

gefärbt und bildet mit Brom wieder Hydrochinontetracarbonsäureester (B. 22, R. 289).

Tetrahydroprehnitsäure $C_6H_6(CO_2H)_4$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die ammoniakalische Lösung der Prehnitsäure (S. 240). Sie bildet eine amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Prehnitsäure und Isophthalsäure bildet.

5. Hexahydrobenzohexacarbonsäuren. **Hexahydromellithsäure** $C_6H_6(CO_2H)_6$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf mellithsaures Ammonium. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. Ihr Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° , wie auch beim Aufbewahren geht sie in die isomere **Isohexahydromellithsäure** $C_6H_6(CO_2H)_6$ über, die in grossen sechsseitigen Prismen krystallisirt und durch Salzsäure aus ihren Salzlösungen gefällt wird.

Ringbildung hydroaromatischer Verbindungen aus aliphatischen Verbindungen. Die folgenden hydroaromatischen Verbindungen sind synthetisch aus aliphatischen Verbindungen dargestellt worden:

1. Hexahydrobenzol (S. 289).
2. m-Dihydroisoxylol (S. 291).
3. Pimelinketon, Ketoexamethylen und Homologe (S. 293).
4. β -Ketoexamethylencarbonsäureester (S. 298).
5. 2-Methyl-1-acetylhexamethylencarbonsäureester (S. 298).
6. 3-Methyl- A_2 -ketohexenylen-6-carbonsäureester und 3-Methyl- A_2 -ketohexenylen-4-carbonsäureester (S. 298) u. Homologe.
7. Hexamethylen-1,1-dicarbonsäureester und Homologe (S. 298).
8. Succinylbernsteinsäureester (S. 301).
9. Dioxyphenyllessigdicarbonsäure (S. 303).
10. Phloroglucintricarbonsäureester (S. 303).
11. Hexamethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester (S. 303).
12. Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäureester (S. 303).

Terpene¹⁾.

Die *flüchtigen* oder *ätherischen Oele*, die durch Destillation von verschiedenen Pflanzen, namentlich Coniferen und Citrusarten, meist mit Wasserdampf, seltener durch Auspressen gewonnen werden, enthalten neben anderen Verbindungen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, die man als Terpene bezeichnet. Dieselbe procentische Zusammensetzung hat das früher (I, 93, 564) beschriebene *Isopren* C_5H_8 , das durch Destillation von Kautschuk entsteht, ein Hemiterpen. Auch Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{15}H_{24}$, sog. Sesquiterpene und höhere Polymere $(C_5H_8)_x$, sog. Polyterpene, sind bekannt geworden.

¹⁾ Ausführlich sind die „Terpene“ in dem von Fr. Heusler kürzlich verfassten Artikel in Fehling's neuem Handwörterbuch der Chemie behandelt.

Die „*eigentlichen Terpene*“ $C_{10}H_{16}$, die als wichtiger, manchmal hauptsächlich Bestandtheil vieler für die Parfümerie technisch werthvoller ätherischer Oele eine besondere Bedeutung beanspruchen, enthalten einen, einige vielleicht zwei Kohlenstoffringe und stehen dem Cymol oder p-Isopropylmethylbenzol (S. 40) mehr oder weniger nahe. In neuerer Zeit hat man auch Terpene $C_{10}H_{16}$ kennen gelernt, die keine geschlossene Kohlenstoffkette enthalten und die als *olefinische Terpene* von den eigentlichen Terpenen unterschieden werden (B. 24, 682).

Die scharfe Kennzeichnung und damit die Möglichkeit der Unterscheidung der einzelnen *eigentlichen Terpene* verdankt man in erster Linie den sorgfältigen Arbeiten von C. Wallach, durch welche Uebersicht Ordnung in dieses früher unübersehbare Gewirr von Kohlenwasserstoffen verschiedenster Herkunft gebracht wurde.

Die Frage nach der Constitution der eigentlichen Terpene ist bis jetzt noch bei keinem Vertreter dieser Körpergruppe einwandfrei gelöst, wohl aber lassen sie sich bereits in zwei Untergruppen gliedern.

Zu den Terpenen gehört das auch aus dem Bornylchlorid (S. 319) gewonnene Camphen, das wahrscheinlich noch das Kohlenstoffskelett des Camphers (S. 319) enthält. Mit ihm sind das Pinen und Fenchon nahe verwandt, drei cyclische Terpene, die nur zwei einwerthige Atome oder Atomgruppen zu addiren vermögen. Von diesen sind, vor allem durch ihre Fähigkeit vier einwerthige Atome zu addiren, die cyclischen Terpene der Limonen- und Dipenten-Gruppe unterschieden, unter denen sich dem synthetisch dargestellten p-Dihydrocymol (S. 291) ähnliche Kohlenwasserstoffe finden. Diese cyclischen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ mögen als *hydroaromatische Terpene* den *Camphenen* $C_{10}H_{16}$ gegenübergestellt werden; einzelne Glieder beider Gruppen sind durch Uebergangsreactionen miteinander genetisch verknüpft. Sämmtliche eigentlichen Terpene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die durch Addiren von Wasserstoff in *Hydroterpene* übergehen.

Von den Hydroterpenen leiten sich eine grosse Zahl Alkohole und Ketone ab, die man unter dem Namen der *Campher* zusammenzufassen pflegt, zu denen das Menthol, der Menthacampher und der gewöhnliche oder Japancampher, ein Keton des Dihydrocamphens, gehören. An die Terpene und ihre Additionsproducte schliessen sich daher die *Terpenalkohole* und *Terpenketone* mit ihren Umwandlungsproducten.

Eigenschaften. Die eigentlichen Terpene sind in reinem Zustand farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, nur Camphen ist fest. Sie siedeln unzersetzt bei 155–180°, sind mit Wasserdampf leicht flüchtig und riechen angenehm. Viele Terpene sind optisch activ, einige sind in zwei optisch

activen, gleich stark aber entgegengesetzt drehenden Modificationen bekannt; auch ein racemisches Terpen hat man in dem Dipenten kennen gelernt.

Verhalten. 1) Einige Terpene polymerisiren sich leicht. 2) Durch kochende verdünnte alkoholische Schwefelsäure hat man verschiedene Terpene in isomere Terpene umlagern können. 3) Manche Terpene oxydiren sich leicht schon durch den Sauerstoff der Luft, wobei sie Neigung zum Verharzen zeigen. Wichtig ist die Entstehung von Benzolderivaten aus Terpenen durch Oxydation. Es entsteht aus dem Terpentinöl mit Jod: Cymol, mit Salpetersäure: p-Toluylsäure und Terephtalsäure. Andererseits sind aus dem Terpentinöl durch Oxydation aliphatische Carbonsäuren erhalten worden (S. 320).

4) Weiter oben wurde bereits auf die Bedeutung der Additionsreactionen für die Eintheilung der Terpene hingewiesen. Die vier Wasserstoffatome addirenden Terpene sind mit grosser Wahrscheinlichkeit als Dihydrocymole aufzufassen (S. 305). Ueber die Constitution des nur zwei Wasserstoffatome addirenden Camphens s. S. 319.

5) Durch Addition von Chlor und Brom, sowie von Halogenwasserstoffsäuren in Eisessig in der Kälte gehen die Terpene in Halogensubstitutionsproducte der Hydroterpene über. Umgekehrt können aus den Halogenwasserstoffadditionsproducten die Terpene durch Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessig oder durch Erhitzen mit Basen, wie Anilin zurückgewonnen werden. Diese Halogenverbindungen vermitteln den Uebergang der Terpene in Alkoholcampher.

6) Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid NOCl (Tilden) oder von Alkylnitrit, Eisessig und Salzsäure auf Terpene entstehen häufig gut gekennzeichnete Terpenitroschloride, die mit primären und secundären Basen in Terpenitrolamine oder unter Abspaltung von Salzsäure in Nitrosoterpene übergehen.

7a) Mit N_2O_4 verbinden sich einige Terpene zu Nitrosaten $C_{10}H_{16}(NO).O.NO_2$, b) mit N_2O_3 zu Nitrositen $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$.

Nomenclatur. Baeyer schlug in Anlehnung an die „Genfer Nomenclatur (I, 48) vor, die cyclischen Terpene, die dasselbe Kohlenstoffskelett wie das p-Cymol enthalten, die Dihydro-p-cymole: *Terpadiene* zu nennen; die Tetrahydrocymole wären dann als *Terpene*, das Hexahydrocymol als *Terpan* zu bezeichnen. Für Camphen wird der Name beibehalten, das Dihydrocamphen dagegen erhält den Namen *Camphan* und die Terpene kann man demnach in die Terpan- und in die Camphangruppe eintheilen. Um den Terpenen, die nach diesem Vorschlag als Terpadiene zu bezeichnen wären, ihren Namen zu erhalten, will Wagner das Hexahydrocymol: *Menthan*, die Tetrahydrocymole: *Menthene* und die Dihydrocymole oder Terpene: *Menthadiene* nennen (B. 27, 1636 Anm.).

Wir behandeln daher die Terpene in drei Gruppen:

- A. Olefinische Terpengruppe.
- B. Terpan- oder Menthangruppe.
- C. Camphangruppe.

An die Kohlenwasserstoffe jeder Gruppe schliessen sich die Alkohole und Ketone, die sog. *Campher*.

A. Olefinische Terpengruppe.

Von den hierher gehörigen Kohlenwasserstoffen war im ersten

Band noch nicht die Rede, da die Constitution derselben nicht bekannt, also ihre Einreihung auch nicht möglich war. Dagegen wurden bei den Diolefinalkoholen: *Geraniol*, *Coriandrol* und *Linalool* (I, 136), bei den Olefinaldehyden: *Citronellal* und *Geraniol* oder *Citral* (I, 205), bei den Olefinketonen: *Isopropylallyl-methylketon* und *Pseudoionon* (I, 218) und bei den Diolefinarbonsäuren: die *Geraniumsäure* erwähnt. Das damals Mitgetheilte ist im Nachfolgenden theils zu ergänzen, theils zu berichtigen gewesen.

1. Olefinische Terpene. Myrcen $C_{10}H_{16}$, Sdep. 67° (20 mm), spec. Gew. 0,8023 (15°), $n_D = 1,4673$, findet sich im Bayöl neben l-Phellandren und aromatischen Phenolen der Zimmtreihe. Es addirt 6 Atome Brom und geht durch Wasseraufnahme in Linalool über. Anhydrogeraniol $C_{10}H_{16}$, Sdep. $172-176^{\circ}$, spec. Gew. 0,8232 (20°), $n_D = 1,4835$ (20°), aus Geraniol durch Kaliumsulfat bei 170° . Es addirt 6 Atome Brom (B. 24, 682). Linaloolen $C_{10}H_{18}$, Sdep. $165-168^{\circ}$, spec. Gew. 0,7882 (20°), $n_D = 1,455$, entsteht durch Reduction aus Linalool.

2. Olefinische Terpenalkohole. In den Berichtigungen I, 564 ist bereits angeführt, dass Rhodinol mit Geraniol identisch ist (B. 27, R. 625). Die zur Zeit für das Geraniol bevorzugte Formel $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2OH$ beruht auf seiner Umwandlung in das bei $171-172^{\circ}$ schmelzende Methylheptenon, das in einer Reihe ätherischer Oele das Citral, Linalool und Geraniol begleitet und auf der Erkenntniss, dass das Geraniol ein primärer Alkohol ist. Dasselbe Methylheptenon entsteht aus Cineol-säureanhydrid (S. 313) bei der Destillation. Es ist früher (I, 218) als 3-Isopropylallylmethylketon $(CH_3)_2CH.CH=CH.CH_2.CO.CH_3$ beschrieben worden, während die Spaltung des Ketons durch Oxydation in Aceton und Lävulinensäure für die Formel $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ spricht.

l-Linalool $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)OH.CH:CH_2$, Sdep. $197-199^{\circ}$, spec. Gew. 0,8702 (20°), $n_D = 1,4695$ (20°), findet sich im Linaloeöl, Lavendelöl, Bergamottöl, Limettöl, Origanumöl, es ist sehr verbreitet in der Natur. d-Linalool, *Coriandrol*, findet sich im Corianderöl. Verdünnte Schwefelsäure führt beide Alkohole quantitativ in inactives *Terpinhydrat*, Schmp. 117° (S. 312) über, das vielleicht eben dieser Bildungsweise halber als olefinischer Terpenalkohol aufzufassen ist (B. 28, 2137). Bei der Oxydation liefert Linalool: Methylheptenon $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (s. o.). Durch saure Agentien wird l-Linalool in *Geraniol* umgelagert.

3. Olefinische Terpenaldehyde. Da das Citral, *Geraniol* der dem Geraniol (s. o.) entsprechende Aldehyd ist, so ist seine Constitutionsformel (I, 205) dementsprechend abzuändern in $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO$. Bei seiner Condensation durch saure Condensationsmittel, wie Kaliumhydro-sulfat, Jodwasserstoffsäure, Essigsäure u. s. w., in gewöhnliches Cymol findet alsdann eine Verschiebung der doppelten Bindung statt (B. 28, 2134). Dieselbe Aenderung trifft die Formel des Pseudoionons (I, 218) und der Geraniumsäure (I, 285), s. auch Isogeraniumsäure S. 297, die mit dem Citral genetisch verknüpft sind.

B. Terpan- oder Menthangruppe.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$. a) **Limonen- oder Dipentengruppe.** Die Terpene dieser Gruppe verbinden sich mit 4 Atomen Brom oder

(S. 313) im *Oleum cinæ*. Es entsteht aus d-Limonen, l-Limonen, Pinen und Camphen durch Erhitzen auf 250–300° und findet sich daher in dem unter Anwendung höherer Temperaturen gewonnenen russischen und schwedischen Terpentingöl. Es entsteht durch Destillation von Kautschuk (*Kautschin*) und durch Polymerisation des zugleich gebildeten Isoprens C_5H_8 (I, 93) (A. 227, 295). Es entsteht ferner durch Vermischen gleich grosser Mengen von d- und l-Limonen, sowie durch Kochen von Pinen mit alkoholischer Schwefelsäure. Durch Wasserentziehung wird Dipenten aus Linalool (S. 307), Terpinhydrat (S. 312), Terpeneol (S. 314), Cineol (S. 313) erhalten.

In reinem Zustand gewinnt man es aus seinem Dichlorhydrat durch Erhitzen mit Anilin oder mit Natriumacetat in Eisessig (A. 245, 197; B. 26, R. 319).

Das reine Dipenten bildet eine angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,853 und ist optisch inactiv. Obgleich beständiger als die meisten anderen Terpene wird es durch alkoholische Schwefelsäure oder Salzsäure in das isomere Terpinen (S. 310) umgewandelt. Mit conc. Schwefelsäure oder Phosphorpentasulfid wird Dipenten zu p-Cymol oxydirt.

Die Derivate des Dipentens können nicht nur aus Dipenten, sondern auch durch Mischen gleich grosser Gewichtsmengen der entsprechenden d- und l-Limonenderivate erhalten werden.

Dipentendihydrochlorid $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, Schmp. 50°, Sdep. 119° (10 mm).
trans-Dipentendihydrobromid $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$, Schmp. 64°, entsteht aus d-Limonen, Dipenten, Cineol und Terpin (S. 312) mit HBr-Säure. cis-Dipentendihydrobromid $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$, Schmp. 37°, entsteht durch Einwirkung von BrH auf die gut gekühlte Lösung von Cineol in Eisessig, s. auch cis-Terpin (B. 26, 2864).

Tetrahydrodipententribromid, *Tribromterpan* $C_{10}H_{17}Br_3$, aus trans-Dipentendihydrobromid mit Brom in Eisessig (A. 264, 25).

Dipententetabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. 124° (A. 281, 140).

Dipentendihydrojodid $C_{10}H_{16} \cdot 2HI$, Schmp. 77–79° (A. 239, 13).

Dipentennitroschlorid $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, Schmp. 102°, s. Carvoxim S. 318 (A. 270, 175).

Terpinolen $CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array} = C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} (?)$, Sdep. 75° (14 mm), ist bisher in ätherischen Oelen nicht aufgefunden worden. Es entsteht durch Kochen von Terpinhydrat, Terpeneol und Cineol mit verdünnter und durch Erhitzen von Pinen mit concentrirter Schwefelsäure. Man gewinnt es aus dem bei 35° schmelzenden Terpeneol mit kochender Oxalsäure (A. 275, 106.) Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$, Schmp. 70° (B. 27, 447). Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. 116°.

Sylvestren $C_{10}H_{16}$, Sdep. 176°, findet sich im schwedischen und russischen Terpentingöl und im Kiefernadelöl. Es ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +66,32^\circ$ (A. 252, 149). Seine Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch Zusatz von conc. Schwefelsäure intensiv blau gefärbt. Ein ähnliches Verhalten zeigt Carvestren und Dihydrobenzol (S. 291), während andere Terpene unter diesen Bedingungen eine rothe bis rothgelbe Färbung zeigen. Es ist eines der beständigsten Terpene. Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. 135°.

Dihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, Schmp. 72° . Dihydrobromid Schmp. 72° .
Dihydrojodid Schmp. 67° . Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, Schmp. 107°
(A. 252, 150).

Carvestren $C_{10}H_{16}$, Sdep. 178° , entsteht durch Destillation von Carylaminchlorhydrat und ist vielleicht das dem Sylvestren entsprechende optisch inactive Isomere (B. 27, 3485). Blaufärbung s. Sylvestren. Dihydrochlorid Schmp. 52° . Dihydrobromid Schmp. $48-50^{\circ}$.

Thuja, *Tanacetin* $C_{10}H_{16}$, Sdep. $172-175^{\circ}$ (760 mm), $60-63^{\circ}$ (14 mm), spec. Gew. 0,840, $n_D = +1,4761$ (20°), aus Thujonaminchlorhydrat (S. 315) (A. 286, 99).

b) **Terpinen** und **Phellandren** $C_{10}H_{16}$. Beide Terpene unterscheiden sich von den Terpenen der Limonen- oder Dipentengruppe dadurch, dass sie weder mit Brom noch mit Halogenwasserstoff fassbare Abkömmlinge geben. Dagegen bilden sie Nitrosite mit N_2O_3 .

Terpinen $C_{10}H_{16}$, Sdep. $179-181^{\circ}$, findet sich im Cardamomenöl. Es ist ausgezeichnet durch seine Beständigkeit gegen verdünnte Mineralsäuren. Es entsteht beim Kochen von Dipenten, Phellandren, Terpinhydrat, Cineol, Terpeneol oder Dihydrocarveol mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, beim Schütteln von Pinen mit wenig conc. Schwefelsäure. Bemerkenswerth ist seine Entstehung aus Linalool mit Ameisensäure neben Dipenten (S. 309). Es ist das beständigste Terpen, das bis jetzt in kein Isomeres umgewandelt worden ist (A. 239, 38). Das Terpinen riecht cymolartig, ist optisch inactiv. **Terpinennitrosit** $C_{10}H_{16}(NO)O.NO$ oder $C_{10}H_{15}(N.OH)O.NO$, Schmp. 155° , entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Eisessiglösung des Terpinens. Es ist in Alkalilauge unlöslich, giebt aber mit Basen in Alkali lösliche Nitrolamine; mit Ammoniak **Terpinennitrolamin** $C_{10}H_{15}(N.OH).NH_2$, Schmp. 118° (A. 241, 320).

Phellandren $C_{10}H_{16}$ ist in zwei optisch activen Modificationen bekannt, die beide gegen 170° siedend, noch nicht in reinem Zustand gewonnen werden konnten und zu den beständigsten Terpenen gehören. *a-Phellandren* findet sich in Oel des Wasserfenchels, *Phellandrium aquaticum*, im *Bitterfenchelöl* und im *Elemöl* (A. 246, 233). *l-Phellandren* kommt im australischem Eucalyptusöl von *Eucalyptus amygdalina*, im Fichtennadelöl und im Bayöl vor.

d-Phellandrennitrosit und *l-Phellandrennitrosit* $C_{10}H_{16}(NO)O.NO$ schmelzen bei 103° . Das *d-Nitrosit* ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -183,20^{\circ}$, das *l-Nitrosit* rechtsdrehend. Mischt man die Lösungen gleicher Theile *d*- und *l-Nitrosit*, so entsteht ein mit den Componenten in den übrigen Eigenschaften übereinstimmendes *i-Phellandrennitrosit* (A. 246, 235).

Hydroterpene. Mit den im vorhergehenden beschriebenen Terpenen stehen um zwei und um vier Wasserstoffatome reichere Kohlenwasserstoffe in naher Beziehung, die von dem Menthol und dem Carvomenthol (S. 312) oder Tetrahydrocarveol (S. 313) ausgehend erhalten wurden. Wahrscheinlich leiten sich die beiden letzteren Alkohole von dem Hexahydro-*p-cymol* in der Art ab, dass in beiden sec. Ringalkohole dieses Kohlenwasserstoffs vorliegen. Durch Abspaltung von Wasser entstehen aus ihnen Menthen und Carvomenthen. Durch Reduction des Menthols mit Jodwasserstoff wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der wahrscheinlich Hexahydrocymol ist.

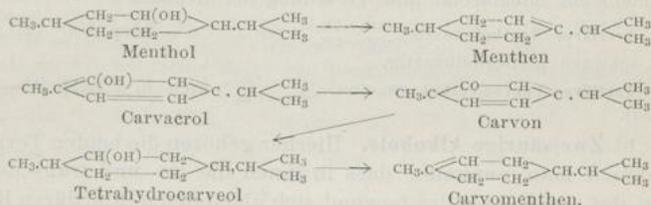
Hexahydrocymol, Menthonaphten $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH.CH < \begin{matrix} CH_2-CH_3 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > CH.CH_3$, Sdep. 169° , spec. Gew. 0,8066 (0°) entsteht durch Reduction von Menthol mit conc. Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure (B. 27, 1638). Identisch mit

diesem Kohlenwasserstoff ist wohl das durch Reduction von Terpinhydrat (B. 23, R. 433) und das aus dem Harzöl erhaltene Hexahydrocymol.

Als Tetrahydro-p-cymole fasst man die beiden Kohlenwasserstoffe Carvomenthen $C_{10}H_{18}$, Sdep. 175° und

Menthen, *Menthomenthen* $C_{10}H_{18}$, Sdep. 167°, spec. Gew. 0,806 (20°) oder 0,814 (20°), auf.

Die Constitution beider Kohlenwasserstoffe folgt aus ihren genetischen Beziehungen zu Carvacrol und Menthol. Das Carvacrol (S. 132) lagert sich leicht in Carvol oder wie man die Substanz, da sie ein Keton ist, zweckmässiger bezeichnet, in Carvon um, das durch Reduction in das Tetrahydrocarveol (s. u.) übergeht, mit dem das Menthol isomer ist. Entzieht man diesen beide Alkoholen Wasser, oder ihren Chloriden Chlorwasserstoff, so erhält man nicht denselben, sondern zwei verschiedene Tetrahydrocymole:



Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Menthen: 1) Menthenglycol (S. 313), 2) einen bei 105° (13,5 mm) siedenden Ketoalkohol und 3) die auch aus dem Menthon entstehenden Fettsäuren (B. 27, 1636).

2. Alkohole der Terpan- und Menthangruppe.

Einsäurige Menthanalkohole. Vom-Hexahydro-p-cymol leiten sich die isomeren Menthole ab.

a) Secundäre Menthole. 1-Menthol, *Menthacampher*, *Oxyhexahydrocymol*, 5-Methyl-2-isopropylhexahydrophenol

$\text{CH}_3\text{.CH} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH(OH)} \\ \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH} (\text{CH}_3)_2$ (s. o.), Schmp. 42°, Sdep. 212°, bildet den Hauptbestandtheil des Pfeffermünzöles aus *Mentha piperita*. Es entsteht durch Reduction von Menthon und wird durch Chromsäure zu 1-Menthon (S. 316) oxydirt. Durch Abspaltung von Wasser geht es in Menthen (s. o.), durch Reduction in Hexahydrocymol (S. 310) über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in Oxomenthylsäure $\text{CH}_3\text{.CH} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CO} \cdot \text{CH} (\text{CH}_3)_2$, Sdep. 174° (15 mm), und β -Pinulinsäure oder β -Methyladipinsäure $\text{CH}_3\text{.CH} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 89° (B. 27, 1818) verwandelt. Aus der Geschwindigkeit der Esterbildung folgt, dass das Menthol ein secundärer Alkohol ist.

Menthylechlorid $C_{10}H_{19}Cl$, Sdep. 204°. Aethyläther, Sdep. 212°.

Tetrahydrocarveol $\text{CH}_3\text{.CH} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH(OH)} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH} (\text{CH}_3)_2$, isomer mit Menthol, ist ein dickes nicht unzersetztes flüchtiges Oel, das nach Orangeblüthe riecht.

Es entsteht aus dem Tetrahydrocarvon, Carvenon (S. 317) durch Reduktion mit Natrium in feuchter ätherischer Lösung. Aus seinem genetischen Zusammenhang mit Carvacrol (s. o.) folgt seine Constitution und die des isomeren Menthol, da dieses ebenfalls ein secundärer Alkohol ist. **Thujamenthol**, *Bihydroisothujol* $C_{10}H_{19}OH$, Sdep. 211–212°, spec. Gew. 0,9015, $n_D = 1,4636$ (20°) (B. 28, 1958), entsteht durch Reduktion von Isothujon. Obgleich Carvenon und Isothujon beide mit Eisenchlorid Carvacrol geben, liefern sie verschiedene Hexahydromonoxycymole, bei denen die OH Gruppe denselben Ort einnehmen sollte. Möglicherweise liegt trotz der Verschiedenheit der Eigenschaften von Tetrahydrocarveol und Thujamenthol physikalische Isomerie vor (B. 28, 1967).

b) Tertiäre Menthole entstehen aus ihren Jodwasserstoffsäureestern, den Additionsproducten an Menthen und Carvomenthen (s. d.) durch Behandeln mit Silberacetat und Verseifung der Acetate.

Tertiäres Menthol $CH_3CH \begin{matrix} \langle CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \rangle \end{matrix} C(OH).CH(CH_3)_2$, Sdep. 100° (20 mm), riecht schwach pfeffermünzartig.

Tertiäres Carvomenthol $CH_3C(OH) \begin{matrix} \langle CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \rangle \end{matrix} CHCH(CH_3)_2$, Sdep. 96–100° (17 mm).

b) **Zweisäurige Alkohole.** Hierher gehören die beiden Terpene, von denen man annimmt, dass in ihnen die cis- und trans-Modification des von Hexahydro-p-cymol sich ableitenden ditertiären Ringglycols $CH_3C(OH) \begin{matrix} \langle CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \rangle \end{matrix} C(OH).CH(CH_3)_2$ (?) vorliegen (B. 26, 2865). Alsdann müsste das Cineol (s. u.) das dem cis-Terpin entsprechende Oxyd sein.

Nicht leicht in Einklang lässt sich mit dieser Terpinformel die Entstehung von Terebinsäure (I, 479) bei der Oxydation des Terpinhydrats bringen. Besser steht mit der letzteren Reaction die Formel $CH_3C(OH) \begin{matrix} \langle CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \rangle \end{matrix} CH.C(OH)(CH_3)_2$ (?) für cis-Terpin in Einklang, die aus der Bildung des Terpinhydrats aus Linalool (S. 307) abgeleitet wurde.

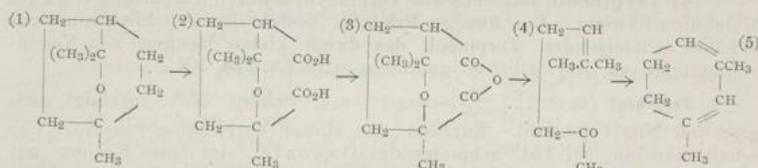
Terpin, *cis-Terpin* $C_{10}H_{18}(OH)_2$, Schmp. 104°, Sdep. 258°, zieht sehr leicht Wasser an und geht in das Terpinhydrat $C_{10}H_{16}(OH)_2 + H_2O$, Schmp. 117°, über, aus dem es bei andauerndem Erwärmen auf 100° entsteht. In dem Terpinhydrat liegt vielleicht eine aliphatische Verbindung vor (B. 28, 2138), eine Vermuthung, zu der seine Entstehung aus Linalool Veranlassung gab. Das Terpin entspricht dem cis-Dipentendihydrobromid (S. 309), aus dem es durch Behandlung mit Silberacetat in Eisessig und Verseifung der Diacetylverbindung mit alkoholischem Kali erhalten wird. Das Terpinhydrat bildet sich ferner, wenn man Terpinöl mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol stehen lässt (A. 227, 284), sowie aus Pinen, Dipenten und d-Limonen mit verdünnten Säuren. Es entsteht auch aus Dipenten- und d-Limonendichlorhydrat in Berührung mit Wasser, ferner aus Terpeneol (S. 314) und Cineol (S. 313) mit verdünnten Säuren.

Mit Halogenwasserstoffsäuren geschüttelt entstehen aus Terpinhydrat die cis- und trans-Dihydrohalogenide des Dipenten. Mit verdünnten Säuren gekocht geht es in Terpeneole (B. 27, 443, 815), Cineol, Dipenten, Terpinen, Terpinolen über.

trans-Terpin $C_{10}H_{18}(OH)_2$, Schmp. 156–158°, Sdep. 263–265°, entsteht aus dem trans-Dipentendihydrobromid (s. cis-Terpin), in das es aus

schliesslich mit Bromwasserstoff auch wieder übergeht. Es verbindet sich nicht mit Krystallwasser.

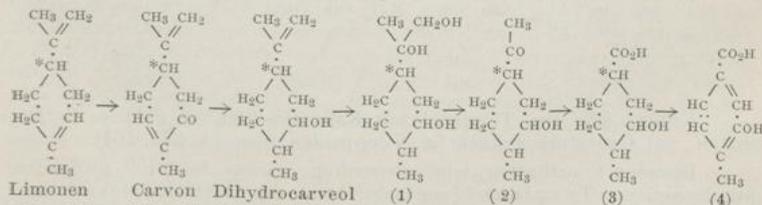
Cineol $C_{10}H_{18}O$, Sdep. 176° , spec. Gew. 0,923 (16°), $n_D = 1,4559$, eine campherähnlich riechende Flüssigkeit, die sich in vielen ätherischen Oelen findet, im *Oleum cinæ*, dem Wurmsamenöl von *Artemisia cinæ*, dem Cajeputöl, Eucalyptusöl, Rosmarinöl, Salbeiblätteröl u. a. m. Salzsäuregas fällt aus der Petrolätherlösung des Cineols ein unbeständiges Additionsprodukt $C_{10}H_{18}O.HCl$ (?) aus, das durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird und zur Abscheidung von Cineol dient. In Eisessiglösung führen die Halogenwasserstoffsäuren das Cineol in die Dipentendihydrohalogenide über; bei niedriger Temperatur entsteht mit Bromwasserstoff das cis-Dipentendihydrobromid (S. 309). Durch Erwirkung von P_2S_5 geht Cineol in Cymol über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird Cineol (1) in Cineolsäure (2) umgewandelt, deren Anhydrid (3) bei der Destillation Methylhexylenketon, Methylheptonon (4) (Constitution s. S. 307) giebt, letzteres lässt sich in m-Dihydroisoxylol (5) (S. 291) umwandeln; eine Reihe von Reactionen, die das folgende Schema veranschaulicht:



Menthenglycol $C_{10}H_{18}(OH)_2$, Schmp. 77° , Sdep. 130° (13mm), entsteht durch Oxydation von Menthen mit Kaliumpermanganat (B. 27, 1636).

c) **Dreisäurige Menthanalkohole** wurden durch Oxydation von Menthanalkoholen mit Kaliumpermanganat erhalten.

1) **Trioxyhexahydrocymol** $C_{10}H_{17}[2,8,9](OH)_3$ (1), aus Dihydrocarveol (S. 314), ist syrupförmig und giebt mit verdünnter Schwefelsäure ein indifferentes Oxyd $C_{10}H_{16}O$, Sdep. $196-199^{\circ}$ (A. 277, 152), mit Chromsäure oxydiert einen Ketonalkohol: Methyl-1-äthylen-4-cyclohexanol-6, oder 5-Acetylhexahydro-o-kresol, Schmp. 58° (2), der bei weiterer Oxydation in Methyl-1-cyclohexanol-6-methylsäure-4, Schmp. 153° (3) übergeht. Die Constitution der letzteren Säure folgt aus ihrer Umwandlung mit Brom in m-Oxy-p-toluylsäure, Schmp. 203° (4). Aus diesen Versuchen folgen die Constitutionsformeln (B. 28, 2141):



2) **Trioxyhexahydrocymol, Dioxyterpineol** $C_{10}H_{17}(OH)_3$, Schmp. 121° , aus dem bei 35° schmelzenden Terpeneol (S. 314) entstehend, geht mit verdünnter Schwefelsäure behandelt in Carvenon (S. 317) über (A. 277, 122).

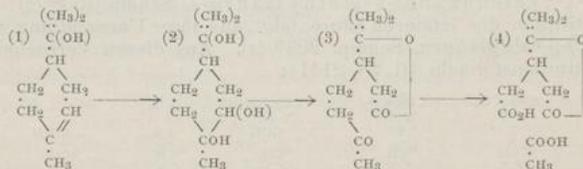
3) Trioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{17}[1,4,8](OH)_3 + H_2O$ schmilzt wasserfrei bei $110-112^{\circ}$, siedet bei 200° (20 mm). Es entsteht aus $A_{4,8}$ -Terpenol (B. 28, 2296).

d) Viersäurige Menthanalkohole. Ein derartiger Körper ist der aus d-Limonen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene, süß schmeckende: Limonetrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$, Schmp. 192° (B. 23, 2315), dessen Constitution je nach der Ansicht über die Lage der doppelten Bindung im Limonen verschieden aufgefasst wird (B. 28, 2149).

Menthanalkohole $C_{10}H_{17}.OH$ liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dreisäurige Alkohole (s. o.). Durch Reduction der Ketone, Carvon, Eucarvon (S. 318) und Thujon (S. 317) oder Tanaceton entstehen drei verschiedene Alkohole $C_{10}H_{17}.OH$: 1) Dihydrocarveol, Sdep. 224° (760 mm), 112° (14 mm), spec. Gew. 0,927 (27°) $n_D = 1,48168$, optisch activ, riecht angenehm, an Terpeneole erinnernd. 2) Dihydroeucarveol, Sdep. 109° (21 mm). 3) Thujylalkohol, Tanacetylalkohol, Sdep. $92,5^{\circ}$ (13 mm), spec. Gew. 0,9249, $n_D = 1,4635$.

4) Terpeneole entstehen aus Terpinhydrat durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser. Das flüssige Präparat besteht hauptsächlich aus dem bei 35° schmelzenden Terpeneol, das durch kleine Mengen von Verunreinigungen am Krystallisiren gehindert wird (A. 275, 104).

Terpeneol $CH_3.C \begin{matrix} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > CH.C(OH)(CH_3)_2$, Schmp. 35° , vereinigt sich glatt mit Nitrosylchlorid. Entzieht man dieser Verbindung Salzsäure, so erhält man ein bei 134° schmelzendes Oxyxim, das beim Kochen mit verdünnten Säuren in Carvacrol und in Carvon übergeht. Daraus erfolgt, dass im Terpeneol und Carvon die Kohlenstoffe in derselben Weise gruppirt sind. Terpeneolnitroschlorid und Limonennitroschlorid (S. 308) sind entsprechend gebaut. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Terpeneol (1) in Trioxyhexahydrocymol, Schmp. 121° (2) (s. o.) über. Durch Oxydation mit Chromsäure in ein Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$, (3), das mit Kaliumpermanganat oxydirt in Essigsäure und Terpenylsäure (4) zerfällt. Da der Terpenylsäure die Formel $\begin{matrix} (CH_3)_2C-O-CO \\ | \\ CH_2-CH.CH_2.CO_2H \end{matrix}$ zukommt, so steht die OH-Gruppe im Terpeneol, Schmp. 35° , wahrscheinlich an C-Atome 8 (B. 28, 1773, 1779):



Erhitzt man das Terpeneol mit Kaliumbisulfat, so geht es in *Di-penten*, mit Oxalsäure gekocht in *Terpinolen* über (A. 275, 104).

Dieselbe Constitution wird neuerdings einem bei 215° siedenden optisch activen Terpeneol zugeschrieben, das nach Maiblumen und Flieder zugleich riecht und aus d-Limonenhydrochlorid dargestellt wird (B. 28, 2189).

Terpeneol $CH_3.C(OH) \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > C=C(CH_3)_2$, Schmp. 69° . Sein Ace-

entsteht aus Tribromterpan, oder Tetrahydrodipententribromid (S. 309) mit Eisessig und Zinkstaub. Mit BrH giebt es Dipentendihydrobromid (S. 309), mit NOCl ein blaues Nitrosochlorid, wie Tetramethylaethylen. Folglich enthält es wahrscheinlich ebenfalls eine tertiär-tertiäre Doppelbindung. Ausserdem muss seine OH Gruppe sich in einer solchen Stellung befinden, dass mit Bromwasserstoff Dipentendihydrobromid entstehen kann.

Menthadiänalkohole. Der Methyläther eines solchen Alkohols ist in dem Carveolmethyläther $C_{10}H_{15}OCH_3$, Sdep. 208—212°, spec. Gew. 0,9065, $n_D = 1,47586$ (18°) bekannt geworden, der aus Limonentetrambromid durch Einwirkung von Natrium auf die methylalkoholische Lösung entsteht. Er geht durch Oxydation mit Chromsäure in inactives Carvon über (A. 281, 140). Isocarveol $C_{10}H_{15}OH$, aus Pinyllamin (A. 279, 387).

3. Basen der Terpan- oder Menthangruppe.

Menthanbasen wurden durch Reduction der Oxime von Menthanketonen mit Natrium und Alkohol erhalten oder durch Erhitzen der Ketone mit Ammoniumcarbonat.

d-Menthylamin und **l-Menthylamin** $CH_3CH \begin{matrix} \diagup CH_2-CH \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} < NH_2 \\ < CH.CH(CH_3)_2 \end{matrix}$, Sdep. 205°, riechen unangenehm, ziehen CO_2 aus der Luft an. Die Basen besitzen entgegengesetztes, aber ungleich grosses Drehungsvermögen, ebenso ihre Derivate. Sie lassen sich durch ihre Formylverbindungen trennen, die beide beim Erhitzen von Menthon mit Ammoniumformiat entstehen. Das d-Formylmenthylamin, Schmp. 117°, ist schwerer löslich. Das l-Formylmenthylamin schmilzt bei 102°. Das l-Menthylamin wird auch aus l-Menthoxim erhalten.

Tetrahydrocarvylamin, Carvomenthylamin $CH_3CH \begin{matrix} \diagup CH(NH_2)-CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} > CH.CH(CH_3)_2$, Sdep. 212° (A. 277, 137).

Tert. Menthylamin $CH_3CH \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > C(NH_2)CH(CH_3)_2$ und **Tert. Carvomenthylamin** $CH_3(NH_2).C \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} > CH.CH(CH_3)_2$ wurden aus Menthenhydrobromid, Carvomenthenhydrobromid und Silbercyanat mit darauf folgender Verseifung gewonnen (B. 26, 2270, 2562).

Menthenbasen wurden durch Reduction der Oxime von Menthenketonen dargestellt. **Dihydrocarvylamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, Sdep. 219°, spec. Gew. 0,889 (20°), $n_D = 1,48294$, optisch activ, entsteht aus Carvonoxim $C_{10}H_{14}NOH$. Sein Chlorhydrat zerfällt bei 200° glatt in Salmiak und Terpinen, welches dabei theilweise in Cymol übergeht (A. 275, 120; B. 24, 3984). **Carylamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, aus Caronoxim, ist beständig gegen Permanganatlösung, lagert sich mit Salzsäure in das isomere Vestrylamin um, dessen Chlorhydrat beim Erhitzen Carvestren liefert. **Dihydrocarvylamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, aus Eucarvoxim (B. 27, 3487). **α-Thujonamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, aus dem bei 52° schmelzenden Thujonoxim, sein Chlorhydrat giebt beim Erhitzen Thujon oder *Tanaeton* (S. 317). Das bei 90° schmelzende isomere Thujonoxim giebt ein *isomeres β-Thujonamin*. Ein drittes *Isothujonamin* entsteht aus dem bei 119° schmelzenden Isothujonoxim (A. 286, 96). **Pulegonamin** (A. 262, 13).

Nitrolamine wurden aus Nitrosochloriden, z. B. der Limonene, durch Umsetzung mit primären und secundären Basen gewonnen.

4. Die Ringketone der Terpan- oder Menthangruppe.

Derartige Ketone finden sich im Pflanzenreich; sie entstehen durch Oxydation der entsprechenden secundären Alkohole, bei weiterer Oxydation geben sie cyclische und aliphatische Carbonsäuren, Abbauprodukte, deren Constitution Rückschlüsse auf die Constitution der Ringketone und ihrer Abkömmlinge ermöglicht. Wie andere Ketone, so werden auch die Ringketone der Terpangruppe durch ihre Oxime und ihre schwer löslichen Semicarbazone gekennzeichnet.

a) Ketomenthane, Keto-hexahydro-p-cymole.

Menthon $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO} \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Constitution s. *Menthen* S. 311),

Sdep. 206°, verhält sich zu Menthol wie Campher zu Borneol (S. 321), es findet sich in amerikanischen und russischen Pfeffermünzöl neben Menthol, Estern des Menthols, Menthen und Limonen. Das Menthon ist in zwei optisch activen Modificationen bekannt. Das l-Menthon erhält man durch Oxydation des Menthols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur (A. 250, 322). Es besitzt das spec. Gew. 0,896 (20°), $[\alpha]_D = -28^\circ$ ungefähr. Durch conc. Schwefelsäure in der Kälte wird das l-Menthon in d-Menthon, $[\alpha]_D = +28^\circ$ ungefähr, umgelagert.

Durch Reduction mit Natrium giebt das l-Menthon: l-Menthol, mit Ammoniumformiat: l-Menthylamin (S. 315), durch Oxydation mit Kaliumpermanganat: Oxomenthylsäure $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ und β -Methyladipinsäure (I, 445; B. 27, 1820). Mit Amylnitrit und Salzsäure geht Menthon in Nitrosomenthon und Menthoximsäure, Schmp. 98°, das Oxim der Oxymenthylsäure über. Mit Natrium und Amylformiat giebt Menthon: Oxymethylenmenthon, Sdep. 121° (12 mm).

l-Menthoxim, Schmp. 59°, Sdep. 250° $[\alpha]_D = -42^\circ$ etwa. Behandelt man l-Menthoxim mit PCl_5 in Chloroform, oder mit Essigsäureanhydrid, oder conc. Schwefelsäure, so geht es in Iso-l-menthoxim, Schmp. 119°, Sdep. 295°, $[\alpha]_D = -52,25$, über. Beide Oxime geben mit P_2O_5 : Menthonitril $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CN}$, Sdep. 225°, das mit Natriumalkoholat gekocht in Menthoamid $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CO.NH}_2$, Schmp. 105°, und in die flüssige Menthoensäure $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CO}_2\text{H}$ übergeht.

Tetrahydrocarvon $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{c} \text{CO.CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Constitution s. *Carvo-menthen* S. 311), spec. Gew. 0,904 (20°), $n_D = 1,45539$, entsteht durch Oxydation von Tetrahydrocarveol (S. 311). Oxim, Schmp. 104°. α -Isoxim, Schmp. 51°. β -Isoxim, Schmp. 104°. Semicarbazone, Schmp. 174° (A. 277, 133; 286, 107; B. 26, 822).

Thujamenthon, Sdep. 208°, spec. Gew. 0,891, $n_D = 1,44708$ (20°), entsteht durch Oxydation von Thujamenthol (B. 28, 1959).

Ketomenthene $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ finden sich einige in der Natur, andere werden durch Oxydation entsprechender Alkohole erhalten. Sie enthalten eine doppelte Bindung. d- und l-Dihydrocarvon, Sdep. 221°, spec. Gew. 0,928 (19°), $n_D = 1,47174$, entstehen aus den entsprechenden Dihydrocar-

veolen. Die Oxime schmelzen bei 88° und vereinigen sich zu dem inactiven bei 115° schmelzenden [d + l]-Oxim. Kocht man Dihydrocarvon mit Eisenchlorid, so geht es in Carvacrol über, vgl. Carvenon und Caron.

Carvenon, *Carveol*, Sdep. 232°, spec. Gew. 0,927, $n_D = 1,4822$, entsteht aus dem bei 121° schmelzenden Dioxyterpineol (S. 313) beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure neben Cymol, sowie aus Dihydrocarvon mit Schwefelsäure (A. 286, 129). Oxim, Schmp. 91°, Semicarbazon, Schmp. 202°. Aehnelt ausserordentlich dem Isothujon (B. 28, 1955).

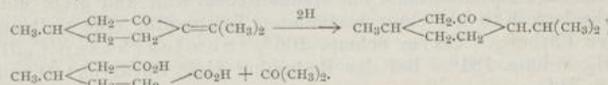
Caron siedet gegen 210° unter Umlagerung in Carvenon. Es entsteht aus Dihydrocarvonhydrobromid mit alkoholischem Kali. Bemerkenswerth ist die Beständigkeit des Carons gegen MnO_4K (B. 28, 1589). **Dihydroeucarvon**, Sdep. 87° (14 mm), entsteht aus Dihydroeucarveol (B. 28, 646).

Thujon, *Tanacetone*, Sdep. 200°, spec. Gew. = 0,917, $n_D = 1,4511$, findet sich im Rainfarnöl von *Tanacetum vulgare*, im Wermuthöl, Thujajöl, Salbeilöl, Absinthöl und Artemisiaöl. Oxydirt man das Thujon mit MnO_4K , so erhält man die α - und β -Thujaketonecarbonsäure $CH_3.CO.C_7H_{12}.CO_2H$, Schmp. 168° und 105° (B. 25, 3346, 3513). Es geht mit alkoholischer Schwefelsäure behandelt in Isothujon über. Beim Erwärmen auf 280° verwandelt es sich in Carvotanacetone (B. 28, 1959). Oxim, Schmp. 54°, geht mit alkoholischer Schwefelsäure in Carvacrylamin über.

Isothujon, Sdp. 231°, spec. Gew. 0,927, $n_D = 1,4822$, Bildung s. Thujon. Oxim, Schmp. 119°. α - und β -Semicarbazon, Schmp. 208° und 148° (B. 28, 1955).

Carvotanacetone, Sdep. 228°, spec. Gew. 0,932 (21°), $n_D = 1,47926$, Bildung, s. Thujon. Oxim, Schmp. 92°. Semicarbazon, Schmp. 177° (B. 28, 1959).

Pulegon $CH_3.CH \begin{matrix} \text{CH}_2-CO \\ \text{CH}_2-CH_2 \end{matrix} > C=C(CH_3)_2$, Sdep. 221°, spec. Gew. 0,936, $n_D = 1,4846$, ist in den ätherischen Oelen von *Mentha pulegium* und *Hedeoma pulegoidea* enthalten, die unter dem Namen *Poleiöl* in den Handel kommen. Durch Addition von Wasserstoff geht das Pulegon (1) in Menthon (2) über, durch Oxydation wird es in β -Methyladipinsäure und Aceton gespalten (B. 25, 3515):



Menthadienketone, *Ketodihydro-p-cymole*. Von diesen ist das früher als Carvol, später als Carvon bezeichnete Keton am wichtigsten wegen seiner genetischen Beziehung zu dem mit ihm isomeren Carvacrol und dem Limonen. Wie von den letzteren sind auch von dem Carvon drei Modificationen, das α -, das l- und das [d + l]-Carvon bekannt.

d-Carvon $CH_3.C \begin{matrix} \text{CO}-CH_2 \\ \text{CH}-CH_2 \end{matrix} > C.CH(CH_3)_2$ (B. 28, 31) oder $CH_3.CH \begin{matrix} \text{CO}-CH \\ \text{CH}-CH \end{matrix} > C.CH(CH_3)_2$ oder $CH_3.C \begin{matrix} \text{CH}-CH_2 \\ \text{CH}_2-CH_2 \end{matrix} > C.CH(CH_3)_2$ (?) (B. 28, 2145), $[a]_D = +62^\circ$, Sdep. 225°, findet sich im Kümmelöl und im Dillöl. Es geht beim Erhitzen mit Kalihydrat oder mit Phosphorsäure in das isomere Carvacrol oder 2-Methyl-5-isopropyl-oxybenzol über, man nimmt daher an, dass in

dem Carvon die CO Gruppe, wie die Hydroxylgruppe, im Carvacrol in Orthostellung zur Methylgruppe sich befindet. Durch Reduction geht es in Dihydrocarveol (S. 314), beim Behandeln mit Ammoniumformiat in Dihydrocarvylamin (S. 315) über. Durch Oxydation mit MnO_4K wird aus Carvon: *Oxyterpenylsäure* $C_8H_{12}O_5$ gebildet, die leicht in ein Dilacton $C_8H_{10}O_4$, Schmp. 129° (B. 27, 3333; 28, 2148), übergeht. Die Carvone verbinden sich mit Schwefelwasserstoff, Chlor- und Bromwasserstoff.

l-Carvon, $[\alpha]_D = -62^\circ$, Sdep. 225° , kommt im Krauseminzöl und im Kuromojiöl (B. 24, 81) vor. Es wird durch Destillation seiner bei 187° schmelzenden Schwefelwasserstoffverbindung mit Kalilauge rein erhalten.

[d+]-Carvon, Sdep. 225° , entsteht durch Vermischen von d- und l-Carvon, sowie durch Oxydation von Carveolmethyläther (S. 315).

Mit den entsprechenden drei Limonenen sind die drei Carvone durch die drei Carvoxime verknüpft, die nicht nur aus den Carvonnen durch Hydroxylamin, sondern auch aus den Limonennitroschloriden mit alkoholischem Kali erhalten werden, und zwar entsprechen sich d-Carvon und l-Limonen einerseits, l-Carvon und d-Limonen andererseits, indem das l-Limonennitroschlorid d-Carvoxim, das d-Limonennitroschlorid l-Carvoxim giebt.

d-Carvoxim, $[\alpha]_D = +39,71^\circ$, und **l-Carvoxim**, $[\alpha]_D = -39,34^\circ$, schmelzen bei 72° . **[d+]-Carvoxim** schmilzt bei 93° und entsteht aus Dipentenitroschlorid (S. 309). Mit conc. Schwefelsäure lagert sich Carvoxim in p-Amidothymol um (S. 54, Umlagerung von β -Phenylhydroxylamin zu p-Amidophenol (A. 279, 366).

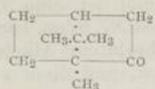
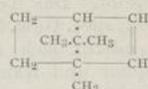
Eucarvon $C_{10}H_{14}O$, Sdep. 104° (25 mm), spec. Gew. 0,948 (20°), entsteht aus Carvonhydrobromid mit alkoholischem Kali und giebt mit methylalkoholischem Kali bei einer bestimmten Temperatur eine tiefblaue, unbeständige Färbung. Oxim Schmp. 106° . Semicarbazon $C_{10}H_{14}:N.NH.CO.NH_2$, Schmp. 184° . Bei der Reduction giebt Eucarvon: Dihydroeucarveol (S. 314).

Isocarvon $C_{10}H_{14}O$, Sdep. $222-224^\circ$, spec. Gew. 0,989 (19°), $n_D = 1,5067$, entsteht durch Oxydation von Isocarveol (S. 315). Oxim Schmp. 98° .

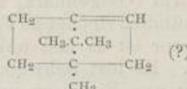
C. Camphangruppe.

Der wichtigste Abkömmling dieser Gruppe ist der Campher, in dem man nach Bredt das Keton eines Hexahydrobenzols vor sich hat, in dem zwei in p-Stellung befindliche Kohlenstoffatome durch die Gruppe $CH_2-\overset{|}{C}-CH_2$ miteinander verbunden sind; an dem einen dieser Kohlenstoffatome steht ausserdem noch eine Methylgruppe. In den zu dem Campher in naher Beziehung stehenden

Kohlenwasserstoffen hätte man alsdann wahrscheinlich ein ähnliches Kohlenstoffskellett anzunehmen:

Campher $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 

Camphen



Pinen.

Dem Campher sehr ähnlich ist das Fenchon. Das von dem Fenchon sich ableitende Fenchen wird daher neben Camphen und Pinen gestellt.

1. Kohlenwasserstoffe.

Camphen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (Constitution s. o.), Schmp. 48° (53°), Sdep. 160° , $n_D = 1,45514$ (54°), ist das einzige bekannte feste Terpen. Es ist in einer d-, einer l- und einer optisch inactiven Modification bekannt, die sich chemisch gleich verhalten. Camphen ist durch Umwandlung in Isoborneol (S. 321), im Citronellaöl von *Andropogon nardus*, im Ingweröl, im Kressoöl und im Campheröl nachgewiesen worden (B. 27, R. 163). Es entsteht aus Borneol mit Kaliumsulfat bei 200° , aus Isoborneol mit ZnCl_2 oder verdünnter Schwefelsäure, aus Pinen mit concentrirter Schwefelsäure, aus Pinenhydrochlorid mit Natriumacetat und Eisessig bei 200° und aus Bornylechlorid (S. 321) beim Erwärmen mit Anilin.

Durch Behandlung mit Eisessig und conc. Schwefelsäure entsteht aus Camphen Isoborneolacetat, durch Oxydation mit MnO_4K Camphenglycol (S. 322), mit Salpetersäure Camphosäure $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CO}_2\text{H})_3$, Schmp. 184° (B. 24, R. 948).

Dihydrocamphen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, Schmp. 155° , Sdep. 159° , entsteht aus l-Pinenhydrochlorid und d-Bornylechlorid mit Natrium und Alkohol. Es ist optisch inactiv und sublimirt sehr leicht (v. Rosenberg, Privatmittheilung).

Campholen C_9H_{16} , Sdep. 137° , spec. Gew. = 0,795 (15°), $n_D = 1,434$, entsteht neben Carvacrol bei der Einwirkung von ZnCl_2 auf Chlorecampher (B. 26, R. 492).

Campholen C_9H_{16} , Sdep. 130° , spec. Gew. = 0,8034 ($14,5^\circ$), $n_D = 1,4445$, wird durch Kochen von Campholensäure erhalten. Dibromür $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_2$, Schmp. 97° (B. 26, 923).

Campholen C_9H_{16} , Sdep. 134° , bildet sich bei der Destillation von Campholsäurechlorid mit P_2O_5 . Es geht mit Jodwasserstoffsäure bei 280° in Hexahydropseudocumul über (B. 27, R. 161).

Pinen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (Constitution s. o.), Sdep. 155° , spec. Gew. 0,858 (20°), $n_D = 1,46553$ (21°), bildet den Hauptbestandtheil der aus verschiedenen Nadelhölzern, besonders den Pinusarten, gewonnenen ätherischen Oelen: der Terpentinöle. Pinen findet sich auch in vielen anderen ätherischen Oelen, dem Eucalyptusöl, Wachholderbeeröl, Salbeiöl u. a. m.

Terpentinöl. Der aus den Nadelhölzern ausfließende Harzsaft,

Terpentin genannt, besteht aus einer Lösung von Harzen in Terpentinöl, welches beim Destilliren mit Wasser übergeht, während das Harz Colophonium (Geigenharz) zurückbleibt. Das Terpentinöl ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, spec. Gew. 0,856—0,87, Sdep. 158—160°. In Wasser ist es fast unlöslich, mischt sich mit absolutem Alkohol und Aether. Es löst Schwefel, Phosphor und Kautschuck, und dient zur Darstellung von Firnissen und Oelfarben.

Je nach der Herkunft unterscheiden sich die Terpentinöle, namentlich durch ihr verschiedenes Reductionsvermögen.

An der Luft absorbiert das Terpentinöl allmählich Sauerstoff, unter Ozonbildung und verharzt, daneben treten Ameisensäure, Essigsäure, und in geringer Menge Cymol auf. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen aus Terpentinöl: Terebinsäure (I, 449), Pyrocinchonsäureanhydrid (I, 456), p-Toluylsäure, Terephtalsäure u. a. m., durch Chromsäuremischung: Terebinsäure und Terpenylsäure $\begin{matrix} \text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (B. 27, 3333; die

Röhren

I, 480 der Terpenylsäure zugeschriebene Formel ist unrichtig). Leitet man Terpentinöl durch glühende ~~Kugeln~~ so bilden sich Isopren, Toluol, m-Xylol, Naphtalin, Anthracen, Methylanthracen, Phenanthren u. a. m. Erhitzt man Terpentinöl mit Jod auf 230°—250°, so entstehen m-Xylol, wenig p-Xylol und Cymol, Pseudocumol, Mesitylen, Durool und Polyterpene. Siehe auch Terpinhydrat S. 312.

d-Pinen wird durch fractionirte Destillation aus amerikanischem Terpentinöl, l-Pinen aus französischem Terpentinöl erhalten, aber nicht chemisch rein. Stellt man aus diesen Modificationen das leicht zu reinigende Pinennitrosochlorid dar und setzt es mit Anilin um, so erhält man chemisch reines inactives Pinen von den weiter oben angegebenen Eigenschaften.

Durch Oxydation von Pinen mit Kaliumpermanganat wurden Pinonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Sdep. 194° (13 mm), aus dieser eine Dimethyltricarballylsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$, Schmp. 127°, Isocamphoronsäure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, Schmp. 166°, Oxytrimethylbernsteinsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$, Schmp. 145° (B. 28, 1344) gewonnen.

Das Pinen enthält eine doppelte Bindung. Es vereinigt sich mit 2Cl oder 2Br zu flüssigen, wenig charakteristischen Verbindungen, die beim Erhitzen in Halogenwasserstoff und p-Cymol zerfallen. Das Pinen lässt sich leicht mit conc. Schwefelsäure oder mit Hilfe seiner Halogenwasserstoffadditionsproducte (s. w. u.) in Camphen, durch Erhitzen auf 250—270° in Dipenten umlagern. Durch Einwirkung feuchter Halogenwasserstoff-säuren entstehen aus Pinen Dipentendihydrohalogenide (S. 309), wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Terpinhydrat, das bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Pinen erhalten wird.

d-Pinenhydrochlorid, künstlicher Campher $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$, Schmp. 125°, Sdep. 208°, entsteht durch Einleiten von trockener Salzsäure in gut gekühltes Pinen. Es bildet eine weisse Krystallmasse, die nach Campher riecht. Das Hydrochlorid aus d-Pinen ist optisch inactiv, das l-Pinenhydrochlorid ist linksdrehend $[\alpha]_D = -30^\circ$ ungefähr. Pinenhydrobromid, Schmp. 40° (A. 227, 282). Durch Abspaltung von HCl oder HBr entsteht Camphen.

Pinennitrosochlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO})\text{Cl}$, Schmp. 103°, wird durch Nitrosylchlorid, oder Amylchlorid, Eisessig und Salzsäure erhalten. Mit überschüssigem Anilin setzt es sich beim Kochen um in inactives Pinen, Amido-

azobenzol, Wasser und Salzsäure. **Pinennitrosobromid**, Schmp. 92°. Mit Basen liefern die Pinennitrosobromide leicht inactive Nitrolamine. Durch Reduction von Pinennitroschlorid mit Natrium und Alkohol entsteht Nitrosopinen $C_{10}H_{14}:N.OH$, Schmp. 132° (B. 28, 646), das mit Zinkstaub und Essigsäure in Pinyllamin $C_{10}H_{15}.NH_2$ übergeht.

Fenchon $C_{10}H_{16}$, Sdep. 158–160°, spec. Gew. 0,864, $n_D = 1,469$, optisch inactiv, entsteht Fenchylalkohol beim Erwärmen mit Kaliumsulfat, oder aus Fenchylchlorid mit Anilin (A. 284, 333). Das Fenchon addirt zwei Atome Brom. Durch Salpetersäure wird es erst in der Wärme angegriffen.

Tetrahydrofenchon $C_{10}H_{20}$, Sdep. 160–165°, spec. Gew. 0,7945 (22°), $n_D = 1,4370$, entsteht aus Fenchon und aus Fenchylalkohol durch Erhitzen mit Jodwasserstoff.

Dihydrofenchon C_9H_{18} , siehe Fencholensäure S. 329.

2. Alkohole. A. **Einsäurige Alkohole:** **Borneocampher**, **Borneol**, **Camphol** $C_{10}H_{17}.OH$, Schmp. 203°, Sdep. 212°, kommt in drei Modificationen in der Natur vor. *d*-Borneol findet sich in *Dryobalanops Camphora*, einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume, ferner im Rosmarin- und Spicköl. *l*-Borneol und inactive Borneol sind im Baldrianöl enthalten, sog. *Baldriancampher*. In Form von Fettsäure-, besonders von Essigestern, findet sich Borneol in vielen Nadelhölzern.

Das Borneol ist dem Japancampher sehr ähnlich, riecht aber zugleich pfefferähnlich, sublimirt leicht. *d*- und *l*-Borneol entstehen nebeneinander aus dem Campher durch Reduction mit Natrium und Alkohol (A. 230, 225) und geben durch Oxydation mit Salpetersäure Campher. Mit Kaliumbisulfat erwärmt spaltet sich Borneol in Wasser und Camphen (S. 319).

Methyläther, Sdep. 194°, **Aethyläther**, Sdep. 204° (B. 24, 3713), **Acetylerster**, Schmp. 29°, rhombisch hemiëdrisch, Sdep. 98° (10 mm) $n_D = 1,46635$, $[\alpha]_D = +38^{\circ}20'$.

Bornylchlorid, Schmp. 148°, aus Borneol mit PCl_5 giebt unter Abspaltung von Salzsäure: Camphen.

Isoborneol $C_{10}H_{17}.OH$, Schmp. 212°, ist noch flüchtiger als Borneol. Es entsteht durch Verseifen seines Acetates mit alkoholischer Kalilauge. Das Acetat, Sdep. 107° (13 mm), entsteht durch Erwärmen von Camphen und Eisessig mit conc. Schwefelsäure auf 50–60° (D. R. P. 67255) (B. 27, R. 102).

Campholalkohol $C_{10}H_{19}.OH$, Sdep. 203°, bildet sich aus Campholaminchlorhydrat (S. 322) mit Silbernitrit (B. 27, R. 126).

Camphelalkohol $C_9H_{17}.OH$, Schmp. 25°, Sdep. 179°, entsteht aus Camphelaminchlorhydrat (S. 322) mit Silbernitrit. Er ist ein tertiärer Alkohol, der leicht in Wasser und den Kohlenwasserstoff C_9H_{16} zerfällt (B. 27, R. 126).

Fenchylalkohol $C_{10}H_{17}.OH$, Schmp. 45°, Sdep. 201°, spec. Gew. 0,933, entsteht in zwei Modificationen: durch Reduction von *d*- und *l*-Fenchon (S. 329). Er riecht durchdringend und äusserst unangenehm. *d*-Fenchylalkohol $[\alpha]_D = +10^{\circ}36'$, entsteht aus *l*-Fenchon und *l*-Fenchylalkohol $[\alpha]_D = -10^{\circ}35'$ aus *d*-Fenchon (A. 284, 331). Siehe auch Tetrahydrofenchol.

Fenchylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$, Sdep. 85° (14 mm), aus Fenchylalkohol mit Phosphorpentachlorid. Siehe Fenchon.

Isofencholenalkohol $C_{10}H_{17}OH$, Sdep. 218° , spec. Gew. 0,927 (20°), $n_D = 1,476$, entsteht aus Fencholenamid (S. 329) mit Alkohol und Natrium (A. 284, 337). Er wird leicht durch MnO_4K angegriffen. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wandelt er sich in Fenchonol $C_{10}H_{18}O$, Sdep. 183° , spec. Gew. 0,925 (20°), $n_D = 1,46108$ um, einem vom Cineol, abgesehen von dem Siedepunkt, nicht zu unterscheidenden Körper.

B. Mehrsaurige Alkohole: Camphenylglycol $C_{10}H_{16}(OH)_2$, Schmp. 192° , aus Camphen mit MnO_4K (B. 23, 2311), geht mit HCl in ein dem Campher isomeres Oxyd über.

Pinenglycol $C_{10}H_{16}(OH)_2$, Sdep. $145-147^{\circ}$ (14 mm), aus Pinen mit MnO_4K , geht mit Salzsäure in Pinol über (B. 27, 2270).

Pinolhydrat, Sobrerol $C_{10}H_{16}(OH)_2$ ist in drei Modificationen bekannt. **d-Pinolhydrat**, Schmp. 150° , $[\alpha]_D = +150^{\circ}$ und **l-Pinolhydrat**, Schmp. 150° , $[\alpha]_D = -150^{\circ}$, entstehen aus rechts- und linksdrehendem Terpentingöl durch Oxydation im Sonnenlicht. **[d+l]-Pinolhydrat** wird aus Pinolhydrobromid mit Alkali und durch Vermischen aequimolekularer Mengen d- und l-Pinolhydrat erhalten. Durch Oxydation mit MnO_4K entsteht aus Pinolhydrat: **Terpenylsäure** (S. 320).

Pinol [d+l]-Sobreron $C_{10}H_{16}O$, Sdep. 183° , spec. Gew. = 0,953 (20°), $n_D = 1,46949$, optisch inaktiv, entsteht aus den drei Pinolhydraten mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist so indifferent wie das Cineol gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Säurechloride. Bei der Oxydation des Pinols mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat entsteht **Terebinsäure** (I, 479).

Pinoldibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$, Schmp. 94° , Sdep. 143° (11 mm), geht mit Natrium oder alkoholischem Kali in Pinol über. Durch Ameisensäure wird es zu Cymol reducirt (A. 268, 225).

Pinolnitroschlorid $C_{10}H_{16}O.NOCl$, Schmp. 103° , giebt mit Basen Nitrolamine.

Pinolglycol $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, Schmp. 125° , wird aus Pinoldibromid mit Silberoxyd oder Bleioxydhydrat, sowie aus seinem Diacetat, Schmp. 97° , erhalten (A. 268, 223).

Campherpinakon $C_{20}H_{34}O_3$, Schmp. 176° , entsteht neben Borneol bei der Reduction von Campher (B. 27, 2348).

3. Amine wurden durch Reduction von Nitrosopinen, von Oximen und Nitrilen, sowie aus Ketonen mit Ammoniumformiat erhalten.

Bornylamin $C_{10}H_{17}.NH_2$, Schmp. 159° , Sdep. 199° . Die Formylverbindung entsteht durch Erhitzen von Campher mit Ammoniumformiat, die Base selbst durch Reduction von Campheroxim mit Alkohol und Natrium. Das Bornylamin riecht ähnlich wie Campher und Piperidin. **Formyl-** und **Acetylbornylamin** schmelzen bei 61° und bei 141° , sie spalten sich, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, bei $200-210^{\circ}$ unter Bildung von Camphen (A. 269, 347). **Camphylamin** $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$, Sdep. $194-196^{\circ}$, entsteht durch Reduction von Campholensäurenitril. **Benzoylverbindung** Schmp. 77° (B. 20, 485; 21, 1128).

Campholamin $C_{10}H_{19}.NH_2$ und **Camphelamin** $C_9H_{17}.NH_2$ siehe Campholensäure S. 325.

In derselben Beziehung, wie Bornylamin und Camphylamin, stehen Fenchylamin und Fencholenamin zueinander.

Fenchylamin $C_{10}H_{17}.NH_2$, Sdep. 195° , spec. Gew. 0,9095 (22°), ist in drei Modificationen bekannt, die aus den entsprechenden Fenchonen durch

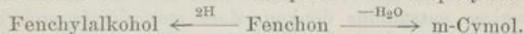
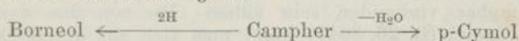
Erhitzen mit Ammoniumcarbonat oder durch Reduction der Fenchonoxime entstehen. d-Fenchylamin, $[\alpha]_D = -24,89^\circ$, aus d-Fenchon. Das optische Drehungsvermögen einer Reihe von Abkömmlingen ist untersucht: Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyrylfenchylamin, $[\alpha]_D = -36,56^\circ, -46,62^\circ, -53,16^\circ, -53,11^\circ$ (A. 276, 317).

Fencholenamin $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$, Sdep. 110–115⁰ (21–24 mm), entsteht durch Reduction des Fencholensäurenitrils (A. 263, 138).

Pinylamin $C_{10}H_{15}.NH_2$, Sdep. 207⁰ (760 mm), 98⁰ (22 mm), spec. Gew. 0,943, entsteht durch Reduction von Nitrosopinen (S. 321) (A. 268, 197). Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht das Pinylamin in Isocarveol (S. 315) über, einen secundären Alkohol.

Amidoterebenten $C_{10}H_{15}.NH_2$, Sdep. 197–200⁰ (760 mm), entsteht durch Reduction des zersetzlichen Nitroterebenten, des Einwirkungsproductes salpetriger Säure auf Terpentinöl. Chlorhydrat, $[\alpha]_D = -48,5^\circ$, es ist linksdrehend, einerlei ob man vom rechts- oder linksdrehenden Terpentinöl ausgeht (B. 22, R. 108; 24, R. 204).

4. **Ketone.** In den vorhergehenden Abschnitten sind zahlreiche Umwandlungsproducte der beiden einander im Verhalten ähnlichen, in der Constitution, wie es scheint, sehr verschiedenen Ketone $C_{10}H_{16}O$: Campher und Fenchon abgehandelt worden. Sie gehen durch Reduction in Borneol und Fenchylalkohol über, aus denen sie umgekehrt durch Oxydation erhalten werden können. Bei der Wasserentziehung mit Phosphorsäureanhydrid entsteht aus Campher: p-Cymol, aus Fenchon: m-Cymol:



Der Campher ist in zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification bekannt, das Fenchon in zwei optisch activen Modificationen.

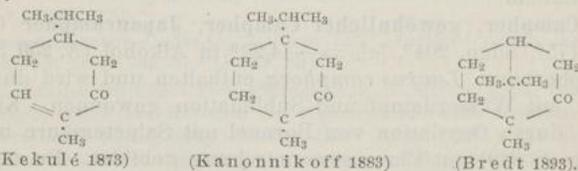
d-Campher, gewöhnlicher Campher, Japancampher $C_{10}H_{16}O$, Schmp. 175⁰, Sdep. 204⁰, $[\alpha]_D = +44,22^\circ$ in Alkohol (A. 250, 352), ist im Campherbaum *Laurus camphora* enthalten und wird durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation gewonnen. Künstlich wird er durch Oxydation von Borneol mit Salpetersäure und von Camphen (S. 319) mit Chromsäuremischung gebildet. Er stellt eine farblose durchscheinende zähe Masse dar, krystallisirt aus Alkohol und sublimirt leicht in glänzenden Krystallen vom spec. Gew. 0,985. Er ist sehr flüchtig und wird therapeutisch verwendet. Seine alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Mit P_2O_5 destillirt bildet Campher reines Cymol (S. 40); beim Kochen mit Jod entsteht Carvacrol $C_{10}H_{14}O$ (S. 132). Beim Kochen mit Salpetersäure bildet er verschiedene Säuren, namentlich d-Camphersäure und Camphoronsäure. Durch Reduction geht er in Borneol (S. 321) über.

l-Campher, *Matricariacampher* findet sich im Oel von *Matricaria Parthenium*, gleicht dem d-Campher bis auf das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -44,22^\circ$. Er giebt bei der Oxydation l-Camphersäure.

[d+1]-Campher, Schmp. 178,6°, entsteht durch Vermischen von d- und l-Campher, durch Oxydation von i-Borneol, und i-Camphen mit Chromsäure (B. 12, 1756).

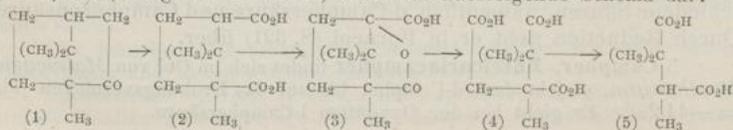
Constitution des Camphers. Die von Kekulé 1873 aufgestellte Campherformel (1) gab befriedigende Rechenschaft von dem Uebergang des Camphers in p-Cymol und in Carvacrol. Dagegen liess sich mit ihr die Anhydridbildung der Camphersäure, die zu einem siebengliedrigen Ring geführt hätte, nicht mit unseren Erfahrungen über die Anhydridbildung aliphatischer Dicarbonsäuren in Einklang bringen. Auch der Mangel an Additionsfähigkeit blieb unverständlich. Auf Grund optischer Verhältnisse (B. 16, 3050), die ebenfalls gegen eine Doppelbindung sprechen, stellte Kanonnikoff 1883 eine Formel für den Campher auf, in der die beiden p-Kohlenstoffatome des Sechserings im Campher untereinander in unmittelbarer Bindung standen. Die Anhydridbildung der Camphersäure, die damit zu der Aethylenbernsteinsäure in Parallele trat, liess sich mit dieser Formel besser verstehen. 1893 wies Baeyer darauf hin, dass das Camphersäureanhydrid, da es höher als das Hydrat schmilzt, wahrscheinlich einen n-Glutarsäureanhydridring enthält (A. 276, 265).

Die Camphersäure ist jedoch keineswegs das einzige Oxydationsproduct des Camphers; sie geht bei weiterer Oxydation in Camphansäure und in Camphoronsäure über. In der Camphoronsäure erkannte J. Bredt $\alpha\beta$ -Trimethyltricarbaldehylsäure, da sie beim Erhitzen in Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Isobuttersäure, Kohlensäure, Wasser und Kohle zerfällt. Er schliesst daraus, dass die Kohlenstoffgruppierung der Camphoronsäure, also auch der Trimethylbernsteinsäure in der Camphansäure, Camphersäure und dem Campher vorhanden sein müsse. Die von ihm demnach 1893 aufgestellte Formel (B. 26, 3047) kann man sich aus der Kekulé'schen Campherformel so entstanden denken, dass man die Isopropylgruppe um 180° dreht, bis sie innerhalb des Sechsrings liegt und dann ihr mittleres Kohlenstoffatom, die beiden Parakohlenstoffatome des Sechserings, verknüpfen lässt unter Wanderung eines H Atoms und Lösung der doppelten Bindung:



Die Lage der CO Gruppe zur Methylgruppe, wie sie die Kekulé'sche Formel zuerst annahm, um den Uebergang in Carvacrol (S. 323) zu erklären, ist in den beiden anderen Formeln dieselbe.

Die Oxydation des Camphers (1) zu Camphersäure (2), Camphansäure (3) und Camphoronsäure (4), sowie die Spaltung der letzteren in Trimethylbernsteinsäure (5), die auch unter den Oxydationsproducten des Camphers (B. 26, 2337) aufgefunden wurde, stellt das nachfolgende Schema dar:



Sy
(Ch.

neu
ab,

Cam
tich
säur

Chlo
a- u

Schr

PCl₅

259)

ents
duct

R. I

riecl

C₁₀H

Cam

auf

und

Schr

Sdep

cy a

Sdep

optis

alko

a-Ca

phor

(S. 3

Rücl

(S. 3

Kali

Schw

Schr

oxim

Sdep

von

Lösu

trium

Oxy

(65 n

phol

Im Einklang mit dieser Auffassung des Camphers stellt die partielle Synthese desselben durch Destillation von homocamphersaurem Calcium (Ch. Z. 1895, 19, 1755).

Von dieser Campherformel leiten sich eine neue Formel für Borneol, neue Formeln für Camphen, Pinen und zahlreiche andere Verbindungen ab, die mit dem Campher in genetischen Beziehungen stehen.

Eine neuerdings vorgeschlagene, auf ähnlicher Grundlage beruhende Campherformel findet sich B. 28, 1079, 2151 entwickelt. Wenig wahrscheinlich ist unter anderem die dort gemachte Annahme, dass die Camphoronsäure zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthält.

Umwandlungsproducte des Camphers. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Campher entstehen Mono- und Disubstitutionsproducte. α - und β -d-Chlorcampher, Schmp. 92° und 100°. α - und β -Dichlorcampher, Schmp. 93° und 77°, α - und β -Bromcampher, Schmp. 76° und 61°. Mit PCl_5 giebt Campher ein bei 155° schmelzendes Campherdichlorid (A. 196, 259). Durch Erwärmen von α -Chlorcampher mit rauchender Salpetersäure entstehen α - und β -Chlornitrocampher, Schmp. 95° und 98°, die durch Reduction mit Kupfer-Zink α - und β -Nitrocampher geben (B. 22, R. 266; 23, R. 115).

Campheroxim $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\cdot\text{NOH}$, Schmp. 118°, Sdep. 249° (A. 259, 331), riecht campherartig; s. a. Bornylamin S. 322. Camphersemicarbazon $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\cdot\text{N.NH.CO.NH}_2$, Schmp. 237° (28, 2191).

Campholsäure $\text{C}_9\text{H}_{17}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 95°, entsteht durch Erhitzen von Campher und Natrium in Xylol (B. 28, R. 376), oder von Camphernatrium auf 288°. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt (B. 27, R. 752). Amid, Schmp. 79°. Nitril, Schmp. 72°, Sdep. 218°, giebt durch Reduction Campholamin $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH}_2$, Sdep. 210°. Das Amid giebt mit Brom und Alkalilauge Camphelylisoncyanat, Sdep. 201°, aus dem man Camphelamin $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NH}_2$, Schmp. 43°, Sdep. 175°, erhält (B. 26, R. 21; 27, R. 126).

α -Campholensäure $\text{C}_9\text{H}_{15}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Sdep. 260°, spec. Gew. 0,992 (19°), optisch activ, $n_D = 1,47125$, entsteht aus ihrem Amid durch Kochen mit alkoholischem Kali. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht die α -Campholensäure in eine bei 140° schmelzende Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$, Isocamphoronsäure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$, Schmp. 167°, über (A. 269, 340), sowie in Pinonsäure (S. 320) und deren Oxydationsproducte (B. 28, 2173). Durch Kochen an Rückflusskühler zerfällt die Campholensäure in CO_2 und Camphen C_9H_{16} (S. 319). α -Amid Schmp. 130°, entsteht aus dem Nitril mit alkoholischer Kalilauge. Nitril, Sdep. 225°, aus dem Campheroxim mit verdünnter Schwefelsäure.

β -Campholensäure, Schmp. 52°, Sdep. 245°, optisch inactiv. Amid, Schmp. 40°. β -Nitril, Sdep. 220°, entsteht durch Erhitzen von Campheroxim mit Jodwasserstoffsäure. Ueber die Oxydation mit MnO_4K s. B. 28, 2175.

Dihydrocampholenolacton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Schmp. 25–30°, wandelt sich beim Sdep. 260° theilweise in β -Campholensäure um. Es entsteht durch Erhitzen von α - und β -Campholensäure mit Säuren, durch Zersetzung der wässerigen Lösung des Isoaminocamphers für sich, oder seines Chlorhydrates mit Natriumnitrit. Mit Chromsäure oxydirt giebt es das bei 144° schmelzende Oxydihydrocampholensäurelacton (B. 28, 2174).

Isoaminocampher $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$, Schmp. 39°, Sdep. 255° (769 mm) 152° (65 mm), wird durch Einwirkung starker Mineralsäuren auf α - und β -Campholensäureamid, sowie auf α - und β -Campholensäurenitril erhalten. Der

Isoaminocampher ist vielleicht das dem Dihydrocampholenolacton entsprechende Lactam.

Campherchinon $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$, Schmp. 198°, entsteht aus Isonitrosocampher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, durch salpetrige Säure oder Natriumbisulfit, sowie durch Oxydation von Camphocarbonsäure (B. 27, 1447). Es gleicht dem Chinon und den α -Diketonen, riecht eigentümlich süßlich, ist mit Wasserdampf flüchtig und sublimiert bei 50–60° in goldgelben Nadeln (A. 274, 71).

Isonitrosocampher $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{C:N.OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$, Schmp. 153°, bildet sich durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumäthylat auf Campher. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Camphersäureimid (B. 26, 241), Zink und verdünnte Säuren in Amidocampher (A. 274, 71).

Campherdioxime, α -Dioxim, Schmp. 181°, β -Dioxim, Schmp. 220°, entstehen aus Isonitrosocampher mit essigsäurem Hydroxylamin. γ -Dioxim, Schmp. 131°, aus Isonitrosocampher mit freiem Hydroxylamin (B. 26, 243).

Amidocampher $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{CH.NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$, Sdep. 244°, entsteht aus Isonitrosocampher (s. d.) durch Reduction. Paraffinartige Masse, riecht fischartig. Chlorhydrat, Schmp. 224°, wirkt ähnlich aber erheblich schwächer wie Curare. Acetylverbindung, Schmp. 108° (A. 274, 91).

Azocampher, *Monoketazocampherchinon* $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{C} & \text{N} \\ \diagdown & \diagup \\ \text{C} & \text{N} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{CO} & \end{matrix}$, Schmp. 74°, gelbe Krystalle, wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidocampherchlorhydrat erhalten (B. 26, 1718).

Camphenon $\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{CO} \end{matrix}$ (?), Schmp. 168–170°, entsteht neben Azocamphenon durch Erhitzen von Azocampher. Es riecht wie Campher. Oxim, Schmp. 132° (B. 27, R. 590).

Azocamphenon $C_8H_{14} \begin{matrix} \text{C:N:N:C} \\ \diagdown & \diagup \\ \text{C} & \text{C} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{CO} & \text{OC} \end{matrix}$, Schmp. 222° (B. 27, R. 892).

Camphersäure. Es sind vier optisch active und zwei inactive Camphersäuren bekannt.

d-Camphersäure, *gewöhnliche Camphersäure* (Constitution s. S. 325) $C_8H_{14}(\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 187°, $[\alpha]_D = +49,7^\circ$ in Alkohol, entsteht durch Erhitzen von d-Campher oder Campholsäure mit Salpetersäure (A. 163, 323) und ist bei der Leichtigkeit ihrer Gewinnung eingehend untersucht. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit Acetylchlorid (A. 226, 1) geht sie in ihr Anhydrid, Schmp. 221°, Sdep. 270°. Die Säure ist rechtsdrehend.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht die Camphersäure in Camphansäure und in Isopropylbernsteinsäure, durch Oxydation mit Salpetersäure in Camphoronsäure und Dinitrocapronsäure $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C.CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3.\text{C}(\text{NO}_2)_2 \end{matrix}$, mit Chromsäure in Camphoronsäure und Trimethylbernsteinsäure, mit Brom und Wasser in Camphansäure (s. u.) über. Durch Destillation von camphersäurem Calcium entsteht Campherphoron $\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO} \end{matrix}$, Sdep. 195–200°,

das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat α -Methylglutarsäure giebt (B. 26, 3053).

Die α -Camphersäure bildet zwei Reihen saurer Ester, die einen, *Allo-Ester*, entstehen durch theilweise Verseifung der neutralen Ester, die anderen, *Ortho-Ester*, durch theilweise Esterification der Säuren (B. 26, 289). Elektrolyse der Estersäuren s. B. 26, 600, R. 87, 614, 688.

Dichlorid $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle O$, Sdep. 140° (15 mm) (B. 23, R. 229).

Diamid $C_8H_{14}C_2O_2(NH_2)_2$, Schmp. 197° . Kaliumhypobromid giebt $C_{10}H_{16}N_2O_2$, Schmp. 235° (B. 27, R. 894). Aminsäure (B. 27, 917).

Imid $C_8H_{14}C_2O_2NH$, Schmp. 248° , Sdep. 300° , entsteht auch aus Isonitrosocampher (B. 26, 58, 242; A. 257, 308).

Methylimid $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle NCH_3$, Schmp. $40-42^\circ$, aus Camphersäureimid-silber und Jodmethyl und aus dem Methylisoimid durch Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Methylisoimid $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{C=N,CH}_3 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle O$, Schmp. 134° , aus Campher-methylamin-säure mit Acetylchlorid oder PCl_3 (B. 26, R. 688).

Campherylhdroxylamin $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle N.OH$, Schmp. 225° (B. 27, R. 893).

l-Camphersäure entsteht durch Oxydation von Matricariacampher, gleicht bis auf das Drehungsvermögen in jeder Hinsicht der d-Camphersäure.

[d+]-Camphersäure, *Paracamphersäure*, Schmp. 204° , entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen aequimolekularer Mengen d- und l-Camphersäure (B. 23, R. 229).

d-Isocamphersäure, d-*cistrans-Camphersäure*, Schmp. 171° , $[\alpha]_D = +48^\circ$; durch Erhitzen von l-Camphersäure mit Wasser oder besser mit einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure wird zum Theil rechtsdrehende sog. Isocamphersäure erhalten, sie bildet kein eigenes Anhydrid, lässt sich daher mittelst Acetylchlorid leicht von der l-Camphersäure trennen.

l-Isocamphersäure, $[\alpha]_D = -48^\circ$, entsteht ebenso aus d-Camphersäure, sowie aus d-Camphersäurechlorid,

[d+]-Isocamphersäure, Schmp. 191° , wird durch Vereinigung von d- und l-Isocamphersäure erhalten. Durch Erhitzen der Isocamphersäuren werden die entsprechenden Camphersäureanhydride gebildet (B. 27, 2001).

Bromcamphersäureanhydrid (Constitution s. Camphansäure) $C_{10}H_{11}BrO_3$, Schmp. 215° .

Camphansäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad \quad \quad | \\ (\text{CH}_2)_2\text{C} \quad \quad \quad \text{o} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{C} - (\text{CH}_2)\text{CO} \end{array}$ Schmp. 201° , entsteht aus Bromcampher-

säureanhydrid beim Kochen mit Wasser. Sie wird durch Salpetersäure zu Camphoronsäure oxydirt. Durch Destillation zerfällt die Camphansäure in Campholacton und Lauronolsäure unter Abspaltung von CO_2 (A. 227, 1).

Lauronolsäure $C_8H_{13}.CO_2H$, farbloses Oel, entsteht auch aus Bromcamphersäureanhydrid mit Soda, lagert sich beim Stehen oder Kochen in salzsaurer Lösung in Campholacton $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$, Schmp. 50° (A. 227, 5) um.

Isolauronolsäure $C_8H_{13}.CO_2H$, Schmp. 134° , entsteht aus Sulfoamphylsäure bei 200° .

Sulfocamphylsäure, *Sulfocamphersäure* $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$, Schmp. $160-165^\circ$, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Campher-

säure. Beim Erhitzen geht sie in Isolauronsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure in Sulfoisopropylbernsteinsäure und in Dimethylmalonsäure über (B. 26, 2044).

Camphoronsäure, α -Trimethyltricarballylsäure wurde früher bereits beschrieben (I, 499) und (S. 325) ihre Bedeutung für die Erkenntnis der Constitution des Camphers auseinandergesetzt. Ergänzend sei hier bemerkt, dass die Camphoronsäure beim Behandeln mit Brom zwei isomere Oxycamphoronsäuren liefert, die sich mittelst der Baryumsalze trennen lassen.

α -Oxycamphoronsäure, Camphoronsäure $(CO_2H)_2C_6H_{10} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} + H_2O$, Schmp. 209°. β -Oxycamphoronsäure $(CO_2H)_2C_6H_{10} \cdot OH$, Schmp. 248°. Beide Säuren verwandeln sich beim Erhitzen in Camphoronsäureanhydrid $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} C_6H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, Schmp. 137°, das mit Wasser in Camphoronsäure übergeht.

Oxymethylencampher $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH.OH} \\ \diagup \end{smallmatrix}$, Schmp. 77°, bildet sich bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat und Ameisenester auf Campher (A. 281, 306). Durch Hydroxylamin geht der Oxymethylencampher in das Oxim des Formylcamphers und in Cyanampher über.

Chlormethylencampher $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CHCl} \\ \diagup \end{smallmatrix}$, Sdep. 119° (16 mm), aus Oxymethylencampher mit PCl_3 .

Anhydrid des Oxymethylencamphers $[(C_8H_{14}CO)=CH]_2O$, Schmp. 188°, aus dem Natriumsalz des Oxymethylencamphers und dem Chlormethylcampher.

Methyläther $(C_{10}H_{14}O)=CHOCH_3$, Schmp. 40°, Sdep. 262° (1) aus Oxymethylencampher, Natriummethylat und Jodmethyl, 2) aus Chlormethylencampher und Natriummethylat, 3) aus Oxymethylencampher, Methylalkohol und Salzsäure.

Acetat $(C_{10}H_{14}O)=CH.O.CO CH_3$, Schmp. 63°, Sdep. 290—293°, aus Oxymethylencampher und Essigsäureanhydrid.

Cyanhydrin des Oxymethylencamphers $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH.CH(OH)CN} \\ \diagup \end{smallmatrix}$, Schmp. 122°, aus Oxymethylencampher, Eisessig und Cyankalium.

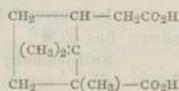
Cyanmethylencampher $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CHCN} \\ \diagup \end{smallmatrix}$, Schmp. 46°, Sdep. 280°, entsteht aus dem Cyanhydrin des Oxymethylencamphers durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Geht mit Salzsäure in Eisessiglösung auf 120° erhitzt über in

Camphermethylenearbonsäure $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH.CO}_2H \\ \diagup \end{smallmatrix}$, Schmp. 101°.

d-Camphocarbonsäure $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH.CO}_2H \\ \diagup \end{smallmatrix}$ schmilzt bei 128° unter CO_2 -Entwicklung. Sie entsteht aus Natriumcampher und Kohlensäure (B. 24, 3382). Ihre Ester geben Natriumverbindungen, aus denen beim Erhitzen mit Halogenalkylen: Alkylcamphocarbonsäureester entstehen, deren Säuren unter CO_2 -Entwicklung beim Erhitzen zerfallen in Alkylcampher.

d-Cyanampher $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH.CN} \\ \diagup \end{smallmatrix}$, Schmp. 127°, entsteht beim Einleiten von Cyan in Natriumcampher und durch Erwärmen einer Lösung von Natriumoxymethylencampher mit Hydroxylaminchlorhydrat (A. 281, 349). Mit Alkalien geht er in Natriumcyanampher über, mit Halogenalkylen in Alkylcyanampher.

d-Homocamphersäure, Hydroxycamphocarbonsäure



Schmp. 234⁰, entsteht durch Kochen von Cyancampher mit wässriger Kalilauge. Bei der Destillation des Calciumsalzes im CO₂-Strom bildet sich d-Campher.

d-Hydrocampherylessigsäure C₈H₁₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$, Schmp. 142⁰, entsteht durch Erhitzen von Hydrocampherylmalonsäure (A. 257, 303).

d-Hydrocampherylmalonsäure C₈H₁₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$, Schmp. 178⁰, wird durch Reduction des Campherylmalonsäureesters erhalten (A. 257, 301).

d-Campherylmalonsäureester C₈H₁₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{15})_2 \\ \text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right.$ Schmp. 82⁰, Sdep. 274⁰ (40 mm), entsteht durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Camphersäurechlorid.

Fenchon $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CHCH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CH-CO} \end{array}$ (?), Schmp. +5⁰, Sdep. 192–194⁰, spec. Gew.

= 0,9465 (19⁰), n_D = 1,46306, ist in 2 isomeren Modificationen bekannt und das dem Campher im Verhalten ähnlichste Keton aller bekannten Ketonabkömmlinge der Terpene. d-Fenchon, [α]_D = +71,70⁰, ist 1890 von Wallach und Hartmann im Fenchelöl, l-Fenchon, [α]_D = -66,94⁰, von Wallach 1892 neben Pinen und Thujon oder Tanacetone im Thujaoel aufgefunden worden. Es ist gegen concentrirte Salpetersäure sehr beständig. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Durch Reduction geht es in d- und l-Fenchylalkohol (S. 321) und in Tetrahydrofenchon (S. 321) über. Unter den Bedingungen, unter denen sich aus Campher p-Cymol bildet, entsteht aus Fenchon m-Cymol, z. B. beim Erhitzen mit P₂O₅. Das Fenchon bildet keine Oxymethylenverbindung.

Fenchonoxim C₁₀H₁₅:NOH, Schmp. 161⁰, Sdep. 240⁰, [α]_D = +65,94⁰.

Fencholensäure C₉H₁₅.CO₂H, Sdep. 260⁰, spec. Gew. 1,0045, n_D = 1,4766, entsteht aus ihrem Amid (α-Isolfenchonoxim) und ihrem Nitril (Fenchonoximanhydrid) durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge. Mit HJ reducirt geht sie in Dihydrofencholen C₉H₁₈, Sdep. 140⁰, spec. Gew. 0,79 (20⁰), n_D = 1,43146. Amid (α-Isolfenchonoxim), Schmp. 113⁰, entsteht aus dem Nitril mit alkohol. Kali. Nitril (Fenchonoximanhydrid), Sdep. 217⁰, spec. Gew. 0,898 (20⁰), n_D = 1,46108, [α]_D = +43,31⁰, entsteht bei gelindem Erwärmen von Fenchonoxim mit verdünnter Schwefelsäure.

β-Isolfenchonoxim C₁₀H₁₇NO, Schmp. 137⁰, entsteht aus α-Isolfenchonoxim durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist ein basischer Körper, vielleicht ein Lactam.

Harze.

In naher genetischer Beziehung zu den Terpenen stehen die Harze, welche zugleich mit ersteren in Pflanzensecreten vorkommen und durch Oxydation derselben an der Luft gebildet werden. Ihre natürlichen dicken Lösungen in ätherischen Oelen und Terpentinölen werden Balsame (Terpentine) genannt, während die eigentlichen Hartharze feste amorphe, meist glasglänzende Körper darstellen. Ihre Lösungen in Alkohol, Aether oder Terpentinölen bilden die technischen Harzfirnisse.

Die meisten natürlichen Harze scheinen aus einem Gemenge

verschiedener eigenthümlicher Säuren, der Harzsäuren, zu bestehen. Durch Alkalien werden sie zu den sog. Harzseifen gelöst, aus denen durch Säuren wieder die Harzsäuren gefällt werden. Beim Schmelzen mit Alkalien entstehen aus ihnen verschiedene Benzolverbindungen (Resorcin, Phloroglucin, Protocatechusäure); mit Zinkstaub destillirt bilden sie Benzole, Naphtalin etc.

Colophonium findet sich im Terpentin (S. 320) und hinterbleibt bei der Destillation desselben als geschmolzene Masse (Geigenharz). Es besteht wesentlich aus der **Abietinsäure** $C_{19}H_{28}O_2$ (B. 26, R. 697) (Sylvinsäure), welche durch heissen Alkohol ausgezogen wird, in Blättchen krystallisirt und bei 139^0 (147^0) schmilzt. Durch Oxydation bildet die Trimellithsäure, Isophtalsäure und Terebinsäure.

Gallipotharz, aus *Pinus maritima*, enthält **Pimarsäure** $C_{20}O_{30}O_2$, welche bei 210^0 schmilzt, der Sylvinsäure sehr ähnlich ist und im Vacuum destillirt in letztere übergeht. Neueren Untersuchungen nach besteht die Pimarsäure aus 3 isomeren Säuren (B. 19, 2167).

Gummilack, aus ostindischen Feigenbäumen gewonnen, bildet geschmolzen den Schellack, welcher zur Bereitung von Siegellack und Firnissen dient.

Ein fossiles Harz ist der in Braunkohlenlagern vorkommende Bernstein, der aus Bernsteinsäure, zwei Harzsäuren und einem flüchtigen Oele besteht. Nach dem Schmelzen ist er in Alkohol und Terpentinöl leicht löslich und dient dann zur Bereitung von Firnissen.

Zu den sog. Gummi- oder Schleimharzen, welche mit Pflanzenschleimen und Gummi gemengt im Milchsafte von Pflanzen vorkommen, gehören Gummigt, Euphorbium, Asa foetida, ferner Kautschuck und Guttapercha.

Kautschuck ist seiner mannigfachen Verwendbarkeit halber besonders wichtig. Er wird aus tropischen Euphorbiaceen, Apocineen u. a. m. gewonnen; in Brasilien wird er aus *Siphonia elastica*, in Indien aus *Ficus elastica* u. a. Ficusarten Kautschuck bereitet. Der gereinigte Kautschuck ist nach der Formel (C_5H_8) zusammengesetzt. Bei der Destillation liefert er Isopren C_5H_8 (I, 93, 564), das sich wieder freiwillig zu Kautschuck polymerisirt, und Dipenten.

Der Kautschuck vermag Schwefel aufzunehmen, wenn man ihn mit Schwefel durchknetet oder mit einem Gemisch von S_2Cl_2 und CS_2 behandelt (B. 27, R. 204). Man erhält so den vulkanisirten Kautschuck, der innerhalb weiter Temperaturgrenzen elastisch bleibt.

Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe.

A. Phenylbenzole und Polyphenylfettkohlenwasserstoffe.

In ähnlicher Weise, wie man Alkylgruppen miteinander vereinigen oder sie in Benzol und seine Homologen einführen kann, lassen sich auch die Benzolwasserstoffatome durch Phenyl-, Toly-, Benzylgruppen und andere Kohlenwasserstoffreste ersetzen. Es entstehen 1) die Phenylbenzole, bei denen die Benzolkerne unmittelbar verbunden sind:

