

164. J. Norman Collie: Ueber die Constitution des Terpentins und des Camphers.

(Eingegangen am 3. März.)

Die Frage nach der Constitution der Terpene und der mit ihnen verwandten Verbindungen befindet sich, obgleich die Aufmerksamkeit der Chemiker sich vielfach darauf gerichtet hat, doch immer noch in einem sehr wenig zufriedenstellenden Zustande. Die verschiedenen vorgeschlagenen Formeln sind alle noch nicht über die Kritik erhaben, da sie oft nicht im Stande sind, alle bekannten Reactionen, Zersetzungen, optische und andere Eigenschaften der verschiedenen Glieder dieser bemerkenswerthen Gruppe von Verbindungen zu erklären. Es rührt nicht von einem Mangel an Kenntnissen über die Terpene her, dass die Ermittlung der Constitutionsformeln dieser Gruppe bis auf die Gegenwart noch so weit hinter derjenigen bei andern natürlich vorkommenden Substanzen wie den Zuckern und den einfacher zusammengesetzten Alkaloïden zurücksteht; sondern die Ursache liegt vielmehr in ihrem wechselnden Charakter. Einer Reihe von Reagentien gegenüber verhalten sie sich wie Olefine, während durch andere mit mehr oder weniger grosser Leichtigkeit Cymol und andere wohldefinierte Benzolabkömmlinge gebildet werden.

Ferner vereinigen sich die natürlich vorkommenden Varietäten mit Chlorwasserstoffsäure, entzieht man ihnen aber diese Säure wiederum durch geeignete Agentien, so werden andere Terpene von derselben empirischen Formel gebildet, welche von den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen verschieden sind.

Es scheint nur ein geringer Zweifel darüber zu bestehen, dass sie einen Kern von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, in der That würde es fast unmöglich sein, eine Formel für diese Körper aufzustellen, welche nicht einen geschlossenen Ring enthielte, auch sind sie ohne Zweifel dem Cymol sehr nahe verwandt; und dennoch ist dieser sechsatomige Kohlenstoffkern wahrscheinlich weder ein Benzolring noch einer von den gewöhnlichen hydrierten Benzolkernen. Andererseits aber ist es richtig, dass einige von den Hydriungsproducten der Benzolkohlenwasserstoffe in ihren Eigenschaften mit den Terpenen eine gewisse Aehnlichkeit haben; so bildet zum Beispiel Hexahydrotoluol bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Benzoësäure, sondern es wird vollständig zu Säuren der Paraffinreihe oxydirt. In der Naphtalinreihe ferner ist das Octohydronaphtalin ein Oel, welches nach Terpentin riecht, leicht Sauerstoff aus der Luft absorbirt und bei der Oxydation Kohlendioxyd und Essigsäure liefert. Tilden¹⁾ hat gezeigt, dass gewöhnliches Terpentin und Hesperidin

¹⁾ Chem. Soc. Trans. 1888, S. 880.

(aus Orangenöl) bei der Oxydation mit Salpetersäure fast ein Procent Paratoluylsäure liefern, andererseits aber giebt Dipenten bei der gleichen Behandlung 27.6 Procent dieser Säure. Wir ersehen hieraus, dass die Beziehung zu den Benzolverbindungen eine nahe sein muss, denn Salpetersäure wirkt nur selten als Condensationsmittel. Neben ihrer Beziehung zum Cymol aber verhalten sich die Terpene zweifellos in vielen Beziehungen so, als ob sie Olefine wären. Dieser Punkt ist von Tilden klar hervorgehoben worden. Sie polymerisiren sich leicht durch Hitze oder durch Behandlung mit Schwefelsäure; dieses Verhalten ist genau das gleiche wie es Isobutylen und Amylen zeigen.

Sie verbinden sich sogleich mit Halogene unter Bildung von Additionsproducten, und in der gleichen Weise mit Wasserstoffsäuren, Wasser, unterchloriger Säure u. s. w., lauter Eigenschaften, welche in der Klasse der Benzolkohlenwasserstoffe keine Analogie haben.

Im letzten Jahre sind mehrere sehr wichtige Abhandlungen veröffentlicht worden, welche die Terpene zum Gegenstand haben. Wallach hat nicht nur eine grosse Zahl neuer Verbindungen beschrieben, sondern er hat auch in einer Arbeit¹⁾ eine ausführliche Uebersicht aller wichtigsten Thatsachen gegeben, welche in dieser Gruppe bis auf die heutige Zeit gewonnen worden sind. Widman²⁾ hat endgültig gezeigt, dass das gewöhnliche Cymol nicht als *p*-Propylmethylbenzol anzusehen sei, sondern dass es in Wahrheit *p*-Isopropylmethylbenzol ist. Dies ist von grosser Wichtigkeit, weil dadurch die Formeln aller Terpene berührt werden, welche sich in Cymol überführen lassen.

Die Arbeiten von Marsh³⁾ und von Brühl⁴⁾ über die Campher-derivate haben unsere Kenntnisse über diese interessante Gruppe gleichfalls erweitert. Trotzdem aber bleibt noch mancher Zweifel in Betreff der Richtigkeit der verschiedenen Formeln bestehen, welche von Zeit zu Zeit vorgeschlagen worden sind, um den Eigenschaften und Reactionen der Terpene Rechnung zu tragen.

Tilden hat die Wallach'sche Classification kritisirt, und neuerdings hat Marsh⁵⁾ mehrere Einwürfe gegen die von Wallach vorgeschlagenen Formeln vorgebracht. Aus der Masse des Materials, welches gesammelt worden ist, lassen sich sicherlich einige Formeln auswählen, welche zum Mindesten mehr mit den bekannten Eigen-

1) Diese Berichte XXIV, 1525.

2) Diese Berichte XXIV, 439.

3) Chem. Soc. Trans. 1891, S. 648, 725, 966.

4) Diese Berichte XXIV, 3373.

5) Chem. Soc. Trans. 1890. S. 961.

schaften der Terpene in Einklang stehen, als es die gegenwärtigen im Stande zu sein scheinen. Meines Erachtens ist das beim Pinen möglich und es giebt hier Formeln, welche den meisten dieser Erfordernisse genügen.

Unter den Terpenen nimmt das Camphen offenbar eine Sonderstellung ein, einerseits verwandt mit den Terpenen und andererseits mit der Gruppe, welche den Campher und die vom Campher durch Oxydation sich ableitenden Säuren enthält. Um aber auf das Pinen zurückzukommen, so fragen wir, was kann aus seinen Reactionen und Eigenschaften gefolgert werden?

1. Pinen ist eine Verbindung, welche sich theilweise wie ein Olefin verhält und auch so als ob sie einen sechsgliedrigen Kohlenstoffring enthielte, einen Ring, welcher jedoch nicht die Eigenschaften eines wirklichen Benzols besitzt.

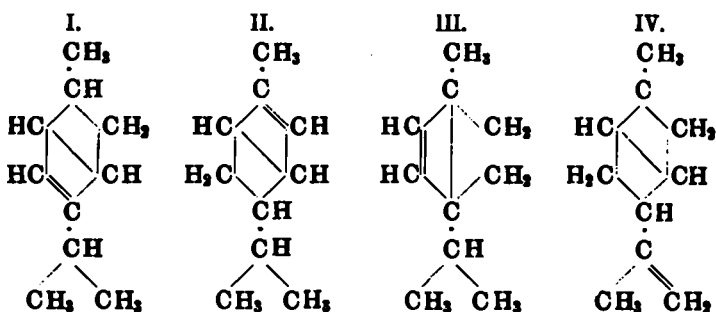
2. Mit diesem Ringe verbunden ist wahrscheinlich eine Isopropyl- oder Propylengruppe und eine Methylgruppe, welche zu einander in der Parabeziehung stehen.

3. Nach seinen optischen Eigenschaften scheint dieser Kohlenwasserstoff nur eine Aethylenbindung zu besitzen.

4. Er enthält ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome.

5. Er verbindet sich leicht mit den Halogenen, Wasserstoffsäuren, Wasser u. s. w., Eigenschaften, welche sich bei den Olefinen vorfinden und nicht bei den Derivaten des Benzols.

Aus den angeführten Eigenschaften lassen sich wenigstens vier verschiedene Formeln ableiten:

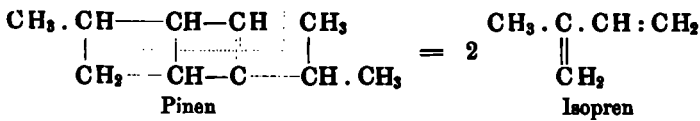


Bis jetzt scheinen nicht viele Beweise zu Gunsten einer der obigen Formeln im Speciellen vorhanden zu sein. Wallach hat No. II als diejenige gewählt, welche die Reactionen des Pinens am besten erkläre, doch vermag sie, wie Marsh hervorgehoben hat, die Umwandlung in Camphen keineswegs in zufriedenstellender Weise aufzuklären.

Da das kürzlich entdeckte Terpen, das Fenchon, bei der Oxydation Dimethylmalonsäure liefert, so muss es ein Kohlenstoffatom enthalten, welches an vier andere Kohlenstoffatome gebunden ist, und No. III. ist die einzige Formel, bei der das der Fall ist.

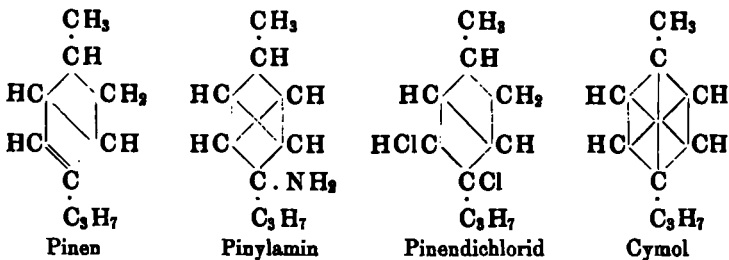
Von den zwei übrigen Formeln erscheint No. I. als die wahrscheinlichste; dieselbe erklärt, wie ich zeigen werde, nicht nur die meisten Reactionen des Pinens, sondern auch die des Camphens, des Camphers und der Camphersäuren.

Wenn Terpentin durch eine rothglühende Röhre geleitet wird, so zersetzt es sich in den Kohlenwasserstoff Isopren.

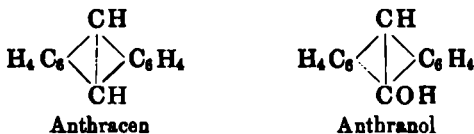


Wenn dem Pinen die obige Formel zukommt, so ist dasselbe nicht ein Benzolderivat, sondern eine Ditetramethylenverbindung. Es ist theilweise ein Olefin, enthält aber doch einen Kern aus sechs Kohlenstoffatomen.

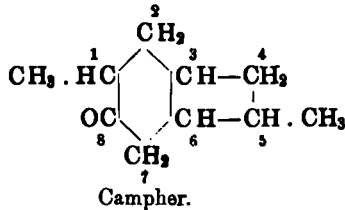
Pinen giebt mit Nitrosylchlorid ein Additionsproduct, welches bei der Reduction Pinyllamin liefert. Das Hydrochlorat dieser Verbindung spaltet sich beim Erhitzen glatt in Cymol und Ammoniumchlorid. Die Wirkung der Hitze auf das Dichlorid des Pinens ist genau die gleiche; es bildet sich dabei Cymol und Chlorwasserstoffsäure:



Pinen absorbiert Sauerstoff aus der Luft, und kürzlich hat Walbach ein Oxydationsproduct der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, das Pinol, dargestellt. Die Bildung des Pinols scheint analog der Bildung des Anthranols aus Anthracen:



und die letzte Verbindung giebt bei der Oxydation Campher.



Wir können nun sehen, wie die meisten der oben erwähnten Kohlenwasserstoffe gebildet werden können.

Eine Aufspaltung zwischen 3—4 giebt *p*-Cymol.

Eine Aufspaltung zwischen 5—6 giebt *m*-Cymol.

Eine Aufspaltung zwischen 4—5 giebt Dimethyläthylbenzol.

Eine Aufspaltung zwischen 3—4 und Elimination von Wasserstoff giebt Carvacrol.

Eine Aufspaltung zwischen 3—4 und 5—6 und Verlust von Wasserstoff giebt *o*-Cresol u. s. w.

Es giebt noch einen andern Punkt in Beziehung auf den Campher, den man meiner Meinung nach nicht hervorgehoben hat, das ist die Aehnlichkeit im Geruch u. s. w. des Camphers und solcher Substanzen, wie Thymol, Carvacrol und Körpern dieser Klasse, bei denen ohne Zweifel die CO- oder COH-Gruppe im Benzolring einer Methyl- oder Isopropylgruppe benachbart ist.

In naher Beziehung zum Campher stehen Carvol und Menthon:

Carvol, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$.

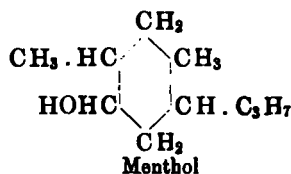
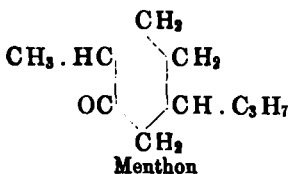
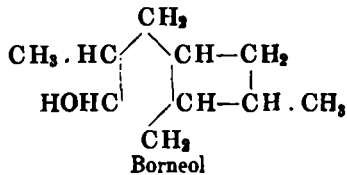
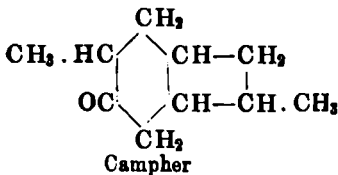
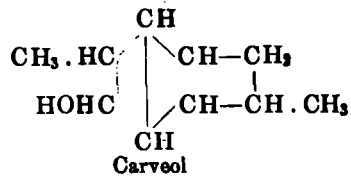
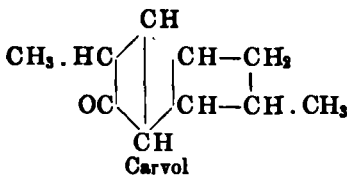
Carveol, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OH}$.

Campher, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.

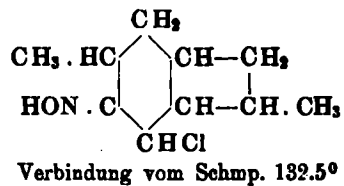
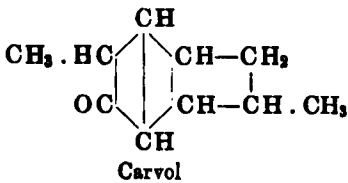
Borneol, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$.

Menthon, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

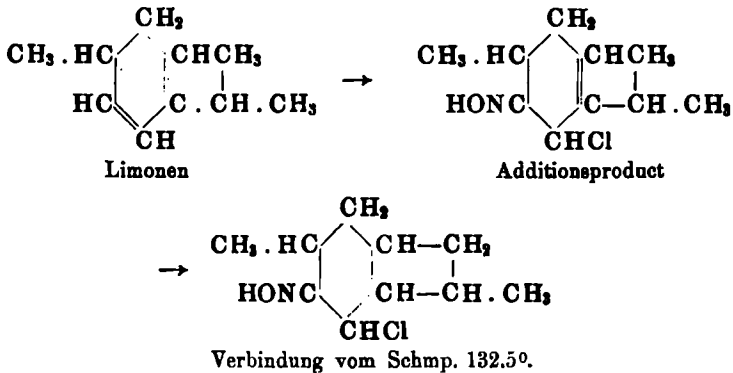
Menthol, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$.



Neuerdings haben Goldschmidt und Zürrer¹⁾ auf die Beziehung zwischen Limonen und Carvol hingewiesen. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Carvol erhielten sie ein Monoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, vom Schmelzpunkt 71° , welches mit Chlorwasserstoffsäure eine Substanz, $C_{10}H_{16}NOCl$, vom Schmelzpunkt 132.5° liefert. Diese letztere Substanz scheint identisch zu sein mit einer Verbindung, welche Tilden aus Limonen bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid erhalten hat:



Nimmt man für das Limonen die wahrscheinlichste Formel an, welche von Wallach und von Brühl gegeben worden ist, so stellt sich die Reaction folgendermaassen dar:



Ehe ich zur Beschreibung der Umwandlung des Camphers in Camphersäure übergehe, will ich zunächst die Eigenschaften der Camphersäure anführen:

1. Sie ist eine zweibasische Säure, welche beim Erhitzen ein Anhydrid liefert.
2. Sie existirt in vier isomeren Formen, + und - plan- und axialsymmetrische Modificationen (drei sind bekannt).
3. Mit Chlor- und Jodwasserstoffsäure und Zinkchlorid erhält man Tetra- und Hexahydro-*m*-xylole.
4. Sie ist eine gesättigte Verbindung; mit Brom entstehen Substitutionsproducte, Natriumamalgam ist ohne Einwirkung.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1729 und XX, 486.

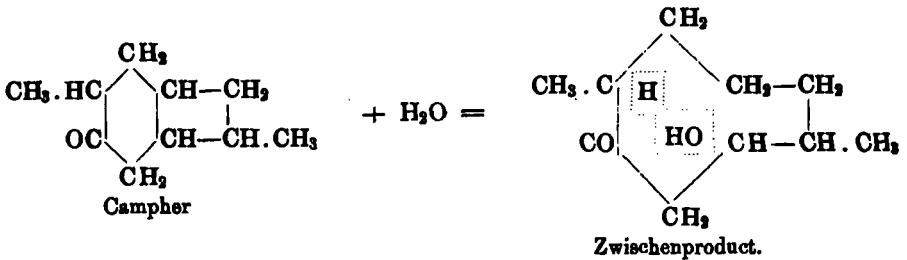
5. Ihr Calciumsalz giebt bei der trocknen Destillation Campheron.

6. In der Kalischmelze entstehen Pimelinsäure (Isopropylbernsteinsäure) und Buttersäuren.

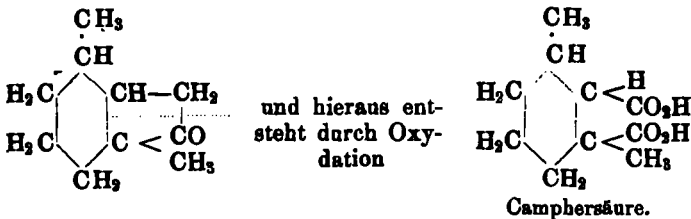
7. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man Camphoronsäure (Isopropyltricarballylsäure).

Bei der Umwandlung des Camphers in Camphersäure scheint eine beträchtliche Veränderung im Molekül stattzufinden, denn es scheint nicht möglich, aus der Camphersäure entweder Campher oder eine von den Cymolverbindungen zu erhalten, welche sich aus dem Campher so leicht bilden.

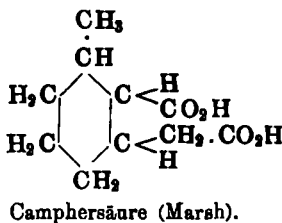
Im Folgenden ist die Art und Weise angegeben, in welcher meiner Ansicht nach der Campher in Camphersäure umgewandelt wird:



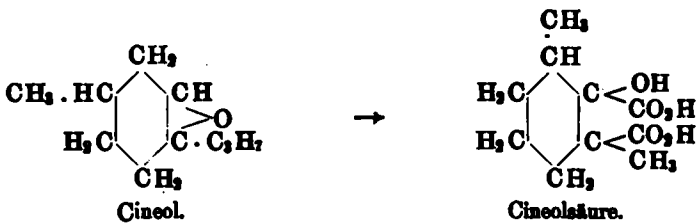
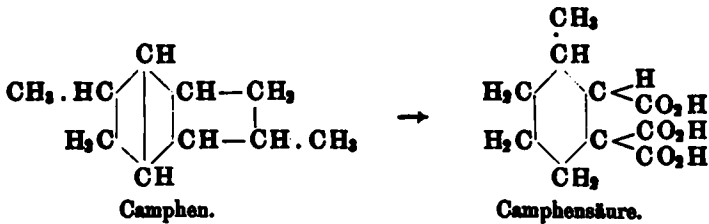
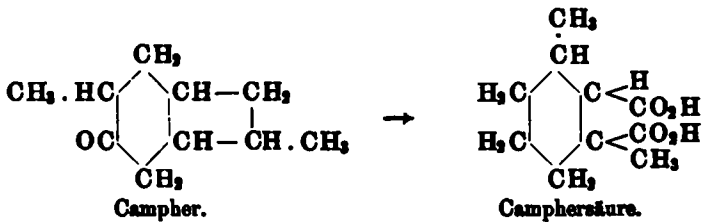
Die letztere Formel lässt sich auch folgendermaassen schreiben:



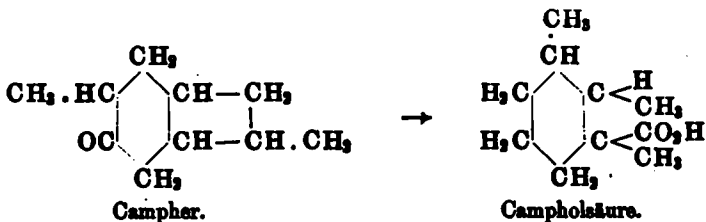
Die Camphersäure wäre also nach dieser Formel ein Hexamethylenderivat, ein Gedanke, welchem Marsh zuerst Ausdruck gegeben hat; derselbe giebt der Camphersäure folgende Formel:



Camphen und Cineol geben beide bei der Oxydation Säuren, welche in ihren Eigenschaften der Camphersäure ähnlich sind, Camphen liefert Camphensäure, $C_{10}H_{14}O_6$, und Pyrocamphensäure, $C_9H_{14}O_4$, und Cineol bildet Cineolsäure, $C_{10}H_{16}O_5$. Bei Anwendung derselben molecularen Anordnung wie bei der oben besprochenen Umwandlung des Camphers in Camphersäure gelangt man zu folgenden Bildern:

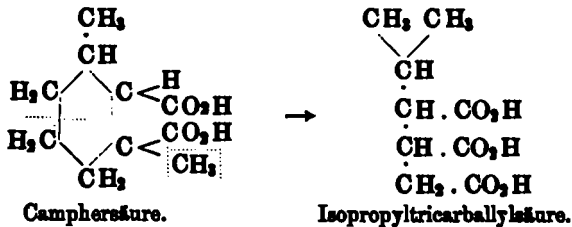


Eine andere Säure, welche wahrscheinlich zu dieser Reihe gehört, ist die Campholsäure:

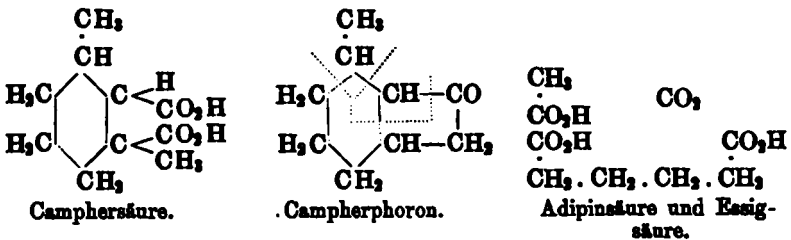


Diese Formel der Camphersäure stimmt mit den oben angeführten Eigenschaften dieser Säure gut überein. Die Umwandlung in Hexa-

und Tetrahydro-*m*-xylol, sowie die Bildung von Pimelinsäure lassen sich sofort deutlich erkennen, ebenso die Entstehung von Isopropyltricarballylsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure:



Endlich liefert das Calciumsalz der Camphersäure beim Erhitzen Campherphoron, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure Xylidinsäure und bei der Oxydation mit Chromsäure Adipinsäure und Essigsäure giebt; dies lässt sich folgendermaassen erklären:



Zum Schluss möchte ich noch darauf hinweisen, dass dieser Versuch zur Erklärung der Reactionen des Pinens und Camphers, obgleich er nicht einwurfsfrei ist, doch einige von den Reactionen dieser Körper erklärt, was die gegenwärtig gebrauchten Formeln nicht vermögen; und ich hoffe, dass durch diese Hypothese ein neues Licht auf diese interessante Klasse von Verbindungen geworfen wird, was späteren Forschern über diesen Gegenstand von Nutzen sein könnte.

London, im Februar 1892.

Chemical Laboratory, University College.