

580. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer: Zur Kenntnis der Bestandteile Ätherischer Öle. (Regenerierung des „Caryophyllens“.)

(Eingegangen am 15. November 1910.)

Seit ca. 15 Jahren ist der eine von uns mit der Aboxydation des Caryophyllens beschäftigt, um die Konstitution dieses Sesquiterpens aufzuklären. Inzwischen sind über die Oxydation des Caryophyllens von Deußen¹⁾ und Haarmann²⁾ Veröffentlichungen erschienen. Man erhält bei dieser Oxydation zum Teil recht gut krystallisierte Verbindungen; jedoch ist es bisher unmöglich gewesen, aus diesen wohlcharakterisierten Derivaten einen einwandfreien Schluß auf die nähere Konstitution zu ziehen.

Das Caryophyllen bildet verschiedene wohlcharakterisierte Derivate, und zwar z. B. das Dihydrochlorid vom Schmp. 69—70°, das blaue Nitrosit vom Schmp. 113°, 4 Nitroschloride usw. Mit Ausnahme des Dihydrochlorides bieten diese Verbindungen zur Regenerierung geringere Aussicht, und gerade die Wiedergewinnung des Caryophyllens aus einem seiner festen Derivate mußte das nächste Ziel sein, damit man evtl. reines Caryophyllen erhielt. Über die bis zum Jahre 1905 vorliegende Literatur betreffend das Dihydrochlorid vergleiche man ausführliche Werke, ebenso über die anderen Derivate und über das Vorkommen des Caryophyllens³⁾. Besonders sind es Schreiner und Kremers⁴⁾ gewesen, die in letzter Zeit versucht haben, aus dem Dihydrochlorid das Caryophyllen wiederzugewinnen. Aber auch schon lange Zeit vorher haben Soubeiran und Capitaine, sowie andere Forscher versucht, durch Salzsäure-Abspaltung zum Caryophyllen zurückzugelangen. Ein ähnliches Regenerieren auf analogem Wege ist mit Erfolg beim Cadinen zu verzeichnen. In letzter Zeit ist von Schimmel & Co.⁵⁾ eine ausführliche Mitteilung über das Dihydrochlorid des Caryophyllens und seine Zersetzung erfolgt. Diese letzte Mitteilung veranlaßt uns, schon heute über unsere Resultate eine Mitteilung zu bringen.

Die Abspaltung der Salzsäure aus dem Dihydrochlorid schien bisher ein konstant zusammengesetztes Abspaltungsprodukt zu liefern, das aber nicht identisch ist mit dem Ausgangsmaterial; mag man nämlich die Salzsäure mittels Eisessig und Natriumacetat

¹⁾ Ann. d. Chem. 359, 258.

²⁾ Diese Berichte 42, 1062 [1909].

³⁾ Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. II, S. 571.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. 1902, I, 41.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1910, S. 173 ff.

(Schreiner und Kremers, l. c.) oder mit alkoholischer Kalilauge (Schimmel & Co.) abspalten, in allen Fällen resultiert ein Sesquiterpen, daß dieselben physikalischen Konstanten (Sd_{13} , 123—124°; $d_{20} = \text{ca. } 0.915$, $n_D^{20} = 1.499$) aufweist, ja sogar die Polarisation erschien in allen Fällen ziemlich ähnlich ($\alpha_D = \text{ca. } -35^\circ$). Aus diesen übereinstimmenden physikalischen Daten konnte man den Schluß ziehen, daß ein einheitliches Produkt vorliegt, und man hat dieses Sesquiterpen als tricyclisch angesprochen.

Die Salzsäure kann in verschiedenem Sinne abgespalten werden: mit oder ohne Ringschluß. Findet die Salzsäure-Abspaltung ohne Ringschluß statt, so muß ein Sesquiterpen vom ungefähren Volumgewicht 0.90 resultieren; im anderen Falle muß ein Sesquiterpen regeneriert werden vom Volumgewicht ca. 0.93. Da nun alle bisher zurückgewonnenen Caryophyllene das Volumgewicht von ca. 0.915 haben, so schien es nicht unmöglich, daß trotz des gleichen Siedepunktes, Volumgewichtes, Brechungsexponenten und trotz der fast gleichen Polarisation die Säureabspaltung wahrscheinlich in zweifachem Sinne vor sich gegangen ist.

Wir betonen, daß wir unter »Caryophyllen« ein Sesquiterpen verstehen, das ein wohlcharakterisiertes festes Dihydrochlorid vom Schmp. 69—70° liefert. Es soll hierbei die Frage ganz außer acht bleiben, ob nicht die Möglichkeit vorliegt, daß dieses Dihydrochlorid, wie ja in allen ähnlichen Fällen, sei es mit oder ohne Umlagerung, aus verschiedenen Caryophyllenen gebildet werden kann, genau so, wie z. B. Limonen und Terpinolen theoretisch dasselbe Dihydrochlorid bilden können.

Regenerierung von bicyclischem Caryophyllen.

Man bereitet sich eine gesättigte methylalkoholische Kalilösung oder eine konzentrierte Lösung von Natriummethylat und fügt zu ungefähr 150 ccm dieser Lösung 15 g Caryophyllen-dihydrochlorid¹⁾;

¹⁾ Die Bereitung des Caryophyllen-dihydrochlorides ist bei den verschiedenen Forschern auf mehr oder weniger große Schwierigkeiten gestoßen; zuerst beobachtete Blanchet (Ann. d. Chem. 7, 156 [1833]) die Bildung dieses Körpers aus dem Copaivabalsamöl; später ist dieses Dihydrochlorid wieder erhalten und teilweise seine Existenz bestritten worden. So kann Wallach (Ann. d. Chem. 271, 298) ein krystallisiertes Dihydrochlorid aus dem Caryophyllen des Nelkenöles nicht gewinnen; es ist uns nunmehr gelungen, das Dihydrochlorid zu ca. 60% aus dem Caryophyllen des Nelkenöles herzustellen, indem wir die Angaben von Schimmel & Co. (l. c.) benutzten. Man erkennt hieraus, wie schwer es häufig gelingt, selbst nach bereits gegebenen Vorschriften dieselben Resultate wie andere Forscher zu erzielen.

indem man wiederholt umschüttelt, überläßt man das Ganze mehrere Tage sich selbst, erwärmt dann von Tag zu Tag um ca. 5–10° höher, bis bei ca. 60° die Umsetzung vollendet ist. Man gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, äthert aus, siedet den Äther ab und destilliert im Vakuum.

Fast das ganze Destillat zeigt folgende Eigenschaften:

$Sdp_{12} = 121-122.5^\circ$, $d_4^{20} = 0.8996$, $c_D = +19^\circ$ (1 dm), $n_D^{20} = 1.4990$, Mol.-Ref. gef. 66.58, ber. $C_{15}H_{24}$ 66.16. Für ein Caryophyllen des Nelkenstielöls geben Schimmel & Co. an: $Sdp. 259-261^\circ$, $d_{15} = 0.9064$, $\alpha_D = -7.45^\circ$, $n_D^{20} = 1.50003$, Mol.-Ref. gef. 66.53.

Wie wir sofort sehen werden, entsteht beim Ringschluß ein außerordentlich stark linksdrehendes Sesquiterpen (ca. -60°), das also bei einer Beimengung von nur wenigen Prozenten die Drehung des regenerierten bicyclischen Caryophyllens stark beeinflussen muß.

Um zu entscheiden, ob wirklich ein Caryophyllen vorliegt, wie es das ursprüngliche Ausgangsmaterial des Nelkenstielöls enthält, haben wir aus diesem regenerierten Caryophyllen das Dihydrochlorid dargestellt. Leitet man in die absolut-ätherische Lösung des regenerierten Kohlenwasserstoffes bis zur Sättigung Salzsäure in der Kälte ein, läßt dann über Nacht stehen, nimmt den Äther im Vakuum fort, so beginnt die Krystallisation des Dihydrochlorides, sobald aller Äther entfernt ist. Die Krystalle sind ebenso wie die ätherische Lösung farblos und scheiden sich schneeweiß ab, während die Lösung des Dihydrochlorides aus dem Rohcaryophyllen tief braun gefärbt ist und die Krystalle dieses Dihydrochlorides ihre weiße Farbe erst nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol annehmen.

Daß aber dasselbe Dihydrochlorid vorliegt, ob man vom Rohcaryophyllen oder vom regenerierten ausgeht, läßt sich aus dem in beiden Fällen bei 69–70° gefundenen Schmelzpunkt erkennen, ferner daraus, daß keine Depression des Schmelzpunktes beim Vermischen der beiden Dihydrochloride eintritt, und schließlich daraus, daß beide fast dieselbe Rechtsdrehung ($[\alpha]_D^{20} = \text{ca. } 50^\circ$) in einer 13-prozentigen ätherischen Lösung zeigen. Es sei besonders darauf aufmerksam gemacht, daß sowohl das schwach linksdrehende Roh-Caryophyllen als auch das regenerierte rechtsdrehende Caryophyllen dasselbe rechtsdrehende Dihydrochlorid liefern. Hieraus könnte man folgern, daß auch das regenerierte rechtsdrehende Caryophyllen sich bereits im Roh-Caryophyllen vorfindet, und daß die Rechtsdrehung nur durch ein stark linksdrehendes Sesquiterpen verdeckt wird; man vergleiche auch die Arbeiten von Deußen (l. c.) hierüber, dem es in mühevollen

Versuchen gelungen ist, das Roh-Caryophyllen in weniger stark und stärker linksdrehende Bestandteile zu zerlegen.

Tricyclisches Caryophyllen aus Caryophyllen-dihydrochlorid.

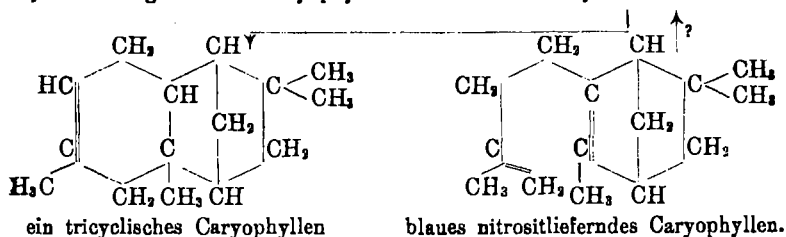
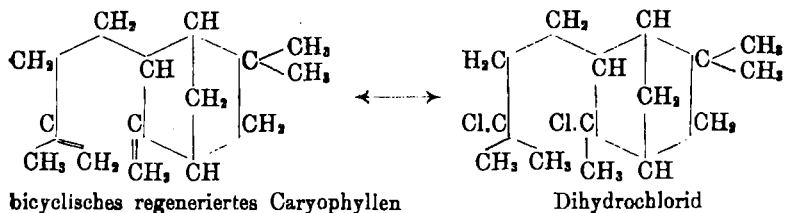
Wendet man zur Abspaltung des Chlorwasserstoffs verdünntere Alkalilösung oder aber höhere Temperatur an, oder nimmt man ein anderes Chlorwasserstoff-abspaltendes Mittel, wie Eisessig und Natriumacetat, so regeneriert man ein Caryophyllen, das wie alle Forscher bisher gefunden haben, das hohe Volumgewicht von ca. 0.915 besitzt, dagegen einen fast konstanten Brechungsexponenten und eine konstante Polarisation aufweist. Hieraus folgern die Forscher, daß ein tricyclisches Sesquiterpen vorläge; dem ist jedoch nicht so, denn es liegt kein einheitlicher Körper vor.

Nimmt man anstatt der erwähnten Abspaltungsmittel Pyridin oder Chinolin, so erhält man sofort ein isomeres »Caryophyllen«, das ein noch höheres Volumgewicht bei fast gleichem Brechungsexponenten besitzt. Vor allen Dingen aber war die Polarisation ganz bedeutend angestiegen. Folgendes Verfahren erwies sich für die Herstellung eines tricyclischen Caryophyllens als das geeignetste: 15 g Caryophyllen-dihydrochlorid vom Schmp. 69—70° werden mit ca. 40 g Chinolin $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es wird dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, abgedampft und im Vakuum der Kohlenwasserstoff destilliert. Er zeigt folgende Eigenschaften: $Sdp_{13} = 122-123^\circ$, $d_4^{20} = 0.927$, $n_D^{20} = 1.50246$, $\alpha_D^{20} = -57^\circ$ (1-dm-Rohr), Mol.-Ref. gef. 64.98, ber. für $C_{15}H_{24}$ $|\bar{r}| = 64.45$. Die gefundene Molekularrefraktion deutet darauf hin, daß dieser tricyclische Kohlenwasserstoff vielleicht noch nicht in ganz reinem Zustand vorliegt, so daß anzunehmen ist, daß die Linksdrehung noch etwas ansteigen dürfte.

Konstitution der Caryophyllene.

Nur um die Vorstellung der Umlagerungen in diesem so schwierigen Gebiete zu erleichtern, geben wir Formeln, die sich auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der gewonnenen Kohlenwasserstoffe stützen und sich anlehnen an die für die Santalene von dem einen von uns durch Abbau erwiesenen Konstitutionsformeln. Die große Ähnlichkeit, die das Caryophyllen und das bicyclische Santalen zeigen, lassen auch einen ähnlichen Bau des Moleküls vermuten; wir stehen nicht an, im bicyclischen Caryophyllen ein Ringsystem an-

zunehmen, wie es einem Pentocean-Typus, z. B. dem Campher, Camphen, Fenchen usw. zukommt, so daß wir folgende Formeln vorschlagen:



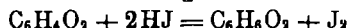
Diese Formeln werden vielleicht in Bezug auf die doppelten Bindungen oder Stellungen der Methylgruppen zu ändern sein, aber wir erkennen immerhin aus ihnen, daß im Roh-Caryophyllen ein in der Konstitution dem regenerierten nahe verwandtes Caryophyllen vorhanden sein kann, das ein blaues Nitrosit liefert, welches seinerseits, wie Deußen nachgewiesen hat, beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure ein neues Caryophyllen ergibt. Analoges gilt vom Tetrocean(Pinen)-Typus.

Breslau, Technische Hochschule, Mitte November 1910.

531. Edmund Knecht und Eva Hibbert:
Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse. IV.
Zur Bestimmung der Chinone.

(Eingegangen am 15. November 1910.)

Die bisherigen volumetrischen Methoden zur Bestimmung der Chinone beruhen fast durchweg auf der volumetrischen Bestimmung des von einer bestimmten Chinonmenge aus Jodkalium resp. aus Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung



freigemachten Jods.

Die Reaktion, welche der neuen Methode zugrunde liegt, ist die von dem einen von uns vor etwa 2 Jahren konstatierte leichte Re-