Die Naphtene und deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen;

von

W. Markownikoff.

(Zweiter Theil.)

(Schluss.)

Die Reihe C_nH_{2n-4} oder Terpenreihe.

Nach Allem, was wir über die den Naphtylenen analogen Olefine wissen, können wir nicht erwarten, dass die Abspaltung von 2 Mol. BrH aus den Naphtylendibromiden Schwierigkeit bieten wird. Nehmen wir als Beispiel m-Dimethylnaphten:

Ein Bromid von obiger Structur soll seine beiden Bromatome mit den an den benachbarten Kohlenstoffatomen des Ringes stehenden Wasserstoffatomen als Bromwasserstoff abspalten. Dasselbe gilt für alle andere von einem secundären oder tertiären Chloride sich ableitenden Dibromide. Für den angenommenen Fall würde die wahrscheinlichste Formel für den entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoff C_8H_{12} folgende sein:

Bei einer Stellung des Chlors in der Seitenkette sind die Bedingungen der Bildung des Naphtylens schon andere und dem Bromid muss die Formel:

zugeschrieben werden.

In diesem Falle kann sich blos 1 Mol. BrH abspalten unter Entstehung von

Die Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$, die aus den Pseudo-naphtylenen entstehen werden, z. B.:

müssen einen gemischten, halb den Naphtenen, halb den Fettkörpern entsprechenden Charakter besitzen. Da aber die Naphtylene den Olefinen sehr ähnlich sind, so kann man in den Eigenschaften solcher Kohlenwasserstoffe keine grossen Verschiedenheiten erwarten, und es ist sehr möglich, dass einige von den bekannten Terpenen eine ähnliche Structur besitzen.

Bis jetzt sind wir bei den Versuchen, Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ darzustellen, nur von den Naphtylenen C_8H_{14} und C_9H_{16} ausgegangen. Es hat sich gezeigt, dass sowohl das essigsaure Kali, als auch das Anilin den ganzen Bromwasserstoff aus den Dibromiden dieser Kohlenwasserstoffe nur bei hoher Temperatur abspalten und dass die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ hauptsächlich in ihre Polymeren übergehen. Diese Polymerisationsfähigkeit bei hoher Temperatur erinnert in hohem Grade an die Terpene. Den letzten Versuchen zufolge reagiren die höheren Naphtylene leichter; so erhielt Berkenheim vermittelst alkoholischen Kalis aus Menthenbromid einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (Siedep. 174° bis 176°); ich habe eine isomere Substanz vom Siedep. 162° bis 164° aus Dekanaphtylenbromid erhalten.

Erinnern wir uns aber der sehr wahrscheinlichen Identität des $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ aus Menthol und Terpin, so kommen wir zu zwei für das Menthol möglichen Formeln:

Dem entsprechend ist für Menthen die wahrscheinlichste Structur:

Doch erklärt dies die Structur des aus Menthen erhaltenen Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ noch nicht zur Genüge und halte ich es für verfrüht, darüber irgend eine Hypothese aufzustellen. Nur sei hier bemerkt, dass die Formel I die Bildung des Terpens von der Formel:

erwarten lässt, d. h. ein Derivat eines Pseudonaphtylens.

Zu dieser Gruppe der Verbindungen gehören augenscheinlich Dihydrobenzoësäurealdehyd und Dihydrobenzoësäure. Eichengrün und Einhorn haben diesen Aldehyd aus Anhydroecgonin erhalten¹⁾, die bessere Erklärung der Reaction ist aber bei Merling²⁾ zu suchen. Der Aldehyd kennzeichnet sich besonders durch leichtes Verharzen mit oxydirenden Agentien.

Welche Stellung nehmen nun die Terpene in Bezug auf diese Reihe ein?

Trotz der zahlreichen Untersuchungen dieser schon längst bekannten Stoffe, reichen unsere Kenntnisse ihrer Structur noch immer nicht über den Bereich der Vermuthungen hinaus. Wallach's ausgezeichnete Arbeiten haben uns mit vielen Derivaten derselben bekannt gemacht, wodurch die Charakteristik der einzelnen Isomeren der Kohlenwasserstoffe von

¹⁾ Ber. 23, 2870.

²⁾ Das. 24, 3108.

der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ viel gewonnen hat; doch ist noch nicht Alles klar geworden, wodurch ihre individuellen Eigenschaften bedingt werden. Gegenwärtig sind hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ bekannt, welche meistens durch die Formel $C_6H_6 \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C_3H_7}}$ ausgedrückt werden können. Man kennt für dieselben einige höhere Homologe; so ist kein Grund vorhanden, warum es nicht auch niedrigere Homologe, z. B. $C_6H_6 \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C_2H_5}}$ und dergleichen geben sollte.

A priori betrachtet, können die Terpene selbst, sowie auch deren höhere und niedrigere Homologen, aus ihren Isologen C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} durch aufeinanderfolgende Abtrennung von je zwei Wasserstoffatomen aus dem Kern C_6 ¹⁾ entstehen. Bis sich dieser Uebergang verwirklichen wird, können wir vorläufig eine solche genetische Beziehung nur indirect mit Hülfe der Terpene $C_{10}H_{16}$, als der bekanntesten Stoffe, feststellen, und besteht unsere Aufgabe im vorliegenden Falle in dem Beweise, dass die Naphtene und Naphtylene als solche höhere Isologe der Terpene anzusehen sind.

Schon zur Zeit, als die Naphtene unter dem Namen Hexahydrobenzole kaum bekannt waren, kannte man schon den Uebergang von den Terpenen zu den Naphtenen.

Diese Thatsachen, die vereinzelt dastanden und nicht genügend untersucht worden waren, sind vielleicht bei manchem Chemiker sogar in Vergessenheit gerathen. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ war zuerst von Berthelot aus Terpentin durch Erwärmen mit Jodwasserstoff erhalten worden. Durch Einwirkung von Natrium auf $C_{10}H_{16}2HCl$ erhielt Mongolfier²⁾ einen Kohlenwasserstoff, den er mit dem von Berthelot erhaltenen für identisch hielt. Einen Kohlenwasserstoff derselben Zusammensetzung erhielt Weyl³⁾ aus Campher mittelst Jodwasserstoffs. Später haben Armstrong und seine Schüler

¹⁾ In unseren Auseinandersetzungen werden wir von der Existenz eines einfachen geschlossenen Ringes aus C_6 in den am besten untersuchten Terpenen ausgehen, indem wir diese Ansicht als eine allgemein angenommene ansehen.

²⁾ JB. 1879, S. 575.

³⁾ Ber. 1, 94.

solche Substanzen bei verschiedenen Reactionen erhalten, nämlich unter den Produkten der Einwirkung von Zinkchlorid¹⁾ auf Campher, durch Destillation von Campher mit Jod²⁾, durch Bearbeitung des Terpinhydrats und verschiedener Sorten des Terpentinöls mit Schwefelsäure u. s. w. Durch Erwärmen französischen Terpentinöls mit PH_4J erhielt Baeyer einen Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung. Einige dieser Kohlenwasserstoffe sind allem Anscheine nach mit einander identisch, doch ist ihre Individualität im Allgemeinen nicht mit genügender Bestimmtheit festgestellt. Die Reduction des Pinens mittelst Jodwasserstoffsäure ist von Orloff³⁾ genauer untersucht worden; die von ihm erhaltenen Isomeren $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ hatten die Siedepunkte $155^\circ\text{--}160^\circ$, $160^\circ\text{--}162^\circ$, $162^\circ\text{--}167^\circ$. Vor zwei Jahren erhielt Schtschukaroff durch Reduction von Terpinhydrat mittelst Jodwasserstoffsäure ein homogenes Dekanaphten, welches, wie oben gesagt, wahrscheinlich identisch mit Berkenheim's Kohlenwasserstoff und dem von Subkoff aus Naphta erhaltenen war. Für diese Kohlenwasserstoffe hat sich die Bezeichnung Tetrahydroterpene eingebürgert, um, wie es scheint, deren Unterschied von den Hexahydrobenzolen, d. h. den Naphtenen anzuzeigen. Eine solche Ansicht mag ihre Berechtigung gehabt haben, solange die Naphtene noch wenig bekannt waren; gegenwärtig aber geben weder die theoretischen Betrachtungen noch die bekannten Thatsachen genügenden Grund zur Vereinigung der Tetrahydroterpene zu einer besonderen Gruppe.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bei erhöhter Temperatur auf alle Derivate des 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Kerns die ringförmige Bindung nicht oder nur äusserst schwer zerstört wird. Hat sich aber in den Tetrahydroterpenen der Ring von 6 Kohlenstoffatomen erhalten, so können sie nichts anderes als Naphtene sein. Könnten sich aber bei der Reduction nicht vielleicht auch andere Ringe mit grösserer oder geringerer Anzahl von Kohlenstoffatomen bilden? Eine solche Vermuthung hat aber keine factische Unterlage. Im Gegentheil, alle Betrachtungen

¹⁾ Ber. 16, 2257 u. 2259.

²⁾ Das 11, 151.

³⁾ Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 15, 45.

führen uns zur Ueberzeugung, dass die Hydroterpene zur Klasse der Naphtene gehören. Dafür spricht ausser ihrem specifischen Gewicht ihr allgemeines chemisches Verhalten.

Umgekehrte Uebergänge von den Naphtenen $C_{10}H_{20}$ zu den schon bekannten Terpenen sind noch nicht verwirklicht worden, doch wird die nahe Beziehung zwischen diesen Gruppen durch den Uebergang der Derivate der Terpene einerseits, des Menthols, unzweifelhaft eines secundären Naphtenalkohols, andererseits in die gleichen Produkte bestätigt, wie Berkenheim gezeigt hat.¹⁾ Zu demselben Schlusse führen auch die Verwandlungen der Naphten- und Terpenderivate in aromatische Stoffe. Zwar ist diese Umwandlung speciell für Dekanaphtene noch nicht bekannt, doch hat vor kurzem Brühl aus Menthol durch Einwirkung von wasserfreiem Kupfervitriol bei hoher Temperatur gewöhnliches Cymol²⁾ erhalten; nun ist aber der Uebergang verschiedener Körper aus der Gruppe der Terpene in dasselbe Cymol oder dessen Isomere eine seit langem bekannte unbestreitbare Thatsache, wie z. B. Darstellung von Para- und Metamethylisopropylbenzol aus Campher, von Paracymol aus den Additionsprodukten des französischen Terpentins mit Chlor.³⁾ Barbier⁴⁾ erhielt Cymol aus Terpinhydrat durch Einwirkung von Brom und Destillation des erhaltenen Bromids $C_{10}H_{16}Br_2$. Wallach hat gezeigt, dass salzsaures Pinyllamin beim Erhitzen ganz glatt in Cymol und Salmiak zerfällt u. s. w. Die Verwandtschaft des Limonens mit Cymol tritt durch die Identität des Carvoxims mit Nitrosolimonen u. s. w. zu Tage. Auf die Umwandlungen einiger Naphtene in aromatische Verbindungen ist schon oben hingewiesen worden. Endlich verdient schon der Umstand Beachtung, dass in verschiedenen ätherischen Oelen Terpene theils mit Naphtenderivaten⁵⁾, theils mit verschiedenen aromatischen Körpern gefunden werden.

Alle diese Thatsachen zusammengenommen weisen deutlich genug auf eine unzweifelhafte verwandtschaftliche Beziehung zwischen den Naphtenen und den Terpenen hin. Man könnte beinahe sagen, dass die Natur selbst unsere Aufmerksamkeit

¹⁾ Ber. 25, 686.

²⁾ Das. 24, 3374.

³⁾ Naudin, Bull. soc. 1882, S. 110.

⁴⁾ Das, 1872, S. 16.

⁵⁾ Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 23, 26.

auf diese Beziehungen lenkt, indem sie zu beiden Gruppen gehörige Stoffe manchmal gleichzeitig in einer und derselben Pflanze producirt.

Ausser dem oben erwähnten C_9H_{14} (aus Nononaphten), welches einige Eigenschaften der Terpene besitzt, kann man vielleicht zu den letzteren auch den Kohlenwasserstoff C_8H_{12} rechnen, den Damski¹⁾, von der Sulfocampholsäure

ausgehend, dargestellt hatte. Dieser Kohlenwasserstoff absorbiert begierig Sauerstoff, indem er sich verharzt. Ich erwähne noch des von Oudemanns²⁾ aus podocarpinsaurem Calcium erhaltenen Carpens, C_9H_{14} . Diese drei Substanzen sind aber zu wenig untersucht worden, als dass man über ihre chemische Natur sichere Schlüsse ziehen könnte.

Bedeutend mehr Anhaltspunkte bietet uns in dieser Beziehung das Cantharen, C_8H_{12} . Es entsteht durch glatte Reaction aus Dijodcantharin nach der Gleichung:

hat den beständigen Siedepunkt 134^0 und oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Gleich Picard³⁾, bin ich geneigt, es für ein niedrigeres Homologes der Terpene oder, der früheren Nomenclatur gemäss, Dihydroorthoxytol zu halten, weil es bei der Oxydation durch Salpetersäure Orthotoluy- und Phtalsäure giebt. Demzufolge wäre das Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ für ein Dilacton der Naphtenreihe $C_6H_6 \begin{matrix} (CH_3)^2 \\ (CO)^2 \end{matrix}$ zu halten, dem der

Kohlenwasserstoff Tetramethylnaphten, $C_8H_8(CH_3)_4$, entsprechen würde. Die anderen, gegenwärtig bekannten, dihydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, die in diese Reihe gehören sollten, bieten nicht die Garantie genügender Reinheit und sind noch zu wenig erforscht worden.

Inwiefern aber unsere hier ausgesprochenen Ansichten mit den anderen Auffassungen der Structur der Terpene im

¹⁾ Ber. 20, 2959.

²⁾ Ann. Chem. 170, 252.

³⁾ Ber. 2, 2122 u. 12, 577.

Einklang stehen, ist hier nicht zu entscheiden, auch nicht, in welchem Grade diese oder jene der vorgeschlagenen Formeln, als mehr oder weniger objectiver Ausdruck der bekannten That- sachen, den Vorzug verdient. Ich erlaube mir nur noch ein- mal die Meinung zu äussern, dass ich den Satz: die Pinene seien Körper, die blos eine doppelte Bindung enthalten, nicht für streng bewiesen halten kann. Zwar steht meine Meinung im Widerspruch mit den von Brühl und Anderen beobachteten Regelmässigkeiten des molekularen Brechungs- vermögens, doch stimme ich darin mit jenen Chemikern überein, die, diesem „Gesetze“ seine Berechtigung zugestehend, es dennoch für möglich erachten, über prismatische oder diagonale Formeln des Benzols zu discutiren, während dem Brühl'- schen Gesetze zufolge nur eine, die von Kekulé gegebene Formel möglich ist. Bei der Discussion einer Formel ziehe ich vor allem die Summe der chemischen Umwandlungen und Analogien in Betracht.

Um über die Additionsfähigkeit der verschiedenen Terpene ein Urtheil zu gewinnen, ist es gewiss nothwendig, die für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Paraffinklasse bekannten Thatsachen in Betracht zu ziehen. Nun wissen wir darüber aber Folgendes: obgleich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} drei Mol. Brom addiren, so erkennt man schon in der Reihe C_nH_{2n-2} , vom Acetylen beginnend, dass das erste Paar der Bromatome viel leichter als das zweite addirt und dass die Addition des zweiten Brommoleküls ¹⁾ desto schwerer wird, je complicirter der Kohlenwasserstoff ist. Vom Methylpropylacetylen sagt Hecht geradezu, dass das Tetrabromid, $C_6H_{10}Br_4$, sich nur langsam bildet.²⁾ Ueberhaupt ist für die verschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe die Sättigungsfähigkeit eine sehr verschie- dene. Sogar unter den nächsten Homologen des Aethylens stösst man bei der Aufnahme eines Mol. Halogen auf solche, die gleichzeitig Halogenwasserstoff abspalten, so dass die Re- action eher einer Substitution gleicht; so entsteht z. B. bei der Einwirkung von Chlor auf Isobutylen C_4H_7Cl . Ebenso

¹⁾ Siehe z. B. Reboul u. Truchot, „Ueber Hexoylen und Dece- nylen,“ Ann. Chem. **144**, 247.

²⁾ Ber. **11**, 1050.

verhält sich dem Brom gegenüber ein Gemenge isomerer Cetene, welche man aus Aethal mit P_2O_5 erhält. In Bezug auf die Halogenwasserstoffsäuren lässt die Erfahrung noch deutlicher erkennen, dass die Additionsfähigkeit eines ungesättigten Moleküls sowohl von dessen Structur, wie von der Beschaffenheit der zu addirenden Elemente abhängt. So addiren z. B. die einen der isomeren Butylene und Amylene Chlorwasserstoff leicht bei gewöhnlicher Temperatur, andere nur beim Erhitzen. Ueberhaupt erlaubt die Menge der addirten Halogenwasserstoffmoleküle nicht immer, sichere Schlüsse bezüglich des Grades der Sättigungscapacität des Moleküls zu ziehen.

Auf Grund solcher Thatsachen ist es nicht schwer, sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorzustellen, welche ihre doppelten und dreifachen Bindungen bei der Addition nicht im gleichen Grade zur Geltung kommen lassen. Wendet man diese Auffassung auf die Terpene an, so kann man zugeben, dass die Schwierigkeit bei der Addition von 4 Bromatomen zu den Pinenen in der relativen Stellung der mehrfachen Bindungen ihren Grund hat.

Liest man neben einander die Beschreibung des Verlaufs der Reaction des Broms auf höhere Acetylene und auf Pinen, so kommt man zu dem Schlusse, dass in beiden Fällen kein Unterschied zu finden ist.

Da das Endprodukt der Einwirkung des Broms auf Pinen, wenn wir uns nicht irren, noch von niemand analysirt worden ist, so kann man über den Verlauf der Reaction nur der Analogie nach urtheilen und, das Pinen dem Acetylen an die Seite stellend, mit gleichem Rechte annehmen, das zweite Molekül Brom addire sich nur schwer und unter theilweiser Abspaltung von HBr , so dass $C_{10}H_{14}Br_3$ neben dem $C_{10}H_{16}Br_4$ entsteht.

Jedenfalls giebt die complicirte Wirkung des Broms auf Pinen kein Recht, zu behaupten, dass sich dieser Kohlenwasserstoff dem Brom gegenüber wie ein zweiatomiger Körper verhält, um so mehr, als quantitative Bestimmungen vorliegen, die ihn als einen vieratomigen charakterisiren.¹⁾

Noch weniger sicheren Aufschluss über die Atomicität der

¹⁾ Tilden, Journ. Chem. Soc. 1888, 882. Sehtschukaroff, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. Bd. 23.

Terpene giebt deren Fähigkeit sich mit anderen Elementen oder Gruppen zu verbinden. Im Campher wird eine doppelte Bindung angenommen, dennoch bildet es mit Chlorwasserstoff eine höchst unbeständige Verbindung. Das Limonen addirt 4 Atome Brom und 2 Mol. Chlorwasserstoff, bildet aber kein $C_{16}H_{16}Cl_2(NO)_2$ sondern nur ein $C_{10}H_{16}ClNO$, d. h. verhält sich in diesem, wie in mehreren anderen Fällen so, als besässe es bloß eine doppelte Bindung.

Nehmen wir aber an, dass das Pinen wirklich zweiatomig ist. Es ist schon oben auf die mögliche Existenz von Naphtylenen mit diagonalen Bindungen hingewiesen worden. Solche Naphtylene werden entweder gar nicht oder doch nur äusserst schwer addiren, je nachdem diese oder jene Kohlenstoffatome im Inneren des Ringes mit einander in Wechselwirkung getreten sind. Man kann erwarten, dass, falls sich eine Meta-bindung bildet (ähnlich wie im Trimethylen), diese leichter als die Parabindung sich sprengen lassen würde. Das Vorhandensein einer Parabindung wird von vielen Chemikern im Pinen angenommen, dem sie die Formel

geben. Diese Formel wird nicht als bewiesen angesehen, was ich gern zugebe. Doch ein solcher Kohlenwasserstoff könnte sich z. B. durch Abspaltung von Brom von dem Körper

bilden. Ueberhaupt ist es leicht, von der Formel der Naphtene ausgehend, sich die Bildung einer jeden Formel mit inneren Bindungen vorzustellen.

Ausser den Kohlenwasserstoffen mit zwei doppelten oder einer doppelten und einer diagonalen Bindung im Kern sind, wie schon gesagt, noch andere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}

aus der Klasse der Naphtene denkbar, bei denen sich die eine der doppelten Bindungen in der Seitenkette befindet. So könnte sich aus Aethylhexanaphten ein Kohlenwasserstoff C_8H_{12}

von der Structur
$$\begin{array}{ccccccc} & & CH=CH-CH_2 & & & & \\ & & | & & & & \\ CH_2-CH_2-CH-CH=CH_2 & & & & & & \end{array}$$
 bilden.

Solche Isomere dürften sich von den gewöhnlichen Terpenen, in denen die Seitenketten keine Veränderung erlitten haben, nicht wesentlich unterscheiden und würde der grösste Unterschied darin bestehen, dass sie durch den Verlust zweier anderer Wasserstoffatome aus dem Kern oder der Seitenkette nicht aromatische Kohlenwasserstoffe, sondern deren Isomere geben würden. Bei dem Ausscheiden des Wasserstoffs aus dem Kern würde derselbe die Terpengruppirung erhalten, der Kohlenwasserstoff aber würde 6 Atome Brom oder 3 Mol. Bromwasserstoff addiren können, was übrigens von der Structur desselben abhängen muss. Dabei wäre es möglich, dass sich auf Kosten des einen Paares der Wasserstoffatome eine diagonale Bindung bilden könnte. In diesem Falle würde der Kohlenwasserstoff bloß 4 Bromatome addiren. Zu der letzten Kategorie gehört vielleicht das unlängst von Wallach¹⁾ aus $C_{10}H_{17}Br_3$ erhaltene Isomere des Cymols, welches mit Brom nur das Tetrabromid $C_{10}H_{14}Br_4$ giebt.

Alles das hier über die Naphtene und Terpene Gesagte zusammenfassend, sehen wir 1. dass die Terpene leicht in die Naphtene übergehen, 2. dass man, von den Naphtenen oder den Terpenen ausgehend, zu identischen Derivaten gelangt, 3. dass sowohl die Naphtene als auch die Terpene in die ihnen entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate übergehen. Damit ist die Zugehörigkeit der Terpene zur allgemeinen Klasse der Naphtene in bestimmter Weise festgestellt, was auch die Theorie voraussehen liess, indem sie die Ableitung aller Terpenformeln aus den Formeln der entsprechenden Naphtene gestattet.

Die isologe Reihe der Naphtene C_nH_{2n-4} kann demnach die allgemeine Benennung Terpenreihe erhalten, ebenso, wie C_nH_{2n-2} Naphtylenreihe heisst. Die heutigen Terpene

¹⁾ Ann. Chem. 264, 27.

bilden bloß eine aus den Isomeren von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ bestehende Gruppe.

Die Reihe C_nH_{2n-6} .

Diese isologe Reihe ist die Benzolreihe, obgleich Verbindungen von dieser allgemeinen Formel existiren, die den aromatischen bloß isomer sind und sich von ihnen scharf unterscheiden. Zu solchen Pseudobenzolen gehört auch Tropiliden, C_7H_8 , dem Merling¹⁾ die Formel

welches sehr leicht verharzt. Dies erinnert an die Terpene. Ohne die Pseudobenzole weiter zu berücksichtigen, wenden wir uns zu den ersten Benzolen, da unsere Aufgabe darin besteht, zu zeigen, dass die Klasse der Naphtene eine Uebergangsklasse zwischen Paraffin- und Benzolverbindungen ist.

Wir haben schon eine genügende Anzahl von Beispielen der Uebergänge von den Naphtenen oder deren Derivaten vom Typus C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} zu den aromatischen Verbindungen angeführt. Der umgekehrte Uebergang wird durch Additionsreactionen bewirkt, von denen am besten die Hydrogenisation bekannt ist.

Den Arbeiten Graebe's und namentlich Baeyer's verdanken wir hauptsächlich die Bekanntschaft mit den stufenmässigen Uebergang der aromatischen Stoffe zu den Grenzverbindungen vom Typus C_nH_{2n} . Baeyer's Dihydroterephthalsäure, welche die Fähigkeit besitzt, 2HBr und 4 Bromatome zu addiren, gehört augenscheinlich dem Typus der Terpene an, die mit Leichtigkeit vier einwerthige Elemente aufnehmen, während Dihydrophthalsäure bloss 2 Bromatome addirt.

Wir können nicht umhin, noch einmal des Succinylbernsteinsäureäthers zu erwähnen, welcher zugleich einen interessanten Fall einer Synthese und eines Ueberganges von den Paraffinen zu den Naphtenen bietet, mittelst einer Reaction,

¹⁾ Ber. 24, 3168.

die nicht durch Umlagerungen complicirt wird. Seinen Umlagerungen zufolge ist seine Formel unzweifelhaft

diejenige eines Diparaderivats des Hexanaphtens vorstellend.¹⁾

Neuerdings hat Zincke²⁾ im Verein mit seinen Schülern noch einen Uebergang aus der Benzolreihe zu den Naphtenderivaten mittelst Addition von Chlor an die Oxyderivate des Benzols bewerkstelligt. Dem von ihm dargestellten Hexachlor-o-Diketohexen giebt er die Structur

und hält sowohl dieses, wie auch das ihm entsprechende p-Derivat und das Pentachlormetadiketon, für Derivate des Tetrahydrobenzols, das er der Kürze wegen R-Hexen nennt. Offenbar sind dies Derivate des Hexanaphtylens, und demnach kann das erstere als o-Diketohexachlornaphtylen bezeichnet werden.

Die Unfähigkeit dieser Körper, die fehlenden zwei Chloratome zu addiren, lässt sich durch die Anhäufung negativer Elemente im Molekül erklären, ähnlich wie C_2Cl_4 im $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$ mit Brom sich sehr lose verbindet. Aus demselben Grunde findet bei der Einwirkung oxydirender Stoffe, wie z. B. des Aetzkalis, so leicht Sprengung des Kohlenstoffringes statt, unter Bildung von Verbindungen, die zur Paraffinklasse gehören. Bei anderen Reactionen dagegen, wie z. B. bei Reduction oder bei der Einwirkung von PCl_5 , kehren diese Verbindungen leicht zum Benzoltypus zurück, z. B. Benzolhexachlorid $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ oder Quercit und Inosit.

¹⁾ Vor Kurzem hat Kijner einen neuen Beweis der Parastellung der Ketongruppen gegeben, indem er aus Diketohexamethylen das entsprechende Chlorid und aus diesem ein Paradichlorbenzol dargestellt hat. (Unveröffentlichte Arbeit.)

²⁾ Ann. Chem. 267, 1.

Die in dieser Betrachtung angeführten Beispiele veranschaulichen deutlich genug das Verhältniss der Naphtene zu den Benzolen. Wie in der Terpenreihe, so auch hier, ist leicht zu ersehen, dass man, die Formel der Naphtene zum Ausgangspunkte nehmend, zu jeder beliebigen für das Benzol vorgeschlagenen Formel gelangen kann. Am einfachsten scheint der Uebergang zu Kekulé's Formel, weil sie am besten dem entspricht, was wir von der Bildung der ungesättigten Verbindungen in der Paraffinklasse, wo diese Reaction hinlänglich genau studirt worden ist, wissen. Bei letzteren findet die Abspaltung von Wasser oder Halogenwasserstoff im Innern des Moleküls gewöhnlich ohne Schliessung der Kohlenstoffkette statt, deshalb erscheint unseren theoretischen Vorstellungen die Entstehung der aromatischen Verbindungen durch die Bildung dreier symmetrischer doppelter Bindungen plausibler als durch diagonale Bindungen.

Wie schon gesagt, hatten wir nicht die Absicht, in diesem kurzen Abrisse alle zu den Naphtenen gehörigen Verbindungen aufzuzählen, doch lassen schon diejenigen, die wir genannt haben, zur Genüge erkennen, dass diese Klasse ein Recht hat, in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen eine selbständige Stellung einzunehmen. Es ist zu hoffen, dass ein genaueres Studium derjenigen Naphtenderivate, die sich ihrer Structur nach mehr dem Benzol nähern, auch auf die Structur des letzteren ein helleres Licht werfen wird.

Es ist nicht zu leugnen, dass die Beziehungen einiger Naphtengruppen zu einander, wie z. B. der Terpene zu den Naphtylenen, in den Einzelheiten noch weiterer Aufklärung bedürfen, die wir von denjenigen Untersuchungen zu erwarten haben, welche hauptsächlich auf die Erforschung der Structur der Terpene gerichtet sein werden. Die genetischen Verhältnisse vieler Körper in der aromatischen Reihe sind jedoch nicht mit grösserer Sicherheit festgestellt. So z. B. giebt es nur eine kleine Anzahl von Reactionen, welche die eigentlichen Benzolderivate mit den Naphtalin- oder Anthracenderivaten verbinden. Trotzdem aber wird der gemeinschaftliche Charakter, der ihnen durch die Gegenwart des Benzolkerns verliehen wird, mit vollem Recht als genügend angesehen, um sie als zu einer allgemeinen Klasse gehörig zu betrachten. Gegenwärtig finden

die verschiedenen Verbindungen der Naphtengruppe in der allgemeinen Klassifikation keinen bestimmten Platz; sie sind theils zu den Fettkörpern, theils zu den aromatischen Körpern gerechnet worden. So sind in dem ausgezeichneten Handbuche von Beilstein einige Dihydro- und Tetrahydroderivate der aromatischen Verbindungen in die Klasse der Fettkörper, andere aber neben Benzolderivaten abgehandelt. Renard's C_7H_{14} und C_8H_{16} , die er als Hydrobenzole betrachtet, sind z. B. als Heptylen und Oktylen neben anderen Olefinen beschrieben. Renard's Hepten und Tetrahydroxylol stehen in der Gruppe der Acetylene und Allene, während Wreden's Tetrahydroisoxylol neben das Isoxylol gestellt ist. Alle Hexahydroderivate der Kohlenwasserstoffe sind zugleich mit den ihnen entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben, die Tetra- und Hexahydrophthalsäuren aber unter die Fettkörper gerechnet, während die Tetra- und Hexahydroterephthalsäuren neben die Phthalsäuren zu stehen gekommen sind. Die Terpene sind als besondere Gruppe hinter der aromatischen Klasse beschrieben, ihre Hydroderivate aber, sowie auch die Camphersäuren, in die Klasse der Fettkörper gesetzt worden u. s. w. In vielen Lehrbüchern ist von den Terpenen häufig am Ende des Systems die Rede, dort, wo gewöhnlich die Stoffe beschrieben werden, die noch nicht in die allgemeine Klassifikation aufgenommen worden sind.

Eine solche Unbestimmtheit in der Klassifikation dieser Verbindungen lässt keine richtige Ansicht über die chemische Natur derselben erkennen. Diese Unbestimmtheit ist das Erbtheil einer nahen Vergangenheit und entspricht nicht mehr den jetzt bekannten Thatsachen. Obgleich die Erforschung der Klasse der Naphtene eben erst begonnen hat, so können ihre Gruppen-Eigenschaften in allgemeinen Zügen schon jetzt zusammengefasst werden.

Ausser einer ziemlich grossen Anzahl von Körpern, die schon jetzt zur Klasse der Naphtene gerechnet werden, darf man annehmen, dass einige der schon bekannten Stoffe, die bisher in der allgemeinen Klassifikation noch keinen Platz gefunden haben, bei näherer Untersuchung sich als Derivate der Naphtene erweisen werden. Offenbar kann man durch Synthesen neue Derivate dieser Klasse zuführen. Der Versuch,

in die Naphtene die Alkyle einzuführen, hat keine vollkommen günstigen Resultate geliefert, doch hat Ijewskoi aus Oktonaphtyljodid Dioktonaphtenyl, $C_{16}H_{30}$, Siedep. 271° — 274° , $D_{0^{\circ}}^{16^{\circ}} = 0,8609$, erhalten. Dioktonaphtenyl und seine künftigen Analogen stehen in demselben Verhältnisse zu den Naphtenen, wie Diphenyl zum Benzol. Es scheint mir möglich zu sein, dass die wasserstoffärmeren höheren Fractionen der kaukasischen Naphta ähnliche Kohlenwasserstoffe liefern werden, die sich in der Natur durch Oxydation bilden. Auf dasselbe weisen die Resultate eines Versuches, dessen wir schon erwähnt, die Oxydation der Naphtene mittelst Chamäleonlösung, hin.

In den letzten Jahren haben die Verbindungen, deren Vorgänger die hydroaromatischen Körper Berthelot's, Graebe's, Baeyer's und Wreden's sind, mehr und mehr die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt. Diese kurze Skizze bezweckt nützlich zu sein durch Zusammenfassen der wichtigsten hierher gehörenden Thatsachen, die in der täglich anwachsenden Literatur nur zu leicht unbemerkt bleiben, zusammen aber ein Gebiet vorstellen, das in nicht allzu ferner Zukunft einen wichtigen Platz in der organischen Chemie beanspruchen wird.

Ausser den Derivaten des Hexamethylens sind auch noch Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich aber Carboxylverbindungen, bekannt, deren Kohlenstoffkerne analog gebaut sind, aber entweder mehr oder weniger Kohlenstoffatome zählen — die sogenannten Polymethylenverbindungen. Bald nach dem Bekanntwerden der berühmten Theorie des Benzols von Kekulé wurde von einigen Chemikern wiederholt die Meinung ausgesprochen, dass ein geschlossener Ring nur aus 6 Kohlenstoffatomen bestehen könne. Jetzt kennen wir Kerne von 3, 4, 5, 6 und 7 Kohlenstoffatomen, und nur Versuche können uns über die hier mögliche Grenze belehren. Von einem jeden dieser Kerne ausgehend, kann man homologe und isologe Reihen entwickeln, welche ebenso um denselben gruppiert werden, wie die Naphtenverbindungen sich um das Hexanaphten, oder das Naphten par excellence, gruppieren.

In dem oben erwähnten allgemeinen Ueberblick rechneten wir alle diese Verbindungen zur allgemeinen Klasse der Naphtene, indem wir in diese Bezeichnung alle Polymethylenverbindungen einschlossen. Vielleicht aber wird sich das als nicht ganz angemessen erweisen, da die Benennung Polymethylene schon für die Derivate der Ringe mit 3, 4, 5 und 7 Kohlenstoffatomen sich eingebürgert hat. Es ist zwar zu bemerken, dass die Benennungen: Tetramethylen-, Pentamethylenverbindungen u. s. w., nicht besonders glücklich gewählt sind. Die Trimethyldicarbonsäuren, das Dimethylpentamethylen und dergleichen erinnern an das Trimethylenbromid und Pentamethylenglycol, Substanzen von ganz anderer Structur. Um besonders für Studirende Missverständnisse zu vermeiden, wäre es wünschenswerth, für die Stammgruppen besondere, obgleich empirische Namen auszusuchen. Deshalb behielt ich die Bezeichnung Tetrylendicarbonsäure für meine Säure, welche mit der Perkin'schen Säure einen allgemeinen Tetramethylenkern enthält.¹⁾

Ob wir diese Kohlenwasserstoffe in Naphta oder ihre Derivate in anderen Naturprodukten finden werden, können blos künftige Forschungen zeigen, doch liegt kein Grund vor, a priori zu behaupten, in der Natur bildeten sich nur Verbindungen mit einem Ringe von 6 Kohlenstoffatomen, nachdem wir die anderen in unseren Laboratorien auf künstliche Weise gewonnen haben.

Die erste hierher gehörende Verbindung war das Trimethylen von Freund. Später publicirten Markownikoff und Krestownikoff²⁾ eine Untersuchung über die Tetrylendicarbonsäure

ziemlich geraumer Zeit eine ganze Reihe von Arbeiten Perkin's jun. Dank diesen höchst interessanten Untersuchungen

¹⁾ Nach dem Vorschlag des Genfer „Nomenclatur-Congresses“ wird die Bezeichnung der „Naphtene“ aus den Namen der ihnen entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe mit dem Praefix „Cyclo“ gebildet, und so jedes Missverständniss vermieden: Trimethylen ist Cyclopropan, Pentamethylen Cyclopentan etc. E. v. M.

²⁾ Ann. Chem. 208, 333.

hat sich die Anzahl der hierher gehörigen Verbindungen derartig vergrössert, dass es möglich wird, einen Vergleich zwischen ihnen und den Naphtenen zu ziehen. Wenn man die kurzen Beschreibungen der Monocarbonsäuren von Perkin liest, so fällt unwillkürlich die Aehnlichkeit der äusseren Eigenschaften derselben mit denen der Naphtensäuren auf. Eine genauere Bekanntschaft mit dem Trimethylen und dessen Derivaten führt aber auch noch zu einigen anderen Betrachtungen.

Das Trimethylen addirt Brom äusserst schwer, und giebt mit Chlor nur das Substitutionsprodukt C_3H_5Cl , mit Jodwasserstoff aber ziemlich leicht normales Propyljodid. Ganz ähnlich

verhält sich die Trimethylen dicarbonsäure $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C(CO_2H)_2$.

Fittig's Beobachtungen zufolge addirt sie sehr schwer Brom, verbindet sich aber leicht mit Bromwasserstoff, indem sich im ersten Falle Dibromäthylmalonsäure, im zweiten Monobromäthylmalonsäure bildet. Tetramethylen ist noch unbekannt, aber alle seine bekannten Dicarbonsäuren addiren weder Brom noch Bromwasserstoff. Ebenso verhält sich das Pentamethylen. Daraus kann man schliessen, dass der Trimethylenring verhältnissmässig weniger beständig ist. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Beständigkeit mit der Annäherung an das Hexamethylen oder Naphten zunimmt, und sind vielleicht für die Tetramethylenverbindungen einige Fälle von Ringsprengungen möglich. Unsere Untersuchungen über die aus Suberon erhaltenen Derivate des Heptamethylens haben gezeigt, dass letzteres unter gewissen Umständen Derivate des Toluols geben kann, dass also der aus 7 Kohlenstoffatomen bestehende Ring in den sechsatomigen übergeht. Vom Jodid $C_7H_{13}J$ ausgehend erhielt ich in einem Falle Heptanaphten, im andern Heptamethylen, welches in Pentabromtoluol übergehen kann.¹⁾

Zum Schluss führe ich einige Polymethylenverbindungen an, um deren Siedepunkte zu vergleichen. Leider sind die specifischen Gewichte in den meisten Fällen unbekannt.

¹⁾ Unveröffentlichte Untersuchung.

C_5H_{10} 35°	C_6H_{12} 69°	C_7H_{14} 117°
Pentamethylen	Hexamethylen	Heptamethylen
$C_4H_7CH_3$ 39°—42°	$C_5H_9CH_3$ 70°—71°	$C_6H_{11}CH_3$ 97°
$\times$ C_6H_8 $\begin{matrix} CH_3 & 1 \\ C_2H_5 & 2 \end{matrix}$ —124°	$\times$ C_6H_{10} $\begin{matrix} CH_3 & 1 \\ C_2H_5 & 2 \end{matrix}$ —150°—152°	C_7H_{12} $\begin{matrix} CH_3 & 1 \\ CH_3 & 2 \end{matrix}$ —153°—154°

Alle diese Kohlenwasserstoffe, das Hexahydrobenzol und das Hexahydrotoluol ausgenommen, sind synthetisch erhalten worden. Bemerkenswerth ist die geringe Differenz der Siedepunkte bei den Isomeren mit verschiedenen Ringen. Doch steht in dieser Hinsicht das von mir aus Suberonylalkohol dargestellte Heptamethylen ganz vereinzelt da. Wenn aber der aus 7 Kohlenstoffatomen bestehende Ring sich durch einen erhöhten Siedepunkt auszeichnet, so musste auch das o-Dimethylheptamethylen Perkin's einen viel höheren Siedepunkt besitzen, als das isomere o-Methyläthylhexamethylen. In Betreff dieser Anomalie kann ich die Bemerkung machen, dass die mit $\times$ bezeichneten Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen ihrer Jodide mit Jodwasserstoff über 200° erhalten wurden und dass ich gefunden habe, dass Heptamethylenjodid unter diesen Umständen den Kohlenwasserstoff C_7H_{14} , Siedep. 98°—101°, giebt. Für die Monocarbonsäuren lässt sich noch keine Regelmässigkeit für Homologe mit verschiedenen Kernen erkennen, wie aus den Beispielen der Tri-, Tetra- und Hexamethylenmonocarbonsäuren ersichtlich ist:

$C_3H_5CO_2H$, Siedep. 160°,	$C_4H_7CO_2H$, Siedep. 194°,
$C_6H_{11}CO_2H$, Siedep. 232°—233°.	

In unserer ersten, im Verein mit W. Ogloblin 1883 unter dem Titel „Untersuchungen über die kaukasische Naphta“ veröffentlichten Schrift sagten wir zum Schlusse Folgendes¹⁾: „Im höchsten Grade an die Grenzkohlenwasserstoffe erinnernd, bilden die Naphtene eine ganz selbständige und an Repräsentanten sehr reiche Gruppe von Verbindungen. Letztere zum

¹⁾ Ann. chim. [6] 2, 482.

Ausgangspunkt nehmend, hat man die Möglichkeit, eine Menge neuer Derivate zu erhalten, die ihrem Charakter nach in vielen Beziehungen den Derivaten der Fettreihe analog sein werden und dabei auch bis zu einem gewissen Grade an die aromatischen Verbindungen erinnern. Ihrer Structur nach gehören sie augenscheinlich zu denjenigen Verbindungen, für welche die moderne Chemie, um die Eigenthümlichkeit derselben zu erklären, eine sogenannte geschlossene Kette annimmt, so dass sich das Hauptinteresse bei den Forschungen über Naphtene auf die Erkennung dieses ursprünglichen Ringes, aus welchem die übrigen Glieder der homologen Reihen erhalten werden können, richtet. Gegenwärtig lässt sich noch schwer etwas Bestimmtes über die Structur dieses Ringes sagen, doch ist er wahrscheinlich unter den niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen der Naphta und vielleicht sogar unter den gasförmigen zu suchen. A priori kann man sich mehrere solche Kerne vorstellen, und es ist kein factischer Grund vorhanden, die Naphtene als eine einzige Reihe von Isomeren, gleich den Homologen des Benzols, zu betrachten. Jedenfalls stellen sie ein weites, vielversprechendes Gebiet vor, auf welchem es vielen Chemikern möglich sein wird, Material zu ihren Arbeiten zu finden.“

Diese vor 10 Jahren geschriebenen Sätze können auch jetzt wiederholt werden, aber nicht in Gestalt von Vermuthungen, sondern auf Grund seither gewonnenen experimentellen Material, als etwas Bekanntes, Thatsächliches. Solche niedrigere Polymethylenverbindungen, deren Existenz früher Manchem unmöglich schien, sind jetzt schon bekannt. Leider sind diese Kohlenwasserwasserstoffe, ausser dem Trimethylen, in ihren Umwandlungen ebenso wenig erforscht, wie es die Hexahydrobenzole vor 10 Jahren waren, was die Feststellung ihrer An- oder Abwesenheit in den von uns erhaltenen Naphtenen schwierig macht.

In dem Maasse, als die Zahl der zu den Naphtenen gehörenden Körper zunimmt, wächst auch das Interesse an der Erforschung derselben. Sowohl das todte wie auch das lebendige Naturreich liefert ein reichhaltiges Material zur allseitigen Erforschung dieser Stoffe, die sich in mancher Hinsicht durch einen neuen eigenthümlichen chemischen Charakter auszeichnen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die hier ausgesprochenen Ansichten in mancher Hinsicht einer Aenderung bedürfen, doch ist gerade unser Zweck, durch diese Schrift die allgemeine Aufmerksamkeit auf die Erforschung dieser vielversprechenden Klasse von Körpern zu lenken.

Moskau, im April 1892.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CIX. Ueber die quaternären Ammoniumbasen der Chinolinreihe;

von

Ad. Claus.

Unsere Untersuchungen¹⁾ über die Umsetzungen, welchen die Halogenalkylate der Oxychinoline unter der Einwirkung von Alkalien und von Silberoxyd anheimfallen, haben wohl einwandfrei festgestellt, dass aus gewissen Chinolinderivaten wirkliche quaternäre Ammoniumhydroxyde erhalten werden, welche sich scharf durch die, solche Ammoniumoxydhydrate allgemein charakterisirenden Eigenschaften kennzeichnen und sich ausser Anderem namentlich durch ihre Unlöslichkeit in Aether von denjenigen Basen unterscheiden, welche das Chinolin selbst, sowie seine einfachen halogenisirten, nitrirten etc. Derivate, bei der gleichen Zersetzung ihrer Halogenalkylate entstehen lassen.

Dass die letzteren, durch ihre Löslichkeit in Aether ausgezeichneten quaternären Basen, auch wenn ihre Salze wieder mit den Alkylaten identisch sind, doch nicht ebenfalls Ammoniumhydroxyde sein können, sondern, wie ich schon seit lange immer betont habe, eine besondere Art von Ammoniumbasen repräsentiren, wird wohl vernünftiger Weise jetzt von Niemandem mehr in Abrede gestellt werden

¹⁾ Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 43, 505 ff. u. 45, 237 ff.