

Zeitschrift für angewandte Chemie

38. Jahrgang S. 105—124

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

5. Februar 1925, Nr. 6

Fortschritte auf dem Gebiete der Terpenchemie in den Jahren 1918—1923.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz.

(Eingeg. 12.10. 1924.)

In den letzten Jahren¹⁾ wurde eine große Anzahl von wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Terpenchemie veröffentlicht, deren Hauptergebnisse im folgenden zusammenge stellt und wiedergegeben werden sollen. Besonders hingewiesen sei auf die Arbeiten, die sich mit der Klärstellung eigenartiger Reaktionen, wie der Umwandlung des Isoborneols in Camphen und des Bornylchlorids in Camphenchlorhydrat, und mit der Konstitutionsermittlung oder -bestätigung verschiedener Verbindungen, z. B. des α -Pinens, Pinans, Selinens, Nerolidols, Diosphenols, Oxycaniphers von Schroetter und Ane monins, befassen. Sehr erfolgreich waren die systematisch durchgeführten Untersuchungen der bis vor kurzem noch wenig erforschten Sesquiterpene. Hervorgehoben seien ferner einige in den letzten Jahren gelungene Synthesen, die des α -Pinens, Linalools, Nerolidols, Farnesols, Norcamphers, Eugenols und Sinapins, die Darstellung einiger neuer Verbindungen, des Pinocamphans, Apocyclens, Fenchylens, Carens, Cadalins, Eudalins, Longifolens, Apotricyclols, p-Cumylacet aldehyds, Homocamphers, Safroldibromids und des wahren Camphenchlorhydrats, und von neuen analytischen Verfahren: die Bestimmungsmethode des Chlorgehaltes in Benzaldehyden. Zu den technisch wichtigen Körpern, deren Darstellungsverfahren verbessert oder durch andere Methoden ersetzt wurden, gehören unter andern: p-Cymol, Camphen, Bornylen, Menthol, Borneol, Terpin, Terpineol, Vanillin, Heliotropin, Δ^1 -Menthanon-3, Cainpher, Carvacrol, Thymol und Cumarin.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

p-Cymol. Gewinnung: Aus Spruce Terpentinöl, das aus der Sprucetanne als Nebenprodukt bei der Papierfabrikation durch den Sulfitprozeß erhalten wird, gewann A. S. Wheeler²⁾ reines p-Cymol, Siedep. 176 bis 176,5°. — Ein Verfahren zur Darstellung von p-Cymol aus dem bei der Campherfabrikation erhaltenen, bei etwa 175° siedenden Abfallterpenen oder aus den bei 175° und bei 160° siedenden Fraktionen von schwedischen oder polnischen Terpentinölen (Kienölen) gibt die Rheinische Campherfabrik Düsseldorf-Oberkassel³⁾ bekannt. Die Fraktionen werden allmählich bei Temperaturen von 10—80° chloriert, das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdämpfen destilliert, das übergehende Öl mit etwas Zinkchlorid erhitzt und darauf der Destillation unterworfen.

L. Bert⁴⁾ gewinnt p-Cymol mit 10% Ausbeute, indem er ein Molekül Magnesiumtoluylbromid auf eine ätherische Lösung von einem Molekül Isopropylsulfat wirken läßt.

Eigenschaften: Die physikalischen Eigenschaften des p-Cymols sind je nach der Herstellungsweise verschieden. Nach K. v. Auwers und H. Kollig⁵⁾ bleibt die Frage der wahren Konstanten von reinem p-Cymol nach wie vor offen.

¹⁾ Arbeiten aus dem Jahre 1924 wurden noch nicht berücksichtigt.

²⁾ Journ. Am. chem. Soc. **42**, 1842 [1920].

³⁾ D. R. P. 319 163 u. 319 162.

⁴⁾ C. r. **167**, 840 [1923].

⁵⁾ Berl. Ber. **55**, 3872 [1922].

Bildung unter besonderen Bedingungen: In dem bei der Verzuckerung des Holzes gewonnenen Leichtöl wiesen E. C. Heuser, L. Zeh und B. Aschan⁶⁾ unter anderm 4—4,5% Cymol nach. Unter dem Einfluß der Säuren wird wahrscheinlich das aus dem Harz des Holzes stammende α -Pinen in p-Cymol übergeführt.

Nach S. Komatsu⁷⁾ und Mitarbeitern kann Pinen und Menthen, nicht aber Menthol oder Borneol, durch 24 stündiges Erhitzen mit Schwefel auf 200° in p-Cymol übergeführt werden. Wahrscheinlich verdankt das beim Sulfitverfahren gewonnene Terpentinöl seinen hohen Cymolgehalt einem ähnlichen Vorgang.

Alcyelische Kohlenwasserstoffe.

Terpene. Allgemeines: O. Aschan⁸⁾ ließ ein Gemisch der theoretischen Mengen von absolutem Äther und Schwefelsäuremonohydrat (Diäthyloxoniumsulfat) auf einige Terpene einwirken und erhielt dabei sowohl Alkohole als auch Kohlenwasserstoffe. Auf diese Weise wurde aus Camphen optisch inaktives Camphenhydrat, aus Santen ein Gemisch von α - und β -Santenol, aus Dipenten ein Diterpen, aus α -Pinen Terpene und aus β -Pinen Diterpen gewonnen.

Santen. Bildung aus Santenol und α - und β -Fenchocamphorol: L. Ruzicka und Fr. Liebel⁹⁾ zeigten, daß Santen aus α - und β -Fenchocamphorol und aus Santenol beim Erhitzen mit wasserfreiem Kaliumbisulfat im Kohlensäurestrom unter Wasserabspaltung entsteht. Diese Reaktion wie auch die Bildung des Santens aus Camphenilon lassen sich bei Annahme einer Trycyclenzwischenbildung klar und einheitlich erklären.

Limonen. Reindarstellung: Über reine in Äther gelöste d- und l-Limonentetra bromide gewannen J. v. Braun und G. Lemke¹⁰⁾ mit Magnesium und Jod d-Limonen ($d_{20/4}$ 0,8411; $[\alpha]_{D 20} + 126^\circ 8,4'$) und l-Limonen ($d_{20/4}$ 0,8422; $[\alpha]_{D 20} - 122^\circ 6'$). Die d-Verbindung scheint als absolut rein und einheitlich angesehen werden zu können, bei der l-Verbindung ist eine geringe Razemisierung eingetreten. Die Magnesiumäthermethode wird als wertvolles Hilfsmittel zur Reindarstellung weiterer Verbindungen der Terpen- und Sesquiterpenreihe hingestellt.

Nitrosochlorid: Ein Verfahren zur Darstellung von Limonennitrosochlorid gibt H. Rupé¹¹⁾ bekannt. Das Verfahren, das viel bessere Ausbeuten ergibt als das sonst übliche (mit Äthyl- und Amylnitrit), beruht darauf, daß man in eine Lösung des Kohlenwasserstoffes direkt eine Mischung von nitrosoen Gasen und Salzsäuregas leitet. Die Gase müssen kalt zur Reaktion gelangen.

Phellandren. Gewinnung und Nitrit: Anscheinend vollkommen reines l- α -Phellandren (Siedep. 67 bis 68° [22 min]; $[\alpha]_{D 20} - 112,76^\circ$) gewannen H. G. Smith, E. Hurst und J. Read¹²⁾ durch fraktionierte Destillation und Behandeln der phellandrenhaltigen Fraktion mit Resorcinlösung. — Das α -Nitrit (Schmelzpt. 121

⁶⁾ Z. ang. Ch. **36**, 37 [1923].

⁷⁾ Mem. Coll. Science Kyoto **6**, 183 [1923].

⁸⁾ Meddeland från K., Vetenskapsakad. Nobelinst. **5**, Nr. 8 [1919].

⁹⁾ Helv. chim. acta **6**, 267 [1923].

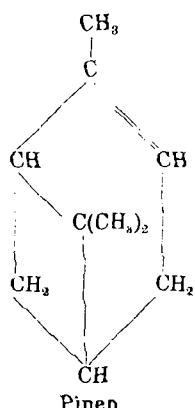
¹⁰⁾ Berl. Ber. **56**, 1562 [1923].

¹¹⁾ Helv. chim. acta **4**, 149 [1921].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. **123**, 1657 [1923].

bis 122°) zeigte eine große Mutarotation: α (in 1 %iger Benzollösung) nach 5 Minuten + 234,4°, nach 356 Stunden – 103,3°.

Pinen. Synthese von α -Pinen: Mit der Synthese des α -Pinens aus einer monocyclischen Verbindung (Pinonsäure) brachten L. Ruzicka und H. Treble ¹³⁾ den Nachweis, daß die von Wagner aufgestellte, bisher aber nicht restlos bewiesene Pinenformel richtig

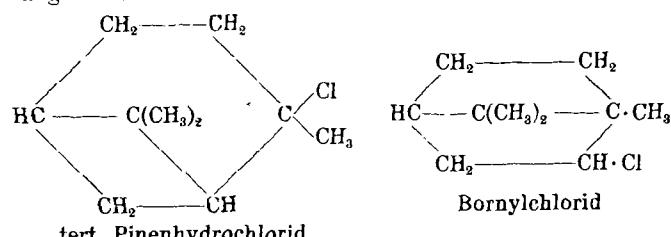


ist. Die Synthese erfolgte über den Äthylester der Pinonsäure, die Glycidiccarbonsäure, die Homopinocampheraldehydsäure, die Homopinocamphersäure, Pinocamphon, Pinylamin, Pinocamphylamin und Pinocamphyltrimethylammoniumjodid.

Zusammensetzung des α -Pinens: Da das aus Pinen gebildete Nitrosochlorid stets optisch inaktiv ist, nimmt H. Pariselle ¹⁴⁾ an, daß α -Pinen aus einem Gemisch von aktiven und inaktiven Isomeren besteht. Letztere geben das Nitrosochlorid.

Eigenschaften und Verhalten: Nach W. F. Sudro ¹⁵⁾ hat Pinen die Eigenschaft, Kohlensäure, Schwefelkioxid und Ammoniak zu absorbieren. 30 ccm Pinen nahmen 73,8 ccm Kohlensäure auf. Das Reaktionsprodukt gab mit Kalkwasser einen Niederschlag.

H. Meerwein und K. von Emster ¹⁶⁾ erhielten beim Einleiten von Chlorwasserstoff in mit Petroläther verdünntes reines Pinen bei –60° Pinenchlorhydrat (tert. Pinenhydrochlorid) in kristallinischer Form. In ätherischer Lösung blieb das Pinenchlorhydrat, das sich sonst leicht in Bornylchlorid umlagert, stabil und tagelang unverändert.



Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pinen in der Kälte erhielt L. Bert ¹⁷⁾ etwa 13 % p-Cymol, ein unbeständiges, flüssiges Pinendichlorid und ein beständiges, festes Pinendichlorid (Schmelzp. 183°).

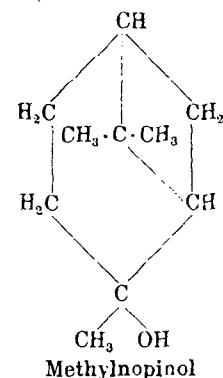
Nach L. Gurwitsch ¹⁸⁾ wird Pinen unter der Einwirkung von Floridin als Katalysator in Polyterpene und auch in isomere Monoterpenen, vor allem Camphen, umgewandelt. Die Umwandlung erfolgt so gut wie quantitativ. Anscheinend ruft das Floridin primär infolge

starker Adsorption eine reversible Polymerisation des Pinens hervor, die freiwerdende Wärme führt zu einer Rückspaltung der Polymerisationsprodukte, wobei isomere Terpene entstehen.

Ch. S. Venable ¹⁹⁾, der die Versuche von Gurwitsch wiederholte, gelangte zu andern Ergebnissen. Er konnte niemals die Bildung von Camphen, sondern nur die Entstehung anderer Monoterpenen (Siedepkte, zwischen 160 u. 185°), von Dipinen und Polyterpenen, beobachten. Nach Venable wurden zunächst die Monoterpenen und dann erst durch Polymerisation die Polyterpene und Dipinen gebildet. Die Reaktion fand auch bei andern Terpenen und bei Terpineol statt.

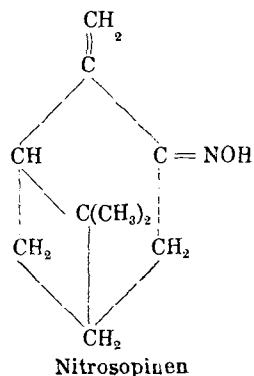
Bei der Oxydation von α -Pinen mit konzentrierter Kaliumpermanganatlösung entsteht neben andern Produkten Pinonsäure, und zwar je nach der optischen Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, in aktiver oder inaktiver Form. G. Dupont und F. Brus ²⁰⁾ erhielten durch Oxydation eines inaktiven, durch Mischen von l-Pinen und d-Pinen erhaltenen Präparates mit Kaliumpermanganat 50 % inaktive Pinonsäure.

A. Lipp ²¹⁾ stellte fest, daß bei der Hydrierung des Pinens zu Pinan das Kohlenstoffskellett des Ausgangsmaterials unverändert bleibt. Der Nachweis wurde erbracht durch den oxydativen Abbau des Pinans mit Kaliumpermanganat in Eisessig. Oxydationsprodukte waren: Methylnopinol, Pinonsäure und Terebinsäure.



Derivate: Das von Ruzicka und Treble ²²⁾ mit alkoholischer Salzsäure gewonnene Nitrosochlorid hatte einen höheren Schmelzpunkt (107–108°) als das nach der Wallachschen Vorschrift entstehende (103°).

Weitere Untersuchungen der Autoren ²³⁾ sprechen für die Annahme, daß Pinen- und Pinonsäurederivate mit



einer am Vierring sitzenden Doppelbindung kaum beständig sind, und sich unter Ringumlagerung oder -aufspaltung stabilisieren. Ferner wiesen Ruzicka und

¹³⁾ Helv. chim. acta 3, 756 [1920], 4, 666 [1921].

¹⁴⁾ Ann. de Chim. 19, 119 [1923].

¹⁵⁾ Journ. Am. pharm. Assoc. 11, 923 [1922].

¹⁶⁾ Berl. Ber. 55, 2521 [1922].

¹⁷⁾ Bull. Soc. chim. IV, 33, 787 [1923].

¹⁸⁾ Z. phys. Ch. 107, 235 [1923].

¹⁹⁾ Journ. Am. chem. Soc. 45, 728 [1923].

²⁰⁾ Ann. de Chim. 19, 186 [1923].

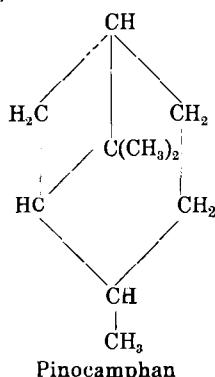
²¹⁾ Berl. Ber. 56, 2098 [1923].

²²⁾ Helv. chim. acta 3, 756 [1920].

²³⁾ Helv. chim. acta 4, 566 [1921].

Treble nach, daß die Wallachsche Formel für Nitrosopinen hinfällig ist, daß die Strukturformel des Nitrosopinens eine semicyclische Doppelbindung hat und vom β -Pinen abzuleiten ist. Bei der Ozonisation des Nitrosopinens entstand ein Ozonid, das bei der Spaltung neben Formaldehyd und Ameisensäure Isonitrosopinon lieferte.

Pinocamphan: Durch katalytische Zersetzung des Pinocamphonhydrazons unter Erhitzen mit Ätzkali oder mit Natriumäthylat im Einschmelzrohr erhielten Na-metkin und A. Jarzeff²⁴⁾ einen neuen Kohlenwasserstoff, „Pinocamphan“ (Siedep. 163,5—164°; $d_{20}^{20}/40$ 0,8558; $n_{D,20}^{20}$ 1,4611).



Camphen. Bildung und Gewinnung: Zur Gewinnung des Camphens, der wichtigsten Übergangsstufe vom Pinen zum Campher bei der Campherdarstellung, wurden eine Reihe von Verfahren veröffentlicht, die meist Modifikationen der bekannten Methoden (Behandlung des Pinenchlorhydrats in verschiedenster Weise) darstellen.

Durch Destillation von Pinenmonochlorhydrat (Bornylchlorid) mit zwei Molekülen wasserfreiem Kaliumphenolats erhielt J. Schindelmeiser²⁵⁾ Camphen, Bornylen, etwas Terpinen und Diphenyloxid.

Chlorfreies Camphen gewann O. Ramuz²⁶⁾, indem er Pinenchlorhydrat mit salzsäurebindenden Stoffen, wie Ammoniak, Kaliumhydroxyd, Calciumhydroxyd und Oxyden von Metallen, wie Mangan, Eisen, Kupfer, Zinn, Zink, 4—6 Stunden auf 120—160° erhitzte. Ein ähnliches Verfahren gaben F. Roques und A. Meyer²⁷⁾ bekannt.

Durch Behandeln von Pinen mit 25 % Floridin gewann L. G u r w i t s c h²⁸⁾ etwa 7 % Camphen.

Zur Gewinnung von Camphen aus Pinenhydrochlorid empfahl Pariselle²⁹), ein Gemisch von m- und p-Kresol und Kaliumhydroxyd 20 Minuten lang auf 180° zu erhitzen, auf 100° abzukühlen und dann mit einer Lösung von Pinenhydrochlorid in Kresol auf 180—190° zu erhitzen. Die Ausbeute an Camphen soll 88 % betragen.

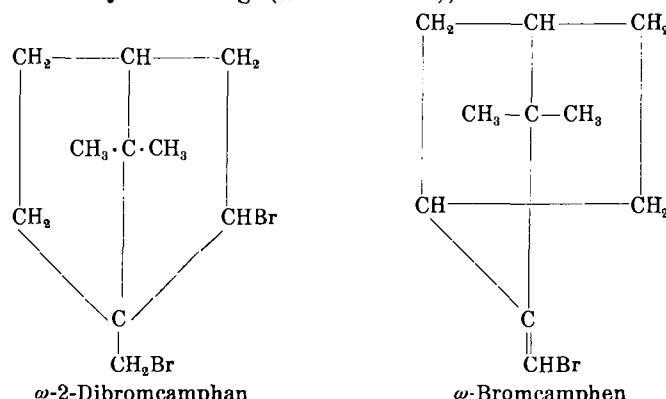
Camphen erhielt man in fast quantitativer Ausbeute aus Bornylchlorid, wenn man das Chlorid mit Alkalien, Erdalkalien oder Schwermetallsalzen der Harzsäuren bei gewöhnlichem Druck unter Zugabe von Wasser oder unter schwachem Überdruck ohne Zugabe von Wasser erhitze^{30).}

Camphenchlorhydrat gewann A. Baur³¹⁾ durch schnelles Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Pinen und schnelles Abkühlen auf -5 bis -8° .

Eigenschaften und Verhalten: Alle Substitutionen des Camphens erfolgen in der Methylengruppe 6, in der das eine Wasserstoffatom leicht zu ersetzen ist. Das sonst zu Umlagerungen neigende Camphenmoleköl wird durch die Substitution weniger reaktionsfähig, Chlor-, Broin- und Methylcamphen wird durch Chromsäuremischung und in der Kälte durch Salzsäure nicht verändert. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bilden die Substitutionsprodukte in fast allen Fällen unter Sprengung der doppelten Bindung Camphenilon. Die Verbindungen mit zwei Camphenringen hingegen, wie Dicamphenilidenbutan und Biscamphenilidendiäthyläther sind selbst auf dem Wasserbade gegen Kaliumpermanganat beständig (Langlois) ³².

Derivate: Langlois³³ stellte dar: ω -Bromcamphen durch Erhitzen von Camphendibromid mit Dimethylanilin auf 180°, Bromcamphendichlorid durch Einleiter von Chlor in die ätherische Bromcamphenlösung, und das unbeständige Camphendibromid (2-Brom- ω -bromcamphan) durch Einleiten von Bromwasserstoff in Bromcamphen. Ein Camphendichlorid existiert nicht.

Ei der Einwirkung von Brom auf Camphen erfolgt nach P. Lipp³⁴⁾ zunächst eine Addition von Brom an der Äthylenbindung (ω -Kohlenstoff), dann am Kohlen-



stoff 2 oder 6 (Bildung von ω -2-Dibromcamphan). Ein anderer Teil des Camphens geht eine normale Bromaddition ein, spaltet aber das tertiär stehende Bromatom sofort als Bromwasserstoff unter Regenerierung der semicyclischen Doppelbindung wieder ab. (Bildung von ω -Bromcamphen.) Je nach dem gewünschten Endprodukt sind die Bedingungen bei der Bromierung zu verändern. ω -2-Dibromcamphan = Camphendibromid (Schmelzp. 91—91,5° korrig.) gewann Lipp, indem er zu einer Lösung von 0,1 Mol. Camphen in Eisessigbromwasserstoffsäure unter Eiskühlung 0,1 Mol. Brom langsam zutropfen ließ. ω -Bromcamphen (Siedep. 89,5—91° [9 mm]) wurde erhalten durch Bromieren des in Äther gelösten Camphens und Digerieren des vom Äther und Bromwasserstoff restlos befreiten Bromierungsproduktes mit Dimethylaminolin bei 180°.

Ebenso wie Lipp³⁵⁾ bewiesen H. Meerwein und K. van Emster³⁶⁾, daß Tricyclen kein Zwischenprodukt bei der Umwandlung des Isoborneols in Camphen ist. Bei der Behandlung sowohl des Tricyclens wie auch des Camphens mit gasförmiger Salzsäure entstand das wahre.

²⁴⁾ Berl. Ber. 56, 832 [1923].

²⁵⁾ *Pharmacia* 1921, 1.

²⁶⁾ Schw. P. 92 125.

27) SCHW. T. 32

²⁸) Z. phys. Ch. 107, 235 [1923].

²⁹⁾ C. R. 176, 1901 [1923].

³⁰) O. P. 91 239.

31) Schw. P. 86 849.

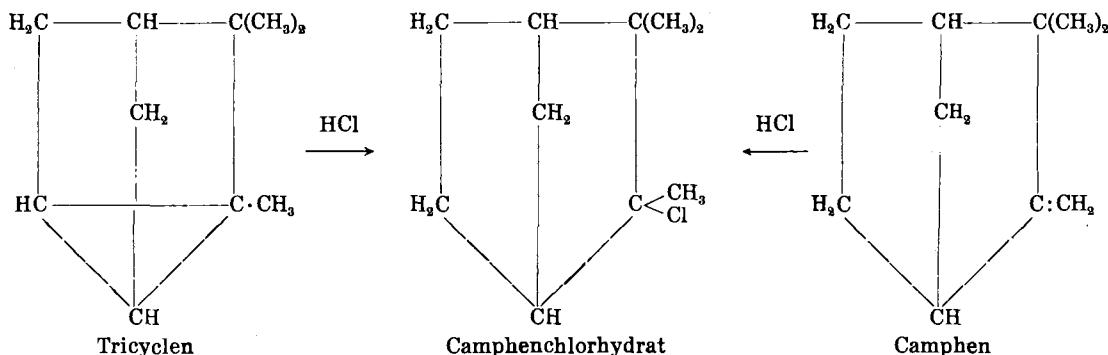
³²⁾ Ann. de Chim. 12, 193 [1919].

³³) Anu. de Chim. 12, 193 [1919].

³⁴⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. 105, 59 [1922].

³⁵) Berl. Ber. 53, 769 [1920].

³⁶) Berl. Ber. 53, 1815 [1920].



bisher unbekannte Camphenchlorhydrat (Schmelzp. 125 bis 127°; das Chlorid des Aschanischen Camphenhydrats). Das Camphenchlorhydrat spaltet sehr leicht Salzsäure ab und bildet Camphen. Beim Aufbewahren bewirkt die sich abspaltende Salzsäure eine Umlagerung des Camphenchlorhydrats in Isobornylchlorid. Derselbe Vorgang erfolgt rasch beim Erhitzen von Camphenchlorhydrat im geschlossenen Rohr auf 130—140° oder beim Digerieren mit methylalkoholischer oder ätherischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Aus diesem Grunde konnte die bisherige Darstellungsmethode für Camphenchlorhydrat mit Salzsäure nur zu einem camphenchlorhydrathaltigen Isobornylchlorid führen. Ferner ist erklärlich, warum in der Literatur ganz verschiedene Schmelzpunkte für das sogenannte Camphenchlorhydrat angegeben werden. Die Umwandlung des Camphenchlorhydrats in Isobornylchlorid verläuft nie vollständig; es besteht ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen beiden Chloriden. — Beim Schütteln mit Wasser, rascher beim Behandeln mit Alkalien, wird Camphenchlorhydrat fast quantitativ in Camphenhydrat übergeführt.

Die Umlagerung der isomeren Chloride, Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat ineinander unterzogen H. Meerwein und K. van Emster³⁷⁾ einer eingehenden kinetischen Untersuchung. Danach besteht zwischen den Chloriden in Lösung und im Schmelzfluß ein Gleichgewicht, das abhängig ist von der Lösung und in geringem Grade vom Lösungsmittel.

Bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Bornylchlorid entsteht unter Umlagerung (über Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat) das Camphen neben Bornylen. Nach H. Meerwein und J. Jousseen³⁸⁾ wächst der Bornylgehalt des Endproduktes unter bestimmten Bedingungen (steigende Konzentration des Alkalis, sinkender Wassergehalt, steigendes Molekulargewicht des verwendeten Alkohols). Beim Erhitzen von Bornylchlorid mit 10 %igem Alkaliamylat auf 230° im Autoklaven erhielten die Autoren fast reines Bornylen.

und fanden, daß hierbei folgende Reaktionen neben- oder nacheinander stattfanden: 1. Umsetzung des Camphenchlorhydrats mit dem Alkohol zu Camphenhydratäthern und Salzsäure. 2. Umlagerung des noch unzersetzt gebliebenen Camphenchlorhydrats in Isobornylchlorid. 3. Umsetzung des durch Umlagerung des Camphenchlorhydrats entstehenden Isobornylchlorids mit dem Alkohol zu Isobornyläthern. Die Camphenhydratäther zersetzen sich mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Erwärmen mit schwachen organischen Säuren; dies ist erklärlich, da in diesen die OR-Gruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom von ausgesprochen positivem Charakter gebunden ist.

H. Meerwein und F. Montford⁴⁰⁾ zeigten, daß zwischen der Razemisierungsgeschwindigkeit des Isobornylchlorids und der Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphenchlorhydrats eine weitgehende Parallelie und ein innerer Zusammenhang bestand. Wie die Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphenchlorhydrats wurde auch die Razemisierung des Isobornylchlorids und anderer Ester des Isoborneols durch ihre Ionisation hervorgerufen.

Durch Dehydrierung von 6-Methylisoborneol mit Kaliumbismulfat bei 200° erhielt S. S. N a m e t k i n¹¹⁾ β -Methylcamphen, das beim Einleiten von gasförmigen Stickoxyden β -Methylcamphenilon lieferte. Tertiärer Methylbornylalkohol gab bei der Entwässerung statt Methylschenen nur α -Methylcamphen.

Isocamphan: 1-Isocamphan erhielten J. S. Komatsu und B. Masumoto⁴²), indem sie Campher oder d- oder l-Borneol mit Wasserstoff über reduziertes, auf 175–185° erhitztes Nickel leiteten.

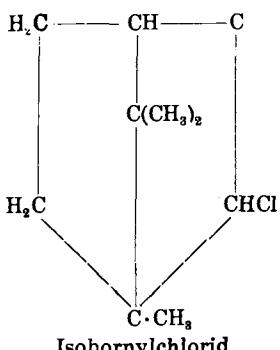
Bornylen. Darstellung: L. Ruzicka⁴³⁾ stellte über das Bornytrimethylammoniumjodid und -hydroxyd reines camphenfreies Bornylen dar.

Fast reines Bornylen gewann Schering⁴⁴⁾ durch Erhitzen von Bornylchlorid mit einer Auflösung von Kalium in Amylalkohol im Autoklaven auf 230 bis 240° möglichst bei Ausschluß von Wasser.

240, möglichst bei Ausschluß von Wasser.

Derivate: Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Bornylen erhielten G. G. Henderson und J. A. Mair⁴⁵⁾ außer Bornylenchlorhydrin = Chlorborneol (Schmelzp. 99–101°), ein Chlorcamphan (Schmelzp. 71 bis 73°, nicht ganz rein), und wahrscheinlich ein Diclorcamphan.

A p o b o r n y l e n: Das sogenannte Apobornylen ist nach G. Komppa und R. Roschier⁽⁶⁾) kein einheitlicher Körper, sondern enthält noch einen isomeren



H. Meerwein und L. Gérard³⁹) untersuchten die Einwirkung von Alkoholen auf Camphenchlorhydrat

³⁷⁾ Berl. Ber. 55, 2500 [1922].

³⁸⁾ Berl. Ber. 55, 2529 [1922].

³⁹) Liebigs Annalen **435**, 147 [1923].

⁴⁰) Liebigs Annalen 435, 207 [1923].

⁴¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 51, 139 [1919].

⁴²⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 41, A 957 [1922].

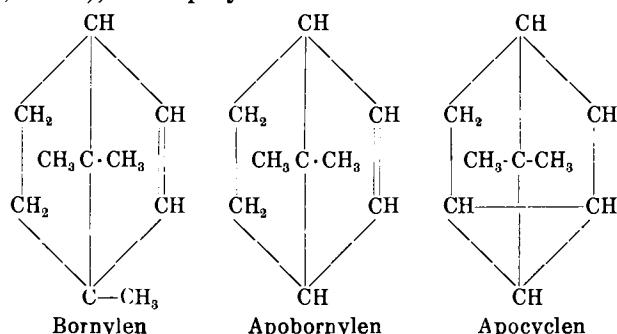
43) *Helv. chim. acta* 3, 748 [1920].

44) D. R. P. 382 327.

45) Journ. chem. Soc. 123, 1155 [1923].

48) Liebigs Annalen 429, 175 [1922]. Vgl. auch Chem. Zentralbl. 1919, I, 726.

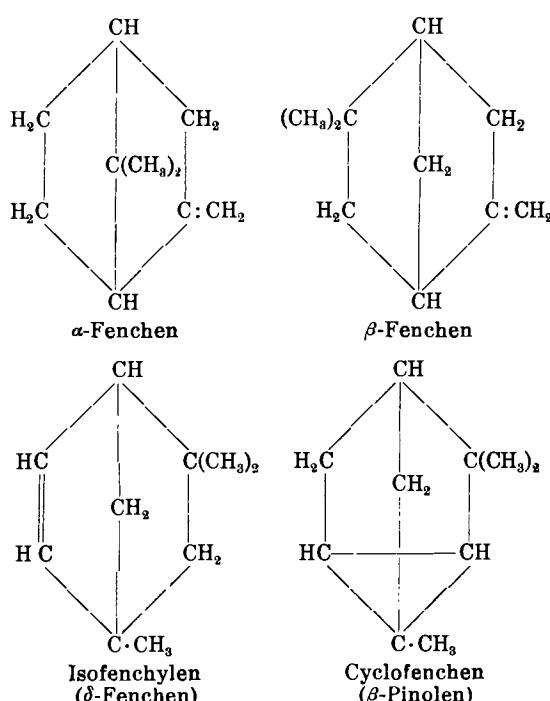
Kohlenwasserstoff tricyclischer Struktur C_9H_{14} (Schmelzpt. 42,5–43°), das Apocyclen.



Fenchens. Gewinnung: Durch die Totalsynthese des α -Fenchens hatten G. Komppa und R. H. Roschier⁴⁷⁾ die von Wallach für das Fenchens aufgestellte Formel sichergestellt.

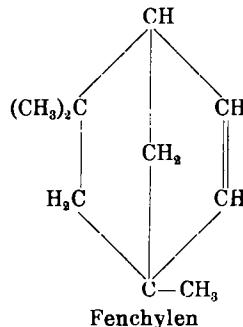
W. Qvist⁴⁸⁾ berichtete über Fenchene aus Fenchylalkohol, den er aus D-Fenchon durch Reduktion darstellte. So gewann Qvist aus D,L-Fenchylalkohol beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 200° ein Kohlenwasserstoffgemisch, das 1- α -Fenchon, Isofenchyl (identisch mit dem Fenchyl), das Nametkin nach der Xanthogenatmethode darstellte, und auch mit dem δ -Fenchon oder Isofenchon von Komppa und Roschier und d,β-Fenchon enthielt. Nach der Xanthogenatmethode gewann Qvist aus Fenchylalkohol reines d-Cyclofenchon (identisch, abgesehen von der Drehungsrichtung, mit dem β -Pinolen Aschans). Die höheren Fraktionen des aus dem Xanthogenat entstandenen Kohlenwasserstoffgemisches enthielten 1,α-Fenchon. Sehr reines d,β-Fenchon stellte Qvist dar, indem er den Isofenchylalkohol mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid überführte und dieses mit o-Toluidin zersetzte.

R. H. Roschier⁴⁹⁾ schrieb über die Ozonisation der verschiedenen Fenchene.



Fenchylens. Gewinnung und Eigenschaften: Fenchylens ($C_{10}H_{16}$; Siedep. 139–140° [760 mm]), gewannen S. S. Nametkin und A. K. Ruschen-

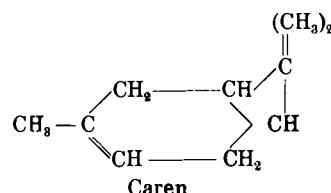
zewa⁵⁰⁾ mittels der Xanthogenatmethode aus Isofenchylalkohol über das Amid. — Fenchylen addierte leicht Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff, bildete mit Äthylnitrit und Salzsäure ein Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ (Schmelzpt. 131°) und mit Kaliumpermanganat Fenchocamphersäure $C_{10}H_{16}O_2$ (Schmelzpt. 159–160°).



Sabinen. Derivate: G. G. Henderson, G. Robertson und D. Ch. Brown⁵¹⁾ gewannen durch Oxydation von Sabinen mit Chromylchlorid und Behandeln des Oxydationsproduktes mit Natriumbisulfatlösung einen gesättigten Aldehyd (Sabinenanaldehyd $C_9H_{15}CHO$, Siedep. 215–217°), und durch weitere Oxydation Sabinenilansäure ($C_9H_{15}COOH$, Schmelzpt. 175–176°).

Bei der langsamen Oxydation von frisch destilliertem Sabinen in Eisessig mit 30%iger Wasserstoffsuperoxydösung erhielten G. G. Henderson und A. Robertson⁵²⁾ zwei isomere Verbindungen $C_{10}H_{16}O(OH)_2$ (Schmelzpunkte. 172° u. 174°; anscheinend Sabinenglykol-anhydride), eine sehr unbeständige Säure und etwas p-Cymol.

Caren. Gewinnung und Eigenschaften: Caren = 4,7,7-Trimethyl-bicyclo-[0,1,4]- Δ^8 -hepten (Siedep. 168–169° [705 mm]; d_{30}^{20} 0,8586; α_D^{20} +7,69°; n_D^{20} 1,469; Mol. Refr. 44,23), wurde von J. L. Simonsen⁵³⁾ im Terpentinöl von *Pinus longifolia* Roxb. gefunden. Das Terpen wird durch Chromsäuregemisch nicht angegriffen, von der Luft aber sehr leicht oxydiert. Nitrosat: Zers. P. 141,5°. Mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, bildet Caren d-Sylvestrenhydrochlorid, mit flüssiger Salzsäure behandelt, bildet es ein Gemisch von Sylvestre- und Dipentenhydrochlorid. Bei der Oxydation des Caren mit Kaliumpermanganat entsteht schließlich trans-Caronsäure. — Caren ist das einzige bisher in der Natur gefundene Terpen mit einem Caranring.



Tricyclen. Gewinnung und Konstitution: P. Lipp⁵⁴⁾ bewies, daß Tricyclen und Tricyclensäure das gleiche Ringsystem besitzen, indem er Tricyclensäuremethylester über Tricyclol, Tricyclaldacin und Tricyclomonohydrazen in Tricyclen überführte. Tricyclen lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Tricyclensäure und eine Carbonylverbindung (siehe auch unter Camphen).

⁵⁰⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 48, 450 [1916].

⁵¹⁾ Journ. chem. Soc. 121, 2717 [1923].

⁵²⁾ Journ. chem. Soc. 123, 1849 [1923].

⁵³⁾ Journ. chem. Soc. 117, 570 [1920].

⁵⁴⁾ Berl. Ber. 53, 769 [1920].

⁴⁷⁾ Chem. Zentralbl. 1917, I, 751.

⁴⁸⁾ Liebigs Annalen 417, 278 [1918].

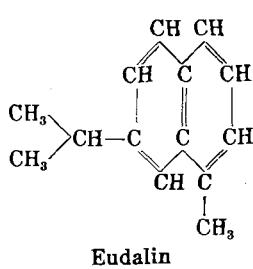
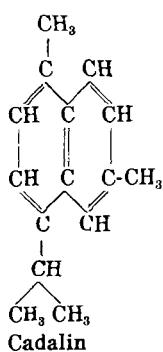
⁴⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1919, I, 726.

Amyrilen. Gewinnung: K. A. Vesterberg und S. Westerlind⁵⁵⁾ gewannen das Triterpen $d_{12}\alpha$ -Amyrilen $C_{30}H_{48}$ (Schmelzp. 134° ; Siedep. 285° [15 mm] unk.), aus α -Amyrin $C_{30}H_{48}OH$ mittels Phosphor-pentachlorid.

Sesquiterpene. Allgemeines: L. Ruzicka⁵⁶⁾ fand, daß sich alle von ihm untersuchten Sesquiterpene durch Dehydrieren mit Schwefel auf zwei Grundtypen, das sogenannte Cadalin = 1,6-Dimethyl-4-isopropynaphthalin $C_{15}H_{18}$ und das sogenannte Eudalin = 3-Isopropyl-5-methylnaphthalin $C_{14}H_{16}$ überführen ließen. Verbindungen vom Cadinentypus, die, wie Cadinene, bei der Reduktion Cadalin ergeben, sind in allen vier Klassen von Sesquiterpenen nachgewiesen worden. — Die Klassen sind bekanntlich: 1. Aliphatische Sesquiterpenverbindungen (z. B. leichtes Sesquiterpen des Ceylon-Citronellöles), 2. dreifach ungesättigte monocyclische Verbindungen (Bisabolen, Zingiberen), 3. zweifach ungesättigte bicyclische Verbindungen (a) hydrierte Naphthalinverbindungen [Cadinengruppe Semmlers]: Cadinene, Calamene, Isozingiberen, Selenen, b) terpenartige Verbindungen [Caryophyllengruppe Semmlers]: Caryophyllen, Humulen), 4. einfache ungesättigte tricyclische Verbindungen (a) Cedrenngruppe, b) Santalengruppe, c) Copaengruppe). — Der ersten Klasse gehört auch das Farnesol an, ein Sesquiterpenalkohol genau bekannter Konstitution. Farnesol steht zum Cadalin in derselben Beziehung wie Geraniol zum p-Cymol. Das monocyclische Zingiberen wurde in Cadalin übergeführt, desgleichen die bicyclischen Verbindungen der Cadinengruppe. Das tricyclische Copaeen lieferte mit Salzsäure Cadinenchlorhydrat. — Sesquiterpenverbindungen vom Eudesmoltypus, (die wie Eudesmol dem Eudalin entsprechen), sind nach Ruzicka: Selenen und Eudesmol (bicyclische Klasse), und α -Santalene und α -Santalol (tricyclische Klasse).

Alle von Ruzicka untersuchten Sesquiterpenverbindungen waren untereinander skelettidentisch. — Auf Grund der Konstitution des Cadalins (1,6-Dimethyl-4-isopropynaphthalin), und der des Eudalins (3-Isopropyl-5-methylnaphthalin), sind die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ der Cadalingruppe als Hexahydro-1,6-dimethyl-4-isopropynaphthaline, die der Eudalingruppe als Hexahydro-3-isopropyl-5-methylnaphthaline anzusehen. Fast alle Verbindungen der Sesquiterpenreihe lassen sich von einer regelmäßigen Drei-isoprenkette, wie sie die Natur im Farnesol hervorbringt, ableiten.

Bei den Sesquiterpenen Caryophyllen, Santalen, Cedren und dem aus Patchoulialkohol gewonnenen Sesquiterpen liegt nach Ruzicka⁵⁷⁾ und Mitarbeitern ein einfacher Hydronaphthalinring nicht vor. Denn die Dehydrierungsreaktion mit Schwefel lieferte Reaktionsprodukte, die keine Pikrate ergaben.

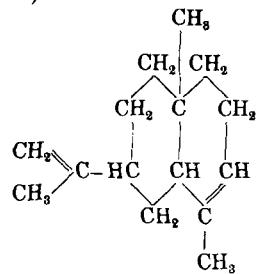


⁵⁵⁾ Liebigs Annalen 428, 243 [1922].

⁵⁶⁾ Helv. chim. acta 5, 345, 369, 710, 923 [1922].

⁵⁷⁾ Helv. chim. acta 6, 853 [1923].

Selenen. Konstitution: Auf Grund der Formel des Eudalins und der aus dem Selenen gewonnenen Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ (Schmelzp. 188°) gaben Ruzicka und M. Stoll⁵⁸⁾ dem α -Selenen die nachstehende Formel: (α -Selenen findet sich neben isomeren Verbindungen im Selleriesamenöl.)



Caryophyllen. Derivate: Quecksilberhalogenverbindungen des Caryophyllens $C_{15}H_{24} < \begin{smallmatrix} HgO \\ \text{Halogen} \end{smallmatrix}$ stellte E. Ober⁵⁹⁾ dar. Die Verbindungen gaben die üblichen Quecksilber-Ionenreaktionen nicht. Bei der Einwirkung von Schwefel auf Caryophyllen erhielt Ober ein Gemisch verschiedener, teilweise kohlenstoffärmerer Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}$, $C_{14}H_{16}$ (?) und $C_{10}H_{14}$. Da keine Additionsprodukte mit Pikrinsäure erhalten wurden, liegt auch nach Deusen und Ober dem Caryophyllen kein Naphthalinskelett zugrunde.

Y. Asahina und T. Tsukamoto⁶⁰⁾ erhielten durch Einwirkung eines Gemisches von absolutem Äther und Schwefelsäuremonohydrat auf Caryophyllen zwei Hydratationsprodukte: α -Caryophyllenalkohol, Schmelzp. 117° , optisch inaktiv, und β -Caryophyllenalkohol (Schmelzp. $94-95^{\circ}$, $[\alpha]_D -5,8^{\circ}$, identisch mit dem bereits in der Literatur bekannten Caryophyllenalkohol).

Longifolen. Eigenschaften und Derivate: Im Terpentinöl von *Pinus longifolia* Roxb. fand J. L. Simonsen⁶¹⁾ das tricyclische Sesquiterpen d -Longifolen (Siedep. $254-256^{\circ}$ [706 mm]; $d_{300,300} 0,9284$; $[\alpha]_D +42,73^{\circ}$; $n_D 300 0,495$; Mol.-Refr. 64,15; Hydrochlorid, Schmelzp. $59-60^{\circ}$). Durch Einwirkung von Schwefel auf Longifolen konnte Simonsen weder Naphthalinkohlenwasserstoffe noch andere Abbauprodukte erhalten. Behandlung des Longifolens mit Chromsäure in essigsaurer Lösung lieferte eine gesättigte einbasische Säure $C_{14}H_{22}O_2$, Schmelzp. $152-153^{\circ}$, „Longifolsäure“, die der Abietinsäure ähnelte. Oxydation mit Kaliumpermanganat führte unter anderm zu der as-Dimethylbernsteinsäure. Aus dem bei der Oxydation des Longifolens erhaltenen Öl isolierte Simonsen ein α -Diketon $C_{15}H_{22}O_2$, Schmelzp. $94-95^{\circ}$, „ d -Longifchinon“, von dem er noch verschiedene Derivate (l,α -Longiforsäure $C_{15}H_{24}O_4$, Schmelzp. $225-227^{\circ}$ und andere) gewann.

Azulen. Eigenschaften und Derivate: R. E. Kremers⁶²⁾ destillierte Azulen bei vermindertem Druck unzersetzt (Siedep. $167-168,4^{\circ}$ [11 mm]). Azulen-pikrate, Schmelzpunkte $110-115^{\circ}$. Durch Reduktion mit Palladiumwasserstoff wurde ein bicyclischer Körper $C_{14}H_{22}$ (Siedep. $130-140^{\circ}$ [20 mm]) erhalten. Als Oxydationsprodukte wurden Methylphthalsäure (?), Essigsäure und Aceton erhalten. Dem Azulen kommt nach Kremers eine der von ihm aufgestellten Konstitutionsformeln zu (siehe Original). (Fortsetzung folgt.)

⁵⁸⁾ Helv. chim. acta 6, 846 [1923].

⁵⁹⁾ Z. ang. Ch. 36, 348 [1923].

⁶⁰⁾ Journ. pharm. Soc. of Japan, Juni 1922.

⁶¹⁾ Journ. chem. Soc. 117, 570 [1920]; 123, 2642 [1923].

⁶²⁾ Journ. Am. chem. Soc. 45, 717 [1923].