

445. Henry E. Armstrong u. W. A. Tilden: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$.

(Eingegangen am 18. August.)

Nach den Untersuchungen Ribans¹⁾ ist das sogenannte Tereben von Deville²⁾, welches durch Behandlung des Terpentinöls mit Schwefelsäure, bis es vollständig optisch inaktiv geworden ist, gewonnen wird, ein Gemisch von viel Cymol mit dem wirklichen Tereben. Letzteres soll eine noch bei -27° flüssige Verbindung sein, welche mit dem Terpentinöl isomer ist und in allen physikalischen Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung damit zeigt, aber ein Chlorhydrat liefert, welches schon durch Behandlung mit kaltem Wasser allmälig in Salzsäure und festes Camphen gespalten wird, wogegen das Terpentinölchlorhydrat selbst bei 100° höchst langsam und unvollständig der Zersetzung unterliegt; außerdem bildet das Tereben unter keinen Umständen ein Bichlorhydrat. Es tritt aber eine grosse Ähnlichkeit hervor zwischen dem Terebenchlorhydrat und den Camphen-chlorhydraten. Vergleicht man es mit dem Chlorhydrat des inaktiven Camphens, so fällt diese Ähnlichkeit besonders ins Auge: z. B. hat Ribans³⁾ gezeigt, dass wenn man sie mit der 25fachen Menge Wassers auf 100° erhitzt und die Abhängigkeit der Zersetzung von der Zeitdauer des Erhitzens durch graphische Darstellung darlegt, sie beinahe identische Curven liefern.

Von theoretischen Ansichten, von denen hier nicht die Rede sein soll, geleitet und in der Hoffnung, weitere Beiträge zur Frage der Isomerieverhältnisse in der Terpenreihe zu liefern, haben wir von Neuem das Tereben untersucht und zugleich uns mit dem eingehenden Studium der Einwirkungen der Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ beschäftigt.

Das Hauptergebniss unserer Versuche ist sehr befriedigend, indem es uns gelungen ist das Tereben aus der Reihe der bekannten Verbindungen zu streichen.

Zuerst wurden zahlreiche Versuche angestellt um die günstigsten Bedingungen zur Bereitung des Terebens in Erfahrung zu bringen, wobei sowohl die Temperaturverhältnisse wie der Concentrationsgrad der Säure vielfach variiert wurden. Es stellte sich bald heraus, dass man am besten thut, eine concentrirte Säure anzuwenden und die Einwirkung bei ziemlich hoher Temperatur vor sich gehen zu lassen; womöglich auch die Umwandlung in einer Operation zu Ende zu führen.

Man verfährt auf folgende Weise: Zu einem Liter Terpentinöl

¹⁾ Ann. Ch. Phys. (1875) [5], 6, 232.

²⁾ Ibid. (1840), [2], 75, 37, 79.

³⁾ l. c. S. 483.

werden auf einmal 10 ccm englischer Schwefelsäure hinzugesetzt und tüchtig geschüttelt. Hierbei kann die Temperatur der Flüssigkeit bis gegen 100° steigen. Sodann wird öfter geschüttelt bis die Temperatur auf ungefähr 70° gesunken ist, worauf zum zweiten Male 10 ccm Säure hinzugesetzt werden und wie vorher verfahren wird; es tritt jetzt eine Temperaturerhöhung bis auf 120—130°, wenn nicht höher ein. Eine dritte Menge von 10 ccm Säure wird wiederum bei gegen 70° hinzugefügt, und nachher noch eine vierte und eine fünfte ebensolche Menge. Am bequemsten ist es, wenn man mehrere Liter auf diese Weise auf einmal verarbeitet. Als Hauptbedingung ist nur zu beachten, dass möglichst viel geschüttelt wird, um das noch unangegriffene Öl mit der Säure in Berührung zu bringen.

Das Rohprodukt besteht hauptsächlich aus polymerisierten Verbindungen des Terpentinöls, welche sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen lassen; um dabei das Tereben und das möglichenfalls noch unangegriffene Terpentinöl davon abzutrennen, giesst man am anderen Tage das Öl von der Säure ab und bringt es mit etwas Robnatronlauge zusammen in eine grosse, eiserne Retorte (man erhält leicht eine solche aus einem Papin'schen Topfe); die Retorte wird nun schwach erwärmt und ein kräftiger Dampfstrom hineingeleitet bis alles Flüchtige übergegangen ist. Das Destillat wird sodann auf optische Aktivität geprüft. Es wird selten auf einmal ein vollständig inactives Produkt gewonnen, es sollte aber die Rotationskraft einer 200 mm langen Schicht höchstens 3—4° betragen. Um ein solches Produkt inaktiv zu machen, wird es in eine Stöpselflasche eingefüllt und man setzt auf einen Liter 20 ccm Schwefelsäure hinzu. Nachdem das Gemisch anhaltend geschüttelt worden ist, wird es wie oben angegeben destillirt, und falls es immer noch sich aktiv zeigt, wiederum mit Säure behandelt.

Auf diese Weise erhält man schliesslich gegen 20—25 pCt. des Volumens des ursprünglichen Terpentinöls an Rohtereben.

Die Spaltung des Rohterebens in seine Componenten kann nur durch lange fortgesetzte Fractionen annähernd zu Ende geführt werden.

Unter 155° geht sehr wenig über, ein ziemlich grosser Theil aber siedet gegen 160°; zwischen 160—170° wird verhältnissmässig wenig gewonnen, der Haupttheil des Produktes siedet aber gegen 173—180°, was über 180° übergeht, scheint grösstentheils aus den während der Destillationen entstandenen, unvermeidlichen Oxydationsprodukten zu bestehen.

Das gegen 160° Siedende stellt das Tereben Ribani's dar; statt aber, wie er es beschrieben hat, eine noch bei — 27° flüssige Verbindung zu sein, lässt es sich nicht nur durch einfaches Abkühlen mit Eis in eine feste Masse verwandeln, sondern man kann es sogar

einfach durch vorsichtig fortgesetztes Fractioniren als eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, schön krystallinische Verbindung gewinnen. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es federartige, dem Salmiak ähnliche Krystalle, welche erst gegen 50° zum Schmelzen kommen. Es ist somit nicht mehr daran zu zweifeln, dass das sogenannte Tereben als eine selbstständige, flüssige Verbindungen gar nicht existirt; man wird zugeben müssen, dass es weiter nichts sei als das inactive Camphen.

Was zwischen $170 - 180^{\circ}$ übergeht, besteht hauptsächlich aus einem Gemisch von Cymol mit beiläufig dem doppelten Volumen eines Kohlenwasserstoffes derselben Zusammensetzung wie das ursprüngliche Terpentinöl, welcher aber, wie es scheint, gegen 178° siedet, also selbst höher wie das Cymol. In allen seinen Eigenschaften stimmt dieser Kohlenwasserstoff mit dem Terpilen überein, welches der Eine von uns (W. A. T.) aus dem Terpin durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten hat und welches auch durch einfaches Erhitzen des Terpentinbichlorhydrates entsteht.

Das zwischen $160 - 170^{\circ}$ Siedende besteht aus einem Gemisch der vorher erwähnten Kohlenwasserstoffe; es enthält aber, wie auch das über 170° Siedende, eine kleine Menge eines paraffinartigen Kohlenwasserstoffes.

Was die Menge der verschiedenen Produkte anlangt, so besteht gegen 20 pCt. des Rohterebens aus Kohlenwasserstoffen, welche von einer etwas verdünnten Schwefelsäure nicht weiter verändert werden, also aus Cymol und dem paraffinartigen Kohlenwasserstoff. Das übrig Bleibende mag ungefähr zu einem Dritttheil aus Camphen und zu zwei Dritttheilen aus Terpilen bestehen. Wie Riban, so haben auch wir beobachtet, dass beim Abdestilliren des Rohterebens zuweilen eine kleine Menge fester Substanz, welche sich durch ihre Eigenschaften als Camphen kennzeichnen lässt, im Kühlrohr abgesetzt wird.

Eine Schwefelsäure, welche durch Vermischen gleicher Volumina englischer Säure und Wasser dargestellt wird, übt bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung auf das Terpentinöl aus, erwärmt man aber letzteres damit auf gegen 80° unter häufigem starken Durchschütteln, so wird das Terpentinöl langsam seiner optischen Aktivität beraubt, und schliesslich erhält man ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Volumens des Oels an im Dampfstrome destillirbaren Produkt. Es besteht dieses, wie es scheint, grösstentheils aus Terpilen, und wird Camphen überhaupt unter diesen Bedingungen gar nicht gebildet. Zu einem ähnlichen Resultat scheint Flawitzky¹⁾ in neuerer Zeit gelangt zu sein.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1022.

Das nach dem Abdestilliren des Rohterebens im Dampfstrome zurückbleibende Rohcolophen stellt ein sehr dickflüssiges Liquidum dar. Wird es für sich destillirt, so unterliegt es schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur der Zersetzung, und destillirt man nachher das Destillat mittelst eines Dampfstromes, so erhält man gegen 25 pCt. des ursprünglichen Volumens an flüchtiger Substanz. Dieses Colophendestillat besteht hauptsächlich aus denselben Verbindungen wie das Rohtereben, d. h. Camphen, Cymol und Terpilen, ersteres aber in etwas grösserer Menge wie beim Rohtereben. Ausserdem gewinnt man aus den gegen 200° siedenden Rückständen eine ansehnliche Menge einer krystallirten Verbindung, welche der Analyse nach die Zusammensetzung des Camphols (Borneols), $C_{10}H_{17}\cdot OH$, besitzt, und durch den Schmelzpunkt (198—199°), sowie durch Ueberführung in Camphen bei Einwirkung der Salpetersäure als solches charakterisiert wird; nur ist es vollständig optisch inaktiv.

Bei diesen Versuchen wurde sowohl das rechtsdrehende, amerikanische Terpentinöl, wie das ungefähr zweimal so stark linksdrehende, französische Terpentinöl angewandt, und immer die nämlichen Resultate erhalten. Es mag erwähnt werden, dass bei der Untersuchung des Terebens aus dem amerikanischen Oele nicht weniger als 25 l des Oels verarbeitet wurden und dass uns eine Menge von gegen 6 l Rohtereben zum Fractioniren zur Verfügung stand.

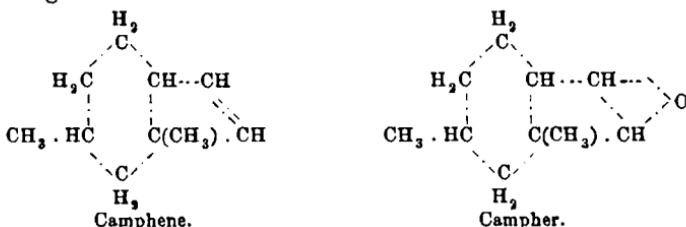
Wir haben aber auch über die Einwirkung der Schwefelsäure auf andere Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, namentlich diejenigen, welche wie das Citronenöl gegen 176° sieden, eine Anzahl Versuche angestellt; die dabei erhaltenen Resultate verschieben wir auf eine andere Mittheilung.

Noch wollen wir schliesslich erwähnen, dass unsere Versuche in einer nächstens in dem Journal der Chemischen Gesellschaft zu London erscheinenden Abhandlung vollständig beschrieben werden sollen.

So lange wir noch im Zweifel sind über den wahren Zusammenhang der Terpene und der Camphene, lässt sich keine Interpretation der bei der Ueberführung des Terpens in Camphen durch Schwefelsäure stattfindenden Vorgänge geben; wohl aber tritt eine durchgreifende molekulare Umlagerung ein, wie z. B. bei der Bildung des Trimethyläthylens, $(CH_3)_2C=CH\cdot CH_3$, aus dem Isobutylcarbinol (Gährungsamylalkohol), $(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. Es ist wohl auch unzweifelhaft, dass diese Umlagerung dadurch zu Stande gebracht wird, dass das Terpentinöl sich zuerst geradezu mit der Säure verbindet, nachher aber die Elemente des Säuremoleküls auf andere Weise abgeschieden werden, d. h. die Gruppe SO_4 verbindet sich entweder

ganz oder theilweise mit anderen Wasserstoffatomen als denjenigen, womit sie in der Säure selbst ursprünglich verbunden war.

Der eine von uns hat angenommen¹⁾, dass die Camphene mit dem Campher sehr nahe verwandt sind und dies durch folgende Formeln ausgedrückt:



Nach dieser Annahme sollte aber der aus dem Camphen dargestellte Campher in seinen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Campher übereinstimmen. Nun aber hat Riban angegeben²⁾, dass der aus dem linksdrehenden Camphen durch Oxydation erhaltene schwach linksdrehende Campher eine Camphersäure liefert, welche erst bei 197—198° schmilzt, wogegen die gewöhnliche Camphersäure den Schmelzpunkt 187° zeigt. Oxydirt man das inactive Camphen, welches aus Terpentinöl vermittelst Schwefelsäure dargestellt worden ist mit Chromsäure, so erhält man einen Campher, welcher, obwohl optisch inaktiv, mit dem gewöhnlichen Campher die grösste Aehnlichkeit zeigt und mit demselben den Schmelzpunkt gemein hat. Die daraus vermittelst Salpetersäure erhaltene Camphersäure schmilzt aber, wie wir gefunden haben, erst bei 202°. Deren Anhydrid schmilzt bei 223°, und führt man es wiederum in die Säure zurück, so erhält man ein Produkt, welches wie vorher über 200° schmilzt.

Wir sind jetzt mit der vergleichenden Untersuchung des auf verschiedene Weisen dargestellten Camphers beschäftigt und behalten uns vor, weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand zu machen.

London und Bristol, Juli 1879.

446. Henry E. Armstrong: Ueber die Einwirkung von Jod auf Terpentinöl.

(Eingegangen am 20. August.)

Es ist von Hrn. Gaskell und mir gezeigt worden, dass das Kohlenwasserstoffgemenge, welches bei der Einwirkung des Jods auf Campher gebildet wird — das sogenannte Camphin von Claus — ausser Cymol und höheren Homologen der Benzolreihe, als Haupt-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1698.

²⁾ op. c. S. 391.