen wahrscheinliche Ausdruck der chemischen Beschaffenheit des Safrols zu bezeichnen. Weitere Beobachtungen haben auch in der That dieses Resultat ergeben.

Eijkmann¹⁾ fand nämlich im ätherischen Oele der Blätter und Früchte von *Illicium religiosum*, dem japanischen Shikimino-ki, neben geringeren Mengen eines Terpens hauptsächlich Eugenol und einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$, der Shikimol genannt wurde. Diese Substanz erwies sich als dem Safrol in allen Beziehungen sehr ähnlich und die Bestimmung der physikalischen Constanten hat die Identität höchst wahrscheinlich gemacht. Die in unserer Tafel angeführten Beobachtungen zeigen, dass Dichte, Brechungs-

¹⁾ J. F. Eijkmann, Rec. trav. chim. Pays Bas 4, 32 (1885).

Tafel der physikalischen Constanten der Sauerstoff-haltigen Terpenabkömmlinge.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Name und Herkunft des Körpers	Beobachter	Saturations- Formel	Siede- punkt	Rotations- vermögen	Temperatur für Dichte und Brechungs- index	Dichte d	Brechungs- index n _D	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	Beobachtete Mol. Refract. $\frac{(n^2-1)P}{(n^2+2)d}$	Theoretische Mol. Refract. $M = R + z \cdot r$
§ 1.										
Menthol (Mentha piperita)	Gladstone u. Dale	(1) C ₁₀ H ₂₀ O'	212°	—	43	0.8786	1.4479	0.3046	47.52	47.18
Hydromenthen (aus Menthol mit ZnCl ₂)	Atkinson u. Yoshida	(2) C ₁₀ H ₁₈ =	167.4	+	8.5	0.8137	1.4490	0.3296	45.49	45.30
Menthon (Oxydation des Menthols)	» »	(2) C ₁₀ H ₁₈ O''	206.3	+	8.5	0.9060	1.4528	0.2982	45.93	45.86
§ 2.										
Cineol (Cajeputöl, Melaleuca leucodendr.)	Gladstone	(3) C ₁₀ H ₁₈ O'	ca. 175	0	21.5	0.9207	1.4571	0.2959	45.56	45.10
§ 3.										
Terpineol, aus Linkspinen } mit alkoho- » » Rechtspinen } lischer H ₂ SO ₄	Kanonnikoff u. Flawitzky	(4) C ₁₀ H ₁₈ O' =	212-215	—	19.7	0.9183	1.4719	0.3049	46.95	46.88
» » Terpinhydrat	Flawitzky	(5) »	214-218	+	16	0.9215	1.4739	0.3049	46.96	46.88
	Gladstone	(3) »	210?	0	10	0.9296	1.4805	0.3059	47.10	46.88
§ 4.										
Aethylcampher (aus Campher nach Baubigny)	Kanonnikoff	(7) $\left\{ \begin{array}{l} C_{10}H_{15} \\ C_2H_5 \end{array} \right\} O''$	226	+	20	0.9446	1.4694	0.2951	53.11	52.90
§ 5.										
Myristicol (Myristica aromatica)	Gladstone	(8) C ₁₀ H ₁₆ O' = ₂	224	+	20	0.9446	1.4887	0.3054	46.42	46.58
Absinthol (Artemisia Absinthium)	»	(3) C ₁₀ H ₁₆ O' =	217	+	22	0.9128	1.4485	0.2936	44.62	44.80
§ 6.										
Carvol (Carum Carvi)	Gladstone	(6) C ₁₀ H ₁₄ O'' = ₂	227	+	11	0.9667	1.4981	0.3033	45.49	45.26
Carvacrol (Umlagerung von Carvol)	Berliner	(9) C ₁₀ H ₁₄ O'' = ₃	233	0	20	0.9612	1.5000	0.3060	45.90	46.28
§ 7.										
Safrol (Sassafras officinalis)	Poleck u. Meyer	(10) C ₁₀ H ₁₀ O' ₂ = ₄	232	0	18	1.0956	1.5313	0.2825	45.77	45.48
Shikimol (Illicium religiosum)	Eijkman	(11) C ₁₀ H ₁₀ O' ₂ = ₄	?	0	15	1.0960	1.5288	0.2813	45.57	45.48

1) J. H. Gladstone u. T. P. Dale, Phil. Transact. 1863, 317.

2) R. W. Atkinson u. H. Yoshida, Journ. Chem. Soc. 41, 49 (1882).

3) Gladstone, Journ. Chem. Soc. 45, 241 (1884).

4) J. J. Kanonnikoff u. F. Flawitzky, des Ersteren Dissertation, Kasan 1880 und Journ. pract. Chem. [2] 32, 497, (1885).

5) Flawitzky, Diese Berichte XX, 1956 (1887).

6) Gladstone, Journ. Chem. Soc. 49, 609 (1886).

7) Kanonnikoff, Journ. pract. Chem. [2] 31, 321 (1885).

8) Gladstone, Journ. Chem. Soc. 23, 147 (1870) und loc. cit. 25, 1 (1872).

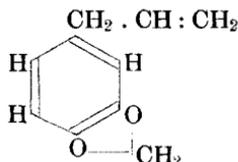
9) A. Berliner. Dissertation.

10) Th. Poleck u. O. E. Meyer, Diese Berichte XVII, 1940; XIX, 1094 (1884 und 1886).

11) J. F. Eijkman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 4, 32 (1885).

index¹⁾ und das daraus ermittelte Brechungsvermögen fast absolut übereinstimmen. Die Molekularrefraction ergibt sich zu 45.57 und bestätigt somit auch hier die Saturationsformel $C_{10}H_{10}O'_2 \mid \overline{=}_4$, welche 45.48 verlangt, auf das genaueste.

Durch sehr gelinde Oxydation mittelst Permanganat gelang es Eijkmann, aus dem Shikimol Piperonylsäure zu erhalten. Die von Poleck²⁾ dann wiederholte Oxydation des Safrols bestätigte auch in dieser Beziehung die Identität beider Körper. Mit sehr verdünnter Permanganatlösung wurde neben den schon früher beobachteten Fettsäuren auch, obwohl nur in kleiner Menge, Piperonal, $H\overset{1}{C}O$. $C_6H_3 < \overset{O(3)}{O(4)} > CH_2$ und Piperonylsäure aufgefunden. Damit war denn auch die chemische Natur des Safrols oder Shikimols aufgeklärt. Dieser Körper steht offenbar zum Piperonal in derselben Beziehung wie das Eugenol, $C_6H_3 \cdot C_3H_5 \cdot O\overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{O}H$, zum Vanillin, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}HO \cdot \overset{3}{O}CH_3 \cdot \overset{4}{O}H$, er ist Piperonal, in welchem anstatt des Aldehydrestes die Allylgruppe enthalten ist. Das Safrol, welches mit Eugenol zusammen im *Illicium religiosum* vorkommt, unterscheidet sich vom Eugenol in der Zusammensetzung nur durch ein Minus von H_2 , es ist offenbar ein Oxydationsproduct desselben und seine Constitutionsformel ist:



Hinzugefügt mag noch werden, dass Safrol und Shikimol optisch inactiv sind, wie es nach der obigen Structurformel der Fall sein muss. Mit derselben stimmt auch das vorher hauptsächlich aus der Molekularrefraction abgeleitete Resultat vollständig überein.

Die Brauchbarkeit der refractometrischen Untersuchungsmethode für chemische Zwecke hat sich somit auch an der hier zuletzt behandelten, verhältnissmässig verwickelten Aufgabe bewährt gefunden.

Freiburg i. B. Januar 1888.

¹⁾ Der Index für die Linie C, welcher nicht gemessen wurde, ist von mir aus denjenigen für B, F und G mittels Cauchy's dreigliedriger Formel interpolirt worden. Die beobachteten Indices für D und F stimmen bei Safrol und Shikimol ebenfalls nahezu vollkommen überein.

²⁾ Th. Poleck, diese Berichte XIX, 1094 (1886).