

artigen Körper, $C_{10}H_{12}OH$); es wird sich wahrscheinlich von einem Piperidinring mit zwei Seitenketten: einer Vinyl- und einer Aethylolgruppe ableiten; der Benzolring entstünde hiernach erst bei der Spaltung.

Durch Oxydation erhält man aus Chinin **Chininsäure**, $C_9H_5N(OCH_3)CO_2H$ (S. 509), und aus der „zweiten“ Hälfte **Merochinen**, $C_9H_{15}NO_2$ (Constit. s. B. 28, 3150), welches zu **Cincholoiponsäure**, $C_6H_{11}N(CO_2H)_2$, weiter oxydirt wird. Erhitzen mit Salzsäure führt unter Abspaltung von Methyl zu **Apochinin**, $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$. Vgl. B. 14, 1852; A. 204, 90; *Skraup*, M. f. Ch. 10, 220; *Königs* u. *Comstock*, B. 25, 1539 (hier auch Literaturangaben); 26, 713; 28, 1986; 29, 372.

2. **Cinchonin**, $C_{19}H_{22}N_2O$, gleich $C_{19}H_{21}(OH)N_2$, weisse, sublimirbare Prismen oder Nadeln von schwächerer antifebriler Wirkung wie Chinin, leitet sich vom Chinin durch Austausch von (OCH_3) gegen Wasserstoff ab. Durch Oxydation liefert es Cinchoninsäure (S. 509), durch Kalischmelze Chinolin. Constit. s. a. B. 27, 1187; 28, 1063.

3. **Conchinin**, $C_{20}H_{24}N_2O_2$; 4. **Cinchonidin**, $C_{19}H_{22}N_2O$, sind dem Chinin resp. Cinchonin isomer und minder wirksam.

D. Strychnosbasen.

In den Brechnüssen (*Strychnos nux vomica* etc.) sind enthalten:

1. **Strychnin**, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, und 2. **Brucin**, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Ersteres, ausgezeichnet durch seine fürchterliche Giftigkeit (erzeugt Starrkrampf), bildet vierseitige Prismen und liefert bei der Kalischmelze Chinolin und Indol, beim Destilliren mit Kalk β -Picolin (Neuere Lit.: A. 264; 268, 229; B. 26, 333). Das Brucin (Prismen) giebt bei der Kalischmelze Homologe des Pyridins.

E. Weitere Alkaloide.

Veratrin, $C_{22}H_{42}NO_9$, aus *Veratrum album*.

Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, aus dem weissen Senfsamen, ist ein Derivat einerseits des Cholins, andererseits der Gallussäure, also kein Pyridinabkömmling.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$ (in *Spartium Scoparium*).

Leichenalkaloide (Ptomaine) s. S. 540.

XXXVI. Terpene und Campher.

Vgl. *M. Scholtz*: Die Terpene. Stuttgart 1896.

Aeltere Literatur: Vgl. z. B. *Berthelot-Riban*, Ann. chim. phys. [5] 6, 1 (1875); neuere: insbesondere *O. Wallach*, B. 24, 1525; A. 268 ff.; 289, 337, und *Baeyer*, B. 26 ff.; 29, 3, 1923.

Viele Pflanzen enthalten, zumal in ihren Blüten und Früchten, ölartige Substanzen, welchen sie ihren specifischen Geruch oder Duft verdanken, und welche man aus ihnen z. B. durch Destillation mit Wasserdampf darstellen kann. Man nennt dieselben ätherische Oele und hat sie früher in eine besondere Classe zusammengestellt. Jetzt sind sie zum Theil als völlig heterogene Verbindungen erkannt (z. B. Bittermandelöl = Benzaldehyd; Römisch-Kümmelöl = Cymol und Cuminaldehyd, etc.), zum Theil als Gemische von solchen Verbindungen mit hauptsächlich Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{10}H_{16}$, den *Terpenen*, welche in anderen ätherischen Oelen überwiegend oder fast ausschliesslich enthalten sind. So besteht das Thymianöl aus dem Terpen „Thymen“, Cymol und Thymol; das Terpentinöl, Citronenöl, Orangenöl etc. hauptsächlich aus Terpenen.

In wiederum anderen ätherischen Oelen sind sauerstoffhaltige, den Terpenen nahe stehende, durch charakteristischen Geruch ausgezeichnete Verbindungen, die *Campher*, meist von der Formel $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ enthalten, von denen mehrere als „*olefinische Campher*“: Geraniol, Linalool, Citral und Citronnellal schon früher (S. 97 u. 147) beschrieben worden sind, aber genetisch den eigentlichen Camphern nahe stehen.

Die *Terpene*, zu denen neuerdings auch synthetisch dargestellte Producte hinzutreten, finden sich besonders in Coniferen (Pinus, Picea, Abies etc.), dann in Citrusarten u. s. f. Die aus den einzelnen Pflanzen zunächst isolirten Producte, welche man nach ihrer Herkunft als *Terpentinöl*, *Citren* (aus Citronenöl), *Hesperiden* (aus Orangenöl), *Thymen* (aus Thymian), *Carven* (aus Kümmelöl), *Eucalypten*, *Oliben* etc. bezeichnet hat, haben gewöhnlich annähernd gleiche Siedepunkte (zwischen 160 und 190°; S.-P. s. Tab.), sind aber meist keine chemischen Individua, sondern Gemische isomerer Verbindungen. Eine Trennung derselben (alle mit Ausnahme des Camphens sind flüssig) durch fractionirte Destillation ist kaum durchführbar. Dagegen gelingt es, sie durch krystallisirte Derivate chemisch zu charakterisiren und zum Theil daraus chemisch rein wieder zu gewinnen. Die bezüglichen Methoden sind seit 1884 speciell durch *O. Wallach* (Liebig's Annalen) ausgebildet worden und haben die nachfolgende (später zu begründende) Classificirung ermöglicht:

		Sm.-P.	S.-P.	Bromide (S. 523) Sm.-P.	Hydrochloride (S. 523) Sm.-P.
I. Gruppe (<i>Terpangruppe</i> , s. S. 528)	{Limonen	fl.	} 175°	Br ₄ : 104°	} + 2 HCl: 50° (trans-Form)
	{Dipenten	fl.		Br ₄ : 125°	
	Sylvestren	fl.	176°	Br ₄ : 135°	+ 2 HCl: 72°
	Terpinolen	fl.	ca. 185°	Br ₄ : 118°	[+ 2 HCl: 50°]
	Terpinen	fl.	180°		
II. Gruppe (<i>Camphan-</i> <i>gruppe</i> , s. S. 531)	Pinen	fl.	160°	Br ₂ : 170°	+ HCl: 125°
	Camphen	50°	161°	—	+ HCl: zersetzl.
	Fenchen	fl.	ca. 151°	Br ₂	

Als Hydroterpene, $C_{10}H_{18}$, erscheinen einige synthetisch erhaltene Kohlenwasserstoffe, so Dihydrodipenten aus Dipenten, Menthen und Carvomenthen aus Menthol bzw. Carvon (s. d.).

Ausser diesen Terpenen, $C_{10}H_{16}$, existiren ferner Hemiterpene, C_5H_8 ; Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, und Polyterpene ($C_{10}H_{16}$)_x, welche eine dritte Gruppe bilden (S. 534).

Die Campher sind im Gegensatz zu den Terpenen meist feste Substanzen und ihrer chemischen Natur nach Alkohole oder Ketone, welche sich von Hydroterpenen (s. o.) ableiten; hierhin gehören:

1. Gruppe (<i>Terpangruppe</i> , s. S. 530):	2. Gruppe des gew. Cam- phers:
Menthol $C_{10}H_{20}O$	Borneol $C_{10}H_{18}O$
Carvomenthol $C_{10}H_{20}O$	Campher $C_{10}H_{16}O$
Terpineol $C_{10}H_{18}O$	Fenchon $C_{10}H_{16}O$
Terpin $C_{10}H_{20}O_2$	
Menthon $C_{10}H_{18}O$	

Synthesen. 1. Aus Bernsteinsäureester ist Diketohexamethylendicarbonsäureester (S. 337) und hieraus nach complicirterer Reaction ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, dargestellt worden, welcher völlig Terpencharakter besitzt und nach der Synthese ein Dihydrocymol ist. S. bei Constitution und *Baeyer*, B. 26, 233.

2. Carvon, $C_{10}H_{14}O$, ein im Kümmelöl enthaltenes Keton (S. 530), welches leicht in das Benzolderivat Carvacrol (S. 401) und in Cymol übergeht, giebt durch Reduction und Wasserabspaltung Terpinen, $C_{10}H_{16}$, und mit Hydroxylamin Nitrosolimonen (S. 529).

3. Von hervorragendem Interesse ist die Bildung von Terpinen und daneben Dipenten, $C_{10}H_{16}$, durch Wasserentziehung aus dem S. 97 besprochenen aliphatischen Alkohol Linalool, $C_{10}H_{18}O$ (*Semmler*; vgl. z. B. J. pr. Ch. 45, 596).

4. Ein synthetisch erhaltenes m-Isopropylmethylketocyclohexen, $C_{10}H_{16}O$, zeigt im chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit gewissen Camphern (A. 281, 45).

Verhalten. A. der Terpene.

1. Die Terpene sind *leicht oxydirbar*, vielfach schon durch den Sauerstoff der Luft. Concentrirte Salpetersäure wirkt unter heftiger Reaction meist verharzend. Gelindere Oxydationsmittel dagegen führen oft zu *Benzolderivaten*. So giebt Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, durch Erhitzen mit Jod direct Isopropyl-p-methylbenzol = Cymol; bei energischer Oxydation liefert es wie die para-dialkylsubstituirtten Benzole Terephtalsäure u. s. f. Eine andere Oxydationsrichtung führt z. B. vom Pinen mittelst verdünnter Salpetersäure zur aliphatischen Terpenylsäure etc.

Verhalten gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure (A. 250, 325) s. B. 27, 3493. — Bei anderen Terpenen existiren Uebergänge zum o-Xylol (s. Cantharen) und (complicirtere) zum m-Xylol (s. Cineol).

2. Die Terpene zeigen eine Reihe von *additionellen Reactionen*; eine Gruppe derselben, die **Camphangruppe** (S. 531), vermag nur zwei einwerthige Atome, eine andere, die **Terpangruppe** (S. 528), aber vier solche anzulagern.

a) Mit Brom entstehen *Dibromide* oder (Terpangruppe) die oft charakteristischen *Tetrabromide*, $C_{10}H_{16}Br_4$.

b) Mit Chlorwasserstoff vereinigen sie sich theils nur zu *Monohydrochloriden*, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, (Camphangr.), theils (Terpangr.) zu *Dihydrochloriden*, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$; analog mit Brom- und Jodwasserstoff.

c) Mit Nitrosylchlorid (*Tilden*), resp. durch Behandlung der Terpene mit Aethylnitrit, Eisessig und Salzsäure (*Wallach*), werden die *Nitrosochloride*, $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, erhalten, feste, gegen 100^0 schmelzende Substanzen (zum Theil durch blaue Farbe ausgezeichnet, s. Terpenol S. 530). Dieselben setzen sich mit organischen Basen, z. B. Benzylamin, Anilin, Piperidin, zu den wohl charakterisirten *Nitrolaminen*, $C_{10}H_{16}(NO)(NHR)$, um (*Wallach*). Einige spalten ferner leicht Salzsäure ab unter Bildung von *Nitrosoverbindungen*, $C_{10}H_{15}NO$.

d) Mit salpetriger Säure treten mehrere Terpene zu festen *Nitrositen*, $C_{10}H_{16}(NO)(NO_2)$, zusammen, so Terpinen und Phellandren.

3. Viele Terpene sind leicht polymerisirbar.

4. Manche derselben zeigen eine sehr grosse Neigung, sich unter bestimmten Bedingungen, z. B. durch Säuren, in stabilere Isomere umzulagern.

5. In Essigsäureanhydrid- oder Alkohollösung geben die Terpene mit conc. Schwefelsäure (gelbe) rothe oder blaue Farbreactionen (s. z. B. B. 27, 3489).

6. *Polarimetrisches Verhalten*. Die meisten Terpene existiren sowohl in einer rechtsdrehenden als auch einer gleich stark linksdrehenden Modification. Beim Vermischen gleicher Theile dieser Modificationen

entstehen im Allgemeinen inactive Mischungen unter Beibehalten der sonstigen chemischen Eigenschaften. Durch Vereinigung von Rechts- und Links-Limonen entsteht indess eine eigenthümliche „racemische Verbindung“, das inactive Dipenten, dessen Derivate in Schmelzpunkt, Löslichkeit etc. von den entsprechenden Derivaten der Componenten wesentlich verschieden sind (vgl. Trauben- und active Weinsäure).

7. *Uebergang von Terpenen in Campher*: Durch Addition von Halogenwasserstoff an Terpene, $C_{10}H_{16}$, entstehen Hydrochloride, welche leicht Halogen gegen Hydroxyl austauschen und so in Angehörige der Camphergruppe übergehen, z. B. giebt Dipenten, $C_{10}H_{16}$, ein Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, das schon beim Stehen mit Weingeist Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$ (s. d.), liefert.

8. *Ueberführung von Terpenen in aliphatische Verbindungen* von gleicher Kohlenstoffzahl s. A. 278, 302.

B. der Campher.

Die Campher zeigen entweder die Natur von Ketonen oder von Alkoholen (ein- oder zweiwerthigen); die Zusammensetzung der einfacheren liegt zwischen $C_{10}H_{14}O$ und $C_{10}H_{20}O$. Während die Körper letzterer Formel sich wie gesättigte Verbindungen verhalten, zeigen von den anderen manche den Charakter ungesättigter Substanzen, sind sehr leicht oxydirbar, additionsfähig etc.

Die Ketoncampher geben Oxime, die mittelst Natrium und Alkohol in durch krystallisirende Derivate ausgezeichnete Basen übergeführt werden können (z. B. B. 27, 3486). Auch durch Erhitzen der Ketoncampher mit Ammoniumformiat werden Basen erhalten (*Leuckart*, B. 20, 104), z. B. aus Campher, $C_{10}H_{16}O$, Bornylamin, $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$, welche sich charakteristisch verhalten (vgl. B. 24, 3993). Zur Identificirung der Ketoncampher können ferner häufig die Verbindungen dienen, welche sie mit Semicarbazid oder mit Amidoguanidin bilden (B. 27, 1918).

Durch Reduction mit Natrium gehen die Ketoncampher in Alkoholcampher (*Berthelot*) über und können aus diesen durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure wieder erhalten werden.

Uebergänge von Camphern in Terpene: Die Hydroxylgruppe der Alkoholcampher lässt sich mittelst Salzsäure oder Phosphorpentachlorid durch Halogen ersetzen; die so erhaltenen Chloride spalten mit alkoholischem Kali Halogenwasserstoff ab und liefern Terpene, z. B. giebt Borneol, $C_{10}H_{18}O$, Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, und dieses Camphen, $C_{10}H_{16}$.

Constitution. Die Terpene der Molecularformel $C_{10}H_{16}$ fasste man früher kurzweg als Dihydrocymole auf und leitete vom Dihydrocymol auch die Campher als zugehörige Ketone und Alkohole ab.

Hierzu schien man durch die Bildung von Cymol aus Pinen mittelst Jod und aus Campher durch Phosphorsäureanhydrid berechtigt.

Gerade
auf di
unber
I
Consti
ist sie
Reacti
1
stoffe
Oxydir
2
D
Decan
Olefine
und so
bromid
Atome
3
I
dation
 $C_{10}H_{16}$
gewiss
parti
als D
I
bis 3,
welche
der T
zwei
Alkoh
in Cym
welche
enthal
grupp
Terpa
dann
cymol
analog
bindu
Terpa

Gerade diese Reactionen aber sind complexerer Natur, und die daraus auf die Natur des Pinens und Camphers gezogenen Rückschlüsse unberechtigt.

Im Augenblick ist nur für wenige Verbindungen die genaue Constitution sicher festgestellt und gerade für Pinen und Campher ist sie noch zweifelhaft. Aus dem Verhalten und den synthetischen Reactionen lässt sich bis jetzt etwa Folgendes schliessen:

1. Die Terpene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe; es folgt dies aus den Reactionen 2 bis 4, der leichten Oxydirbarkeit, sowie dem spectrometrischen Verhalten (S. 38).

2. Die Terpene enthalten einen geschlossenen Ring.

Das den Terpenen, $C_{10}H_{16}$, entsprechende gesättigte Paraffin Decan, $C_{10}H_{22}$, besitzt sechs H-atome mehr. Wären die Terpene Olefine, so müssten sie sechs einwerthige Atome aufnehmen können und so gesättigte Verbindungen geben. Man erhält solche (z. B. Tetra-bromide) aber schon nach Zufügen von zwei oder vier einwerthigen Atomen. Zum gleichen Resultat führt die spectrometrische Prüfung.

3. Dieser geschlossene Ring ist ein sechsgliedriger.

Die meisten Terpene gehen leicht, insbesondere durch Oxydationsmittel (s. S. 523, 1) in Benzolderivate, speciell in Cymol, $C_{10}H_{14}$, über. Die einfacheren unter ihnen (und mithin auch gewisse damit nahe verwandte Campher) sind demnach als partiell hydrirte Benzolabkömmlinge (S. 332, 347), speciell als *Dihydrocymole*, $C_{10}H_{16}$, zu betrachten.

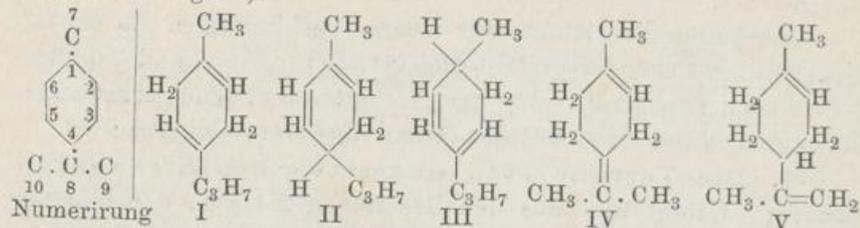
Dies wird bestätigt durch die oben besprochenen Synthesen Nr. 1 bis 3, insbesondere diejenige des Terpinens und Dipentens aus Linalool, welche Reaction besondere Bedeutung gewinnt in Zusammenhang mit der Thatsache, dass das Citral, $C_{10}H_{16}O$ (S. 147), welches als Aldehyd zwei Atome Wasserstoff weniger enthält als der genannte zugehörige Alkohol Linalool, in ganz paralleler Reaction durch Wasserabspaltung in Cymol übergeht (*Semmler*).

Als solche Dihydrocymole sind aufzufassen diejenigen Terpene, welche vier einwerthige Atome addiren, also zwei Aethylenbindungen enthalten (1. Gruppe, s. Uebersicht S. 522).

Baeyer empfiehlt diese erste Gruppe von Terpenen als „*Terpan-gruppe*“ zusammen zu fassen. Das Hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}$, wird *Terpan* genannt; in Anlehnung an die internationale Nomenclatur ist dann Tetrahydrocymol, $C_{10}H_{18}$, als *Terpen* (im Speciellen) und Dihydrocymol, $C_{10}H_{16}$, als *Terpadien* zu bezeichnen (B. 27, 436).

Dihydrocymole mit zwei Aethylenbindungen im Benzolkern sind analog den Dihydroptalsäuren je nach dem relativen Ort der Doppelbindungen in verschiedenen Isomeren denkbar; ferner sind auch Terpadiene vor auszusehen, welche eine oder beide Aethylenbindungen

in der Seitenkette enthalten (Bezeichnungsweise s. S. 333 u. B. 27, 437). Beispiele (ohne Spiegelbild- und Cistransisomere sind 14 Terpadiene theoretisch möglich):



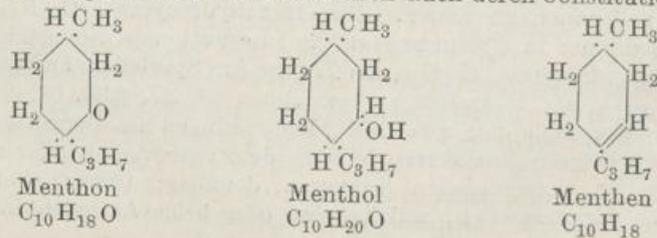
Von diesen Formeln dürfte Nr. IV dem Terpinolen zukommen (*A* 1,4(8)-Terpadien, *Baeyer*, B. 27, 450), während Nr. V (*A* 1,8(9)-Terpadien) neuerdings dem Limonen zugeschrieben wird (*G. Wagner*, B. 27, 1653). Die bezüglichen Constitutionsermittlungen stützen sich wesentlich mit auf diejenige von Menthol und Menthen (s. f. S.).

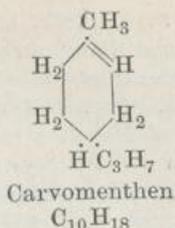
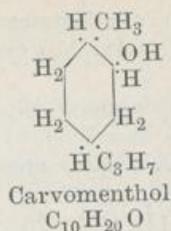
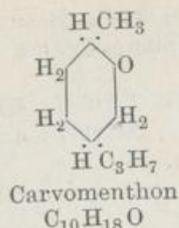
4. Die zweite Gruppe von Terpenen $C_{10}H_{16}$ (*Camphangruppe*, S. 523) ist nur für zwei einwerthige Atome direct aufnahmefähig und besitzt daher nur eine Aethylenbindung. Dieser Gruppe gehören insbesondere Pinen und Camphen an.

Während letzterem wahrscheinlich dasselbe Ringsystem, wie dem Campher (S. 533, B. 26, 3056) zu Grunde liegt, sind die Untersuchungen über Pinen minder fortgeschritten (B. 28, 1344; 29, 13, 1924).

5. In ähnlicher Weise zerfallen die Campher in zwei Hauptgruppen, welche der Terpan- und Camphangruppe entsprechen.

In die Terpangruppe gehört insbesondere das Menthol, $C_{10}H_{20}O$. Da es durch Reduction Hexahydrocymol („o. N.“ „Terpan“) liefert, so erscheint es als ein Hydroxylderivat des letzteren, ein „Terpanol“, und da es ein secundärer Alkohol ist und bei der Oxydation das zugehörige Keton Menthon (ein „Terpanon“) liefert, so muss sich das Hydroxyl in o-Stellung entweder zu C_3H_7 oder zu CH_3 befinden. Nun giebt das Carvon (Carvol), $C_{10}H_{14}O$, das Isomere des Carvacrols, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(OH)$ (Constitution s. bei „Nachträgen“), durch Reduction ein vom Menthon verschiedenes Terpanol, „Carvomenthol“ (mit OH in 2), woraus für das OH des Menthols die Stellung (3) sich ergibt (*Baeyer*, B. 26, 820). Aus den zwei Terpanolen entstehen durch Wasserabspaltung zwei verschiedene „Terpene“ („o. N.“), Menthen und Carvomenthen, woraus im Zusammenhang mit weiteren Thatsachen auch deren Constitution folgt:



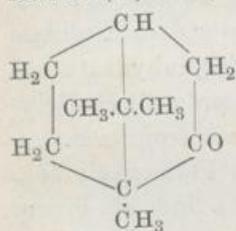


In ähnlicher Weise gelangt man für das Terpeneol (S. 530) als tertiäres Terpanol (OH an 1, 4 oder 8) zur Formel eines Δ^1 -Terpen-8-ols (vgl. B. 26, 2268). Von Terpanolen sind sieben Stellungsisomere voranzusehen. — Zu dieser Gruppe gehört auch der zweiwerthige Alkohol Terpin (S. 531).

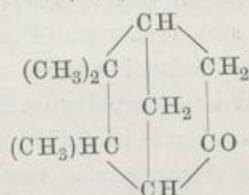
Von manchen dieser Substanzen existiren noch optische sowie cistransisomere Modificationen.

6. Die Constitution der Verbindungen einer zweiten Camphergruppe, der Gruppe des gewöhnlichen Camphers, steht weit mehr in Frage.

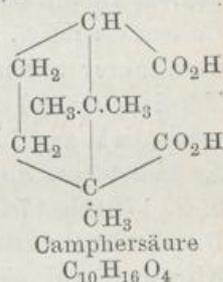
Die früher von *Kekulé* aufgestellte Formel eines Ketotetrahydrocymols tritt ganz zurück gegenüber zwei anderen, z. Z. hauptsächlich discutirten, von *Bredt* (I, s. u.; B. 26, 3046) und von *Tiemann* aufgestellten (II, s. u.; B. 28, 1079; 29, 119; A. 292, 55):



(I) *Bredt*



(II) *Tiemann*



Zur Beurtheilung kommen u. a. folgende Gesichtspunkte in Betracht.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus Campher kein Benzolderivat, sondern Camphersäure, eine zweibasische Säure, welche mit Chromsäure (*Königs*, B. 26, 2337) Trimethylbernsteinsäure liefert; das Kohlenstoffskelett der letzteren dürfte demnach schon im Campher vorhanden sein. Beim Destilliren mit Phosphorpentoxyd entsteht dagegen unter Wasserabspaltung Cymol. Diesen Spaltungen suchen beide Formeln gerecht zu werden durch Auffassung des Camphers als die Combination zweier Cyclopentane mit drei gemeinsamen Ringgliedern, bezw. als Derivat eines p-Methylendihydrobenzols (auch Mesomethylendihydrobenzol genannt, ein Dihydrobenzol mit durch CH₂ brückenartig verbundenen p-Kohlenstoffatomen). Hiernach erscheint der Campher verwandt mit p-Methylendihydrobenzoësäure (S. 430) und mit Tropiliden

(S. 518, A. 280, 120). Von der Formel (I) würde sich die a. v. S. gegebene Camphersäureformel durch oxydative Sprengung des Hexamethylenringes ableiten.

7. Borneol ist der dem Campher entsprechende Alkohol. Wie aus Menthol Menthen entsteht, so aus Borneol Camphen, daher ist auch in diesem das Ringsystem des Camphers anzunehmen.

8. Ueber Zusammenhang zwischen Constitution und optischem Verhalten: s. Brühl, B. 21, 145, 457; 25, 151 etc.

9. Erklärung der Uebergänge von Camphan- zu Terpenderivaten s. z. B. B. 26, 3057, zu hydrirten m-Xylolen B. 26, 3053.

Specielle Charakteristik der Terpene und Campher.

I. Terpangruppe.

a. Kohlenwasserstoffe.

1. Dipenten (Δ 1,8(9)-Terpadien?), inactives (racem.?) Limonen, Cinen, $C_{10}H_{16}$. Findet sich z. B. im Oleum Cinae, neben Cineol. Entsteht aus Pinen, Camphen, Limonen etc. durch mehrstündiges Erhitzen auf 250 bis 270° (Isomerisation), sowie aus seinem Dihydrochlorid (s. u.) durch Abspaltung zweier Molecüle Chlorwasserstoff. Bildet sich ferner aus Pinen unter dem Einflusse verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, aus Terpinhydrat und Terpeneol (s. u.) durch Wasserabspaltung, aus Isopren durch Polymerisation, aus Kautschuk durch Destillation, neben Isopren u. s. f. Es bildet eine angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 175 bis 176°. Optisch inactiv. Es ist beständiger als Pinen. Durch Säuren ist es isomerisierbar zu Terpinen. Sein (inactives) Nitroschlorid giebt durch Abspaltung von Salzsäure das sogenannte Nitrosodipenten (inactives Carvoxim), vom Sm.-P. 93°. Const.: B. 28, 2145.

Dipentendihydrochlorid (1,4-Dichlorterpan), $C_{10}H_{18}Cl_2$, entsteht in zwei cistransisomeren Modificationen (Sm.-P. 50 und ca. 25°) durch Salzsäureanlagerung an Dipenten, Limonen etc.; auch aus feuchtem Pinen unter vorhergehender Umlagerung in Dipenten.

Dipententetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Sm.-P. 125°, entsteht mittelst Brom aus Dipenten durch Addition, sowie aus Terpeneoltribromid durch Substitution.

d-Limonen, Hesperiden, Citren, Carven, ist der fast ausschliessliche Bestandtheil des Pomeranzenschalenöls (Ol. cort. Aurant.); ferner der Hauptbestandtheil des Dillöls, Kümmelöls, Erigeronöls etc. Mit Pinen gemischt bildet es das Citronenöl. Es siedet bei 175° und

bildet ein bei 104° schmelzendes, rechtsdrehendes Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$. Es wird sehr leicht zu Dipenten inactivirt.

1-Limonen ist neben l-Pinen im Fichtennadelöl enthalten. Sein Tetrabromid, gleichfalls bei 104° schmelzend, verhält sich zum d-Limonentetrabromid wie l- zu d-Weinsäure und vereinigt sich mit jenem zu dem der Traubensäure entsprechenden Dipententetrabromid von Sm.-P. 125° (s. o.).

l- und d-Limonen geben Nitrosochloride, $C_{10}H_{16}NOCl$, von entsprechendem Drehungsvermögen, und diese durch Abspaltung von Chlorwasserstoff das d- bzw. l-Nitrosolimonen, $C_{10}H_{15}NO$, identisch mit den *Carvoximen* (S. 530).

2. **Terpinolen** ($\Delta^{1,4(8)}$ -Terpadien), $C_{10}H_{16}$, siedet bei 185° . Entsteht durch Wasserabspaltung aus Terpeneol und lässt sich wieder in dieses verwandeln. Giebt ein Dibromid. Sm.-P. 70° . *Baeyer*, B. 27, 448.

3. **Sylvestren** ist der rechtsdrehende Hauptbestandtheil des schwedischen und russischen Terpentinöls. S.-P. 176° . Wird von Chromsäuregemisch schon in der Kälte zerstört. Mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure giebt es eine prächtig blaue Färbung. Sein Dihydrochlorid, isomer Dipentendihydrochlorid, schmilzt bei 72° und ist rechtsdrehend. Das synthetisch aus Caron erhaltene **Carvestren**, $C_{10}H_{16}$, ist wahrscheinlich die inactive Modification des Sylvestrens (B. 27, 3490).

Von diesen Terpenen verschieden durch die Fähigkeit der Vereinigung mit salpetriger Säure sind Terpinen und Phellandren.

4. **Terpinen**, $C_{10}H_{16}$, entsteht durch Wasserabspaltung aus Terpeneol, wahrscheinlich unter Umlagerung. Wird im Gegensatz zu anderen Terpentinölen durch Chromsäuremischung schon in der Kälte zerstört. Giebt ein festes Nitrosit, Sm.-P. 155° . Terpinen ist in manchen Eigenschaften sehr ähnlich dem

Synthet. **Dihydrocymol**, S.-P. etwa 174° , aus Succinylobernsteinsäureester (s. Synthese 1). Zeigt völlig Terpencharakter, riecht terpentinartig, verharzt an der Luft, entfärbt Permanganat augenblicklich und addirt Brom. Constit.: B. 27, 453.

5. **Phellandren**. Kommt als d-Ph. im Wasserfenchel (*Phellandrium*), als l-Ph. im Oel von *Eucalyptus Amygdalina* vor.

Als *Dihydroproducte* („o. N.“ „Terpene“) dieser Terpadiene sind zu betrachten:

Menthen, $C_{10}H_{18}$, aus Menthol durch Ueberführung in das Bromid und Bromwasserstoffabspaltung erhalten; S.-P. 167° ; und

Carvomenthen, $C_{10}H_{18}$, ebenfalls synthetisch aus Carvon dargestellt. S.-P. 175° . Ist isomer mit Menthen; beide Kohlenwasserstoffe sind Tetrahydrocymole (Constit.: s. S. 526 und 527).

Dihydrodipenten, erhalten aus Dipentendijodhydrat, ist dem Carvomenthen äusserst ähnlich (B. 26, 825).

Als *niederes Homologes der Terpene* erscheint das **Cantharen**, C_8H_{12} (aus Cantharidin durch Phosphorpentasulfid). S.-P. 135°; riecht terpentinartig und verharzt an der Luft. Giebt bei der Oxydation Orthotoluylsäure und Phtalsäure, ist daher sehr wahrscheinlich *o*-Dihydroxylol.

b. *Alkohole und Ketone.*

1. **Menthol** (3-Terpanol), *Menthacampher*, $C_{10}H_{19} \cdot OH$, ein gesättigter sec. Alkohol, ist der Hauptbestandtheil des Pfefferminzöls (*Mentha piperita*). Krystallinische Masse; Sm.-P. 42°; S.-P. 213°. Liefert beim Erhitzen mit Kupfersulfat glatt Cymol. Abspaltung von Wasser giebt Menthen (s. o.), Reduction Hexahydrocymol. Die Oxydation mit Permanganat führt zu β -Methyladipinsäure. Menthol wird als Antisepticum und Anästheticum verwendet.

Menthon (3-Terpanon), $C_{10}H_{18}O$, wird durch Oxydation des Menthols erhalten und ist das zugehörige Keton. Flüssig, S.-P. 207°, zeigt zarten Pfefferminzgeruch. Existirt in zwei optisch verschiedenen Modificationen (*Beckmann*, A. 250, 322). Constit.: S. 526 und B. 26, 824.

2. **Carvomenthol** (2-Terpanol), Tetrahydrocarveol, $C_{10}H_{20}O$, entsteht durch Reduction des Dihydrocarveols.

Carvomenthon (2-Terpanon), Tetrahydrocarvon, $C_{10}H_{18}O$, ist das dem Alkohol Carvomenthol entsprechende Keton (S. 527 und B. 26, 824).

Dihydrocarveol, $C_{10}H_{18}O$, ein ungesättigter Alkohol, entsteht durch Reduction des Carvons und geht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Terpinen über (B. 24, 3991); giebt bei der Oxydation Dihydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$, ein ungesättigtes Keton.

Caron, $C_{10}H_{16}O$, aus Dihydrocarvon zu erhalten, scheint nicht direct zu den Terpenonen zu gehören, da es gegen Permanganat beständig ist. Doch addirt es Bromwasserstoff (Const. s. B. 29, 6).

Carvon (Terpadien-2-on), auch *Carvol* genannt, $C_{10}H_{14}O$, der Hauptbestandtheil des Kümmelöls (aus *Carum Carvi*), bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Substanzen. Wird durch Erhitzen mit glasiger Phosphorsäure in das isomere Carvacrol (S. 401; B. 19, 12) verwandelt und hat im Gegensatz zu diesem Ketoncharakter, woraus im Wesentlichen seine Constitution folgt. Ueber den Ort der Doppelbindungen s. *Tiemann*, *Semmler* B. 28, 2145. Giebt mit Hydroxylamin **Carvoxim**, das wie Carvon selbst in drei optisch verschiedenen Modificationen existirt und identisch mit Nitrosolimonen ist.

3. **Terpineol** (Δ^1 -Terpen-8-ol), $C_{10}H_{18}O$, Sm.-P. 35°, S.-P. 217°, in ätherischen Oelen enthalten, entsteht aus Terpin durch Wasserabspaltung und giebt durch nochmalige Wasserabspaltung Dipenten, Terpinolen und Terpinen; durch Schwefelsäure geht es in Cineol über (B. 27, 1652; 28, 1775). Ein weiteres

4. **Terpenol** ($\Delta^4(8)$ -Terpen-1-ol), $C_{10}H_{18}O$, Sm.-P. 70°, liefert ein festes, blaues Nitroschlorid, wie Tetramethyläthylen (S. 61) und

besitzt daher die Doppelbindung wohl zwischen zwei tertiären C-atomen in 4 (8)-Stellung.

5. **Terpin** (1,8-Terpandiol), $C_{10}H_{18}(OH)_2$, Nadeln vom Sm.-P. 105⁰, hat Glycolcharakter; das Dipentendihydrochlorid, aus dem es durch wässerigen Alkohol schon in der Kälte erhalten wird, ist sein Chlorwasserstoffester. Entsteht ferner aus Pinen unter dem Einfluss von Alkohol und Salpetersäure. Krystallisirt auch mit 1 Mol. Krystallwasser, „Terpinhydrat“, Sm.-P. 117⁰. Durch Abspaltung von Wasser giebt es zunächst Terpeneol und Terpenol, dann weiter (durch Kochen mit verdünnten Säuren) je nach den Bedingungen als Hauptproduct Dipenten, Terpinen oder Terpinolen.

Ausser diesem Terpin als cis-Form (S. 25) existirt noch eine trans-Form, Sm.-P. 157⁰, erhalten aus trans-Dipentendihydrobromid.

Cineol, *Eucalyptol*, $C_{10}H_{18}O$, Sm.-P. — 1⁰, S.-P. 176⁰, ist ein in der Natur sehr verbreitetes Terpenderivat. Es bildet den Hauptbestandtheil des Oleum ciniae. Entsteht aus cis-Terpin, als dessen Anhydrid es betrachtet wird, und bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen. Geht leicht in Dipenten über.

Stärkere Einwirkung von Chlorwasserstoff führt zum Dipentendihydrochlorid. Oxydation liefert die schön krystallisirende, bei 196⁰ schmelzende **Cineolsäure**, $C_{10}H_{16}O_5$. Dieselbe wird durch Essigsäureanhydrid in **Cineolsäureanhydrid**, $C_{10}H_{14}O_4$, übergeführt; letzteres spaltet beim Erhitzen Kohlenoxyd und Kohlensäure ab unter Bildung eines *Ketons*, $C_8H_{14}O$, mit anscheinend offener Kohlenstoffkette: Methylhexylenketon, vom S.-P. 173 bis 174⁰, und durchdringendem Geruch nach Amylacetat. Durch Erhitzen mit Chlorzink geht dieses Keton in m-Hydroxylol, $C_8H_{10}.H_2$, über (A. 258, 319; 271, 20).

II. Camphangruppe.

a. Kohlenwasserstoffe.

1. **Pinen**, $C_{10}H_{16}$. Hauptbestandtheil des deutschen und amerikanischen Terpentins, ferner des Wachholderbeeröls, des Oels von Eucalyptus globulus, des Salbeiöls etc. Bildet neben Sylvestren und Dipenten das russische und schwedische Terpentinöl.

Das *Terpentinöl* wird aus dem Terpentin, dem Harzsaft von Pinusarten, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen, wobei als Rückstand das Colophonium (Geigenharz) hinterbleibt. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, stark lichtbrechend, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. S.-P. 158 bis 161⁰; Spec. Gew. 0,86 bis 0,89. Löst Harze, Kautschuk (daher zu Oelfarben, Lacken etc. verwendet), auch Schwefel, Phosphor etc. Absorbirt an der Luft

Sauerstoff unter Ozonbildung und Verharzung; dabei entstehen geringe Mengen Ameisensäure, Cymol etc. Verdünnte Salpetersäure bildet Terephtalsäure, Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$ etc., angesäuertes Permanganat Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$ (B. 29, 326). Erhitzen mit Jod liefert unter heftiger Reaction Cymol. Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$. Uebergang in Terpin s. S. 531. Es wirkt antiseptisch und secretionsbeschränkend.

Das deutsche, französische und venetianische Terpentinöl sind linksdrehend, australisches rechtsdrehend. Diese Verschiedenheiten sind auf die wechselnden Mengen von darin enthaltenem Links- und Rechts-Pinen zurückzuführen.

Inactives Pinen wird rein gewonnen durch Erhitzen des Pinen-nitrosochlorids mit Anilin (Abspaltung von $NOCl$). S.-P. 155°; spec. Gew. 0,86.

Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, Sm.-P. 125°, ist eine feste, weisse, dem Campher ähnlich riechende Krystallmasse („künstlicher Campher“), in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Spaltet man durch Alkalien, Anilin etc. die Salzsäure wieder ab, so erhält man Camphen (*Berthelot*).

Weitere Addition von Chlorwasserstoff an Pinenhydrochlorid findet nicht statt: das Pinen enthält nur eine Doppelbindung.

Das Monohydrojodid des Pinens liefert das gleiche Reductionsproduct, wie Bornyljodid (s. S. 533), nämlich Dihydrocamphen.

Pinennitrosochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot NOCl$, entsteht neben Cymol und Pinol (s. d.) durch Einwirkung von Aethylnitrit, Eisessig und Salzsäure auf Pinen. Es bildet bei 103° schmelzende Krystalle und geht durch Erhitzen mit Anilin wieder in reines, inactives Pinen über. Durch alkoholisches Kali entsteht hingegen Nitrosopinen, reducierbar zu Pinyllamin, $C_{10}H_{15} \cdot NH_2$.

2. **Camphen**, $C_{10}H_{16}$. Entsteht aus Pinenhydrochlorid mit alkoholischem Kali, in ähnlicher Weise aus Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$ (s. u.). Existirt als d-, l- und i-Camphen. Feste krystallinische Masse, gegen 50° schmelzend, die nach Terpentinöl und Campher riecht. Stabiler als Pinen. Durch Oxydation in Campher überführbar (*Berthelot*).

Camphen enthält gleichfalls nur eine Doppelbindung. Es bildet nur mit einem Molecül Chlorwasserstoff ein (lockeres) Additionsproduct. Brom giebt ein Monosubstitutionsproduct, kein Tetrabromid. — Das Dihydroproduct,

Dihydrocamphen, wird durch Reduction sowohl aus Bornyljodid wie aus dem Monojodhydrat des Pinens erhalten.

3. **Fenchen**, $C_{10}H_{16}$, aus Fenchon, wie Camphen aus Campher zu erhalten, ist dem Camphen sehr ähnlich, aber flüssig.

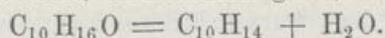
b. Alkohole und Ketone.

1. **Borneol**, *Borneocampher*, $C_{10}H_{17}.OH$. Findet sich in der Natur (in *Dryobalanops Camphora*) und entsteht aus Japancampher durch nascirenden Wasserstoff: $C_{10}H_{16}O + 2H = C_{10}H_{18}O$. Dem Japancampher sehr ähnlich; sechsseitige Blättchen, Sm.-P. 208°, S.-P. 212°. Oxydation verwandelt es zunächst in Campher.

Borneol besitzt den Charakter eines secundären Alkohols, bildet also z. B. Ester, durch Pentachlorphosphor ein Chlorid, das **Bornylechlorid**, $C_{10}H_{17}Cl$, Sm.-P. 148° (isomer Pinenhydrochlorid) (siehe Camphen); ferner **Bornyljodid**, $C_{10}H_{17}J$. **Bornylamin** s. S. 523.

Borneol verhält sich wie eine gesättigte Verbindung, liefert aber mit Brom und Halogenwasserstoff unbeständige Additionsproducte.

Japancampher, *gew. Campher*, $C_{10}H_{16}O$, wird aus dem Campherbaum (*Laurus camphora*) durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Künstlich entsteht er durch Oxydation von Camphen. Farblose, durchscheinende und leicht sublimirende, glänzende Prismen von charakteristischem Geruch. Sm.-P. 175°. S.-P. 204°. Spec. Gew. 0,985. Ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend; das Drehungsvermögen ist je nach der Herkunft verschieden. Geht beim Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid in *Cymol* über, desgleichen, aber minder glatt, durch Chlorzink:



Durch Erhitzen mit Jod entsteht (wie Terpentingöl in *Cymol* übergeht) aus Campher *Carvacrol* = *Oxycymol* (s. S. 401). Durch Salpetersäure wird er zur zweibasischen **Camphersäure**, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ (es existiren 4 optisch active, 2 inactive Modificationen) und weiter zu **Camphoronsäure**, $C_9H_{14}O_6$ (unsymmetrische Trimethylcarballylsäure) etc. oxydirt. Letztere zerfällt bei der trockenen Destillation in Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure, CO_2 , H_2O , und Kohle (B. 26, 3047; 27, 2092).

Campher liefert mit Hydroxylamin **Campheroxim**, $C_{10}H_{16}(NOH)$, mit Amylnitrit und Natrium **Isonitrosocampher**, $C_{10}H_{14}O(N.OH)$, [A. 274, 71], enthält daher eine Gruppe $CH_2.CO$.

Das Oxim vermag durch Wasserverlust in das **Cyanid**, $C_9H_{15}.CN$, überzugehen, welches durch Verseifung **Campholensäure**, $C_9H_{15}.CO_2H$ (B. 26, 3053), bei der Reduction das **Camphylamin**, $C_9H_{15}(CH_2.NH_2)$, liefert (B. 21, 1125).

Durch Phosphorpentachlorid entstehen aus Campher zwei **Dichloride**, $C_{10}H_{16}Cl_2$. Auch **Chlor-, Brom-, Nitro-, Amido-campher** sind bekannt; ferner z. B. **Aethylcampher**.

2. **Fenchon**, $C_{10}H_{16}O$, als d-Fenchon in manchen Fenchelölen, als l-Fenchon im Thujaöl enthalten, ist ein dem Campher ähnliches Keton,

lässt sich auch in ein Terpen, das Fenchen (s. d.), überführen, giebt aber keine der Camphersäure entsprechende Verbindung und mit wasserentziehenden Mitteln nicht gewöhnliches Cymol, sondern m-Isopropylmethylbenzol.

3. **Pinol**, *Sobreron*, $C_{10}H_{16}O$, S.-P. 184° , entsteht aus dem Dibromid des Terpeneols unter Bromwasserstoffabspaltung, sowie als Nebenproduct aus Pinen bei der Bereitung seines Nitroschlorides. Riecht ähnlich wie Cineol und scheint wie dieses ein Oxyd zu sein (B. 27, 1647). Giebt bei Oxydation Terpenylsäure und wenig Terebinsäure.

4. **Thujon**, *Tanaceton*, $C_{10}H_{16}O$, im Thuja- und Rainfarrenöl enthalten, und

5. **Pulegon**, $C_{10}H_{16}O$, aus Poleiöl, sind beide ungesättigte Ketone.

III. Hemi-, Sesqui-, Polyterpene und Verwandtes.

Die empirische Zusammensetzung der Terpene kommt auch noch einer Reihe von Verbindungen abweichenden Moleculargewichts zu, welche chemisch mit den eigentlichen Terpenen verwandt sind. Es sind dies die Hemiterpene, C_5H_8 , z. B. **Isopren** (S. 65), welche durch Polymerisation in Terpene, z. B. Dipenten, übergehen; die Sesquiterpene, $(C_5H_8)_2$: **Cedren**, **Cardinen**, **Caryophyllen**, **Cloven** = $C_{15}H_{24}$, S.-P. 250 bis 260° , und die Polyterpene $(C_5H_8)_x$: **Colophen**, $C_{20}H_{32}$, S.-P. über 300° , und **Kautschuk**, $(C_{10}H_{16})_x$.

Kautschuk, der erhärtete Milchsaft von (tropischen) Euphorbiaceen, Apocynen etc., zumal von *Siphonia* (*Ficus*) *elastica* (Brasilien etc.). Er bildet in reinem Zustande eine weisse, amorphe Masse und ist durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol rein darstellbar. Verhalten bei der Destillation: siehe Dipenten. Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Durch Behandeln mit Schwefel wird er „vulcanisirt“ (Hartgummi). Verwandt ist die **Guttapercha** (aus *Isonandra Gutta*, Indien); sie unterscheidet sich vom Kautschuk durch ihren Sauerstoffgehalt.

Terpenartige Kohlenwasserstoffe, aber von abweichender Zusammensetzung, sind **Iren**, $C_{13}H_{18}$, ein pflanzlicher, und das isomere **Ionen**, ein synthetisch erhaltener Riechstoff (B. 26, 2707). Ihnen entsprechen complicirtere Ketone:

Iron, $C_{13}H_{20}O$, das riechende Princip der Iriswurzel, und

Ionon, das synthetisch erhaltene Isomere des vorigen. Beide besitzen Veilchenblüthenduft und stehen mit den Kohlenwasserstoffen Iren und Ionen in genetischem Zusammenhang (B. 26, 2705).