

235. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Einundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

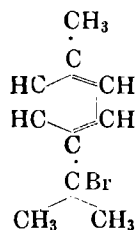
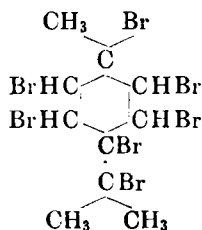
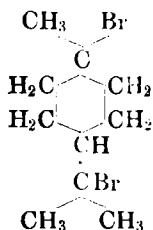
(Eingegangen am 2. Juni.)

Adolf Baeyer und Victor Villiger:

Ueberführung der monocyclischen Terpene in die
zugehörigen Benzolderivate.

Die in den letzten Decennien ausgeführten Untersuchungen über die Terpene haben zu einer Reihe von allgemeinen Methoden geführt, welche in vielen Fällen gestatten, die Stellung der doppelten Bindungen zu ermitteln. Dagegen fehlt es gänzlich an einer allgemeinen anwendbaren Methode, die Natur des dem Terpen zu Grunde liegenden Kohlenstoffgerüsts festzustellen. Das in einigen Fällen bei der Untersuchung von Petroleumkohlenwasserstoffen mit Erfolg benutzte Aluminiumchlorid oder -Bromid kann auf diesem Gebiete wegen Verharzung und tiefer greifender Zersetzung nicht zur Verwendung kommen. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, eine Methode aufzufinden, welche gestattet, mit wenigen Grammen eines beliebigen Terpens die Natur des entsprechenden Kohlenstoffskelettes zu ermitteln, und glauben dieses Ziel auch — wenigstens für die monocyclischen Terpene — erreicht zu haben.

Der dem Verfahren zu Grunde liegende Gedankengang ist folgender: Zink und Salzsäure geben mit Benzolhexabromid Benzol. Gelingt es daher, das Dihydrobromid eines monocyclischen Terpens, wie z. B. das Dipentendihydrobromid, durch erschöpfende Bromirung in ein Derivat des Benzolhexabromids zu verwandeln, so wird dasselbe auch durch das genannte Reductionsmittel in ein Benzolderivat übergeführt werden, wie folgende Formeln zeigen:



Die Erfahrungen Victor Meyer's bei der erschöpfenden Bromirung von Alkylbromiden unter Zusatz von Eisen liessen eine derartige Wirkung des Broms möglich erscheinen. Das Experiment lehrte, dass Brom bei Jodzusatz schon in der Kälte das gewünschte Substitutionsproduct erzeugt, dass Wärme und Zusatz von Eisen wegen Verharzung dagegen schädlich sind. Die Frage, ob die drei Methyl-

gruppen an der Bromirung theilnehmen, braucht vorläufig nicht untersucht zu werden, da thatsächlich nach der durch Natrium und Alkohol bewirkten vollständigen Entbromung des mittels Zink und Salzsäure gewonnenen und immer noch stark bromhaltigen Oeles Cymole erhalten werden. Eine nähere Untersuchung der öligen Zwischenproducte schien deshalb auch für den vorliegenden Zweck nicht nothwendig zu sein. Als Ausgangsmaterial hat sich in allen Fällen das Dibromid eines Terpens als das geeignetste gezeigt, weil es leicht und ohne Verharzung bei gewöhnlicher Temperatur genügend bromirt wird.

Paracymol aus Limonen.

Limonen wurde durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in Dipentendihydrobromid verwandelt und dieses in getrocknetem Zustande in Brom eingetragen. Die Bromwasserstoffentwicklung war zwar sehr stark, indessen konnte eine für den vorliegenden Zweck genügende Bromirung erst durch Eintragen von etwas Jod und Stehenlassen bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung erzielt werden. Das Product wurde dann mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub und schliesslich mit Natrium und Alkohol vollständig entbromt, durch Permanganat von ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreit, und durch Destillation über Natrium gereinigt. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens findet sich im folgenden Abschnitt.

Da die Versuche mit dem Limonen nur behufs Ausarbeitung der Methode angestellt wurden, sind die Resultate nicht so exact ausgefallen wie beim Carvestren. Immerhin wurden aus 4.5 g Limonen 2 g eines zwischen 174—180° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten, der gegen Permanganat beständig war und sich bei der Oxydation wie Paracymol verhielt. Bei peinlicher Einhaltung der im Folgenden angegebenen Vorsichtsmaassregeln würde man übrigens unzweifelhaft auch ein constant siedendes Product erhalten.

Die Oxydation nach Wallach's Vorschrift lieferte neben Terephthalsäure eine reichliche Menge der in Blättern krystallisirenden Oxyisopropylbenzoësäure vom Schmp. 153—155°. Richard Meyer giebt den Schmp. 155—156°. Diese Säure lieferte beim Kochen mit Chromsäuregemisch reine Terephthalsäure, deren Methyläther bei 140° schmolz.

Metacymol aus Carvestren.

Das Carvestrendihydrobromid verhält sich gegen Brom ähnlich wie das Dipentendihydrobromid. Da man durch die charakteristische Blaufärbung des Kohlenwasserstoffs mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure auch die geringsten Spuren desselben nachweisen kann, war es leicht zu constatiren, dass erst nach dreitägigem

Stehen mit Brom bei der Reduction Carvestren nicht mehr regeneriert wurde.

1. Darstellung des Dihydrobromides. Wenn Carvestren mit 10 Theilen gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff behandelt wird, so dauert es auch bei anhaltendem Schütteln einige Stunden, bis das Oel untersinkt, und einige Tage, bis dasselbe sich in eine feste krystallinische Masse verwandelt hat. Nach dem Aufgiessen auf Eis und Waschen mit Wasser werden die Krystalle auf Thon getrocknet.

2. Bromirung. 13.8 g trocknes gepulvertes Dibydrobromid wurden unter Eiskühlung portionenweise in 42 g Brom eingetragen und dann nach dem Aufhören der ersten starken Einwirkung noch ebenso viel Brom hinzugesetzt. Als nach einstündigem Stehen noch 1.4 g Jod in kleinen Portionen hinzugefügt wurde, trat bei jedem Zusatz verstärkte Gasentwicklung ein, die erst nach 3 Tagen vollständig aufhörte. Das Gefäss war während dieser Zeit mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung, um alle Feuchtigkeit abzuhalten. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Eis und Bisulfit versetzt, ausgeäthert und die ätherische Flüssigkeit durch nochmalige Behandlung mit Bisulfit und Waschen mit Soda gereinigt und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet.

3. Reduction. Die ätherische Lösung wurde darauf mit dem halben Volum absoluten Alkohols verdünnt, im Kältegemisch gut abgekühlt und mit Zinkstaub und frisch bereiteter alkoholischer Salzsäure abwechselnd — anfangs in sehr kleinen Portionen — versetzt. Diese Operation muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden, weil sonst Verharzung eintritt. Das Zink verschwindet anfangs schnell ohne Gasentwicklung, nach etwa einer Stunde tritt eine solche ein. Man setzt dann noch eine grössere Menge Zinkstaub und alkoholische Salzsäure zu und lässt noch eine Stunde im Kältegemisch stehen. Die Flüssigkeit wird darauf mit Wasser versetzt, mit Aether extrahirt und dieser mit Wasser und mit Soda gründlich gewaschen und mit Kaliumcarbonat sorgfältig getrocknet. Das nach Entfernung des Aethers erhaltene Oel wurde darauf zur vollständigen Entbromung in 140 g Alkohol gelöst und auf 20 g Natrium gegossen und in üblicher Weise weiter behandelt. Nach der Isolirung des Kohlenwasserstoffs zeigte derselbe nicht mehr die Carvestrenreaction.

4. Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Der Kohlenwasserstoff wird unter Kühlung mit Eis mit einer Permanganatlösung geschüttelt, bis eine isolirte Probe in alkoholischer Lösung die Farbe des Permanganats 2 Minuten lang unverändert löst; dann wird mit Wasserdampf übergetrieben und über Natrium destillirt. Er siedete ganz gleichmässig bei 175° corr., dem Siedepunkt des Metacymols, erwies sich auch bei der Oxydation als ganz reines Metacymol, ohne

Beimengung auch nur einer Spur von Paracymol. Die Ausbeute betrug 1.6 g.

5. Oxydation des Metacymols. Die Oxydation wurde nach Wallach's¹⁾ Vorschrift bewerkstelligt. Je 1 g des Kohlenwasserstoffs wurde mit einer Auflösung von 4 g Permanganat in 132 g Wasser bei einer Temperatur von ca. 90° so lange in der Schüttelmaschine geschüttelt, bis die Farbe verschwunden war.

Bei der weiteren Verarbeitung nach Wallach's Vorschrift wurde die Metaoxyisopropylbenzoësäure mit allen von diesem Forscher angegebenen Eigenschaften gewonnen. Die Säure krystallisirte aus Wasser in Blättchen, die bei 122—124° (Wallach, 123—124°) schmolzen, und gab ebenfalls ein in heissem Wasser leicht lösliches, beim Erkalten in langen Nadeln auskrystallisirendes Silbersalz.

Die Säure ist selbst gegen kochende Permanganatlösung sehr beständig, wie auch Wallach angiebt. Dagegen kann sie mit grosser Leichtigkeit in Isophtalsäure verwandelt werden, wenn man sie zuerst mit Chromsäuregemisch und dann noch einmal mit Permanganatlösung kocht. Es beruht dies, ebenso wie bei den entsprechenden Paraverbindungen, auf der Bildung eines Zwischenproductes, welches Meta-Acetobenzoësäure sein dürfte.

Die so erhaltene Isophtalsäure war ganz frei von Terephtalsäure, krystallisirte aus Wasser in langen, oberhalb 300° schmelzenden und sublimirenden Nadeln. Der mit Phosphorpentachlorid dargestellte Methyläther schmolz bei derselben Temperatur, wie der aus synthetischer Isophtalsäure dargestellte, nämlich bei 67—68°.

Der von Victor Meyer und Baeyer vor langen Jahren angegebene Schmelzpunkt 64—65° ist wohl zu niedrig. Vermuthlich war Baeyer's aus Mellithsäure und Victor Meyer's aus Brombenzoësäure dargestellte Isophtalsäure nicht so rein wie die vorliegende.

Theoretisches.

Nachdem jetzt nachgewiesen ist, dass das Carvestren sich vom Metacymol ableitet, bietet die Erklärung des Ueberganges vom Caron zum Carvestren keine Schwierigkeit mehr. Die Formel des Carons ist durch die Darstellung der Caronsäure aus dem Caron²⁾, sowie durch die jüngst erfolgte Synthese derselben durch W. H. Perkin jun. und Thorpe³⁾ durchaus festgestellt.

Das Caron enthält einen Trimethylenring, welcher beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung eines Paracymolderivates — Oxytetrahydrocarvon — gesprengt wird, welches ein Wasseradditionsproduct des Dihydrocarvons ist. Diese Art der Spaltung ist

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 159.

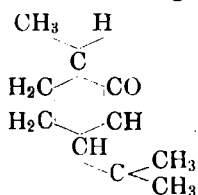
²⁾ Zwanzigste Mittheilung. Diese Berichte 29, 2796.

³⁾ Chem. Soc. Proc. 1898, 107.

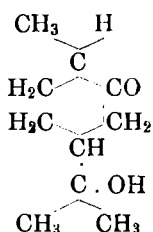
durch die Gegenwart des Ketonsauerstoffs bedingt. Ersetzt man den letzteren durch Wasserstoff und die Aminogruppe, so wird das so entstandene Carylamin durch Behandlung mit Säuren in ein Derivat des Metacymols, das Vestrylamin, übergeführt. Die Spaltung des Trimethylenringes findet daher bei der Bildung des Vestrylamins in einem andern Sinne statt. Carvestren entsteht endlich durch Abspaltung von Ammoniak aus letzterer Base.

Die Stellung der im Vestrylamin befindlichen doppelten Bindung ist noch nicht festgestellt, indessen mag hier, um der Vorstellung einen Anhaltspunkt zu gewähren, die dem Verhalten des Carvestrens entsprechende Annahme gemacht werden, dass dieser Kohlenwasserstoff dem Dipenten analog zusammengesetzt ist. Die nach zwei Richtungen erfolgende Spaltung des Trimethylenringes im Caron lässt sich dann durch folgende Formeln verdeutlichen:

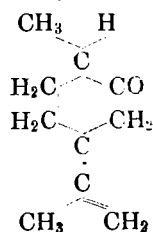
I. Uebergang in die Reihe des Paracymols.



Caron.

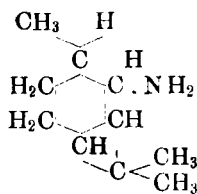


Oxytetrahydrocarvon.

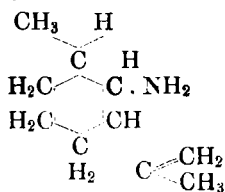


Dihydrocarvon.

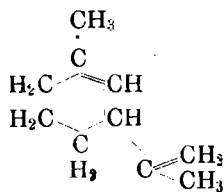
II. Uebergang in die Reihe des Metacymols.



Carylamin.



Vestrylamin.



Carvestren.

Von Interesse wäre es jetzt auch, das Sylvestren nach derselben Methode zu behandeln, leider haben wir uns diesen Kohlenwasserstoff nicht verschaffen können. Wir sind übrigens damit beschäftigt, diese Methode auch auf andere Terpene anzuwenden und haben schon sehr bemerkenswerthe Resultate erzielt, über die wir nächstens berichten werden.

Das für die Untersuchung nöthige Dihydrocarvon verdanken wir der Güte der Farbenfabriken von K. Oehler in Offenbach.