Über die Terpene der Massoyrinde.

Von O. Wallach.

(Eingegangen den 22. 1. 1891.)

Die Abhandlung (d. Archiv 228, 687), in welcher R. Woy meine Bemerkungen über das von ihm als „Massoyen“ beschriebene Terpen als ungerechtfertigt bekämpft, glaube ich im Interesse der Sache nicht ohne jede berichtigende Entgegnung lassen zu können, da Woy an seiner Ansicht und an seinen Angaben festhält. Zur Klärung der Sachlage möchte ich zunächst folgendes feststellen.

Woy hat behauptet, aus dem Massoyrindenöl ein neues Terpen von folgenden Eigenschaften isoliert zu haben: Siedepunkt 172° bis 173° , spez. Gewicht = 0,8619 bei 13° und 0,8581 bei 18° , optisch rechtsdrehend; das Terpen bildet ein Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, vom Schmelzpunkt 93° , ein Nitrosochlorid, Schmelzpunkt 97° bis 98° , ein Bichlorhydrat, Schmelzpunkt 50° .

Irgendein anderes als dieses, seiner Ansicht nach neue Terpen hat Woy im Massoyrindenöl nicht aufgefunden.

Dafs nun ein Terpen von den angegebenen Eigenschaften existieren sollte, schien mir in hohem Grade unwahrscheinlich zu sein. Ich habe daher die terpenhaltige Fraktion des Massoyrindenöles — übrigens nur ganz beiläufig — auch untersucht und gefunden: das Massoyrindenöl enthält:

1. eine relativ grofse Menge Pinen.
2. Limonen und vielleicht auch Dipenten.

Ob im Rohöl Dipenten enthalten sei, habe ich unerörtert gelassen. Es kann aus dem Pinen oder Limonen bei dem wiederholten Fraktionieren entstanden sein. Ich verweise diesbezüglich auf meine Bemerkungen Annalen d. Chem. 252, 101. Ob neben den genannten Bestandteilen noch ein neues Terpen im Massoyrindenöl enthalten sei, habe ich gleichfalls ganz dahingestellt sein lassen, bin aber zu der Ansicht gelangt, dafs, wenn das der Fall ist, dies Terpen dann gewifs nicht die Eigenschaften besitzt, welche Woy ihm zuschreibt. Auf Grund der von mir gemachten Erfahrungen und auf Grund der von Woy gemachten Angaben habe ich es im Gegenteil als mehr wie wahrscheinlich hingestellt, dafs Woy ein Gemenge unter den Händen gehabt hat, das — vielleicht neben anderen Körpern — jedenfalls Pinen und Limonen enthielt.

Die Richtigkeit meiner Ansicht wird nun von Woy sehr lebhaft bestritten. Das Pinen, von dessen Anwesenheit er nichts bemerkt hat, behauptet Woy, würde bei der von ihm vorgenommenen Destillation des Rohöles im Vakuum wohl „zum größten Teil abgedunstet sein.“ Nach meiner eigenen Angabe „enthalte das Rohöl nur einen sehr geringen Terpengehalt, und in diesem sei Pinen nur in kleiner Menge vorhanden.“ Der erste Teil der Wiedergabe meiner Worte ist richtig, der zweite etwas frei verändert. Ich habe nämlich wörtlich gesagt: „Bei genügend sorgfältiger Destillation des Terpens ... liefs sich ein verhältnismäfsig reichlicher, zwischen 160 bis 165° siedender Anteil isolieren.“

Es gehört eine ungemein geringe Erfahrung bezüglich des Verhaltens von Terpengemengen dazu, wenn man glauben machen will, es liefs sich bei Fraktionierung im Vakuum aus einem pinenhaltigen Gemenge das Pinen „abdunsten“. Ein direkter Anhalt dafür, dafs Woy's Präparat noch reichlich Pinen enthielt, liegt für mich in seiner Angabe, dafs sein Terpen das spez. Gewicht von 0,8581 bei 18° zeigte.

Es ist ermittelt worden das spez. Gewicht (bei 20°) von

Pinen	Limonen ¹	Dipenten ²	Sylvestren ³
spez. Gewicht: 0,858	0,846	0,845	0,848

Kein Terpen mit zwei Äthylenbindungen zeigt ein annähernd so hohes spez. Gewicht wie das Massoyen, und es ist nicht anzunehmen, dafs ein nah verwandtes Isomeres (und ein solches müfste das Massoyen nach Woy's eigener Annahme doch sein) in diesem Punkt ganz abweichende Eigenschaften besitzen sollte. Woy hätte sich das selbst sagen können, aber er berücksichtigt die Litteratur so wenig, dafs er (Archiv d. Pharm. 228, 34) das spez. Gewicht des Dipenten nach einer ganz veralteten Angabe zu 0,85384 aufführt!

Wie aus Woy's bei 172 bis 173° siedendem Massoyen das von mir gleichfalls im Massoyrindenöl aufgefundene höher (um 175°) siedende und für Limonen gehaltene Terpen abgedunstet ist, erfahren wir aus seiner neuen Abhandlung nicht. Dagegen ist Woy sehr ungehalten auf mich, weil ich nicht den „bei 172° siedenden“ Teil des Massoyöles isoliert hätte und hält mir vor: „bei genügend sorgfältiger Destillation

¹ Annalen d. Chem. 246, 222.

² Annalen d. Chem. 245, 197.

³ Annalen d. Chem. 252, 149.

will Wallach in der von 170 bis 175⁰ übergehenden Fraktion nur Limonen und Dipenten sehen, trotzdem Limonen von 175 bis 177⁰, Dipenten sogar von 181 bis 182⁰ siedet. Mein Destillat behielt den Siedepunkt 172⁰ konstant bei, obgleich ich die Destillation zu den verschiedensten Malen wiederholte etc.⁴

Zunächst ist zu konstatieren, daß Woy meine Angaben auch an dieser Stelle unrichtig wiedergiebt. Es ist nirgends gesagt, daß ich „nur“ Limonen und Dipenten in der Fraktion 170 bis 175⁰ annehme. Die Einschaltung dieses „nur“ ist eine Entstellung meiner Angaben und läßt diese widersinnig erscheinen. Selbstverständlich wird der niedrige Siedepunkt, zum Teil wenigstens, auf die Gegenwart des so schwer zu entfernenden Pinens zurückzuführen sein. Ein Destillat von konstantem Siedepunkt 172⁰ konnte ich aber deshalb nicht untersuchen, weil es mir nicht gelungen ist, einen konstanten Siedepunkt zu erzielen, und ich habe es auch als aussichtslos angesehen, mit dem zu Gebote stehenden Material eine konstant siedende Verbindung aus dem mir vorliegenden Terpengemenge abzuscheiden.¹

Es ist mir nämlich wohlbekannt, daß, wenn man Gemenge von Pinen (Siedepunkt 160⁰) mit den um 175⁰ siedenden Terpenen destilliert, daß man dann sehr leicht Fraktionen von scheinbar konstantem Siedepunkt bei 170⁰, 171⁰, 172⁰ etc. abscheiden kann. Wenn man ein solches Produkt einem Unerfahrenen in die Hände giebt, so wird er es für einen einheitlichen, ziemlich konstant siedenden Körper halten können, wenn er es auch mehrmals „destilliert“. Ob Gemenge vorliegen, kann man nur erkennen, wenn man unter Anwendung geeigneter Dephlegmatoren und mit großem Zeitaufwand fraktioniert. Erst solche „genügend sorgfältige“ Destillation belehrt eben darüber, daß ein bei gewöhnlicher Destillation scheinbar konstant siedendes Produkt tatsächlich doch einen zwischen ziemlich weiten Grenzen liegenden Siedepunkt haben kann. Im vorliegenden Fall enthielt das Präparat nun

¹ Ich habe mich schon in den Annalen d. Chem. 258, 342 dahin ausgesprochen, daß wohl mindestens 20 kg Rohöl erforderlich sein dürften, um eine einigermaßen sichere Entscheidung darüber herbeiführen zu können, ob ein neues Terpen in dem Öl enthalten sei. Nach Woy's, vielleicht etwas hoher Schätzung sind überhaupt nur 6 Proz. terpenhaltige Fraktionen im Rohöl. Von diesen 6 Proz. ist aber wieder ein sehr erheblicher Prozentsatz sicher Pinen. Ich weiß nicht, wie viel Kilogramm Öl Woy in Arbeit genommen hat. Mir standen nur wenige Pfund zur Verfügung.

jedenfalls ein Gemenge von Pinen (Siedepunkt 160°) und einen um 175° siedenden Terpen (meiner Ansicht nach Limonen bzw. Dipenten). Ist daneben nun noch eine dritte, bei 172° siedende Verbindung anwesend gewesen, wie war es möglich, letztere in reinem Zustande zu isolieren, zumal wenn vielleicht nur 100 g Gesamtflüssigkeit zur Verfügung standen?

Da ich von hundertfältigen Versuchen her weiß, wie große Schwierigkeiten es hat, Pinen aus Gemengen völlig zu entfernen, so bleiben mir eben die Resultate von Woy, der augenscheinlich keine Schwierigkeit gefunden hat eine konstant bei 172° siedende einheitliche Verbindung aus dem Massoyöl abzuscheiden, für meine Person unverständlich.

Nicht weniger unbegreiflich ist mir allerdings die Thatsache, daß jemand, der über Terpene arbeitet, heute noch sagen kann, daß „Limonen von 175 bis 177° , Dipenten sogar von 181 bis 182° siedet.“ Woy ist sich also noch nicht darüber klar, daß Dipenten ein Gemenge gleicher Teile + und — Limonen ist, und daß beide Produkte denselben Siedepunkt haben. Schon lange ehe diese Thatsache bekannt war, habe ich aber den Siedepunkt¹ des reinsten auf synthetischem Wege erhaltenen Dipentens zu 178° angegeben und deutlich genug durchblicken lassen, daß auch dieser Siedepunkt noch etwas zu hoch angenommen sein könnte.

Woy beklagt sich darüber, daß ich nicht, wie er, in ätherischer Lösung, sondern in Eisessiglösung bromiert hätte, „um sein bei 93° schmelzendes Bromid“ zu erhalten. Woy verkennt dabei vollkommen den Sachverhalt. Mir lag ja nur daran, zu beweisen, daß das „Massoyen“ ein Gemenge bekannter Terpene enthalte (vielleicht neben neuen Körpern). Ich wollte die Gegenwart von Limonen oder Dipenten nachweisen und habe deshalb natürlich zum Nachweis dieser Verbindungen unter den Bedingungen gearbeitet, von denen ich weiß, daß sie zuverlässige und nicht unter solchen, von denen mir bekannt ist, daß sie unzuverlässige Resultate geben. Wenn aber Woy bei der Gelegenheit die Ansicht ausspricht, bei dem Bromieren in eiskalter essigsaurer Lösung (also nach Vorschrift) könnte eine Inversion des Massoyens in Dipenten eingetreten sein, so wäre das allerdings eine neue, besonders bewerkenswerte Eigenschaft des merkwürdigen Massoyens,

¹ Annalen d. Chem. 245, 197.

denn daß durch abgekühlten Eisessig schon irgendeinmal eine Inversion eines Terpens erfolgt wäre, diese, wie Woy meint „bekannte Thatsache“ ist mir ganz neu.

Woy hält sich dann daran, daß die von ihm beobachteten Schmelzpunkte der Nitrosochloride aus Massoyen von denen des Limonens etwas abweichen und sagt: „über die Schmelzpunkte des aus dem Terpen gewonnenen Nitrosochlorids und des Nitrosochloridhydrochlorids, welche ich, statt bei 103° und 113°, wie beim Limonen, bei 99° und 107° fand, wird von Wallach nichts gesagt.“ Ich habe das allerdings unterlassen, weil ich bereits, *Annalen d. Chem.* 245, 261, angab: „Überhaupt wird man bemerken, daß in dieser Verbindungsgruppe nicht nur isomere, sondern auch analoge Substanzen bezüglich ihres Schmelzpunkts meist eine große Übereinstimmung zeigen. Auf die Schmelzpunktsbestimmungen selbst ist übrigens hier kein besonderer Wert zu legen, da die Nitrosate und Nitrosochloride sich meist beim Schmelzen zersetzen, und schon durch sehr geringe Verunreinigungen der Zersetzungspunkt beeinflusst werden kann.“ Die dem Carvoxim entsprechende Verbindung hat Woy aus seinem Nitrosochlorid nicht dargestellt. Das wäre aber unbedingt erforderlich gewesen, wenn der Beweis geführt werden sollte, daß keine Limonen- oder Dipentenverbindung in dem Woy'schen Nitrosochlorid vorlag. Carvoxim und seine Gewinnung aus Nitrosochlorid war schon längst bekannt, als Woy seine Arbeit begann. Ich möchte auf sonstige Bemerkungen Woy's, soviel sich auch darüber sagen ließe, nicht ausführlicher eingehen. Ich werde meine Ansicht, daß der von Woy, *Archiv d. Pharm.* 228, 22, als „Massoyen“ beschriebene Körper „bis auf weiteres nicht als neues Terpen aufgeführt werden dürfe“, so lange festhalten, bis der strenge Nachweis gelungen ist, daß es ein Terpen giebt vom Siedepunkt 172°, spez. Gewicht = 0,858 bei 18°, das ein bei 93° schmelzendes Tetrabromid und ein bei 50° schmelzendes Dihydrochlorid liefert, und daß diese Verbindung (nicht etwa unbekannte Terpene oder sonstige Körper von anderen Eigenschaften) im Massoyrindenöl vorkommt. Erst wenn dieser Nachweis gelungen ist, würde ich zugeben können, daß meine neulichen Bemerkungen zu scharf waren. Die Kritik darüber, daß Woy bekannte Terpene im Massoyrindenöl übersehen hat, wird ja allerdings immer als gerechtfertigt bestehen bleiben.