

der aromatischen und alicyclischen Reihe an und verteilen sich auf eine ganze Anzahl Körperklassen. Eine große Verbreitung besitzen die Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich diejenigen der Formel $C_{10}H_{16}$; von größerer Bedeutung sind indessen die sauerstoffhaltigen Körper, weil sie meist die Träger des charakteristischen Geruches des betreffenden Öles sind. Außer den Kohlenwasserstoffen hat man in ätherischen Ölen Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester, Ketone, Phenole, Phenoläther, Lactone, Chinone und Oxyde, ferner noch Basen, Sulfide, Mercaptane, Nitrile und Senföle gefunden.

Kohlenwasserstoffe.

a) Aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Das niedrigste bisher in ätherischen Ölen aufgefundene Glied der Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} ist das normale Heptan, C_7H_{16} (Sdp. 98,5 bis 99°; d_{15° 0,6880), das neben geringen Mengen anderer Verbindungen durch Destillation des Harzsaftes der in Californien verbreiteten *Pinus Sabiniana* und *P. Jeffreyi* sowie aus den Früchten von *Pittosporum resiniferum* gewonnen worden ist.

Die höheren Glieder der Grenzkohlenwasserstoffe und auch wohl der Olefine kommen ziemlich häufig im Pflanzenreiche vor; sie bilden die wachsartigen Überzüge und Ausscheidungen auf Blättern, Blüten, Samen usw.; in ätherischen Ölen begegnet man ihnen seltener, was seinen Grund in ihrer Schwerflüchtigkeit hat. Sie scheiden sich manchmal beim Abkühlen der Öle in kristallinischer Form aus oder bleiben bei der fraktionierten Destillation im Rückstande; nur beim Rosenöl und Kamillenöl ist der Gehalt an Paraffinen so groß, daß das Öl bereits bei mittlerer Temperatur erstarrt. Es ist zweifelhaft, ob diese Kohlenwasserstoffe stets einheitlich sind; in der Mehrzahl dürften sie, wie es besonders beim Rosenöle nachgewiesen ist, Gemische von Homologen sein. Das ist um so eher anzunehmen, als ihre

Schmelzpunkte selten mit denjenigen bereits bekannter Kohlenwasserstoffe übereinstimmen. Man erhält sie gewöhnlich, mit Ausnahme der kohlenstoffärmeren Glieder, die, wie das Heptan, flüssig sind, als weiße, geruchlose, blättrig-kristallinische Massen, die in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Sie zeichnen sich durch ihre außerordentliche Beständigkeit gegen konzentrierte Säuren und Oxydationsmittel in der Kälte aus.

Außer dem bei etwa 35° schmelzenden Rosenstearopten, das sich durch Destillation im Vakuum in zwei Anteile vom Schmelzpunkte 22° und 40 bis 41° zerlegen läßt, sind auch sonst Paraffine (oder Olefine) besonders in Blütenölen gefunden worden. Es wurden Paraffine mit folgenden Schmelzpunkten isoliert aus:

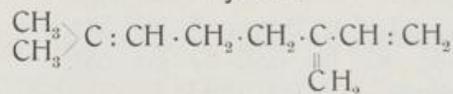
Öl von <i>Kaempferia Galanga</i>	Smp. 10°
Pappelknospenöl, Gemenge homologer Paraffine mit den Smp. 53 bis 54°, 57 bis 58°, 62 bis 63°, 67 bis 68°.	
Birkenknospenöl	„ 50°
Hanföl	„ 63 bis 64°
Sassafrasblätteröl	„ 58°
Pelargoniumöl	„ 63°
Jaborandiblätteröl	„ 28 bis 29°
Neroliöl (Aurade)	„ 55°
Öl von <i>Evodia simplex</i>	„ 80 bis 81°
Öl einiger <i>Cistus</i> -Arten	„ 64°
Kümmelkrautöl	„ 64°
Dillöl	„ 64°
Wintergrünöl (von <i>Betula</i> u. <i>Gaultheria</i>)	„ 65,5°
Verbenaöl	„ 62,5°
Öl von <i>Helichrysum angustifolium</i>	„ 67°
Römisch Kamillenöl	„ 63 bis 64°
Kamillenöl	„ 53 bis 54°
Öl von <i>Chrysanthemum cinerariaefolium</i>	„ 64°
Arnikablütenöl	„ 63°

Außerdem hat man Paraffine festgestellt im Öl der Blüten von *Spiraea*- und *Turnera*-Arten, im Kerbelöl, im Hollunderblütenöl, im Öl von *Monarda didyma*, von *Inula viscosa* u. a.

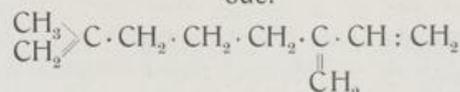
Von olefinischen Kohlenwasserstoffen ist bisher nur das Octylen, C_8H_{16} (Sdp. 123 bis 124°; d 0,7275; n_D 1,4066), im Bergamott- und Citronenöl nachgewiesen worden; vielleicht kommt es auch im Linaloeöl vor; das wegen seiner nahen Beziehungen zu den Terpenen interessante Isopren, C_5H_8 , ist nur als Zersetzungsprodukt des Kautschuks oder Terpentins beobachtet worden.

Dagegen hat man der Formel C_nH_{2n-4} entsprechende Kohlenwasserstoffe mit drei Doppelbindungen gefunden, die, in der Zusammensetzung mit den Terpenen übereinstimmend, sich von diesen durch niedrigeres spezifisches Gewicht, sowie geringeres Brechungsvermögen unterscheiden. Diese von Semmler als „olefinische Terpene“ bezeichneten Körper zeigen große Neigung zum Verharzen, namentlich wenn sie bei gewöhnlichem Druck destilliert werden.

Myrcen.



oder



Der erste dieser olefinischen Kohlenwasserstoffe wurde von Power und Kleber¹⁾ im Bayöle gefunden und Myrcen genannt; später ist es im Vorlaufe des Öls von *Lippia citriodora* nachgewiesen worden. Wahrscheinlich kommt es auch im westindischen Lemongras- und im Linaloeöl vor. Barbier fand Myrcen in den Dehydratationsprodukten des Linalools. Seine Konstitution ist noch nicht ganz sicher ermittelt, dürfte aber durch eine der beiden oben angeführten Formeln auszudrücken sein. Die Konstanten werden wie folgt angegeben:

	Sdp.	Sdp. (20 mm)	d_{15}°	n_D
Power u. Kleber ¹⁾	167°	67 bis 68°	0,8023	1,4673
Semmler ²⁾	171 bis 172°	67 bis 68°	—	1,4673
Enklaar ³⁾	166 bis 168°	—	0,8013	1,4700 (bei 19°)

¹⁾ Pharm. Rundsch. (Neuyork) 13 (1895), 61.

²⁾ Berl. Berichte 34 (1901), 3126.

³⁾ Over Ocimeen en Myrceen, Eene Bijdrage tot de kennis van de aliphatische Terpenen. Inaug.-Dissert., Epe (Holland) 1905.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol nach Semmler entsteht aus Myrcen Dihydromyrcen, $C_{10}H_{18}$, eine Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 171,5 bis 173,5°, $d_{15^{\circ}}$ 0,7802, n_D 1,4501 (Semmler)¹⁾. Enklaar gibt an: Sdp. 167 bis 169° (korr. bei 770 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,7852, $n_{D17^{\circ}}$ 1,4514. Aus Dihydromyrcen stellte Enklaar ein bei 88° schmelzendes Tetrabromid dar.

Power und Kleber erhielten aus Myrcen bei der Hydratation mit Eisessig und Schwefelsäure bei 40° nach dem Bertram-schen Verfahren²⁾ ein lavendelartig riechendes Acetat, das beim Verseifen, nach ihrer Meinung, Linalool lieferte. Dagegen glaubte Barbier³⁾ bei der Hydratation einen neuen Alkohol bekommen zu haben, den er Myrcenol nannte. Enklaar (loc. cit.) erhielt aus Myrcenol ein bei 68° schmelzendes, kristallinisches, von dem des Linalools verschiedenes Phenylurethan. Myrcenol hat nach Enklaar folgende Konstanten: Sdp. 99° (10 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,9032, $n_{D15^{\circ}}$ 1,4806.

Durch Kaliumpermanganat wird Myrcen zu Bernsteinsäure oxydiert. Der Nachweis des Myrcens gelingt durch Darstellung des oben erwähnten Dihydromyrcens, sowie nach Enklaar durch das Myrcenoltetrabromid vom Smp. 88°. Myrcen polymerisiert sich leicht zu Dimyrcen, das durch Bildung eines sich bei 163° zersetzenden Nitrosits ausgezeichnet ist.

Ocimen.

Dieses aliphatische Terpen ist mit Myrcen isomer, unterscheidet sich von letzterem aber wahrscheinlich durch die Stellung der Doppelbindungen. Es wurde von van Romburgh im Öl von *Ocimum Basilicum* entdeckt und ist vielleicht auch im Esdragonöl enthalten. Sdp. 73 bis 74° (21 mm); $d_{22^{\circ}}$ 0,794; $d_{15^{\circ}}$ 0,801; n_D 1,4861.

Das bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehende Dihydroocimen ist identisch mit Dihydromyrcen.

Enklaar erhielt aus Ocimen bei der Hydratation nach Bertram²⁾ Ocimenol [Sdp. 97° (10 mm); $d_{15^{\circ}}$ 0,901; $n_{D15^{\circ}}$ 1,4900], das ein bei 72° schmelzendes Phenylurethan liefert.

¹⁾ Berl. Berichte 34 (1901), 3126.

²⁾ D.R.P. 80711.

³⁾ Compt. rend. 132 (1901), 1048; Bull. Soc. chim. III. 25 (1901), 687.

Beim Erhitzen entsteht aus Ocimen Alloocimen, das vielleicht mit Ocimen stereoisomer ist. Die Konstanten weisen etwas höhere Werte als die des Ocimens auf: Sdp. 81° (12 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,8182, n_D 1,5296.

Außerdem sind noch aliphatische Terpene gefunden worden im Hopfenöl¹⁾, im Öl des indischen Hanfs (*Cannabis indica*)²⁾, im Sassafrasblätteröl³⁾, im Rosmarinöl⁴⁾ und im Smyrnaer Organumöl⁵⁾.

Zu erwähnen ist auch das Vorkommen eines olefinischen Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$ ⁶⁾ im Citronellöl mit den Konstanten: Sdp. 270 bis 280° (Atmosphärendruck), 157° (15 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,8643, $\alpha_{D15^{\circ}} + 1^{\circ}28'$, $n_{D15^{\circ}}$ 1,51849.

b) Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Ein Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}$ ist von Lunge und Steinkauler⁷⁾ in dem aus den Nadeln der Mammutfichte, *Sequoia gigantea*, erhaltenen ätherischen Öle gefunden und Sequoien genannt worden. Es sind blättrige Kristalle mit rötlicher Fluoreszenz, die bei 105° schmelzen und bei 290 bis 300° (unkorr.) sieden, die aber mit keinem der bisher bekannten Kohlenwasserstoffe der gleichen Zusammensetzung, wie Fluoren usw., identisch sind. Mit Pikrinsäure entsteht ein Additionsprodukt, das in roten Nadeln kristallisiert.

Bemerkenswert ist auch das in einem Nelkenstielöl, im Öl einer Storaxrinde und im Irisöl beobachtete Vorkommen von Naphthalin, das durch seinen Schmelzpunkt (79 bis 80°), seinen Siedepunkt (218°) und ein bei 149° schmelzendes Pikrat leicht zu charakterisieren ist.

¹⁾ Chapman, Journ. chem. Soc. 67 (1895), 54.

²⁾ Journ. chem. Soc. 69 (1896), 539.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1896, 71.

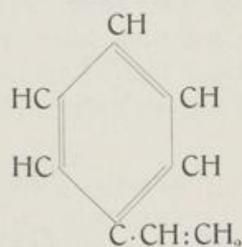
⁴⁾ Arch. der Pharm. 235 (1897), 585.

⁵⁾ Gildemeister, Arch. der Pharm. 233 (1895), 184.

⁶⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 20.

⁷⁾ Berl. Berichte 13 (1880), 1656; 14 (1881), 2202.

Styrol.



Der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff mit ungesättigter Seitenkette, der sich in ätherischen Ölen findet, ist das wahrscheinlich durch Zerfall von Zimtsäure entstehende Styrol (Vinylbenzol), das in Storaxölen und im Xanthorrhoeaharzöl nachgewiesen worden ist.

Styrol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruche, die sich bei längerem Aufbewahren, schneller beim Erwärmen oder in Berührung mit Säuren, zu einer festen, durchsichtigen, glasartigen und geruchlosen Masse, Metastyrol (C_8H_8)_n, polymerisiert.

Über seine Eigenschaften finden sich folgende Angaben:

Sdp. 144 bis 144,5¹⁾.

Sdp. 140²⁾ (760 mm), d_{20}^0 0,9074, n_D^{20} 1,54030³⁾.

Sdp. 146,2⁰, d_0^0 0,9251³⁾, d_{40}^{170} 0,90595, n_D 1,54344⁴⁾.

Reines Styrol ist optisch inaktiv; verdünnte Salpetersäure oder Chromsäuregemisch oxydieren es zu Benzoesäure; bei der Reduktion liefert es Äthylbenzol.

Zum Nachweis des Styrols benutzt man das gut kristallisierende Styroldibromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, das man durch Eintropfenlassen von Brom (17 T.) in eine mit dem doppelten Volumen Äther hergestellte Lösung des Kohlenwasserstoffes (10 T.) erhält⁵⁾. Beim Verdunsten des Äthers bleibt das Bromid in Kristallen zurück, die nach dem Umkristallisieren aus 80-prozent. Alkohol den Smp. 74 bis 74,5⁰ besitzen.

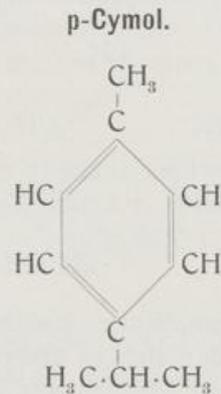
¹⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

²⁾ Brühl, Liebigs Annalen 235 (1886), 13.

³⁾ Weger, Liebigs Annalen 221 (1883), 69.

⁴⁾ Nasini u. Bernheimer, Gazz. chim. ital. 15 (1885), 59; Jahresber. d. Chem. 1885, 314.

⁵⁾ Zincke, Liebigs Annalen 216 (1883), 288.



Von den als Cymole bezeichneten Kohlenwasserstoffen $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ sind für die Chemie der ätherischen Öle bloß die m- und p-Verbindung von Bedeutung. Während m-Cymol nur als Zersetzungs- oder Abbauprodukt (Kerbe, trockne Destillation des Kolophoniums; Wallach, Wasserentziehung aus Fenchon; Baeyer, Abspaltung von Wasserstoff aus Sylvestren) beobachtet worden ist, ist p-Cymol ein öfter vorkommender Bestandteil ätherischer Öle.

Es ist bisher in folgenden ätherischen Ölen gefunden worden: im schwedischen und russischen Terpentinöl, im Öl von *Cupressus sempervirens*, im Sternanisöl, Muskatnußöl, Boldoblätteröl, Ceylon-Zimtöl, Seychellen-Zimtrindenöl, Cascarillöl, Citronenöl, im Öl von *Canarium Cumingii*, im Öl von *Eucalyptus haemastoma*, im Ajowanöl, im Corianderöl, im Cuminöl, im Öl von *Cicuta virosa*, im Angelicawurzelöl, in den Ölen von *Monarda punctata*, *M. fistulosa*, *Satureja hortensis*, *S. Thymbra*, im Triester, Smyrnaer und cyprischen Origanumöl, Salbeiöl, in den Ölen von *Thymus vulgaris*, *Th. Serpyllum*, *Th. capitatus* und im amerikanischen Wurmsamenöl.

Aber ebenso wie das m-Cymol ist p-Cymol auch oft als Umwandlungsprodukt erhalten worden, z. B. aus Pinen, Terpinen, Cuminalkohol, Laurineencampher, Sabinol, Thujon, Carvenon, Dihydrocarvon, Carvon und Citral.

Das als Seifenparfüm Verwendung findende „Thymen“, womit man die Kohlenwasserstoffe des Ajowanöls bezeichnet, besteht, neben einigen Terpenen, in der Hauptsache aus Cymol (s. unter Ajowanöl).

Früher meinte man, daß alle Terpene Hydroderivate dieses Kohlenwasserstoffes seien; diese Auffassung ist indessen nach neueren Untersuchungen nicht zutreffend. Erwähnenswert ist, daß einige Verbindungen der Formel $C_{10}H_{16}O$ durch Wasserentziehung in p-Cymol umgewandelt werden können, z. B. Campher und Citral.

Cymol ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

Sdp. 175 bis 176° ($d_{15^{\circ}}$ 0,8602¹⁾).

Sdp. 175,2 bis 175,9° (752 mm), $d_{40^{\circ}}$ 0,8551, n_D 1,48456²⁾).

Sdp. 173,5 bis 174,5° (763 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,8595, $d_{20^{\circ}}$ 0,8588, n_D 1,479³⁾).

An einem aus Campher dargestellten Präparat wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. ermittelt:

Sdp. 174,5 bis 176° (761 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,863, $n_{D15^{\circ}}$ 1,49015.

Der reine Kohlenwasserstoff ist optisch inaktiv; durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäuregemisch wird er zu p-Toluylsäure und schließlich zu Terephthalsäure oxydiert. Kaliumpermanganat greift ihn nur schwer an; deshalb können mit Cymol gleichsiedende Terpene durch Behandeln mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte entfernt werden. Etwa anwesendes Cineol, das bei derselben Temperatur siedet, kann mit Hilfe der Bromwasserstoffverbindung abgetrennt werden. Zum Nachweis führt man das Cymol mit konzentrierter heißer Kaliumpermanganatlösung in p-Oxyisopropylbenzoesäure (Smp. 155 bis 156°) über, die durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Wasserabspaltung p-Isopropenylbenzoesäure (Smp. 160 bis 161°) und beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure eine isomere Säure vom Smp. 255 bis 260° liefert⁴⁾. Zur Darstellung der Oxyisopropylbenzoesäure hat Wallach⁵⁾ folgende Vorschrift gegeben: Je 2 g des möglichst rein dargestellten Kohlenwasserstoffes werden mit einer Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 330 g Wasser auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter häufigem Umschütteln erwärmt; nach beendeter Oxydation wird das Filtrat von den Manganoxiden eingedunstet

¹⁾ Widmann, Berl. Berichte 24 (1891), 452.

²⁾ Brühl, Berl. Berichte 25 (1892), 172.

³⁾ Wolpian, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 35 (1896), 115.

⁴⁾ R. Meyer u. Rosicki, Liebigs Annalen 219 (1883), 282.

⁵⁾ Liebigs Annalen 264 (1891), 10.

und der Salzzückstand mit Alkohol ausgekocht. Das in Alkohol lösliche Kaliumsalz wird in wäßriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die ausgeschiedene Säure aus Alkohol umkristallisiert.

Charakteristisch für Cymol ist ferner die durch Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit konzentrierter Schwefelsäure entstehende Sulfonsäure, deren Baryumsalz $(C_{10}H_{18} \cdot SO_3)_2Ba$ in glänzenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen kristallisiert und drei Moleküle Kristallwasser enthält, die bei 100° völlig entfernt werden können. Das aus dem Chlorid dieser Sulfonsäure darstellbare Sulfonamid schmilzt bei 115 bis 116° . Zu berücksichtigen ist jedoch, daß Cymolsulfonsäure auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf verschiedene Terpene entstehen kann und daß sich daneben noch eine isomere Säure bildet.

c) Alicyclische Kohlenwasserstoffe.

Die in den ätherischen Ölen hauptsächlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind alicyclisch. Weitaus die Mehrzahl besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, gehört demnach der Klasse der Terpene mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome an. Über ihre Entstehung im Organismus der Pflanze ist nichts Sicheres bekannt; vielleicht stehen sie in Beziehung zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ mit offener Kohlenstoffkette, da man aus diesen durch Wasserabspaltung künstlich Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ erzeugen kann, oder sie bilden sich auch aus Kohlehydraten oder Eiweißstoffen. Bemerkenswert ist, daß der Terpengehalt eines ätherischen Öles um so größer ist, je weniger weit die Pflanze entwickelt war, als sie der Destillation unterworfen wurde.

Die Mehrzahl der bisher bekannt gewordenen Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe findet sich in der Natur fertig gebildet. So sind α - und β -Pinen, Camphen, Limonen, Dipenten, Terpinolen, α - und γ -Terpinen, α - und β -Phellandren, Sylvestren und Sabinen sicher nachgewiesen. Mit Ausnahme des inaktiven Terpinens und Terpinolens kommen diese Kohlenwasserstoffe meist in beiden optisch aktiven Formen vor.

Die Terpene in reinem Zustande aus Fraktionen der ätherischen Öle abzuscheiden, ist oft nicht möglich, da man

häufig mit zu geringen Mengen Material arbeiten muß. Man kann sich darauf beschränken, die zwischen 150 und 180° siedenden Anteile durch wiederholte Destillation über Natrium und möglichst sorgfältige Fraktionierung von sauerstoffhaltigen Körpern zu befreien. Die Terpene lassen sich meistens noch weiter trennen, da die bicyclischen Kohlenwasserstoffe in den Temperaturgrenzen von 150 bis 170°, die monocyclischen von 170 bis 180° sieden. Beide Klassen weisen auch erhebliche Unterschiede in der Molekularrefraktion auf. Nach Ermittlung der physikalischen Konstanten können jedenfalls schon bestimmte Schlüsse auf die Natur des vorliegenden Kohlenwasserstoffs gezogen werden, die dann die Darstellung von zur Charakterisierung geeigneten Derivaten ermöglichen, die unter den einzelnen Kohlenwasserstoffen näher beschrieben sind.

Die synthetische Darstellung der Terpene sowie der Sesquiterpene ist in Anbetracht des komplizierten Baues der einzelnen Moleküle und der leichten Umwandlung in Isomere mit Schwierigkeiten verknüpft. Einheitliche Körper werden selten erhalten, neben dem Hauptprodukt entsteht häufig noch ein Gemisch von mehreren Isomeren. Die folgende Zusammenstellung über die Synthese bzw. die künstliche Darstellung der Kohlenwasserstoffe macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, es werden daher auch in jeder Gruppe nur die bekanntesten erwähnt.

I. Abspaltung von Wasser aus Terpen- bzw. Sesquiterpenalkoholen.

α -Terpineol	→ Dipenten ¹⁾
γ -Terpineol	→ Terpinolen ²⁾
Terpinenol-4	→ Terpinen ³⁾
Dihydrocarveol	→ Limonen, Isolimonen ⁴⁾ , Terpinen ⁵⁾
Borneol	→ Camphen ⁶⁾
Isoborneol	

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 265; 275 (1893), 104; 291 (1896), 361.

²⁾ Wallach, ibidem 368 (1909), 10.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 120.

⁴⁾ Tschugaeff, Berl. Berichte 33 (1900), 735.

⁵⁾ Wallach, ibidem 24 (1891), 3984; Liebigs Annalen 275 (1893), 113.

⁶⁾ Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 233; Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 8.

Fenchylalkohol		→ Fenchon ¹⁾
Isofenchylalkohol		
Pinocampheol		→ α -Pinen ²⁾
Cedrol		→ Cedren ³⁾
Maalialkohol		→ Maalisesquiterpen ⁴⁾
Caryophyllenalkohol		→ Cloven ⁵⁾

II. Abspaltung von Wasser aus Ketonen.

Campher	→ p-Cymol ⁶⁾
Fenchon	→ m-Cymol ⁷⁾

III. Abspaltung von Ammoniak aus Basen.

Carvenylamin	→ Terpinen ⁸⁾
Thujylamin	→ Thujen ⁹⁾
Carylamin	→ Carvestren ¹⁰⁾
Phellandrendiamin	→ p-Cymol ¹¹⁾

IV. Abspaltung von Säureradikalen.

Dipentendichlorhydrat	→ Dipenten ¹²⁾
Terpinendichlorhydrat	→ Terpinen ¹³⁾
Sylvestrendichlorhydrat	→ Sylvestren ¹⁴⁾
Bornylchlorid	→ Camphen ¹⁵⁾

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen **284** (1895), 331; Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 298; Tschugaeff, Chem. Ztg. **24** (1900), 542.

²⁾ Tschugaeff, Journ. russ. phys. chem. Ges. **30** (1908), 1324; Gilde-meister u. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 136.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 20.

⁴⁾ Ibidem Oktober **1908**, 79.

⁵⁾ Wallach, Liebigs Annalen **271** (1892), 294.

⁶⁾ Fittica, ibidem **172** (1874), 307.

⁷⁾ Wallach, ibidem **275** (1893), 157; **284** (1895), 324.

⁸⁾ Harries u. Majima, Berl. Berichte **41** (1908), 2516.

⁹⁾ Wallach, Liebigs Annalen **272** (1893), 111; **286** (1895), 99.

¹⁰⁾ Baeyer, Berl. Berichte **27** (1894), 3486; Baeyer u. Villiger, ibidem **31** (1898), 1402; vgl. Semmler, ibidem **34** (1901), 717.

¹¹⁾ Wallach, ibidem **324** (1902), 276.

¹²⁾ Wallach, Terpene u. Campher. Leipzig 1909, S. 84.

¹³⁾ Wallach, Liebigs Annalen **350** (1906), 148.

¹⁴⁾ Wallach, ibidem **230** (1885), 243, 270.

¹⁵⁾ Wallach, ibidem **230** (1885), 233.

Monochlorcarvenen	→ Terpinen ¹⁾
Cadinendichlorhydrat	→ Cadinen ²⁾
Limonentetrabromid	→ { Limonen ³⁾ p-Cymol ⁴⁾
Pinendibromid	→ Cymol ⁵⁾ .

V. Abspaltung von Kohlensäure aus Säuren.

Nopinolessigsäure	→	{ α -Pinen ⁶⁾ β -Pinen Fenchen
Säure aus Sabinaketon und Bromessigester	→	β -Terpinen ⁷⁾
Bromcamphancarbonsäure	→	Bornylen ⁸⁾

VI. Synthese mit Hilfe der Grignard-Reaktion.

Δ^2 -Isopropylhexenon	→ α -Phellandren ⁹⁾
o-Kresol	→ α -Terpinen ¹⁰⁾ .

VII. Ringschließung unter Wasserabspaltung.

a) aus aliphatischen Terpenalkoholen.

Linalool	→ Dipenten ¹¹⁾ u. Terpinen ¹¹⁾
Geraniol	→ Dipenten ¹²⁾ .

b) aus aliphatischen Terpenaldehyden.

Citral	→ p-Cymol ¹³⁾ .
--------	----------------------------

¹⁾ Semmler, Berl. Berichte 41 (1908), 4474; 42 (1909), 522.²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 238 (1887), 84; 271 (1892), 297.³⁾ Godlewsky u. Roshanowitsch, Journ. russ. phys. chem. Ges. 31 (1899), 209.⁴⁾ Wallach, Liebigs Annalen 264 (1891), 21.⁵⁾ Wallach, ibidem 264 (1891), 9.⁶⁾ Wallach, Liebigs Annalen 363 (1908), 1; 368 (1909), 1.⁷⁾ Wallach, ibidem 357 (1907), 68; 362 (1908), 285.⁸⁾ Bredt, ibidem 366 (1909), 46.⁹⁾ Wallach, ibidem 359 (1908), 283.¹⁰⁾ Auwers u. v. d. Heyden, Berl. Berichte 42 (1909), 2404.¹¹⁾ Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 601.¹²⁾ Bertram u. Gildemeister, ibidem II. 49 (1894), 194; Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 28 (1895), 2137.¹³⁾ Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2134.

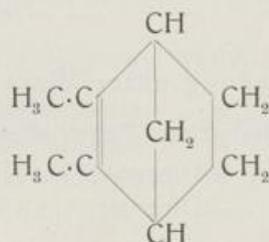
VIII. Polymerisation von Kohlenwasserstoffen.



IX. Totalsynthesen.

Neben den von Wallach³⁾ aus Ketonen mit Hilfe des Bromessigesters und seiner Homologen ausgeführten Synthesen seien besonders noch erwähnt diejenige des $\Delta^{2,4}$ -Menthadiens aus der Succinylbernsteinsäure von v. Baeyer⁴⁾, die des Dipentens⁵⁾ und Carvestrens⁶⁾ von Perkin jun. und die neueren Synthesen Komppas in der Campherreihe⁷⁾.

Santen = Norcamphen.



Zunächst sei eines in neuerer Zeit mehrfach aufgefundenen Kohlenwasserstoffs, des Santens, gedacht, der seiner Zusammensetzung, C₉H₁₄, nach ein niederes homologes Terpen darstellt. Sein Vorkommen wurde beobachtet im ostindischen Sandelholzöl, im sibirischen Fichtennadelöl, im Nadelöl der deutschen Fichte oder Rottanne, im deutschen Edeltannennadelöl und im schwedischen Fichtennadelöl. Als Konstanten werden angegeben:

¹⁾ Tilden, Journ. chem. Soc. 45 (1884), 410; Bouchardat, Compt. rend. 80 (1875), 1446; 87 (1878), 654; 89 (1879), 361, 1117.

²⁾ Bouchardat, Bull. Soc. chim. II. 33 (1880), 24.

³⁾ Wallach, Terpene u. Campher. Leipzig 1909, S. 145.

⁴⁾ Berl. Berichte 26 (1893), 232.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. 85 (1904), 654.

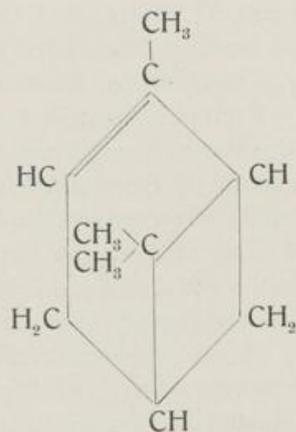
⁶⁾ Ibidem 91 (1907), 480.

⁷⁾ Liebigs Annalen 368 (1909), 110; 370 (1909), 209.

Sdp. 31 bis 33° (9 mm), $d_{20} 0,863$, $\alpha_D \pm 0^0$, $n_D 1,46658^1$.
 Sdp. 140°, $d_{15} 0,8698$, $\alpha_D \pm 0^0$, $n_{D19,2} 1,46960^2$.

Durch Hydratation mit Eisessig-Schwefelsäure nach dem Verfahren von Bertram geht der Kohlenwasserstoff in einen bicyclischen gesättigten Alkohol, das Santenol (*r*-Norborneol, Sdp. 195 bis 196°; Smp. 97 bis 98°) über. Durch Salzsäureabspaltung aus dem durch Chlorierung des Norborneols dargestellten Norbornylchlorid bzw. Norisobornylchlorid erhielt Semmler³⁾ Norcamphen, das sich als identisch mit Santen erwies.

Charakteristische Derivate sind das Nitrosochlorid, Smp. 109 bis 110°, das Chlorhydrat, Smp. 80 bis 81°, das Tribromid, Smp. 62 bis 63°, und das Nitrosit, Smp. 124 bis 125°. Zum Nachweis wird von Semmler das Tribromid vorgeschlagen, das jedoch nach Aschans Beobachtungen bei der Darstellung aus Santenen verschiedener Herkunft wechselnde Schmelzpunkte aufweisen soll. Das Nitrosit hält Aschan zum Nachweis für besser geeignet. Als weiteres Derivat zur Identifizierung führen Semmler und Bartelt⁴⁾ das Santenglykol (Smp. 197°; Sdp. 135° bei 10 mm) an, das durch vorsichtige Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhalten wird.

 α -Pinen.

¹⁾ Semmler, Berl. Berichte 40 (1907), 4595.

²⁾ Aschan, Berl. Berichte 40 (1907), 4920.

³⁾ Berl. Berichte 41 (1908), 128.

⁴⁾ Berl. Berichte 41 (1908), 866.

α -Pinen ist außerordentlich verbreitet und kommt sowohl inaktiv wie in den beiden optisch aktiven Formen vor. Während Blütenöle arm an Pinen sind, ist es in Blätter-, Rinden- und Holzölen häufiger zu finden. Es bildet den Hauptbestandteil der unter dem Namen „Terpentinöle“ im Handel vorkommenden Destillate aus dem Harzsaft verschiedener *Pinus*-Arten. Das französische und spanische Terpentinöl enthält in der Hauptmenge 1- α -Pinen, das amerikanische und griechische vorwiegend die rechtsdrehende Modifikation, obgleich auch amerikanische Terpentinöle bekannt sind, die links drehen oder beinahe inaktiv sind.

Der Kohlenwasserstoff d- α -Pinen (das Australen Berthelots) kommt vor, außer im amerikanischen und griechischen Terpentinöl, im birmesischen Terpentinöl, im Terpentinöl von *Pinus silvestris*, im deutschen, polnischen und schwedischen Kienöl, Lärchennadelöl, deutschen und schwedischen Kiefer-nadelöl, Zirbelkiefernadelöl, Öl aus den Nadeln von *Juniperus phoenicea* und *Callitris glauca*, Sandarakharzöl, Öl aus den Nadeln von *Sequoia gigantea*, Cypressenöl, Öl aus Blättern und Zweigen von *Thuja plicata*, Öl von *Alpinia malaccensis*, Galgantöl, Sternanisöl, Ylang-Ylangöl, Muskatnußöl, Campheröl, Apopinöl, Perseaöl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Chiosterpentinöl, Myrtenöl, Chekenblätteröl, Öl von *Melaleuca uncinata*, *M. nodosa*, Niaouliöl, Öl von *Leptospermum Liversidgei*, *Eucalyptus botryoides*, *E. dextropinea*, Ajowanöl, Corianderöl, Möhrenöl, Cuminöl, Asantöl, Galbanumöl, Fenchelöl, Wasserfenchelöl (?), Rosmarinöl und Réunion-Basilicumöl.

1- α -Pinen (Terebenten Berthelots) ist enthalten im französischen Terpentinöl, im Terpentinöl der Rottanne, im Canada-balsamöl von *Abies balsamea* und *A. amabilis*, Oregonbalsamöl von *Pseudotsuga mucronata*, im Nadelöl von *Pinus Strobus*, Fichten-nadelöl, Seestrandkieferknospenöl, Latschenkiefernadelöl, englischen Kiefernadelöl, Hemlocktannennadelöl, Edeltannennadel- und -zapfenöl, im Nadelöl von *Abies canadensis*, *Picea nigra* und *P. alba*, Balsamtannennadelöl, sibirischen Fichtennadelöl, Cubebenöl (?), Haselwurzöl, Öl von *Asarum arifolium*, Ceylonzimtöl, Weiß-zimtöl, Öl von *Umbellularia californica*, Réunion Geraniumöl, Petit-grainöl, Citronenöl, Neroliöl, Rautenöl, Weihrauchöl, Dacryodes-harzöl, Cajeputöl, Öl von *Eucalyptus carnea*, *E. laevopinea*,

E. Wilkinsoniana, Petersiliensamenöl, Lavendelöl, Majoranöl, amerikanischen Poleiöl, Krauseminzöl (?), französischen Pfefferminzöl, Baldrianöl und Kessowurzelöl.

i- α -Pinen findet sich im Zittwersamenöl, Corianderöl, Citronenöl, Cuminöl und amerikanischen Pfefferminzöl.

α -Pinen ist häufig nachgewiesen worden, ohne daß Angaben über die Drehungsrichtung gemacht sind. So im venezianischen Terpentinsel, finnländischen Kienöl, Öl aus den Nadeln und Zweigen von *Larix americana*, Thujaöl, Wacholderbeeröl, Harzöl von *Callitris verrucosa*, Maticoöl, Pileaöl, canadischen Schlangenzurzelöl, Boldoblätteröl, Zimtwurzelöl, Pichurimbohnenöl (?), Sassafrasöl, Campherblätteröl, Lorbeerblätteröl, Massoyrindenöl, japanischen Pfefferöl (?), Pileaöl, Bergamottöl, Citronenöl, in einigen Elemiölen, Myrrhenöl, Schinusbeerenöl, im Öl von *Eucalyptus acmenoides*, *affinis*, *aggregata*, *albans*, *amygdalina*, *angophoroides*, *apiculata*, *Bauerleni*, *bicolor*, *Bosistoana*, *Bridgesiana*, *Cambagei*, *camphora*, *capitellata*, *cinerea*, *cneorifolia*, *conica*, *cordata*, *corymbosa*, *crebra*, *dealbata*, *dives*, *dumosa*, *eugenioides*, *eximia*, *fastigiata*, *Fletcheri*, *fraxinoides*, *Globulus*, *goniocalyx*, *gracilis*, *hemilampra*, *hemiphloia*, *intermedia*, *intertexta*, *lactea*, *longifolia*, *Luehmanniana*, *Macarthuri*, *macrorrhyncha*, *maculata*, *maculosa*, *Maideni*, *melanophloia*, *meliadora*, *microcorys*, *microtheca*, *Morrisii*, *nova-anglica*, *odorata*, *oleosa*, *ovalifolia*, *o. var. lanceolata*, *paniculata*, *pendula*, *pilularis*, *polyanthema*, *polybractea*, *populifolia*, *propinqua*, *pulverulenta*, *punctata*, *p. var. didyma*, *quadrangulata*, *radiata*, *resinifera*, *Risdoni*, *robusta*, *Rossi*, *rostrata*, *r. var. borealis*, *rubida*, *saligna*, *siderophloia*, *sideroxylon*, *s. var. pallens*, *Smithii*, *squamosa*, *stricta*, *Stuartiana*, *tereticornis*, *tessellaris*, *trachyphloia*, *umbra*, *viminalis*, *viridis* und *Woolfsiana*, im französischen Petersilienöl, Rosmarinöl, Salbeiöl, Öl von *Thymus capitatus*, *Satureja Thymbra*, Spiköl, Golddrutenöl und Öl von *Helichrysum Stoechas* (?).

Da stark drehendes *α -Pinen* wenig oder kein Nitrosochlorid liefert, so muß aus der Bildung dieses Körpers eigentlich auf das Vorhandensein von *i-Pinen* geschlossen werden. In der obigen Aufstellung über das Vorkommen von *d-* und *l-Pinen* wäre also, da in den meisten Fällen der Pinennachweis durch das Nitrosochlorid in einer mehr oder weniger stark drehenden Fraktion

geführt wurde, die Anwesenheit von *i*-Pinen anzunehmen und der endgültige Beweis für die optisch aktiven Pinene erst noch durch die Darstellung der aktiven Pinensäuren zu erbringen. Hieraus geht hervor, wie wünschenswert es ist, die früheren Untersuchungen, unter Berücksichtigung der neueren für Pinen ausgearbeiteten Nachweismethoden, zu wiederholen. (Vgl. S. 313).

α -Pinen ist eines der wenigen Terpene, die in verhältnismäßig reinem Zustande gewonnen werden können; man erhält es durch Umsetzung des festen Pinennitroschlorids mit Anilin in alkoholischer Lösung¹⁾. Ein derartig gewonnenes α -Pinen, das immer optisch inaktiv ist, zeigt folgende Eigenschaften:

Sdp. 155 bis 156⁰, d_{20}^0 0,858, n_{D21}^0 1,46553²⁾.

An einem aus dem Nitroschlorid regenerierten α -Pinen wurden im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 154,5 bis 155⁰, d_{15}^0 0,8634, $\alpha_D \pm 0$, n_{D20}^0 1,46644.

Ebenfalls in inaktiver Form wurde es durch Zersetzung des Pinocamphylxanthogensäureesters erhalten³⁾. Gildemeister und Köhler⁴⁾ erhielten bei der Zersetzung des *d*-Pinocamphylxanthogensäureesters aktives *d*- α -Pinen, das aber mit einem anderen Terpen verunreinigt war.

Durch Einhalten besonderer Versuchsbedingungen ist es Wallach⁵⁾ gelungen, *l*- α -Pinen aus Nopinolensäure darzustellen.

In den meisten pinenhaltigen Ölen dürften Gemische von *d*- und *l*-Pinen enthalten sein. Die Drehungsrichtung der Pinenfraktionen würde dann vom Überwiegen der einen oder anderen Modifikation abhängen. Zur Darstellung der optisch aktiven Modifikationen des α -Pinsens geht man daher zweckmäßig von Pinenfraktionen mit hoher Drehung aus, wobei jedoch zu beachten ist, daß die hohe Drehung eventuell durch Camphen bedingt sein kann. Man reinigt die unter 160⁰ siedenden Anteile

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 252 (1889), 132; 258 (1890), 343.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 258 (1890), 344.

³⁾ Tschugaeff, Journ. russ. phys. chem. Ges. 39 (1908), 1324; Chem. Zentralbl. 1908, I. 1179.

⁴⁾ Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 436.

⁵⁾ Liebigs Annalen 368 (1909), 1.

durch fraktionierte Destillation über Natrium, bis die erhaltenen Kohlenwasserstoffe im Siedepunkt und den übrigen Eigenschaften mit *i*- α -Pinen übereinstimmen. Die höchsten bisher beobachteten Drehungen sind:

für *d*- α -Pinen aus griechischem Terpentinöl:

$[\alpha]_D + 48,4^\circ$ (Sdp. 155 bis 156°; d_{25° 0,8542; n_{D25° 1,4634)¹⁾,

$[\alpha]_D + 46,73^\circ$ (Sdp. 156° bei 760 mm; d_{15° 0,8642; n_{D20° 1,46565)²⁾,

für *l*- α -Pinen aus dem Öl von *Eucalyptus laevopinea*:

$[\alpha]_{D19^\circ} - 48,63^\circ$ (Sdp. 157°; d_{16° 0,8626)³⁾.

α -Pinen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die, wie alle Terpene, bei längerem Stehen unter Autoxydation Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und teilweise verharzt. Es wird leicht in andere Terpene umgewandelt; so geht es durch erhöhte Temperatur (250 bis 270°) oder durch feuchte Salzsäure in Dipenten oder dessen Dichlorhydrat, durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinolen und Terpinen, wahrscheinlich über die Zwischenstufe des Dipentens, über. Durch Einwirkung von trocknen Halogenwasserstoffsäuren verwandelt sich α -Pinen in Derivate des Camphers, welche Reaktion für die synthetische Darstellung dieses Körpers von großer Bedeutung geworden ist.

Bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff bildet sich aus Pinen Pinolhydrat (Sobrerol) $C_{10}H_{18}O_2$, das sich manchmal aus alten Terpentinölen in Kristallen abscheidet. Die aktiven Formen des Pinolhydrats schmelzen bei 150°, die inaktiven bei 130,5 bis 131°. Beim Kochen mit Säuren entsteht aus ihm das charakteristisch riechende Oxyd Pinol, $C_{10}H_{16}O$. In Berührung mit verdünnten Mineralsäuren geht Pinen in Terpinhydrat $C_{10}H_{18}(OH)_2, H_2O$ (Smp. 116 bis 117°) über, wobei sich als primäres Produkt Terpeneol bildet, das auch aus Pinen bei der Hydratation mit Schwefelsäure und Eisessig entsteht.

Beim Schütteln mit 3- bis 5-prozentiger Schwefelsäure wird Pinen nur langsam angegriffen⁴⁾. Eine geeignete Methode zur

¹⁾ Vèzes, Bull. Soc. chim. IV. 5 (1909), 932.

²⁾ Gildemeister und Köhler, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 434; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 126.

³⁾ Smith, Journ. and. Proceed. of the Royal Soc. of N. S. Wales 32 (1898), 195; Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 22.

⁴⁾ Wallach, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908, Sitzung vom 8. Februar, S. 20.

Hydratation des Pinens besteht, wie Barbier und Grignard mitteilen¹⁾, in der Einwirkung einer 50-prozentigen wäßrigen Lösung von Benzolmonosulfosäure auf in Eisessig und Acetanhydrid gelöstes Pinen.

Oxydationsmittel wirken verschieden auf Pinen ein; während bei Anwendung konzentrierter Salpetersäure die Reaktion mitunter so heftig verläuft, daß Entzündung eintritt, gibt verdünnte Salpetersäure, ebenso wie Chromsäuregemisch, über Pinolhydrat oder Pinol hinweg neben niederen Fettsäuren und anderen Produkten schließlich Terephthalsäure, $C_8H_6O_4$, Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, und Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$. Wesentlich andere Ergebnisse liefert Kaliumpermanganat; ganz verdünnte Permanganatlösung veranlaßt, wie die Untersuchungen von Wagner²⁾ gezeigt haben, die Bildung vornehmlich neutraler Oxydationsprodukte. Bei Anwendung konzentrierter Lösung entsteht, neben anderen Produkten, eine einbasische Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, die Pinonsäure³⁾, die einerseits schließlich ebenfalls Terebinsäure, andererseits auch dieselben Abbauprodukte liefert, die bei der Oxydation von Abkömmlingen des Camphers auftreten.

Je nach der optischen Beschaffenheit des Ausgangsmaterials entsteht die Pinonsäure in aktiver ($[\alpha]_D$ in Chloroformlösung + oder -88 bis 90°) oder inaktiver Form. Die inaktive Form hat den Schmelzpunkt 103 bis 105° ; das Oxim schmilzt bei 150° ; von den aktiven Formen schmelzen die Säuren bei $69,5$ bis $70,5^\circ$, die Oxime bei 129° und die Semicarbazone bei 203 bis 204° . Bei der Umlagerung mit Schwefelsäure entsteht Methoäthylheptanonolid, dessen aktive Formen bei 46 bis 47° schmelzen, während die inaktive den Schmelzpunkt 63 bis 64° zeigt.

Diese Verbindungen eignen sich zur Charakterisierung der verschiedenen Modifikationen des α -Pinens. Bei der Einwirkung von Ozon auf Pinen entstehen Ozonide, die bei der Spaltung mit Wasser Pinonsäure geben⁴⁾.

¹⁾ Compt. rend. 145 (1907), 1425; Bull. Soc. chim. IV. 3 (1908), 139; 5 (1909), 512, 519.

²⁾ Berl. Berichte 27 (1894), 2270; 29 (1896), 881.

³⁾ Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 1345; 29 (1896); 529, 3027; Baeyer, Berl. Berichte 29 (1896), 22, 326, 1907, 1923, 2775; Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 426.

⁴⁾ Harries und Neresheimer, Berl. Berichte 41 (1908), 38.

α -Pinen ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer durch Addition lösbaren Doppelbindung und kann leicht in Derivate des Camphers übergeführt werden. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in völlig trocknes und abgekühltes Pinen entstehen z. B. Halogenide des Borneols, von denen das Chlorid (das sogenannte „Pinenchlorhydrat“), $C_{10}H_{16}HCl$, seines campherartigen Geruchs wegen „künstlicher Campher“ genannt, bei 125 bis 127°, das Bromid, $C_{10}H_{16}HBr$, bei 90° schmilzt, die beide durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in Camphen übergehen. Das wahre Pinenmonochlorhydrat hat Wallach durch Umsetzung des Homonopinols mit Phosphorpentachlorid erhalten. Läßt man Brom in trocknen Lösungsmitteln auf Pinen einwirken, so wird ein Molekül Brom unter Entfärbung glatt aufgenommen; bei weiterem Zusatze erfolgt die Aufnahme nur noch sehr langsam, und gleichzeitig tritt Bromwasserstoffentwicklung ein. Aus dem durch Addition eines Moleküls Brom an Pinen entstehenden Reaktionsprodukte läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf ein bei 169 bis 170° schmelzendes Dibromid gewinnen¹⁾, das in besserer Ausbeute bei der Behandlung von Pinen mit unterbromiger Säure entsteht und wahrscheinlich auch ein Campherderivat ist²⁾. Beim Abspalten von Bromwasserstoff mittels Anilin geht das Dibromid in Cymol über, während es beim Behandeln mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung ein neues Terpen vom Smp. 65 bis 66°, das Tricyclen, liefert³⁾.

Der Nachweis für die Anwesenheit des α -Pinens in einem Öle läßt sich durch das Nitrosochlorid und die Oxydationsprodukte erbringen. Vorausgesetzt, daß das Pinen keine hohe Drehung zeigt, läßt es sich am besten nachweisen durch das Nitrosochlorid, sowie durch die durch Umsetzung mit Basen daraus darstellbaren Nitrolamine. Für die Darstellung des Nitrosochlorids hat Wallach⁴⁾ folgende Vorschrift gegeben: Ein Gemenge von je 50 g Terpentinöl (gleichgiltig ob rechts- oder linksdrehend),

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 264 (1891), 8.

²⁾ Wagner u. Ginzberg, Berl. Berichte 29 (1896), 890.

³⁾ Godlewsky u. Wagner, Chem. Ztg. 21 (1897), 98.

⁴⁾ Liebigs Annalen 245 (1888), 251; 253 (1889), 251.

Eisessig und Äthylnitrit¹⁾ (bequemer ist die Anwendung von Amylnitrit²⁾) wird durch Kältemischung gut abgekühlt und in dasselbe nach und nach 15 ccm rohe (33-prozent.) Salzsäure eingetragen. Das Nitrosochlorid scheidet sich bald kristallinisch ab und wird ziemlich rein erhalten, wenn es mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen wird; aus dem Filtrat scheidet sich bei längerem Stehen in der Kälte noch etwas Nitrosochlorid aus. Vorteilhaft in Bezug auf die Ausbeute ist es, mit geringen Mengen zu arbeiten, da sich nur dann die für einen günstigen Verlauf der Reaktion notwendige niedrige Temperatur innehalten läßt; als Nebenprodukt bildet sich in großer Menge Pinol, $C_{10}H_{16}O$.

Das Nitrosochlorid bildet weiße Blättchen, die sich ziemlich leicht in Chloroform lösen und aus dieser Lösung durch Methanol abgeschieden werden können. Der Schmelzpunkt der umkristallisierten Verbindung, die ebenso wie die daraus erhaltenen Derivate optisch inaktiv ist, liegt bei 103° , doch sind auch höhere Schmelzpunkte (bis zu 115°) gefunden worden. Nach Beobachtungen Baeyers³⁾ ist das Pinennitrosochlorid eine Bisnitrosoverbindung $(C_{10}H_{16}Cl)_2N_2O_2$, die in ätherischer Lösung durch Salzsäure in Hydrochlorcarvoxim umgelagert wird⁴⁾; durch Abspaltung von Salzsäure mit alkoholischem Kali geht es in das als Oximidoverbindung erkannte⁵⁾ Nitrosopinen (Smp. 132°)⁶⁾ über, während aromatische Basen, wie Anilin und Toluidin, unter Bildung von Amidoazoverbindungen inaktives Pinen liefern. Anders verhält sich das Nitrosochlorid gegen Basen der Fettreihe und solche, die deren Charakter besitzen, wie z. B. Benzylamin und Piperidin; mit primären Basen sowie mit Piperidin

¹⁾ Man erhält dieses durch Zuließenlassen einer Mischung aus 200 g konzentrierter Schwefelsäure, 1,5 l Wasser und 100 g Alkohol zu einer mit 100 g Alkohol versetzten Auflösung von 250 g Natriumnitrit in 1 l Wasser; das sofort bei der Reaktion sich bildende Äthylnitrit muß in gut gekühlten Vorlagen verdichtet werden.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 54.

³⁾ Berl. Berichte 28 (1895), 648.

⁴⁾ Berl. Berichte 29 (1896), 12.

⁵⁾ Urban u. Kremers, Americ. chem. Journ. 16 (1894), 404; Baeyer, Berl. Berichte 28 (1895), 646; Mead u. Kremers, Americ. chem. Journ. 17 (1895), 607.

⁶⁾ Wallach u. Lorentz, Liebigs Annalen 268 (1891), 198.

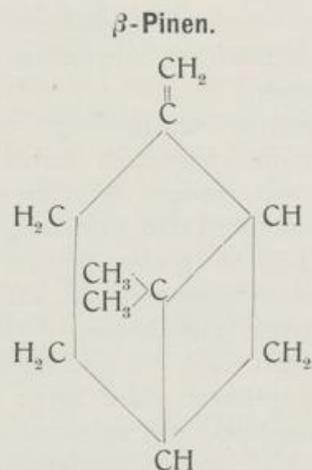
erfolgt Umsetzung zu Nitrolaminen, die sekundären Basen, wie Diäthylamin, hingegen bewirken Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Nitrosopinen.

Da die Nitrosochloride verschiedener Terpene sehr ähnliche Schmelzpunkte haben und außerdem ziemlich leicht zersetzlich sind, so eignen sie sich weniger zur Charakterisierung als die durch Kristallisationsfähigkeit und Beständigkeit ausgezeichneten Nitrolamine; diese sind in großer Anzahl dargestellt worden, jedoch benützt man vorzugsweise die durch Umsetzung mit Benzylamin oder Piperidin entstehenden Verbindungen. Zu ihrer Darstellung¹⁾ setzt man das Nitrosochlorid mit einem Überschuß der in Alkohol gelösten Base durch Erwärmen auf dem Wasserbade um und scheidet das entstandene Nitrolamin durch Zusatz von Wasser aus; der Schmelzpunkt des Pinennitrolpiperidins liegt bei 118 bis 119°, der des Nitrolbenzylamins bei 122 bis 123°.

Zu bemerken ist, daß, wie bereits mitgeteilt ist, die Ausbeute an Nitrosochlorid umso geringer wird, je stärker das optische Drehungsvermögen des Ausgangsmaterials ist²⁾. Wenn sehr stark drehende Pinenfractionen vorliegen, bedient man sich zum Nachweis daher vorteilhafter der oben erwähnten Pinonsäure. 100 g Pinen werden mit 233 g Kaliumpermanganat und 3 l Wasser unter Eiskühlung geschüttelt. Aus der Oxydationslauge erhält man dann, nach Entfernung des nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffs und der entstandenen neutralen Produkte durch Ausschütteln mit Äther, beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Pinonsäure. Zum Nachweis von Pinen überhaupt genügt schon die Charakterisierung der Säure durch Darstellung des Semicarbazons (Smp. 204°). Will man dagegen aktives Pinen neben inaktivem feststellen, so ist es nötig, die Säure in reiner Form zu isolieren, was durch Fraktionierung im Vakuum (Sdp. 168° bei 12 mm Druck) in den meisten Fällen gelingt. Die Darstellung der bereits beschriebenen Derivate der Säuren und die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens vervollständigen den Nachweis.

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 245 (1888), 253; 252 (1889), 130.

²⁾ Tilden, Journ. chem. Soc. N. S. 15 (1877), 554; 85 (1904), 759; Kramers, Pharm. Rundsch. (Neuyork) 13 (1895), 135. Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 433.



β -Pinen (Nopinen) kommt neben α -Pinen in den Terpentinölen vor, außerdem auch im Kienöl, sibirischen Fichtennadelöl, Citronenöl¹⁾, Corianderöl²⁾, Cuminöl³⁾, Ysopöl⁴⁾ und Muskatnußöl; es wird voraussichtlich noch in einer ganzen Reihe von ätherischen Ölen gefunden werden. Auf synthetischem Wege ist es von Wallach⁵⁾ dargestellt worden. Er ging von Nopinon aus, das er mit Bromessigester zu Nopinolessigester kondensierte, der durch Behandlung mit Acetanhydrid β -Pinen liefert.

Als Eigenschaften wurden ermittelt:

Sdp. 164 bis 166^o, $d_{15^{\circ}}$ 0,8650, α_D — 19^o 29' (aus Ysopöl), $n_{D20^{\circ}}$ 1,47548⁶⁾.

Wallach⁷⁾ bestimmte an zwei, zu verschiedenen Malen dargestellten, synthetischen Produkten: Sdp. 163 bis 164^o, $d_{22^{\circ}}$ 0,8675, α_D — 22^o 5', $n_{D22^{\circ}}$ 1,4749.

Sdp. 162 bis 163^o, $d_{22^{\circ}}$ 0,8660, α_D — 22^o 20', $n_{D22^{\circ}}$ 1,4724⁷⁾.

¹⁾ Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 442.

²⁾ Walbaum u. Müller, ibidem 657; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 32.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 35.

⁴⁾ Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, 417; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 119.

⁵⁾ Liebigs Annalen 363 (1908), 1.

⁶⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 119.

⁷⁾ Liebigs Annalen 363 (1908), 10.

Bei der Hydratation mit Eisessig-Schwefelsäure entsteht aus β -Pinen in der Hauptsache Terpinen¹⁾.

β -Pinen liefert kein Nitroschlorid. Mit Chlorwasserstoff erhält man aus β -Pinen ein Gemenge von Dipentendichlorhydrat und Bornylchlorid. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Nitroso- β -Pinen, das bei der Reduktion in Amidoterebenten übergeht. Dieses gibt bei der Behandlung mit salpetriger Säure einen Alkohol, der bei der Oxydation mit Chromsäure Tetrahydrocuminaldehyd (Smp. des Semicarbazons, 201 bis 203°) und Cuminsäure (Smp. 115°) liefert²⁾. Von α -Pinen ist es besonders leicht durch die Oxydationsprodukte zu unterscheiden. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht, neben einem bei 76 bis 78° schmelzenden Glykol, als wichtigstes Produkt die durch ihr schwerlösliches Natriumsalz leicht zu isolierende, bei 126 bis 127° schmelzende Nopinsäure. Um β -Pinen nachzuweisen, oxydiert man am besten die zwischen 160 und 170° siedende Fraktion nach der von Wallach³⁾ für die Darstellung des nopinsauren Natriums angegebenen Vorschrift. Je 300 g Pinen werden mit einer Auflösung von 700 g Kaliumpermanganat in 9 l Wasser unter Zusatz von 150 g Natriumhydroxyd auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei erheblich und die Oxydation ist in etwa 20 Minuten beendet, während ohne Zusatz von Alkali etwa 12 Stunden erforderlich sind, bis das Permanganat verbraucht ist. Nun wird nicht angegriffener Kohlenwasserstoff im Dampfstrom abgeblasen, vom Braunstein abfiltriert und die Oxydationsflüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure auf etwa 3 l eingedampft. Nach dem Erkalten kristallisiert nopinsaures Natrium aus, das abgesaugt und durch Umkristallisieren gereinigt wird.

Die freie Nopinsäure aus 1- β -Pinen hat folgende Eigenschaften: Smp. 126°, d_{17}^{20} 0,781, $[\alpha]_D^{20}$ -15,64° (in äther. Lösung).

Zur weiteren Charakterisierung kann die Nopinsäure durch Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Permanganat in schwefelsaurer Lösung in Nopinon übergeführt werden, ein Keton, das zu verschiedenen interessanten Synthesen von Terpenen und

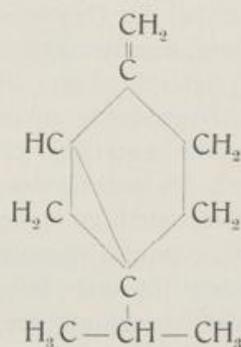
¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 363 (1908), 1.

²⁾ Pesci und Bettelli, Gazz. chim. ital. 16 (1886), 337; Wallach, Liebigs Annalen 346 (1906), 246.

³⁾ Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 228.

Terpenabkömmlingen gedient hat. Von den Derivaten dieses Ketons sind zu erwähnen: das Semicarbazon vom Smp. 188°, die Benzylidenverbindung vom Smp. 106 bis 107° und die durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung des Ketons entstehende Verbindung $C_{18}H_{20}OCl_3$ vom Smp. 148°.

Sabinen.



Dieser dem β -Pinen in mancher Hinsicht ähnliche Kohlenwasserstoff ist bis jetzt im Sadebaumöl, Ceylon-Cardamomenöl, Majoranöl und Pileaöl aufgefunden worden. Als Konstanten sind angegeben:

Sdp. 162 bis 166°, d_{20}^0 0,840, $\alpha_D + 63^\circ$, n_D 1,466.¹⁾

Sdp. 163 bis 165°, d_{20}^0 0,842, $\alpha_D + 67,5^\circ$, n_D 1,4678.²⁾

Schimmel & Co. ermittelten bei der Fraktionierung einer größeren Menge Sabinens aus Sadebaumöl folgende Eigenschaften:

20% vom Sdp. 162 bis 163°, d_{15}^0 0,8481, $\alpha_D + 59^\circ 30'$,

49% „ „ 163 „ 164°, „ 0,8480, „ $+ 63^\circ 50'$,

31% „ „ 164 „ 165°, „ 0,8482, „ $+ 68^\circ 54'$.

Besonders hervorzuheben ist das niedrige spezifische Gewicht, durch das sich Sabinen von ähnlich siedenden Kohlenwasserstoffen unterscheidet.

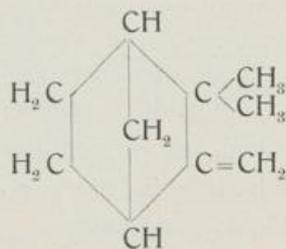
Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht Sabinen in Terpinen über, mit Halogenwasserstoff entstehen die betreffenden Terpinendihalogenhydrate, durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte bilden sich aus Sabinen

¹⁾ Semmler, Berl. Berichte 33 (1900), 1464.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 350 (1906), 163.

aktives Terpinenol-4 und Terpinenterpin (s. u. Terpinenol). Die Oxydation mit Permanganat verläuft analog wie beim β -Pinen. Das bei 54° schmelzende und unter 15 mm Druck bei 148 bis 150° siedende Sabinenglykol hat Semmler zum Nachweis von Sabinen benutzt. Einfacher und sicherer ist jedoch der von Wallach empfohlene Nachweis mittels des bei der Oxydation bei Gegenwart von freiem Natriumhydroxyd entstehenden schwerlöslichen sabinensauren Natriums¹⁾. Die freie Sabinensäure schmilzt bei 57° . Genau wie Nopinsäure läßt sie sich zu einem Keton $C_9H_{14}O$, dem Sabinaketon, oxydieren, das ebenfalls als Ausgangsmaterial für Synthesen in der Terpenreihe Verwendung gefunden hat. Das Semicarbazon schmilzt bei 141 bis 142° . Mit Chlorwasserstoff entsteht aus Sabinaketon in methylalkoholischer Lösung ein Monohydrochlorid $C_9H_{15}OCl$ mit dem Smp. 77 bis 78° , während in Eisessiglösung eine Verbindung $C_{18}H_{29}OCl_3$ vom Smp. 124° erhalten wird. Natriumhypobromit oxydiert das Sabinaketon zu Thujadicarbonsäure, deren Schmelzpunkt bei 142 bis 143° liegt.

Camphen.



Camphen ist der einzige im festen Zustande in der Natur vorkommende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$; trotzdem ist es nur selten gelungen, ihn aus einem ätherischen Öl als kristallisierten Körper abzuscheiden. In dieser Form ist l-Camphen aus dem sibirischen Fichtennadelöl isoliert worden; auch aus dem Vorlauf des Ceylon-Citronellöls konnten Schimmel & Co. festes Camphen gewinnen. Der Kohlenwasserstoff findet sich im Pflanzenreich in beiden optisch aktiven Modifikationen:

Als d-Camphen (Austracamphen Berthelots) im Cypressenöl, sibirischen Fichtennadelöl, Ingweröl, Muskatnußöl, Campheröl,

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 359 (1908), 266.

Citronen- und Apfelsinen-Petitgrainöl, süßen Orangenblütenöl, Öl von *Eucalyptus Globulus* und Spiköl;

Als 1-Camphen (Terecamphen Berthelots)¹⁾ im Öl der Zweige von *Juniperus phoenicea*, Citronenöl, Neroliöl (?), Baldrianöl, Kessoöl, Öl von *Artemisia Herba-alba* und von *Chrysanthemum sinense* var. *japonicum*.

Außerdem wurde Camphen gefunden im Wacholderbeeröl, Öl der Douglasfichte, Citronellöl, japanischen Zimtöl, Bergamottöl, Rosmarinöl und Fenchelöl.

Künstlich erhält man Camphen auf verschiedene Weise, hauptsächlich durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Bornylchlorid oder -bromid (aus Pinen oder Borneol); am bequemsten bereitet man es aus Isoborneol durch Wasserentziehung mit Zinkchlorid, doch erhält man auf diesen Wegen auch meist Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe.

Camphen stellt eine weiße, krümelig-kristallinische, schwach campherartig riechende Masse dar, die zur Sublimation neigt, sonst aber gegen Luft und Licht bedeutend beständiger ist als die übrigen Terpene. Da es in festem Zustande erhalten wird und durch Lösen in Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser von flüssigen Beimengungen befreit werden kann, so ist es eins der wenigen Terpene, die in ziemlicher Reinheit darstellbar sind. Als Konstanten werden folgende angegeben:

für Camphen aus Borneol-Bornylchlorid:

Smp. 48 bis 49°, Sdp. 160 bis 161^{0,2)}; $d_{48^{\circ}}$ 0,850, $n_{C_{48}^{\circ}}$ 1,4555³⁾;

Smp. 53,5 bis 54°, $d_{\frac{53,5^{\circ}}{4^{\circ}}}$ 0,83808, $n_{D_{58,6^{\circ}}}$ 1,45314⁴⁾;

für Camphen aus Pinen-Bornylchlorid:

Smp. 51 bis 52°, Sdp. 158,5 bis 159,5°, $d_{\frac{51^{\circ}}{4^{\circ}}}$ 0,84224, $n_{D_{54^{\circ}}}$ 1,45514⁵⁾;

für Camphen aus Isoborneol:

Smp. 50°, Sdp. 159 bis 160^{0,6)}, 56° bei 15 mm.

¹⁾ Als Terecamphen wird mitunter auch jedes aus Pinenchlorhydrat dargestellte Camphen bezeichnet.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 234.

³⁾ Wallach, Liebigs Annalen 245 (1888), 210.

⁴⁾ Brühl, Berl. Berichte 25 (1892), 164.

⁵⁾ Brühl, Berl. Berichte 25 (1892), 162.

⁶⁾ Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 8.

Dem dürften bei 20° etwa die Werte d 0,870 und n_D 1,470 entsprechen.

Das Drehungsvermögen des künstlich aus Pinen- oder Borneol-Bornylchlorid dargestellten Kohlenwasserstoffs schwankt je nach dem Drehungsvermögen des Ausgangsmaterials und nach der Höhe und Dauer der bei der Umsetzung angewendeten Temperatur; so erhielten Bouchardat und Lafont¹⁾ bei der Umsetzung von 1-Pinen-Bornylchlorid ($[\alpha]_D - 28^\circ 30'$) mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung bei 150 bis 170° Kohlenwasserstoffe, deren Rotationsvermögen $[\alpha]_D$ zwischen $-80^\circ 37'$ und $-30^\circ 30'$ lag.

Für ein aus Borneol-Bornylchlorid gewonnenes d-Camphen beobachtete Kachler²⁾ $[\alpha]_{D85^\circ} + 20^\circ$ (100,3 mm).

Camphen lagert sich nicht so leicht in Isomere um wie andere Terpene; zwar wird es auch durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur oder durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln wie Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid oder konzentrierter Schwefelsäure verändert, es entstehen aber dabei Zersetzungsprodukte, welche nicht der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechen.

Als Terpen mit einer Doppelbindung liefert Camphen Additionsprodukte, sowohl mit Halogenen (Smp. des Dibromids, 91 bis 91,5°) als auch mit Halogenwasserstoffen, dagegen nicht mit Nitrosylchlorid; jedoch sind einige teils direkt, teils auf Umwegen gewonnene Verbindungen des Camphens mit Oxyden des Stickstoffs bekannt. Über die Beziehungen zwischen Pinenhydrochlorid, Camphenhydrochlorid und den entsprechenden Verbindungen des Borneols oder Isoborneols liegen ausgedehnte Untersuchungen vor.

Camphenchlorhydrat wird erhalten durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung des Camphens. Es schmilzt bei etwa 155°; die Literaturangaben³⁾ stimmen aber nicht miteinander überein, es werden Schmelzpunkte von 142 bis 164° angegeben.

¹⁾ Compt. rend. 104 (1887), 694; Bull. Soc. chim. II. 47 (1887), 439.

²⁾ Liebigs Annalen 197 (1879), 97.

³⁾ Kachler u. Spitzer, Liebigs Annalen 200 (1880), 343; Jünger u. Klages, Berl. Berichte 29 (1896), 545; Reychler, ibidem 32 (1899), 2302; Kondakow, Journ. f. prakt. Chem. II. 65 (1902), 201.

Oxydationsmittel, wie Permanganat, Salpetersäure, Chromsäuregemisch und Ozon wirken nicht in gleicher Weise auf den Kohlenwasserstoff ein. Aus dem Verlauf der Oxydation mit Permanganat scheint hervorzugehen, daß das künstliche Camphen nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch von wenigstens drei verschiedenen Kohlenwasserstoffen besteht. So resultierten bei der Oxydation eines aus Isoborneol dargestellten Camphens mit Permanganat drei verschiedene Produkte: Camphenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, Smp. 200° , Camphencamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, Smp. $135,5$ bis 136° und Cyclen, $C_{10}H_{16}$, Smp. 68° , Sdp. $152,8^{(1)}$. Aus dem Camphenglykol entsteht durch weitere Oxydation Camphenylsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, (Smp. 171 bis 172°), und Camphenilon, $C_9H_{14}O$ (Smp. 36 bis 38°). Aus dem natürlichen Camphen scheint eine isomere Camphencamphersäure (Smp. 142°) zu entstehen, die mit der oben erwähnten nicht identisch ist²⁾. Salpetersäure oxydiert Camphen zur dreibasischen Camphoylsäure (Marsh und Gardner), $C_{10}H_{14}O_6$ (Bredts Carboxylapocamphersäure, Smp. 202°); daneben entstehen geringe Mengen des schon erwähnten Ketons $C_9H_{14}O$; Chromsäuregemisch liefert in der Hauptsache Campher neben wenig Camphersäure und anderen Produkten. Durch Oxydation mit Ozon gelangt man zu Camphenilon.

Alle diese Derivate eignen sich aber nicht gut zur Charakterisierung des Camphens. Hat man schon ziemlich reine, stark camphenhaltige Fraktionen, so kann man den Kohlenwasserstoff in Gestalt seines Chlorhydrats abscheiden; besser aber ist Camphen durch die Überführung in Isoborneol nachzuweisen. Nur wenn neben dem Camphen Pinen in größerer Menge vorhanden ist, läßt sich der Nachweis auch auf diese Weise schlecht führen, weil das mit dem Isoborneol zugleich entstehende inaktive Terpeneol ersteres in Lösung erhält und eine Trennung des Gemisches nur unvollkommen gelingt.

Zur Umwandlung des Camphens in Isoborneol³⁾ werden 100 T. Camphenfraktion mit 250 T. Eisessig und 10 T. 50-prozentiger Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln 2 bis 3

¹⁾ Moycho u. Zienkowski, Liebigs Annalen 340 (1905), 17, 40.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 366 (1907), 84.

³⁾ Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 1. — Neben Isoborneol bildet sich auch etwas Borneol. Aschan, Berl. Berichte 40 (1907), 4923.

Stunden lang auf 50 bis 60° erwärmt; das anfangs in zwei Schichten getrennte Gemisch wird schließlich homogen und nimmt schwach rötliche Färbung an. Nach beendeter Reaktion scheidet man das gebildete Acetat durch Wasser ab, wäscht es wiederholt und verseift es durch Erwärmen mit einer Auflösung von 50 g Kalihydrat in 250 g Alkohol. Nach Entfernung des Alkohols fällt das Isoborneol auf Zusatz von Wasser zum Rückstande als krümelige Masse aus, die durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt wird. Der Schmelzpunkt des Isoborneols liegt bei 212°; die Bestimmung muß jedoch, wegen der außerordentlichen Sublimationsfähigkeit des Isoborneols, im beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhrchen vorgenommen werden. Zur weiteren Charakterisierung des Isoborneols kann auch noch seine Bromalverbindung vom Smp. 71 bis 72° herangezogen werden.

Zu bemerken ist, daß dieses Isoborneol stets auch Borneol enthält. Die Phenylurethane beider Alkohole schmelzen bei 138 bis 139°.

Einige neuere Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß Camphen in verschiedenen Modifikationen vorkommt, die sich durch ihre Konstanten, sowie durch die Oxydationsprodukte unterscheiden, über deren Konstitution jedoch bis jetzt noch nichts Näheres bekannt ist. So isolierte Wallach¹⁾ aus einem sibirischen Fichtennadelöl ein Camphen mit folgenden Eigenschaften:

Smp. 39°, Sdp. 160 bis 161°, $d_{40} 0,8555$, $[\alpha]_D - 84,9$, $n_{D40} 1,46207$, Mol.-Refr. 43,71, ber. f. $C_{10}H_{16}$ $f = 43,53$.

Durch Oxydation dieses Camphens mit Permanganat entstand eine mit Camphencamphersäure isomere Säure vom Smp. 142°. Das Chlorhydrat schmolz bei 51°. Dasselbe Camphen ist auch im Citronellöl nachgewiesen worden.

Aus Bornylamin erhielt Wallach²⁾ durch die Einwirkung von Natriumnitrit ein Camphen (Smp. 50°; Sdp. 160 bis 161°), das durch eine auffallend starke optische Aktivität ($[\alpha]_D + 103,89$) ausgezeichnet war.

¹⁾ Liebigs Annalen 357 (1907), 79.

²⁾ Ibidem 84.

Fenchon.

Ein strikter Beweis dafür, daß sich Fenchon in ätherischen Ölen findet, ist bisher noch nicht erbracht worden, man hat nur aus der Bildung von Fenchylalkohol aus Terpenfraktionen, die um 160° siedeten, auf das Vorkommen von Fenchon geschlossen; so erhielten Bouchardat und Tardy¹⁾ aus einem Öl von *Eucalyptus Globulus* ein Terpen, das beim Erhitzen mit Benzoesäure Fenchylalkohol lieferte. Als dieselben Autoren französisches Terpenöl mit Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$ seines Gewichts) versetzten und dann das Reaktionsprodukt mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 150° erhitzten, entstand u. a. ein ziemlich lösliches Kaliumsalz, das durch Zusatz von Wasser in Kaliumbisulfat und d-Fenchylalkohol zerfiel²⁾. Schimmel & Co. konnten aber bei Wiederholung des Versuchs diesen Alkohol nicht finden³⁾. Da es jedoch nicht ausgeschlossen erscheint, daß auch Fenchon unter die natürlich vorkommenden Terpene einzureihen ist, so möge es auch hier kurz erwähnt werden.

Künstlich ist Fenchon durch Wasserentziehung aus Fenchylalkohol oder durch Salzsäureabspaltung aus Fenchylchlorid dargestellt worden⁴⁾; auch wurde es aus Nopinon, einem Abbauprodukt des β -Pinens, auf synthetischem Wege gewonnen⁵⁾. Durch Umsetzung von Fenchylamin mit salpetriger Säure erhielt Wallach⁶⁾ in der Hauptsache ein bei 156 bis 157° siedendes Fenchon mit den Konstanten: $d_{19} 0,869$, $\alpha_D - 32^\circ 12'$, $n_{D19} 1,4724$.

Die Isomerieverhältnisse sind bei diesem Kohlenwasserstoff noch viel komplizierter als bei den Camphenen, und kaum eins der erhaltenen Fenchene dürfte ein einheitlicher, reiner Kohlenwasserstoff gewesen sein. Selbst bei gleichmäßiger Darstellungsweise ergaben sich Schwankungen in den Konstanten, besonders im Drehungsvermögen. Neben semicyclischen Fenchenen scheinen auch solche mit der doppelten Bindung im Ring zu existieren,

¹⁾ Compt. rend. 120 (1895), 1418.

²⁾ Compt. rend. 125 (1897), 113.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 47.

⁴⁾ Wallach, Liebigs Annalen 263 (1891), 149.

⁵⁾ Wallach, ibidem 357 (1907), 53; 363 (1908), 3.

⁶⁾ Ibidem 362 (1908), 180.

deren Siedepunkt bedeutend tiefer liegt. Für das nur in flüssigem Zustande bekannte, im Geruch an Camphen erinnernde Terpen sind als Konstanten ermittelt:

Sdp. 154 bis 155°, d_{18}° 0,8660, n_{D18}° 1,4693.

Sdp. 155 bis 156°, d_{18}° 0,8670, n_{D18}° 1,47047¹⁾, $\alpha_D \pm 21^{\circ 2)}$.

Bei wiederholten Versuchen ist im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden worden:

Sdp. 154 bis 156° (765 mm), d_{15}° 0,8660 bis 0,8665,
 n_{D16}° 1,46733 bis 1,46832.

Aus dem oben erwähnten l-Fenchen ($[\alpha]_D - 32^{\circ}12'$) stellte Wallach³⁾ ein rechtsdrehendes Dibromid dar, das bei 87 bis 88° schmolz und die spez. Drehung $+ 42,83^{\circ}$ zeigte. Ein aus d-Fenchen erhaltenes Dibromid (das Fenchen war aus l-Fenchen aus Thujaöl dargestellt) schmolz gleichfalls bei 87 bis 88°. Ein Gemisch gleicher Teile der Bromide zeigte nach dem Umkristallisieren den Smp. $62^{\circ 4)}$.

Sonst gibt Fenchen aber weder mit Halogenen noch mit Halogenwasserstoffen oder Nitrosylchlorid charakteristische Additionsprodukte, die zum Nachweis herangezogen werden könnten; dagegen läßt es sich in derselben Weise, wie beim Camphen angegeben ist, mit Eisessig und Schwefelsäure zu einem Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Isofenchylalkohol (Smp. 61,5 bis 62°), hydratisieren, der mit Phenylisocyanat ein bei 106 bis 107° schmelzendes Phenylurethan liefert⁵⁾.

Aus den semicyclischen Fenchenen entstehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxyfenchensäuren, die durch schwerlösliche Natriumsalze ausgezeichnet sind.

Isufenchen. Das von Bertram und Helle⁶⁾ aus Isofenchylalkohol erhaltene Isufenchen wurde von Wallach⁷⁾ als D-d-Fenchen erkannt.

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen **300** (1898), 313.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen **302** (1898), 376.

³⁾ Liebigs Annalen **362** (1908), 182.

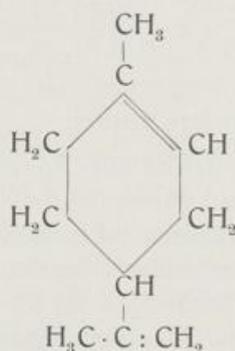
⁴⁾ Ibidem 199.

⁵⁾ Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 293; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 55; April 1900, 57.

⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 303.

⁷⁾ Liebigs Annalen **362** (1908), 193.

Limonen.



Limonen ist ein sehr verbreitetes Terpen; es findet sich in den ätherischen Ölen außer in der rechts- und linksdrehenden auch in der racemischen Modifikation, die Dipenten genannt und gewöhnlich als besonderer Kohlenwasserstoff aufgeführt wird.

d-Limonen ist enthalten in den Aurantienölen, am reichlichsten im Pomeranzenschalen-, im Citronen-, Bergamott-, Mandarinenöl, italienischen und westindischen Limettöl, Neroli- und Petitgrainöl, ferner im virginischen Cedernblätteröl, im Nadelöl von *Callitris glauca*, Gingergrasöl, Campheröl, Kuromojiöl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Cedroöl, Manila-Elemiöl, Buccoblätteröl, Kümmelöl, Dillöl, macedonischen Fenchelöl, Sellerieöl, Öl von *Monarda punctata* und im Erigeronöl.

l-Limonen ist gefunden worden im Edeltannenzapfen- und nadelöl, Terpentinöl von *Pinus serotina*, finnländischen Terpentinöl (?), Öl von *Monodora Myristica*, *Eucalyptus Staigeriana*, amerikanischen Pfefferminzöl, russischen Krauseminzöl, Öl von *Bystropogon organifolius*, amerikanischen Poleiöl, Verbenaöl und Goldrutenöl.

Limonen von nicht bekannter Drehungsrichtung ist nachgewiesen worden im Rautenöl, Myrrhenöl, in einem Fagaraöl und im Öl von *Monarda fistulosa*.

Auch auf synthetischem Wege ist Limonen wiederholt dargestellt worden.

Man kann d-Limonen in ziemlicher Reinheit durch fraktionierte Destillation von Pomeranzenschalen- oder Kümmelöl, l-Limonen in gleicher Weise aus Edeltannenzapfenöl darstellen. Der sorgfältigst gereinigte Kohlenwasserstoff besitzt angenehmen citronenartigen Geruch. Die physikalischen Konstanten sind etwa folgende:

Sdp. 175 bis 176°, d_{15° 0,850, n_{D20° 1,475.

Für l-Limonen aus Fichtennadelöl fand Wallach:

Sdp. 175 bis 176°, d_{20° 0,846, n_{D20° 1,47459¹⁾.

Das Drehungsvermögen ist sehr hoch, wechselt aber mit der Darstellung; als höchste Ablenkung für den natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoff wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. für ein im Vakuum fraktioniertes d-Limonen aus Kümmelöl $[\alpha]_D + 123^\circ 40'$ beobachtet; ein von Godlewski und Roshanowitsch²⁾ dargestelltes synthetisches Limonen zeigte $[\alpha]_D + 125^\circ 36'$. Für l-Limonen aus Fichtennadelöl hat Wallach³⁾ $[\alpha]_D - 105^\circ$ (in Alkohol- oder Chloroformlösung) angegeben; an l-Limonen aus Tannenzapfenöl wurden im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 176,5°, d_{15° 0,8472, $\alpha_D - 101^\circ 10'$, $[\alpha]_D - 119,41^\circ$,
 n_{D20° 1,47303.

Die beiden Limonene verhalten sich chemisch vollkommen gleich, sie geben dieselben, sich nur durch die Drehungsrichtung unterscheidenden Derivate; durch Mischen von d- und l-Limonen entsteht Dipenten, das sich auch bildet, wenn die optisch aktiven Limonene auf höhere Temperatur erhitzt oder mit Säuren behandelt werden. Säuren bewirken bei der Einwirkung in der Kälte oft Wasseranlagerung unter Bildung von Terpeneol und Terpinhydrat, warme Säuren spalten aber aus diesen Produkten beim Erwärmen wieder Wasser ab unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt Limonen in Cymol. In völlig trockenem Zustande absorbiert Limonen ein Molekül Halogenwasserstoff unter Bildung von Limonenmonochlorhydrat,

¹⁾ Liebigs Annalen 246 (1888), 222.

²⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 31 (1899), 209. Nach Chem. Zentralbl. 1899, I. 1241.

³⁾ Liebigs Annalen 246 (1888), 222; Wallach u. Conrady, ibidem 252 (1889), 145.

das bei der Behandlung mit Natriumacetat aktives α -Terpineol liefert¹⁾; nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit findet Addition zweier Moleküle Halogenwasserstoff statt, und dabei bilden sich die auf S. 329 beschriebenen Derivate des Dipentens.

Limonen nimmt 4 Atome Brom auf und bildet damit das bei 104 bis 105° schmelzende, optisch aktive Limonentetrabromid (s. S. 327). Durch Addition von Nitrosylchlorid entstehen jeweils zwei physikalisch isomere (α - und β -) Nitrosochloride²⁾, die in ähnlicher Weise wie Pinennitrosochlorid dargestellt werden und durch Chloroform, in dem sie verschieden löslich sind, getrennt werden können. Die Nitrosochloride verhalten sich chemisch vollkommen gleich, sie gehen beide durch Salzsäureentziehung mit alkoholischem Alkali in das bei 72° schmelzende Carvoxim über und liefern bei der Umsetzung mit Basen dieselben (zwei Reihen) Nitrolamine³⁾, von denen zu erwähnen sind das α - und β -Nitrolpiperidin, Smp. 94° resp. 110°, das α - und β -Anilid, Smp. 112° resp. 153°, und das α -Nitrolbenzylamin vom Smp. 93°. Auch das oben genannte Limonenmonochlorhydrat liefert ein Nitrosat.

Durch verdünnte Permanganatlösung wird Limonen in den gesättigten vieratomigen Alkohol Limonetril (Smp. 191,5 bis 192°) übergeführt⁴⁾; die sonstigen, bei Oxydationen von Limonen entstehenden Produkte bieten wenig Charakteristisches.

Das am bequemsten zur Identifizierung zu verwendende Derivat des Limonens ist das Tetrabromid; um es darzustellen, verdünnt man nach Wallachs Angabe⁵⁾ die auf Limonen zu prüfende, möglichst reine Fraktion mit etwa dem vierfachen Volumen Eisessig und setzt der gut gekühlten Lösung so lange tropfenweise Brom hinzu, wie dieses unter Entfärbung aufgenommen wird; die nach längerem Stehen sich ausscheidenden Kristalle werden abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Sie sind im Gegensatz zu denen des Dipententetrabromids meist

¹⁾ Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2190; Wallach, Liebigs Annalen 350 (1906), 154.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 252 (1889), 109.

³⁾ Wallach, Liebigs Annalen 270 (1892), 172.

⁴⁾ Wagner, Berl. Berichte 23 (1890), 2315.

⁵⁾ Liebigs Annalen 239 (1887), 3.

glattflächig, weich und biegsam¹⁾. Der Schmelzpunkt des reinen Tetrabromids liegt bei 104,5°, die spezifische Drehung in Chloroformlösung beträgt +73,27 resp. -73,45°.

Zu berücksichtigen ist bei der Darstellung des Tetrabromids, daß es nicht auf Anwendung absolut wasserfreier Reagentien ankommt, diese geben vielmehr zur Bildung eines nicht kristallisierenden Tetrabromids Veranlassung; trotzdem ist das kristallisierte Produkt als das normale Bromid anzusehen.²⁾ Alkohol und Äther als Verdünnungsmittel anzuwenden, wird von Wallach widerraten, da sie die Entstehung flüssiger Nebenprodukte veranlassen; der gleiche Übelstand tritt auch ein, wenn die Terpenfraktionen wenig einheitlich sind.

Kleine Abänderungen in der Methode der Darstellung sind von verschiedenen Seiten empfohlen worden. Baeyer und Villiger³⁾ benutzen als Verdünnungsmittel ein Gemisch von 1 Vol. Amylalkohol und 2 Vol. Äther und tropfen das Brom unter Abkühlen ein; in dem Maße, wie der Äther verdunstet, soll sich alsdann das Tetrabromid abscheiden.

Power und Kleber⁴⁾ lassen die auf Limonen zu prüfende Fraktion so lange in ein abgekühltes Gemisch von Eisessig und Brom eintropfen, bis ein nur noch geringer Überschuss an Brom vorhanden ist, entfärben dann mit wäßriger Lösung von schwefliger Säure und fällen das Bromid mit Wasser; sie wollen auf diese Weise die bei der sonst üblichen Bromierungsart stets zu beobachtende Bildung von Bromwasserstoff vermeiden und verhindern, daß nichtkristallisierende Bromide aus isomeren Terpenen gebildet werden.

Eine Vereinigung beider Methoden ist schließlich von Godlewsky⁵⁾ empfohlen worden, der vorschreibt, die Lösung des Terpens in einer Mischung gleicher Gewichtsteile Amylalkohol und Äther in ätherische Bromlösung, die während der Dauer der Reaktion mit Eiswasser zu kühlen ist, eintropfen zu lassen.

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 227 (1885), 279.

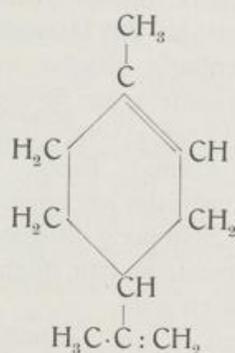
²⁾ Wallach, ibidem 264 (1891), 14.

³⁾ Berl. Berichte 27 (1894), 448.

⁴⁾ Pharm. Rundschau (Neuyork) 12 (1894), 160; Arch. der Pharm. 232 (1894), 646.

⁵⁾ Chem. Ztg. 22 (1898), 827.

Dipenten.



In der Natur ist die optisch inaktive Modifikation des Limonens, das Dipenten, oft beobachtet worden, allerdings nicht so häufig wie Limonen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß nachgewiesenes Dipenten infolge der Darstellungsweise oder durch langes Erhitzen der Öle beim Fraktionieren sich aus ursprünglich vorhandenem Pinen oder Limonen gebildet haben kann. Dipenten ist in folgenden Ölen aufgefunden worden: Im Öl des Terpentin verschiedener Pinusarten, in Kienölen, im Rottannennadelöl, schwedischen Terpentinöl, sibirischen Fichtennadelöl, Nadelöl von *Callitris glauca*, Palmarosaöl, Lemongrasöl, Citronellöl, Gingergrasöl, Cardamomenöl, Pfefferöl, Cubebenöl, Muskatnußöl, Boldoblätteröl, Kuromojiöl, Campheröl, Zimtwurzelöl, Massoyrindenöl, Apopinöl, Bergamottöl, Limettblätteröl, Neroliöl, Wartaraöl, Buccoblätteröl, Weihrauchöl, Elemiöl, Myrrhenöl, Myrtenöl, Ajowanöl, Corianderöl, Cuminöl, Fenchelöl, Öl von *Satureja Thymbra*, *Thymus capitatus*, im amerikanischen Poleiöl, Kessowurzelöl und Goldrutenöl.

Abgesehen von seiner Bildung aus gleichen Teilen d- und l-Limonen wird es synthetisch durch Polymerisation des ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes Isopren, C_5H_8 , sowie neben Terpinen durch Wasserentziehung aus den aliphatischen Alkoholen Linalool und Geraniol erhalten; es entsteht aber auch durch Isomerisierung anderer Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, z. B. Pinen, Limonen, Phellandren, sowie aus sauerstoffhaltigen Verbindungen durch verschiedene Umwandlungen,

so z. B. aus Cineol, Terpeneol und Terpinhydrat. Auch wurde Dipenten neben Cineol und Limonen bei der Umsetzung des Fenchylamins mit salpetriger Säure erhalten.

Das relativ reinste Dipenten erhält man bei der trocknen Destillation des Kautschuks; nach Beseitigung des isoprenhaltigen Vorlaufes wird die von 172 bis 178° siedende Fraktion mehrmals einer sorgfältigen fraktionierten Destillation über Natrium unterworfen. Dabei kann etwa mitanwesendes, gleichsiedendes Cineol an der starken Erhöhung des spezifischen Gewichts erkannt werden. Ein weniger reines Präparat erhält man aus Dipentendichlorhydrat durch Salzsäureabspaltung mit Anilin oder Natriumacetat und Eisessig¹⁾ oder aus kristallisiertem Terpeneol durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat²⁾.

Von Limonen unterscheidet sich Dipenten in seinen physikalischen Eigenschaften nur durch die optische Inaktivität; der Siedepunkt ganz reinen Dipentens ist wohl derselbe wie der des Limonens, doch hat man beim Aufsuchen des Dipentens in Kohlenwasserstoffgemischen die etwas höher als Limonen siedenden Fraktionen zu berücksichtigen³⁾. Spezifisches Gewicht und Brechungsexponent stimmen mit den für Limonen ermittelten Daten völlig überein. Für Dipenten aus Kautschuk ist im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden worden:

Sdp. 175 bis 176°, $d_{20} 0,844$, $n_{D20} 1,47194$.

Dipenten ist verhältnismäßig beständig, denn durch Erhitzen geht es nicht in einen isomeren Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ über, sondern liefert Polymere; dagegen wandelt alkoholische Schwefelsäure es beim Erwärmen in Terpinen um. Seine Derivate sind inaktiv und können sowohl aus Dipenten selbst, als auch durch Vereinigung äquivalenter Mengen der entsprechenden optisch aktiven Verbindungen des Limonens erhalten werden; sie weisen gegen die der aktiven Limonene einige kleine Unterschiede auf, namentlich in Bezug auf die Schmelzpunkte. Gegen Halogenwasserstoff, Brom und Nitrosylchlorid verhält sich Dipenten wie die aktiven Limonene; die mit zwei Molekülen Halogenwasserstoff

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 239 (1887), 3; 245 (1888), 196. Vgl. dazu Tilden und Williamson, Journ. chem. Soc. 63 (1893), 294.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 109.

³⁾ Wallach, ibidem 286 (1895), 138; Berl. Berichte 40 (1907), 600.

entstehenden festen Additionsprodukte existieren in zwei verschiedenen Formen, der cis- und trans-Modifikation¹⁾, von denen die niedriger schmelzende und leichter lösliche als cis-Form bezeichnet wird. Die höher schmelzende trans-Form ist die beständigere, sie bildet sich stets, wenn die Reaktion unter Erwärmung verläuft; in der Kälte entstehen meist beide Formen zugleich. Da man gewöhnlich die trans-Form erhält, so beziehen sich die folgenden Angaben nur auf diese Verbindungen. Dipentendichlor-, dibrom- und diiodhydrat erhält man sowohl aus Limonen wie Dipenten, wenn die abgekühlten Lösungen dieser Kohlenwasserstoffe in Äther, Eisessig usw. mit den betreffenden Halogenwasserstoffen gesättigt werden; beim Verdunsten des Lösungsmittels oder Verdünnen desselben mit Wasser scheiden sich die Verbindungen als bald kristallisierende Öle ab. Da Terpinen analoge Verbindungen liefert, so können die entstandenen Dihalogenhydrate sich gegenseitig am Kristallisieren hindern, da Gemische oft ganz bedeutende Schmelzpunktsdepressionen verursachen. Eine Trennung der Dipenten- und Terpinendihalogenhydrate kann unter Berücksichtigung der verschiedenen Beständigkeit gegen verdünntes Alkali erreicht werden²⁾.

Das Dipentendichlorhydrat schmilzt bei 50° und kann aus seiner alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser kristallisiert erhalten werden; das Dibromhydrat bildet rhombische, atlasglänzende Tafeln und hat den Smp. 64°, das Diiodhydrat krystallisiert in verschiedenen Formen und schmilzt bei 77 bis 81°. Aus allen diesen Verbindungen läßt sich durch Entziehung von Halogenwasserstoff Dipenten regenerieren; durch Schütteln der Halogenderivate mit verdünntem Alkali entstehen α -Terpineol und Terpinhydrat.

Die Nitrosylchloridverbindung ist, wie beim Limonen, so auch beim Dipenten in zwei physikalisch isomeren Modifikationen (α und β) bekannt, die löslicher sind als die der aktiven Komponenten und beide beim Abspalten von Salzsäure mit alkoholischem Kali aktives Carvoxim vom Smp. 93° liefern; bei der Umsetzung mit Basen entstehen aus den Nitrosochloriden je zwei Nitrolamine, von denen die Nitrolpiperidine bei 154 und 152°, die Anilide

¹⁾ Baeyer, Berl. Berichte 26 (1893), 2861.

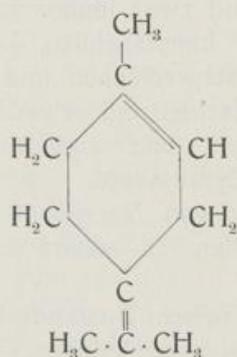
²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 350 (1906), 160.

bei 125 und 149° und das besonders charakteristische α -Nitrolbenzylamin bei 110° schmelzen. Auch ein Nitrosat des Dipentens und des aus diesem, wie bei Limonen angegeben, erhältlichen Monochlorhydrats ist bekannt¹⁾.

Die zum Nachweis des Dipentens gewöhnlich benutzte Verbindung ist das Tetrabromid²⁾, dessen Darstellung aus Dipenten in der gleichen Weise erfolgt, wie es für Limonentetrabromid beschrieben wurde; es bildet sich auch, wenn konzentrierte Lösungen gleicher Gewichtsmengen d- und l-Limonentetrabromid gemischt werden³⁾. Die Kristalle unterscheiden sich durch ihren Habitus, — Dipententetrabromid ist im Gegensatz zum Limonentetrabromid stets in der Vertikalzone schilffartig gestreift und auffallend spröde —, die Schwerlöslichkeit und den höheren Schmelzpunkt, 124 bis 125°, wesentlich von denjenigen der Limonenverbindung. Zur Identifizierung eignet sich das oben erwähnte Nitrosochlorid mit dem zugehörigen Nitrolbenzylamin, die Überführung des Nitrosochlorids in Carvoxim, sowie das S. 330 beschriebene Dichlorhydrat.

Wenn Gemenge von Limonen und Dipenten vorliegen, was häufiger der Fall sein dürfte, so ist zu beachten, daß sich die Dipentenderivate im allgemeinen zuerst abscheiden.

Terpinolen.



Dieses Terpen ist bisher nur auf synthetischem Wege erhalten worden, doch will Clover⁴⁾ es in einem Manila-Elemiöl

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 245 (1888), 258.

²⁾ Wallach, ibidem 227 (1885), 278.

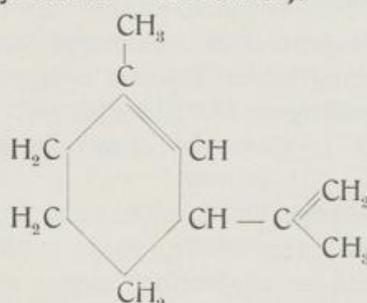
³⁾ Wallach, ibidem 246 (1888), 226.

⁴⁾ Philippine Journ. of sc. 2 (1907), A. 17.

aufgefunden haben, wobei er eine allmähliche Umwandlung in Dipenten beobachtete. Auch ist neuerdings seine Anwesenheit im Corianderöl wahrscheinlich gemacht¹⁾.

Der Siedepunkt des Terpinolens liegt bei etwa 185 bis 187°. Als charakteristische Derivate sind anzuführen das bei 116° schmelzende Tetrabromid und das Dibromid vom Smp. 69 bis 70°. Mit Halogenwasserstoff entstehen aus Terpinolen die entsprechenden Dipentenderivate. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man den bei 148 bis 150° schmelzenden Terpinolen-erythrit, $C_{10}H_{16}(OH)_4 + H_2O$.

Sylvestren
(i-Sylvestren = Carvestren).



Das Sylvestren ist eins der seltener vorkommenden Terpene; man hat es bisher, und zwar immer nur als optisch rechtsdrehende Modifikation, hauptsächlich in Ölen aus Pinaceen gefunden, nämlich im schwedischen und finnländischen Kienöl, im finnländischen, russischen und schwedischen Terpentinsel, im deutschen, schwedischen und englischen Kiefernadelöl, im Latschenkiefernöl und Cypressenöl. Ob, wie More²⁾ behauptet, in dem aus dem Harz von *Dacryodes hexandra* destillierten Öle i-Sylvestren enthalten ist, bedarf jedenfalls noch der Bestätigung.

In verhältnismäßig reinem Zustande läßt es sich gewinnen, wenn man aus stark sylvestrenhaltigen Fraktionen das Dichlorhydrat darstellt und dieses durch Kochen mit Anilin³⁾ oder mit Natriumacetat und Eisessig⁴⁾ zerlegt. Der so erhaltene Kohlen-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 33.

²⁾ Journ. chem. Soc. 75 (1899), 718.

³⁾ Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 243.

⁴⁾ Wallach, Liebigs Annalen 239 (1887), 25; 245 (1888), 197.

wasserstoff gleicht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr dem Limonen. Wie dieses hat er einen angenehmen, an Citronenöl erinnernden Geruch, und sein spezifisches Gewicht und Siedepunkt stimmen fast völlig mit denen des Limonens überein.

Atterberg, der Entdecker des Sylvestrens, ermittelte für diesen Kohlenwasserstoff:

Sdp. 173 bis 175°, $d_{16} 0,8612$, $[\alpha]_{D16} + 19,5^{01}$.

Wallach gibt folgende Konstanten an:

Sdp. 176 bis 177°, $d_{16} 0,851$, $n_D 1,47799^2$.

Sdp. 175 bis 176°, $d_{20} 0,848$, $[\alpha]_D + 66,32^0$ (in Chloroform)
 $n_D 1,47573^3$.

Beim Erhitzen auf 250° wird Sylvestren polymerisiert, es wird aber weder hierbei, noch bei der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure in isomere Terpene umgewandelt; dieser Kohlenwasserstoff ist also einer der beständigsten der Terpenreihe. Wie Limonen, so besitzt auch Sylvestren zwei durch Addition von Halogenwasserstoff, Brom oder Nitrosylchlorid ganz oder teilweise lösbare Doppelbindungen. Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Dichlorhydrat, das im Gegensatz zum inaktiven Dipentendichlorhydrat optisch aktiv (rechtsdrehend) ist und bei der Abspaltung des Halogenwasserstoffs aktives Sylvestren entstehen läßt. Das Tetrabromid, in derselben Weise wie das des Limonens dargestellt, schmilzt bei 135 bis 136°, doch erhält man es sehr schwer in fester Form, wenn, wie es meist bei Terpenfraktionen der Fall ist, auch andere Kohlenwasserstoffe zugegen sind. Reines Sylvestren gibt beim Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure ein bei 106 bis 107° schmelzendes Nitroschlorid, das beim Umsetzen mit Benzylamin eine Nitrolaminbase vom Smp. 71 bis 72° bildet.

Zur Abscheidung des Sylvestrens aus Gemengen, sowie zur Identifizierung eignet sich am besten das Dichlorhydrat. Die Darstellung dieser Verbindung, die sich nur bei starker Abkühlung kristallisiert ausscheidet, geschieht in der Weise, daß man die mit dem gleichen Volumen Äther verdünnte Fraktion mit Salzsäuregas sättigt, nach etwa zweitägigem Stehen den Äther abdestilliert und den Rückstand durch starke Abkühlung zum

¹⁾ Berl. Berichte 10 (1877), 1206.

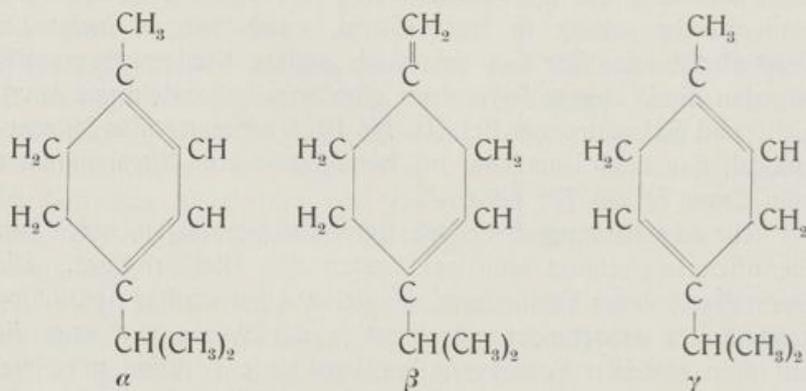
²⁾ Liebigs Annalen 245 (1888), 198.

³⁾ Liebigs Annalen 252 (1889), 149.

Kristallisieren bringt. Der Kristallbrei wird auf porösen Tonplatten von öligen Beimengungen befreit, und das zunächst aus dem gleichen Gewicht Alkohol umkristallisierte Hydrochlorid durch fraktionierte Kristallisation aus Äther, in dem es schwerer löslich ist als die entsprechende Dipentenverbindung, gereinigt; der Schmelzpunkt des reinen Dichlorhydrats liegt bei 72° ¹⁾). Zu beachten ist, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dipenten oder solchen Terpenen, die bei der Einwirkung von Salzsäure in Dipentendichlorhydrat übergehen, Gemische von Chlorhydraten erhalten werden, deren Schmelzpunkt um so niedriger liegt, je größer der Gehalt an Dipentendichlorhydrat ist. Das Dibromhydrat des Sylvestrens schmilzt bei 72° , das Dijodhydrat bei 66 bis 67° . Beim Behandeln der Dihalogenhydrate mit verdünnter Kalilauge entsteht das bei 135 bis 136° schmelzende Sylveterpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, neben Sylveterpineol, $C_{10}H_{17}OH$, vom Sdp. 210 bis 214° ²⁾, Verbindungen, die den aus Dipentendichlorhydrat auf gleiche Weise erhaltenen entsprechen.

Löst man einige Tropfen Sylvestren in Acetanhydrid und fügt zu der Lösung einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine prachtvolle Blaufärbung; diese Reaktion gelingt nur, wenn die zu prüfenden Fraktionen reich an diesem Kohlenwasserstoff sind.

Terpinen.



Unsere Kenntnis über das Vorkommen von Terpinen in ätherischen Ölen war bis vor kurzem sehr beschränkt, da als

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 241; **239** (1887), 25.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen **357** (1907), 72.

einziges exaktes Charakteristikum für die Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffs in einem Öle, neben den auch von anderen Kohlenwasserstoffen gebildeten Terpinendihalogeniden, nur das Anlagerungsprodukt mit salpetriger Säure in Frage kam. Man bezeichnete bisher als Terpinen einen Kohlenwasserstoff, der bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosit vom Smp. 155° bildet. Der künstlich dargestellte Kohlenwasserstoff ist ein Gemisch von 2 Isomeren, von Wallach α - und γ -Terpinen genannt, dessen Zusammensetzung mit der Darstellungsmethode wechselt.

Der Kohlenwasserstoff ist zuerst von Weber¹⁾ im Öl der langen Ceylon-Cardamomen aufgefunden worden; später konnte er dann mit Hilfe des Nitrosits vom Smp. 155° noch im Zittwersamenöl, Manila-Elemiöl, Dillkrautöl und Majoranöl nachgewiesen werden. Erst die Untersuchungen im Laboratorium von Schimmel & Co.²⁾ zeigten, daß beide von Wallach als Bestandteile des künstlichen Terpinens gekennzeichnete Kohlenwasserstoffe auch in ätherischen Ölen enthalten sind, und zwar wurde α -Terpinen aufgefunden im Corianderöl, γ -Terpinen im Ajowanöl, Citronenöl und Corianderöl.

Künstlich wird Terpinen erhalten durch Einwirkung von Säuren auf Kohlenwasserstoffe wie Pinen, Dipenten und Phellandren, oder auf sauerstoffhaltige Verbindungen wie Linalool, Geraniol, Terpeneol, Terpinenol, Terpinenterpin, Terpinhydrat, Dihydrocarveol und Cineol, ferner durch Abspaltung von Halogenwasserstoffsäuren aus den Terpinenhalogeniden und durch besondere Umsetzung aus Carvenylamin, Carvenon und Methyl-dichlormethyl-ketodihydrobenzol. Besonders geeignet zur Darstellung von α -terpinenreichen Präparaten sind die Synthesen von Semmler³⁾ und Auwers⁴⁾. Reine Produkte erhält man aber auch hier nicht, sodaß die Konstanten nur annähernde Gültigkeit haben. Wallach⁵⁾ fand für ein Terpinen, das er durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Sabinaketon erhielt, nach mehrfacher Destillation über Natrium, folgende Konstanten:

Sdp. 174 bis 179°, d_{20}^0 0,842, n_D 1,4719,

¹⁾ Liebigs Annalen 238 (1887), 107.

²⁾ Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 443.

³⁾ Berl. Berichte 41 (1908), 4474; 42 (1909), 522.

⁴⁾ Berl. Berichte 42 (1909), 2424.

⁵⁾ Liebigs Annalen 362 (1908), 301.

und für ein durch Erhitzen des Hydrochlorids mit Anilin erhaltenes Präparat¹⁾:

Sdp. 179 bis 181°, d_{20} 0,846, n_D 1,4789.

Schimmel & Co. beobachteten für eine aus α - und γ -Terpinen bestehende Fraktion des Corianderöls:

Sdp. 177 bis 178°, d_{15} 0,8485, $\alpha_D + 0^\circ 32'$, n_{D20} 1,47650.

Eine große Ähnlichkeit hat das Terpinen mit Dipenten. Durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren entstehen die Terpinenhalogenhydrate, die denen des Dipentens zum Verwechseln ähnlich sind. Es existieren cis- und trans-Modifikationen, von denen nur die letzteren für die Charakterisierung in Frage kommen, weil die cis-Verbindungen flüssig sind.

Das Terpinendihydrochlorid schmilzt bei 51 bis 52°, das Dihydrobromid bei 58 bis 59°, das Dihydrojodid bei 76°. Von den isomeren Dipentenverbindungen können sie durch die beim Mischen von gleichen Teilen entstehenden starken Schmelzpunktsdepressionen unterschieden werden. Durch Kochen des Hydrochlorids mit Basen erhält man ein Gemisch von mehreren Kohlenwasserstoffen. Beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge entstehen neben cis- und trans-Terpin, Terpinenterpin (Smp. 137 bis 138°), Terpinenol-4 und γ -Terpinenol.

Einwirkung von Brom auf Terpinen liefert nur flüssige Verbindungen. Ein Nitrosochlorid konnte ebenfalls nicht erhalten werden. Durch Addition von salpetriger Säure entsteht das Terpinennitrosit vom Smp. 155°, das bei der Umsetzung mit Basen wie Piperidin und Benzylamin Nitrolamine liefert, von denen das Nitrolpiperidin bei 153 bis 154°, das Nitrolbenzylamin bei 137° schmilzt. Durch vorsichtige Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig lassen sich das Terpinennitrosit und die Nitrolamine zu Carvenon reduzieren; bei Anwendung energischer wirkender Reduktionsmittel, wie z. B. Natrium und Alkohol, geht die Reduktion leicht weiter unter Bildung von Tetrahydrocarvon und Tetrahydrocarvylamin. Nach Wallach ist das Nitrosit ein Derivat des α -Terpinens, aus dem durch Oxydation mit Permanganat die *i*- α,α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyladipinsäure vom Smp. 188 bis 189° entsteht, deren Lacton bei 72 bis 73° schmilzt. Bei weiterer Oxydation erhält man aus dieser Säure Dimethylacetylaceton (Semicarbazid-Verbindung Smp. 201 bis 202°; Dioxim Smp. 137°).

¹⁾ Liebigs Annalen 350 (1906), 149.

Aus γ -Terpinen entsteht bei der gleichen Oxydation der Erythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$ vom Smp. 237° . Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erhält man hieraus Carvacrol und Thymol.

Zum Nachweis von Terpinen in ätherischen Ölen untersucht man die Fraktion vom Sdp. 175 bis 185° . Einen Anhalt gibt in diesem Falle schon die Entstehung von Terpinendihydrochlorid vom Smp. 52° durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die Eisessiglösung des Kohlenwasserstoffes, denn Thujen und Sabinen sowie Terpinenol und Terpinenterpin, die ebenfalls dieses Chlorid bilden, sieden teils höher, teils niedriger. Sehr geeignet zum Nachweis ist das Terpinennitrosit, das wie folgt dargestellt wird: 3 ccm der entsprechenden Kohlenwasserstofffraktion werden in einem engen Reagensglas mit $1\frac{1}{2}$ ccm Eisessig und $4\frac{1}{2}$ ccm Wasser versetzt; man gibt dann unter guter Kühlung eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzu, wodurch der Kohlenwasserstoff eine grünliche Farbe annimmt. Wenn die salpetrige Säure vollständig absorbiert ist, entsteht eine rötlichgelbe Färbung; man impft jetzt zweckmäßig mit einem Kriställchen reinen Nitrosits, um eventuell eintretenden Übersättigungserscheinungen vorzubeugen. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Kristalle wäscht man mit Wasser und Petroläther und kristallisiert sie aus Alkohol um (Smp. 155°).

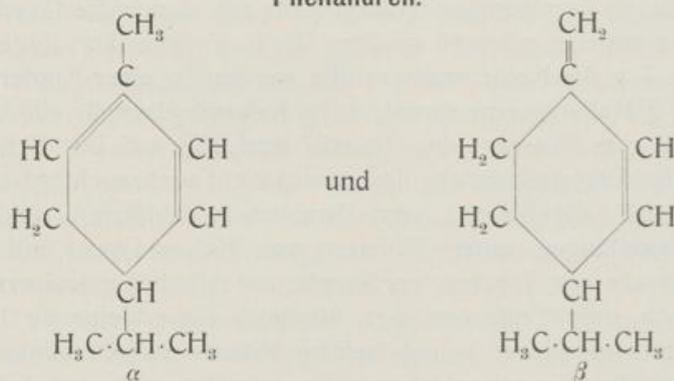
Ein exakter Nachweis für die Anwesenheit der einen oder der anderen Terpinenmodifikation kann nur durch die Oxydation mit Permanganat erbracht werden. Wallach¹⁾ verfährt folgendermaßen: 7 g des Kohlenwasserstoffes werden in einer Kupferblase mit 33 g Kaliumpermanganat, 14 g Kaliumhydroxyd, 400 g Eis und 400 ccm Wasser eine Stunde hindurch auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Dann wird nicht verbrauchter Kohlenwasserstoff abgeblasen, vom Braunstein abfiltriert und die Oxydationslaugen unter Einleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Alkohol extrahiert und der nach dem Entfernen des Alkohols hinterbleibende Rückstand mit möglichst wenig heißem Wasser aufgenommen und der Kristallisation überlassen. Es scheidet sich ein Kristallbrei aus, der abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser nach-

¹⁾ Liebigs Annalen 362 (1908), 297; vgl. auch Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 443.

gewaschen wird. Die Kristalle werden auf Ton gestrichen und aus der 15- bis 20-fachen Menge 25-prozentigen Alkohols umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produkts, des oben genannten Erythrits, liegt bei 235 bis 236°, bei schnellerem Erhitzen bei 237 bis 238°. Es ist in Äther, Ligroin, Essigester und Chloroform wenig löslich, auch schwer löslich in kaltem Alkohol und in Wasser, leichter in den heißen Lösungsmitteln. Die vom Erythrit abgesaugte Oxydationslauge wird zuerst mit Essigester ausgeschüttelt, dann in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, einmal mit Äther durchgeschüttelt und schließlich erschöpfend mit Essigester extrahiert. In den Essigester geht eine Säure, welche nach geeigneter Konzentration der Lösung auskristallisiert und dann noch einmal aus der etwa 6-fachen Menge Wasser umkristallisiert wird. Die Säure, α, α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyladipinsäure, schmilzt bei 189° unter Wasserabgabe.

Sehr leicht, und zwar schon in der Kälte, wird Terpinen von Chromsäuregemisch (nach Beckmanns Vorschrift bereitet) angegriffen und völlig zerstört¹⁾; dieses Verhalten läßt sich verwerten, wenn es sich darum handelt, Terpinen aus Gemischen mit Pinen, Camphen, Limonen, Terpinolen, Cineol und Pinol zu entfernen, da diese Verbindungen gegen das Oxydationsmittel in der Kälte ziemlich beständig sind.

Phellandren.



Phellandren gehört zu den ziemlich verbreiteten Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$; es kommt in der Natur in verschiedenen

¹⁾ Berl. Berichte 27 (1894), 815.

Modifikationen vor und zwar versteht man nach Wallach¹⁾ ganz allgemein „unter Phellandren einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der in Berührung mit N_2O_3 in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel (Ligroin) und bei einer Temperatur unter 0° , also unter Bedingungen, unter denen Umlagerungen nach Möglichkeit ausgeschlossen sind, sofort ein wohlcharakterisiertes Nitrit abscheidet.“

Von den in der Natur vorkommenden Phellandrenmodifikationen sind scharf zu unterscheiden das im Gingergrasöl, Schinusöl, Bitterfenchelöl, spanischen Dillkrautöl, Ceylon- und Seychellen-Zimtöl und Elemiöl vorkommende d - α -Phellandren, sowie das im australischen Eucalyptusöl und Sternanisöl aufgefundene l - α -Phellandren von β -Phellandren.

β -Phellandren ist im Wasserfenchelöl (d -), Citronenöl, Schinusöl, Sternanisöl, im Öl von *Eucalyptus amygdalina* und wahrscheinlich auch im Corianderöl und Cuminöl enthalten.

Aus den sonstigen, über das Vorkommen von Phellandren in ätherischen Ölen gemachten Angaben ist meist nicht ersichtlich, um welches Phellandren es sich handelt. Am häufigsten dürfte jedoch das α -Phellandren vorkommen und zwar scheint es, als ob es meist von kleinen Mengen β -Phellandren begleitet ist, so daß hier ähnliche Verhältnisse herrschen wie beim Vorkommen von α - und β -Pinen. Außer in den genannten Ölen ist Phellandren in folgenden aufgefunden worden:

Als d -Phellandren im sibirischen Fichtennadelöl, Öl aus dem Holz von *Caesalpinia Sappan* und Angelicawurzelöl.

Als l -Phellandren im Rottannennadelöl, Latschenkieferöl, Pimentöl, Baybeerenöl von den Bermuda-Inseln und im Öl der Samen von *Monodora grandiflora*.

Ohne Angabe der Drehungsrichtung: im Öl von *Juniperus phoenicea*, *Andropogon laniger*, Curcumaöl, Ingweröl, Pfefferöl, Magnoliaöl, Öl von *Monodora Myristica*, Rindenöl von *Cinnamomum pedunculatum*, Zimtwurzelöl, Campheröl, Sassafrasblätteröl, Geraniumöl, Weihrauchöl, Öl von *Eucalyptus acmenoides*, *angophoroides*, *capitellata*, *coriacea*, *crebra*, *Dawsoni*, *Delegatiensis*, *dives*, *fastigiata*, *Fletcheri*, *fraxinoides*, *haemastoma*, *loxophleba*, *Luehmanniana*, *macrorrhyncha*, *melanophloia*,

¹⁾ Liebigs Annalen 336 (1904), 10.

meliodora, microtheca, nigra, obliqua, oreades, ovalifolia, o. var. lanceolata, pulverulenta, radiata, Risdoni, robusta, rostrata, siderophloia, sideroxylon var. pallens, Sieberiana, stellulata, viminalis, virgata, vitrea, im deutschen und englischen Dillöl, Ajowankrautöl, Pfefferminzöl, Wermutöl, Goldrutenöl und Hundefenchelöl.

Die Phellandrene gehören zu den unbeständigsten Terpenen, daher dürfen phellandrenhaltige Öle, wenn es sich um Gewinnung und Nachweis dieser Kohlenwasserstoffe handelt, nie wiederholt bei Atmosphärendruck destilliert werden, sondern sind am besten im Vakuum zu fraktionieren.

Synthetisch wurde α -Phellandren von Harries und Johnson¹⁾, sowie von Wallach²⁾ erhalten, doch liegen auch hier keine unzweifelhaft reinen Substanzen vor. Die einzigen kristallisierten Derivate, die Nitrosite, sind zur Regenerierung der Phellandrene nicht geeignet, sie zersetzen sich wohl beim Behandeln mit Alkali³⁾, aber es bildet sich dabei kein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. Man muß sich also mit der Erlangung möglichst phellandrenreicher Fraktionen begnügen und zwar nimmt man die gegen 170 bis 178° siedenden Anteile; auf solche beziehen sich auch die für Phellandren angegebenen Eigenschaften.

Von den für die Phellandrene beobachteten Konstanten seien folgende erwähnt:

1- α -Phellandren aus Öl von *Eucalyptus amygdalina*⁴⁾.

Sdp. 173 bis 175° (754 mm), 50 bis 52° (5 mm), d_{15}° 0,848, α_D -84° 10', n_{D20}° 1,47694.

d- α -Phellandren aus Gingergrasöl⁵⁾: Sdp. 44 bis 45° (4 mm), 175 bis 176° (754 mm), d_{15}° 0,8565, α_D + 40° 40'.

d- α -Phellandren aus Elemiöl⁶⁾: Sdp. 61° (11 mm), d_{19}° 0,844, n_{D19}° 1,4732.

¹⁾ Berl. Berichte 38 (1905), 1832.

²⁾ Liebigs Annalen 359 (1908), 283.

³⁾ Wallach, Liebigs Annalen 287 (1895), 374; 336 (1904), 30.

⁴⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

⁵⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 52.

⁶⁾ Wallach, Liebigs Annalen 336 (1904), 12.

β -Phellandren aus Wasserfenchelöl: Sdp. 57° (11 mm), $d_{20^{\circ}}$ 0,8520, $n_{D20^{\circ}}$ 1,4788¹⁾ und $d_{18^{\circ}}$ 0,848, $[\alpha]_D + 14^{\circ}45'$, $n_{D18^{\circ}}$ 1,4759²⁾.

Die optische Drehung ist sehr veränderlich, sie wird durch Einwirkung des Sonnenlichtes herabgesetzt³⁾.

Wie schon erwähnt, ist Phellandren wenig beständig, schon beim Erwärmen auf seine Siedetemperatur polymerisiert es sich; leichter noch wird es durch Einwirkung von Säuren in inaktive Isomere umgewandelt, so durch Halogenwasserstoff in Dipenten, durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinen. Mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen entstehen nur flüssige Verbindungen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus α -Phellandren die ölige α -Oxy- β -isopropylglutarsäure, die durch weitere Oxydation mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in Isopropylbernsteinsäure übergeht. Die aus β -Phellandren entstehenden entsprechenden Oxydationsprodukte sind α -Oxy- β -isopropyladipinsäure bzw. α -Isopropylglutarsäure⁴⁾. Wallach⁵⁾ erhielt durch Oxydation von β -Phellandren mit 1-prozentiger Kaliumpermanganatlösung neben Δ^2 Isopropylcyclohexenon, α -Isopropylglutarsäure, Isobuttersäure und ein öliges Glykol, das durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure Tetrahydrocuminaldehyd und etwas Bihydrocuminalkohol lieferte. Durch Oxydation mit Luftsauerstoff entsteht aus β -Phellandren Δ^2 Isopropylcyclohexenon⁶⁾.

Das einzige feste Derivat der Phellandrene ist das durch Addition von salpetriger Säure entstehende Phellandrennitrit, das daher stets zur Identifizierung benutzt wird. Beide Phellandrene bilden je zwei Nitrite, die sich, wie Schreiner⁷⁾ zuerst nachwies, durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden. Um sich schnell zu vergewissern, ob in einem Öle Phellandren enthalten ist, wird eine Mischung aus 5 ccm des Öles und 10 ccm Petroläther mit

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen **336** (1904), 43.

²⁾ Ibidem **340** (1905), 2.

³⁾ Bacon, Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A. 101.

⁴⁾ Semmler, Berl. Berichte **36** (1903), 1749.

⁵⁾ Liebigs Annalen **340** (1905), 12.

⁶⁾ Ibidem **343** (1905), 29.

⁷⁾ Pharmaceutical Archives **4** (1901), 90.

einer Auflösung von 5 g Natriumnitrit in 8 g Wasser unterschichtet, und die zur Entwicklung der salpetrigen Säure nötige Menge (5 ccm) Eisessig unter Umschüttein allmählich zugesetzt; der entstehende voluminöse Kristallbrei wird mit Hilfe einer Luftpumpe abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Methylalkohol gewaschen und durch mehrmaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol gereinigt¹⁾. Die löslichsten Anteile des Nitrits, das sich aus zwei verschiedenen Formen zusammensetzt, gehen hierbei aber verloren. Besonders wenn es sich darum handelt nachzuweisen, welches Phellandren vorliegt, führt man die Reinigung besser unter Anwendung von Aceton aus²⁾. Durch fraktioniertes Fällen mit Wasser läßt sich das Nitrit des α -Phellandrens in Anteile vom Smp. 112 bis 113° resp. 113 bis 114° und 105°, das des β -Phellandrens in solche vom Smp. 102° und 97 bis 98° zerlegen, denen allen ein verschiedenes Drehungsvermögen zukommt, die aber zum Teil sowohl in den rechts- als linksdrehenden Formen dargestellt sind.

Die Phellandrennitrite lassen sich im Gegensatz zum Terpinennitrosit mit Basen nicht zu Nitrolaminen umsetzen. Bei der Behandlung des α -Phellandrennitrits mit Natriumalkoholat entsteht Nitro- α -phellandren, das sich durch Reduktion mit Hilfe von Zink und Eisessig zu Carvotanacetone und Dihydrocarvylamin reduzieren läßt; bei energischer Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung entstehen Tetrahydrocarvon und Tetrahydrocarvylamin³⁾. Bei der Umsetzung von β -Phellandrennitrit mit Natriumalkoholat entsteht Nitro- β -phellandren; dieses liefert bei der Reduktion Dihydrocuminaldehyd (Smp. des Semicarbazons 200 bis 202°), Tetrahydrocuminyllamin und Cuminyllamin.

Geeignet für den Nachweis des β -Phellandrens ist noch die Oxydation mit Hilfe von 1-proz. Kaliumpermanganat, wobei ein sirupöses Glykol (Sdp. 150° bei 10 mm)⁴⁾ entsteht, das beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Dihydrocuminalkohol und Tetrahydrocuminaldehyd (Sdp. 220 bis 230°; $d_{20} 0,93$; $n_{D20} 1,4903$; Smp. des Semicarbazons 204 bis 205°) liefert. Nebenbei entstehen Isopropyl-1-cyclohexen-2-on-4, α -Isopropylglutarsäure und Isobuttersäure.

¹⁾ Wallach und Gildemeister, Liebigs Annalen 246 (1888), 282.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 336 (1904), 13.

³⁾ Wallach, Liebigs Annalen 336 (1904), 30, 44.

⁴⁾ Wallach, Liebigs Annalen 340 (1905), 12.

Sesquiterpene.

Neben den Terpenen $C_{10}H_{16}$ finden sich in den höher — und zwar zwischen 250 und 280° — siedenden Fraktionen vieler ätherischen Öle andere, der Formel $C_{15}H_{24}$ entsprechende, Sesquiterpene genannte Kohlenwasserstoffe, von denen zwar eine große Anzahl isoliert, aber nur sehr wenige genauer untersucht sind.

Einige Öle bestehen fast ausschließlich aus Sesquiterpenen, meistens spielen sie aber in den Ölen nur eine nebensächliche Rolle; sie werden so oft angetroffen, daß sie zu den häufigsten vorkommenden Bestandteilen der ätherischen Öle gezählt werden müssen.

Auch künstlich sind Sesquiterpenkohlenwasserstoffe aus den sie in den ätherischen Ölen vielfach begleitenden sauerstoffhaltigen alkoholartigen Verbindungen $C_{15}H_{26}O$ dargestellt worden, welche zu ihnen in demselben Verhältnis zu stehen scheinen wie z. B. Terpeneol, $C_{10}H_{18}O$, zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, obwohl durch Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäuremischung bisher nur in einem Falle die Anlagerung eines Wassermoleküls an einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ bewirkt werden konnte. Ob die aus diesen „Sesquiterpenalkoholen“ durch Wasserabspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$ identisch mit den natürlichen Sesquiterpenen sind, ist noch unentschieden.

Die Siedetemperatur der Sesquiterpene liegt im allgemeinen zwischen 250 und 280°, ihre Dichte zwischen 0,86 und 0,93, in der Regel über 0,90; sie sind meist schwach gefärbt und dickflüssiger als die Terpene, sind von schwachem Geruch, verharzen z. T. ebenso leicht wie die Terpene und lösen sich schwer in Alkohol. Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe addieren sie Halogene, Halogenwasserstoff, $NOCl$, N_2O_3 und N_2O_4 , vereinzelt damit kristallisierte Verbindungen bildend, die zur Identifizierung benutzt werden können. Dagegen sind die Oxydationsprodukte der Sesquiterpene so gut wie nicht untersucht.

Über ihre Konstitution ist Näheres noch nicht bekannt, so daß wir zur Einteilung der Sesquiterpene hauptsächlich auf ihre physikalischen Eigenschaften angewiesen sind. Erschwert wird

eine genauere Kenntnis der Sesquiterpene auch dadurch, daß die fast allein mögliche Art ihrer Isolierung, nämlich die durch fraktionierte Destillation, die Gewinnung von einheitlichen Verbindungen ausschließt. Man teilt sie auf Grund ihrer Molekularrefraktion und ihres spezifischen Gewichtes ein in aliphatische, monocyclische, bicyclische und tricyclische Sesquiterpene¹⁾. In diesen einzelnen Gruppen bestehen, ebenso wie bei den Terpenen, Regelmäßigkeiten in Bezug auf den Siedepunkt und besonders auf die Dichte.

	berechnete Mol.-Refr.	Dichte (15°)
aliphatische Sesquiterpene	69,5	etwa 0,86,
monocyclische „	67,76	„ 0,875 bis 0,89,
bicyclische „	66,15	„ 0,90 „ 0,92,
tricyclische „	64,45	„ 0,93 „ 0,94.

Da sich nur wenige Sesquiterpene in reinem Zustande darstellen lassen, so ist es oft schwer die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe zu erkennen. Die Isomerieverhältnisse sind hier verwickelter als bei den Terpenen; dennoch ist es sehr unwahrscheinlich, daß die bis jetzt bekannten 60 bis 70 Sesquiterpene alle verschieden sind, und es werden wohl viele, die man jetzt noch einzeln aufführen muß, als identisch erkannt werden, sobald es gelingt auch in dieses Gebiet die Klarheit zu bringen, welche die Terpene zu einem der am besten untersuchten Teile der organischen Chemie gemacht hat.

In der folgenden Zusammenstellung der Sesquiterpene werden wir nur diejenigen Vertreter eingehender besprechen, von denen eine nähere Charakterisierung möglich ist.

Aliphatische Sesquiterpene.

In diese Gruppe gehört wahrscheinlich das von Schimmel & Co.²⁾ aus Ceylon-Citronellöl gewonnene „leichte Sesquiterpen“ von folgenden Eigenschaften:

Sdp. bei Atmosphärendruck 270 bis 280° unter starker Zersetzung, 137° (15 mm), d_{15° 0,8643, $\alpha_{D15^\circ} + 1^\circ 28'$, n_{D15° 1,51849.

¹⁾ Theoretisch möglich sind auch tetracyclische Sesquiterpene; da diese aber noch nicht aufgefunden sind, so genüge dieser Hinweis.

²⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 19.

Das Sesquiterpen, von dem Derivate nicht bekannt sind, ist sehr unbeständig; es verharzt beim Stehen an der Luft schon nach einem Tage zu einer sirupdicken Flüssigkeit.

Monocyclische Sesquiterpene.

Bisabolen.

Das Bisabolen ist zuerst von Tscholka¹⁾ im Bisabol-Myrrhenöl aufgefunden worden. Sein Name wurde dann auf andere, mit ihm identische Sesquiterpene, die früher unter verschiedenen Bezeichnungen beschrieben worden waren, übertragen.

Es kommt vor, außer im Bisabol-Myrrhenöl, im sibirischen Fichtennadelöl, im Öl von *Piper Volkensii*, im Campheröl, Limettöl, Citronenöl, Bergamottöl und Opopanaxöl.

Für den aus Citronenöl herausfraktionierten Kohlenwasserstoff fanden Gildemeister und Müller²⁾:

Sdp. 110 bis 112° (4 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,8813, $\alpha_D - 41^{\circ}31'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,49015, und für das inaktive Sesquiterpen, das aus dem Trichlorhydrat durch Abspaltung von HCl mittels Natriumacetat und Eisessig erhalten worden war:

Sdp. 261 bis 262° (751 mm), $\alpha_D \pm 0^{\circ}$, $d_{15^{\circ}}$ 0,8759, $n_{D20^{\circ}}$ 1,4901.

Bisabolen bildet mit Salzsäure ein bei 79 bis 80° schmelzendes Trichlorhydrat, $C_{15}H_{24}3HCl$, das nach Tscholka optisch aktiv ($[\alpha]_D (+ \text{ oder } - ?)$ 35°17' in Chloroformlösung), nach Gildemeister und Müller inaktiv ist. Aus dem Bisabolen konnte weder ein festes Nitrosochlorid, noch ein Nitrosit oder Nitrosat erhalten werden. Es addiert 6 Atome Brom. Ob das von Schmidt und Weiling³⁾ aus dem Öl von *Piper Volkensii* erhaltene Hexabromid vom Smp. 154° ein Derivat des Bisabolens ist, muß noch festgestellt werden.

Zur Charakterisierung des Bisabolens ist das Trichlorhydrat, das man durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Sesquiterpens erhält, gut geeignet. Es

¹⁾ Arch. der Pharm. 235 (1897), 292.

²⁾ Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 448; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 50.

³⁾ Berl. Berichte 39 (1906), 652.

scheidet sich nach dem Verdunsten des Äthers in schönen Kristallen ab, die durch Umkristallisieren aus Alkohol weiter gereinigt werden können.

Zingiberen.

Dieses zuerst von Tresh¹⁾ im Ingweröl aufgefundene Sesquiterpen ist später von v. Soden und Rojahn²⁾ sowie von Schreiner und Kremers³⁾ untersucht worden. Die zuletzt genannten Autoren ermittelten für Zingiberen folgende Eigenschaften:

Sdp. ca. 270° (unter Zersetzung), 160 bis 161° (32 mm), $d_{20} 0,8731$, $[\alpha]_D -73,38^\circ$, $n_D 1,49399$.

Das Nitrosochlorid schmilzt bei 96 bis 97°, das Nitrosit bei 97 bis 98°, das Nitrosat bei 86 bis 88° und das Dihydrochlorid bei 168 bis 169°. Zur Charakterisierung eignet sich besonders das Hydrochlorid, das man durch Einleiten von Salzsäure in die Eisessiglösung des Kohlenwasserstoffes erhält. Nach 2-tägigem Stehen scheidet es sich in feinen Nadeln aus der Lösung aus. Auch das Nitrosat ist zur Kennzeichnung gut verwendbar, da es nach den Angaben von Schreiner und Kremers in fast theoretischer Ausbeute entsteht.

Bicyclische Sesquiterpene.

Cadinen.

Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe und der Sesquiterpene überhaupt, ist das sehr verbreitete Cadinen, das in beiden optischen Modifikationen vorkommt.

d-Cadinen ist bisher gefunden worden im Atlascedernöl und wahrscheinlich im westindischen Sandelholzöl,

l-Cadinen im Kadeöl, nach dem es benannt ist, Cypressenöl, Cubebenöl, Paracotorindenöl, Angosturarindenöl und Cedrelaholzöl.

In den meisten Mitteilungen über das Vorkommen des Cadinens ist die Drehung nicht angegeben, so beim deutschen und schwedischen Kiefernadelöl, Latschenkieferöl, Rottannennadelöl, Wacholderbeeröl, Sadebaumöl, Cedernblätteröl, Cedern-

¹⁾ Pharmaceutical Journal III. 12 (1882), 243.

²⁾ Pharm. Ztg. 45 (1900), 414.

³⁾ Pharmaceutical Archives 4 (1901), 63; Chem. Zentralbl. 1901, II. 1226.

holzöl, Lemongrasöl, Pfefferöl, Betelöl, Ylang-Ylangöl, Campheröl, Öl von *Amorpha fruticosa*, Weihrauchöl, afrikanischen Copaivabalsamöl (siehe unten!), Asa foetida-Öl, Galbanumöl, amerikanischen Pfefferminzöl, Patchouliöl, Wermutöl und Goldrutenöl.

Cadinen kann in verhältnismäßig reinem Zustande dargestellt werden, da es ein festes, gut kristallisierendes Dichlorhydrat liefert, das, ebenso wie dies bei den Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe möglich ist, durch Erhitzen mit Anilin oder Natriumacetat und Eisessig unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in den Kohlenwasserstoff zurückverwandelt werden kann¹⁾. Für den auf diese Weise gereinigten Kohlenwasserstoff fand Wallach:

Sdp. 272° (unkorr.)²⁾, 274 bis 275°, d_{20}° 0,918, $[\alpha]_D - 98,56^{\circ}$, n_D 1,50647³⁾.

Schimmel & Co. fanden: Sdp. 271 bis 273°, d_{15}° 0,9215, $[\alpha]_D - 105^{\circ} 30'$.

Das optische Drehungsvermögen ist recht schwankend. Bei verschiedenen in der Natur vorkommenden Sesquiterpenen, die man als aktive Formen des Cadinens angesprochen hat, ist es noch nicht klargestellt, ob sie mit Cadinen wirklich identisch sind, oder ob sie erst bei der Einwirkung von Salzsäure in Cadinenderivate übergegangen sind, wie z. B. bei dem westindischen Sandelholzöl und dem afrikanischen Copaivabalsamöl. Bemerkenswert ist es auf jeden Fall, daß aus diesen rechtsdrehenden Ölen Derivate des l-Cadinens erhalten wurden, während rechtsdrehender Kohlenwasserstoff aus Atlascedernöl Derivate des d-Cadinens lieferte.

An der Luft verharzt Cadinen sehr schnell unter Bildung eines hellen Polymerisationsproduktes. Bei langandauerndem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Cadinen verändert, während bei der Behandlung mit Halogenwasserstoffen eine wesentliche Beeinflussung nicht stattfindet, da die optische Aktivität erhalten bleibt. Auch längeres Erhitzen auf 200° wirkt verändernd auf Cadinen ein: es bildet sich dabei ein isomerer

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 238 (1887), 84.

²⁾ Liebigs Annalen 271 (1892), 303.

³⁾ Ibidem 252 (1889), 150; 271 (1892), 297.

Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 145 bis 148° (20 mm), d_{4}^{20} 0,9061, $[\alpha]_{D} - 2,80^{\circ}$, n_{D20} 1,5041¹⁾.

Mit Nitrosylchlorid und mit Stickstofftetroxyd gibt Cadinen kristallisierte Additionsprodukte. Das in nur geringer Menge entstehende Nitrosochlorid schmilzt bei 93 bis 94°, das Nitrosat, das in besserer Ausbeute erhalten wird, bei 105 bis 110°.

Besonders charakteristisch sind die mit zwei Molekülen Halogenwasserstoff entstehenden kristallisierten Additionsprodukte, von denen namentlich das Dichlor- und Dibromhydrat zur Identifizierung benutzt werden.

Zur Darstellung des Dichlorhydrats werden die zu untersuchenden, zwischen 260 und 280° siedenden Fraktionen mit dem doppelten Volumen Äther verdünnt und unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt; nach längerem Stehen wird der Äther durch Destillation teilweise entfernt, und nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich im Rückstande Kristalle des Dichlorhydrats aus, die durch Aufstreichen auf poröse Tonplatten und Waschen mit Alkohol von öligen Beimengungen befreit und aus Essigäther, in welchem sie in der Wärme leicht löslich sind, umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 117 bis 118°; sie ist optisch aktiv, $[\alpha]_{D} - 37^{\circ}27'$ in einer 5-prozentigen Chloroformlösung.

Auch unter Benutzung von Eisessig, der mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt ist, läßt sich das Dichlorhydrat bereiten; diese Methode der Darstellung — Versetzen einer Eisessiglösung des Sesquiterpens mit einer Eisessiglösung des betreffenden Halogenwasserstoffes — empfiehlt sich zur Gewinnung des Dibromhydrats (Smp. 124 bis 125°) und Dijodhydrats (Smp. 105 bis 106°).

Caryophyllen.

Ein zweiter gut gekennzeichneter Kohlenwasserstoff, der ebenfalls zu den bicyclischen Sesquiterpenen zu zählen ist, ist das Caryophyllen, das freilich nicht so häufig vorkommt wie das Cadinen; es ist bis jetzt in größerer Menge im Nelken- und

¹⁾ Lepeschkin, Journ. russ. phys. chem. Ges. 40 (1908), 698. Nach Chem. Zentralbl. 1908, II. 1354.

Nelkenstielöl, sowie in Copaivabalsamölen nachgewiesen worden; außerdem hat man es aufgefunden im Pfefferöl, Betelöl, Ceylon-Zimtöl, Seychellen-Zimtöl (?), Zimtwurzelöl, Weißzimtöl, Pimentöl und Lavendelöl.

In reinem Zustande hat sich Caryophyllen bisher nicht darstellen lassen, die Angaben über seine physikalischen Eigenschaften beziehen sich daher auf nicht ganz reine Destillate aus Nelken- oder Nelkenstielöl. Das nur durch Destillation aus Nelkenöl dargestellte Caryophyllen enthält meist etwas Acetugenol¹⁾, von dem es durch Verseifen mit alkoholischem Kali befreit werden kann. Im Sesquiterpen aus Nelkenstielöl findet sich dagegen diese Verunreinigung nicht.

Für aus Nelkenöl dargestelltes Caryophyllen fanden:

Wallach²⁾: Sdp. 258 bis 260°, d_{15}° 0,9085, n_D 1,50094.

Erdmann³⁾: Sdp. 119 bis 120° (9 mm), 123 bis 124° (13 mm), 258 bis 259° (752 mm), d_{24}° 0,9038.

Kremers⁴⁾: d_{20}° 0,9032, $[\alpha]_{D20}^{\circ}$ -8,74°, n_{D20}° 1,50019.

Walbaum und Hühig⁵⁾ bestimmten für Caryophyllen aus Ceylon-Zimtöl:

Sdp. 260 bis 261°, d_{15}° 0,9047, α_D -7°20'.

Neuere Untersuchungen von Deußen und seinen Mitarbeitern⁶⁾ machen es wahrscheinlich, daß die mit dem Namen Caryophyllen bezeichneten Fraktionen des Nelkenstielöls mindestens aus zwei Isomeren bestehen, nämlich aus einem optisch inaktiven α -Caryophyllen und einem aktiven β -Caryophyllen, die beide durch Derivate gekennzeichnet worden sind.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf die Caryophyllen enthaltende Fraktion des Nelkenöls entsteht nach Schreiner und Kremers⁷⁾ ein in Nadeln kristallisierendes Dichlorhydrat vom Smp. 69 bis 70°. Schimmel & Co. erhielten aus dem rohen Caryophyllen des Nelkenstielöls ein aktives Chlorid von gleichem

¹⁾ E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 146.

²⁾ Liebigs Annalen 271 (1892), 298.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 146.

⁴⁾ Pharmaceutical Archives 1 (1898), 211.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 54.

⁶⁾ Liebigs Annalen 356 (1907), 1; 359 (1908), 245; 369 (1909), 41.

⁷⁾ Pharmaceutical Archives 2 (1899), 296; Proceed. Americ. Pharm. Ass. 47 (1899), 158.

Schmelzpunkt, dagegen vermochten andere Forscher aus Caryophyllenfraktionen verschiedener Öle nur teils flüssige Chloride, teils solche von anderem Schmelzpunkt zu isolieren.

Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Caryophyllen aus Nelkenstielöl entsteht ein Nitrosochlorid, das bei ungefähr 160° schmilzt, aber durch fraktionierte Kristallisation in inaktives α -Caryophyllennitrosochlorid (Smp. 177°) und aktives β -Caryophyllennitrosochlorid (Smp. 159°) zerlegt werden kann. Diesen beiden Formen entspricht ein von 126 bis 128° schmelzendes α -Nitrolbenzylamin und ein β -Nitrolbenzylamin vom Smp. 172 bis 173° , die sich natürlich auch beide bilden, wenn man von dem Nitrosochloridgemisch ausgeht. Von den aus den Nitrosochloriden durch Chlorwasserstoffabspaltung entstehenden Nitrosocaryophyllenen schmilzt die α -Form bei 116° , die β -Form bei 120 bis 121° .

Mit Salpetrigsäureanhydrid ist aus Caryophyllen ein in blauen Nadeln kristallisierendes, optisch aktives Nitrosit (Smp. 115°) erhalten worden, das sich bei der Einwirkung von Lösungsmitteln leicht in andere Verbindungen umlagert. Ferner ist auch ein aktives Caryophyllennitrosat bekannt, das aus Caryophyllen durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure oder auch durch Oxydation des blauen Nitrosits mit Chromsäure dargestellt werden kann. Sein Schmelzpunkt liegt bei $130,5^{\circ}$. Aus Caryophyllen erhaltene Nitrosate mit anderen Schmelzpunkten leiten sich vermutlich von der α -Form ab.

Durch Oxydation mit Permanganat entsteht nach Deußen¹⁾ und nach Haarmann²⁾, neben einem Glykol $C_{14}H_{22}O_4$ vom Smp. 120° , eine Ketonensäure $C_{10}H_{16}O_3$, deren Semicarbazon bei 186° schmilzt, eine einbasische, bei $179,5$ bis $180,5^{\circ}$ schmelzende Säure $C_8H_8O_4$ und ein neutraler Körper $C_{10}H_{18}O_3$ vom Smp. 145 bis 146° . Die bei der Oxydation entstehenden flüssigen Säuren gehen bei weiterer Oxydation in Dimethylbernsteinsäure über.

Bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure erhält man ein Hydrat $C_{15}H_{26}O$ (Caryophyllenalkohol) vom Smp. 94 bis 96° . Dieser Alkohol, dessen Phenylurethan bei 136 bis 137° schmilzt, ist optisch inaktiv.

¹⁾ Liebigs Annalen 359 (1908), 258; 369 (1909), 52; Berl. Berichte 42 (1909), 376, 680.

²⁾ Berl. Berichte 42 (1909), 1062.

Bemerkenswert ist, daß man durch Wasserabspaltung aus dem Caryophyllenalkohol nicht wieder zum Caryophyllen, sondern zu einem ihm isomeren, tricyclischen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, dem Cloven gelangt, das sich in seinen Eigenschaften wesentlich vom Caryophyllen unterscheidet, aber noch nicht in ätherischen Ölen gefunden worden ist.

Bei dem Nachweis des Caryophyllens hat man zu berücksichtigen, daß das Nitrosochlorid sich von einem anderen Kohlenwasserstoff ableiten soll als das Nitrosit und Nitrosat¹⁾. Es ist daher zweckmäßig, das Nitrosochlorid sowie das Nitrosit oder Nitrosat darzustellen.

Zur Darstellung des Nitrosochlorids gibt man zu einer gut gekühlten Mischung von 5 ccm Caryophyllen, 5 ccm Essigäther, 5 ccm Alkohol und 5 ccm Äthylnitrit 5 ccm alkoholische Salzsäure. Am Sonnenlicht scheidet sich dann bald das Nitrosochlorid aus.

Zur Bereitung des Nitrosits gibt man zu einer Mischung von 5 ccm Caryophyllen, 12 ccm Petroläther und 5 ccm einer gesättigten Natriumnitritlösung vorsichtig 5 ccm Eisessig, worauf in der Kälte das Nitrosit auskristallisiert.

Um das Nitrosat zu gewinnen, fügt man zu einem gut gekühlten Gemisch von 5 ccm Caryophyllen, 5 ccm Eisessig und 5 ccm Äthylnitrit vorsichtig eine Lösung von 5 ccm konzentrierter Salpetersäure in 5 ccm Eisessig. Nach beendeter Reaktion fügt man Alkohol hinzu, und nach 2 Stunden scheidet sich das Nitrosat aus.

Sehr bequem ist die Darstellung des Caryophyllenalkohols²⁾; man löst hierzu 25 g Kohlenwasserstoff in einer Mischung von 1000 g Eisessig, 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 40 g Wasser und erwärmt das Ganze längere Zeit auf dem Wasserbade. Die leicht flüchtigen Produkte entfernt man durch Wasserdampf und erhält dann durch Destillation den reinen Alkohol.

Selinen.

Ciamician und Silber³⁾ hatten bei ihrer Untersuchung der höchstsiedenden Anteile des Selleriesamenöls auch ein Sesqui-

¹⁾ Deußen, Liebigs Annalen 356 (1907), 1; 359 (1908), 245.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 271 (1892), 288.

³⁾ Berl. Berichte 30 (1897), 492, 501.

terpen gefunden, das sie jedoch nicht näher charakterisierten. Als später im Laboratorium von Schimmel & Co. dieser Körper untersucht wurde, stellte es sich heraus, daß das Sesquiterpen, das den Namen Selinen erhielt, mit keinem der bekannten identisch ist.

Selinen ist zu etwa 20% im Selleriesamenöl enthalten und kann aus den von 265 bis 273° siedenden Anteilen gewonnen werden; nach mehrmaligem Fraktionieren über Natrium hatte der Kohlenwasserstoff folgende Eigenschaften:

Sdp. 120 bis 121° (6 mm), $d_{17.5^\circ}$ 0,9197, $\alpha_D + 35^\circ 11'$, n_{D21° 1,49863.

Bei dem aus dem Dichlorhydrat regenerierten Selinen wurde gefunden:

Sdp. 268 bis 272°, d_{15° 0,9232, d_{20° 0,9196, $\alpha_D + 49^\circ 30'$, n_{D20° 1,50483, Mol.-Refr. 65,82, berechnet f. $C_{15}H_{24}$ $\sqrt{66,15}$.

Das erwähnte Dichlorhydrat erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Sesquiterpens. Es kristallisiert in feinen Nadeln, die im reinen Zustande bei 72 bis 74° schmelzen; $[\alpha]_D + 18^\circ$ (in 4,07-prozentiger Chloroformlösung). Das Selinendichlorhydrat ist von dem ähnlich schmelzenden Caryophyllendichlorhydrat verschieden; durch Abspaltung von Salzsäure wird das Selinen regeneriert, während aus Caryophyllendichlorhydrat bei derselben Reaktion ein neuer Kohlenwasserstoff entsteht.

Mit Nitrosylchlorid oder Stickoxyd sind keine festen Verbindungen erhalten worden.

Nach der Molekularrefraktion zu schließen gehört Selinen zu den bicyclischen Sesquiterpenen.

Humulen.

Dieses zuerst von Piccard aufgefundene und bis jetzt nur im Hopfen- und Pappelknospenöl nachgewiesene Sesquiterpen zeigt große Ähnlichkeit mit Caryophyllen. Auch bei dem Humulen ist es bisher nicht gelungen, den Kohlenwasserstoff aus irgend einem Derivat zu regenerieren, so daß man die Konstanten nur an mehr oder weniger reinen Fraktionen hat feststellen können.

Chapman¹⁾, der sich mit der Charakterisierung dieses Sesquiterpens viel beschäftigt hat, gibt an:

Sdp. 263 bis 266° (760 mm), d_{15}^0 0,9001, α_D — 0,5°, n_D 1,5021.

Der aus dem Pappelknospenöl gewonnene Kohlenwasserstoff war schwach rechtsdrehend, es ist aber sehr wahrscheinlich, daß Humulen selbst inaktiv, und die geringe Drehung durch Verunreinigungen bedingt ist.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht ein flüssiges Dihydrochlorid, Brom bildet ein öliges Tetrabromid. Bei der Hydratation entsteht kein Alkohol. Nitrosylchlorid wird unter Bildung eines bei 164 bis 165° bzw. 164 bis 170° schmelzenden Nitrosochlorids addiert. Das Nitrolbenzylamin schmilzt bei 136° bzw. 132 bis 133°, das Nitrolpiperidin bei 153°. Salpetrige Säure verbindet sich mit dem Sesquiterpen zu einem bei 120 bis 121° schmelzenden Nitrosit und einem bei 166 bis 168° schmelzenden Isonitrosit. Durch Behandlung mit Natriumäthylat entsteht aus beiden das Nitroso- oder Isonitrosohumulen vom Sdp. 185 bis 195° (13 mm). Bekannt ist noch das Nitrosat vom Smp. 162 bis 163°. Der Nachweis des Humulens kann durch die Darstellung des Nitrosochlorids in der üblichen Weise leicht erbracht werden.

Santalene.

Im ostindischen Sandelholzöl kommen neben den beiden Santalolen auch zwei, von Guerbet²⁾ α - und β -Santalen benannte Sesquiterpene vor.

Die Eigenschaften das α -Santalens sind:

Sdp. 252 bis 252,5° (unkorr.), 253 bis 254° (korr.), d_0^0 0,9134, α_D — 13,98° (Guerbet);

Sdp. 118 bis 120° (9 mm), d_{20}^0 0,8984, α_D — 15°, n_D 1,491 (Semmler³⁾).

¹⁾ Journ. chem. Soc. 67 (1895), 54.

²⁾ Compt. rend. 130 (1900), 417, 1324; Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 217 u. 540.

³⁾ Berl. Berichte 40 (1907), 3321.

Die des β -Santalens sind:

Sdp. 261 bis 262° (unkorr.), 263 bis 264° (korr.), d_{20} 0,9139, α_D -28,55° (Guerbet);

Sdp. 125 bis 127° (9 mm), d_{20} 0,892, α_D -35°, n_D 1,4932 (Semmler).

Nach Semmlers Ansicht ist α -Santalol ein tricyclisches, einfach ungesättigtes und β -Santalol ein bicyclisches, zweifach ungesättigtes Sesquiterpen.

α -Santalol verbindet sich mit Salzsäure zu einem flüssigen Chlorid; mit Nitrosylchlorid entsteht ein Nitrosochlorid vom Smp. 122°, dessen Nitrolpiperidin bei 108 bis 109° schmilzt. Durch Oxydation mit Ozon erhielt Semmler das auch bei der Oxydation des α -Santalols entstehende bicyclische Eksantalol vom Sdp. 112 bis 116° (9 mm), d_{20} 1,00, α_D + ca. 4°, n_D 1,4872.

β -Santalol addiert zwei Mol. Salzsäure unter Bildung eines flüssigen Dihydrochlorids¹⁾. Das Nitrosochlorid existiert in zwei isomeren Formen, die bei 152° und 106° schmelzen und denen zwei Nitrolpiperidine vom Smp. 101° und 104 bis 105° entsprechen. Durch Oxydation mit Ozon entsteht ein bicyclischer Aldehyd.

Die beiden Santalene scheinen demnach in genetischem Zusammenhang mit den beiden Santalolen zu stehen. Der Nachweis der beiden Santalene kann durch die Nitrosochloride und die Oxydation mit Ozon geführt werden.

Isosantalene. Die durch Wasserabspaltung aus den Santalolen entstehenden Kohlenwasserstoffe sind von den Santalolen verschieden. Chapoteaut²⁾ erhielt aus dem Rohsantalol zwei Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$ vom Sdp. 260° und $C_{15}H_{22}$ vom Sdp. 245°. Guerbet³⁾ bezeichnete die Kohlenwasserstoffe aus den beiden Santalolen als Isosantalene und gibt an für:

α -Isosantalol Sdp. 255 bis 256°, α_D + 0,2°.

β -Isosantalol Sdp. 259 bis 260°, α_D + 6,1°.

Es ist zweifelhaft, ob diese Kohlenwasserstoffe überhaupt zu den Sesquiterpenen gehören.

¹⁾ von Soden u. Müller, Pharm. Ztg. 44 (1899), 259.

²⁾ Bull. Soc. chim. II. 37 (1882), 303.

³⁾ Ibidem III. 23 (1900), 543.

Von den weniger gut bekannten Sesquiterpenen seien noch folgende angeführt:

Atractylen.

Dieses in ätherischen Ölen noch nicht aufgefundene Sesquiterpen erhielten Gadamer u. Amenomiya¹⁾ durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf den Sesquiterpenalkohol Atractylol.

Sdp. 125 bis 126° (10 mm); d_{15}° 0,9154; n_{D20}° 1,50893.

Durch Abspaltung von Salzsäure mittels Anilin aus dem aus Atractylol dargestellten flüssigen Dichlorhydrat entsteht ein vom Atractylen verschiedener Kohlenwasserstoff.

Caparrapen.

Caparrapen ist ein von Tapia²⁾ aus dem Caparrapiol, einem im ätherischen Öl des Caparrapibalsams vorkommenden Sesquiterpenalkohol, durch Wasserabspaltung erhaltenes Sesquiterpen. Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit, die sich am Licht rasch gelb färbt. Als Konstanten sind angegeben:

Sdp. 240 bis 250°, d_{16}° 0,9019, $[\alpha]_D - 2,21^{\circ}$, n 1,4953.

Durch Einleiten von Salzsäure in die Eisessiglösung des Sesquiterpens entsteht ein aktives Dichlorhydrat vom Smp. 83°.

Guajen.

Durch Abspaltung von Wasser mittels Chlorzink aus dem Guajol, einem von Schimmel & Co.³⁾ aus Guajakholzöl isolierten Sesquiterpenalkohol, erhielten Wallach und Tuttle⁴⁾ ein neues Sesquiterpen, das in seinen Eigenschaften mit keinem der bekannten übereinstimmte.

Sdp. 124 bis 128° (13 mm); d_{20}° 0,910; n_D 1,50144.

A. Gandurin⁵⁾ stellte das Sesquiterpen nach der Tschugaeffschen Xanthogenatmethode aus Guajol dar und gibt dafür an:

¹⁾ Arch. der Pharm. 241 (1903), 33.

²⁾ Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 638.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 42; April 1893, 33.

⁴⁾ Liebigs Annalen 279 (1894), 396.

⁵⁾ Berl. Berichte 41 (1908), 4363.

Sdp. 124° (11 mm), $d_{40}^{0^{\circ}}$ 0,9133, $d_{40}^{25^{\circ}}$ 0,8954, $[\alpha]_{D25^{\circ}}$ —66,11°, $n_{D25^{\circ}}$ 1,49468, Mol.-Refr. 66,46.

Gadamer und Amenomiya¹⁾ erhitzen Guajol mit Kaliumbisulfat und geben für das Guajen an:

Sdp. 123 bis 124° (9 mm), $d_{40}^{20^{\circ}}$ 0,9085, $[\alpha]_D$ —40,35°, $n_{D20^{\circ}}$ 1,50049, Mol.-Refr. 66,2.

Das Guajen scheint demnach zu den bicyclischen Sesquiterpenen zu gehören. Kristallisierte Derivate sind nicht bekannt.

Sesquiterpen aus Kadeöl.

Im Kadeöl kommt neben Cadinen nach Tröger und Feldmann²⁾ ein zweites, inaktives Sesquiterpen vom Sdp. 250 bis 260° vor. N. Lepeschkin³⁾ erhielt bei der Behandlung des Kadeöls mit Salzsäure neben Cadinendichlorhydrat ein flüssiges Chlorid und gibt für das daraus erhaltene Sesquiterpen an:

Sdp. 262 bis 266° (760 mm), 135 bis 140° (20 mm), $d_{40}^{20^{\circ}}$ 0,9204, $n_{D20^{\circ}}$ 1,5159.

Kristallisierte Derivate sind nicht erhalten worden. Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° führte nach Lepeschkin zu einem vielleicht mit Humulen identischen Sesquiterpen (Sdp. 250 bis 258° $d_{40}^{20^{\circ}}$; 0,8946; $n_{D20^{\circ}}$ 1,4972), welches aber nach Schindelmeiser⁴⁾ ein Gemisch von Tetrahydrocadinen, Cadinen und einem neuen, optisch inaktiven Sesquiterpen sein soll. Nach Ansicht von Schindelmeiser enthält das Sesquiterpen Lepeschkins noch Cadinen und ersterer gibt für das reine Sesquiterpen folgende Konstanten an:

Sdp. 263 bis 265°, $d_{20^{\circ}}$ 0,908, $\alpha_D \pm 0^{\circ}$, n_D 1,5006.

Eine nähere Charakterisierung ist keinem dieser Forscher gelungen.

¹⁾ Arch. der Pharm. **241** (1903), 43.

²⁾ Arch. der Pharm. **236** (1898), 692.

³⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. **40** (1908), 126. Nach Chem. Zentralbl. **1908**, I. 2040.

⁴⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. **40** (1908), 181. Nach Chem. Zentralbl. **1908**, II. 598.

Sesquiterpen des Minjak-Lagam-Balsamöls.

Das ätherische Öl des dem Gurjunbalsam nahe verwandten Minjak-Lagam-Balsams besteht nach Haufner¹⁾ fast ausschließlich aus Sesquiterpenen:

Sdp. 249 bis 251°, d_{15}^0 0,923, α_D -9,9°.

Das Sesquiterpen ist ein helles Öl, das an der Luft bald verharzt. Mit Salzsäure entsteht ein in großen Nadeln kristallisierendes Chlorid, $C_{15}H_{24} \cdot 3HCl$, vom Smp. 114°.

Die Entstehung eines Trichlorhydrats aus einem Sesquiterpen der Dichte 0,923 ist einigermaßen verwunderlich. Abgesehen hiervon deutet das ganze Verhalten des Sesquiterpens, sowie die Eigenschaften des Chlorids auf Cadinen hin.

Sesquiterpen im Öl aus der Rinde von *Ocotea usambarensis*.

Das in diesem Öle vorkommende Sesquiterpen hat nach Schmidt u. Weilinger²⁾ folgende Eigenschaften:

Sdp. 136 bis 142° (12 mm), d_{20}^0 0,915, α_D +7°46', n_D 1,505.

Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht ein Dichlorhydrat (Smp. 116 bis 117°), das mit Cadinendichlorhydrat nicht identisch ist.

Tricyclische Sesquiterpene.**Cedren.**

Unter Cedren verstand man ursprünglich³⁾ das durch Wasserabspaltung aus dem Cedrol erhaltene Sesquiterpen. Als man ein ähnliches Sesquiterpen im Cedernöl auffand, nannte man dieses auch Cedren. Über die Identität dieser Kohlenwasserstoffe liegen keine beweisenden Untersuchungen vor, und es ist daher angebracht sie getrennt zu behandeln.

Die Konstanten des natürlichen Cedrens sind⁴⁾:

Sdp. 124 bis 126° (12 mm), d_{15}^0 0,9354, α_D -55°, n_D 1,50233.

Das natürliche Cedren ist von mehreren Forschern, in letzter

¹⁾ Arch. der Pharm. 221 (1883), 245.

²⁾ Berl. Berichte 39 (1906), 752.

³⁾ Walter, Liebigs Annalen 39 (1841), 247.

⁴⁾ Die Konstanten des künstlichen Cedrens sind in der Tabelle der künstlich dargestellten Sesquiterpene auf S. 363 angegeben.

Zeit besonders von Semmler und Hoffmann¹⁾, näher untersucht worden. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht das Cedron, $C_{15}H_{24}O$, vom Sdp. 148 bis 151° (11 mm), das durch Reduktion in einen Alkohol Isocedrol übergeht (Sdp. 148 bis 151° bei 9 mm). Durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung erhält man ein Glykol, $C_{15}H_{26}O_2$, vom Smp. 160°, ein Diketon oder einen Ketoaldehyd, $C_{15}H_{24}O_2$, dessen Semicarbazon bei 234° schmilzt, und eine Cedrenketosäure, $C_{15}H_{24}O_3$ (Semicarbazon, Smp. 245°; Oxim, Smp. 180 bis 190°).

Bei der Oxydation mit Ozon wurden im wesentlichen die gleichen Produkte erhalten. Zum Nachweis des natürlichen Cedrens oxydiert man es mit Permanganat.

Cloven.

Durch Wasserabspaltung mittels Chlorzink oder Phosphor-pentoxyd erhielt Wallach²⁾ aus dem aus Caryophyllen durch Hydratisierung dargestellten Alkohol das in ätherischen Ölen bisher noch nicht aufgefundene Cloven.

Sdp. 261 bis 263°; $d_{18^{\circ}}$ 0,930; $n_{D18^{\circ}}$ 1,50066; Mol.-Refr. 64,77.

Durch Hydratisierung geht Cloven nicht wieder in Caryophyllenhydrat über. Um es nachzuweisen, ist man daher auf den Vergleich der physikalischen Konstanten angewiesen. Genvresse³⁾ erhielt durch Einwirkung von Paraformaldehyd auf Cloven einen Alkohol $C_{15}H_{23}CH_2OH$ vom Sdp. 170° (12 mm); d_0° 1,001; $\alpha_D - 7^{\circ}40'$ (in einer 6,03-proz. Chloroformlösung); n_D 1,508, der zur Charakterisierung auch nicht geeignet sein dürfte.

Heerabolen.

Ein wahrscheinlich tricyclisches Sesquiterpen ist von O. v. Friedrichs⁴⁾ im Heerabolmyrrhenöl aufgefunden und von ihm Heerabolen genannt worden.

Sdp. 130 bis 136° (16 mm); $d_{20^{\circ}}$ 0,943; $\alpha_D - 14^{\circ}12'$; $n_{D20^{\circ}}$ 1,5125; Mol.-Refr. 64,98.

Ein gut charakterisiertes Bromid konnte ebensowenig wie ein festes Nitrosochlorid oder Nitrosat erhalten werden, mit

¹⁾ Berl. Berichte 40 (1907), 3521.

²⁾ Liebigs Annalen 271 (1892), 292.

³⁾ Compt. rend. 138 (1904), 1228.

⁴⁾ Arch. der Pharm. 245 (1907), 208.

Salzsäure entstand dagegen ein bei 98 bis 99° schmelzendes Dihydrochlorid. Es muß also hier bei der Einwirkung der Salzsäure ebenso wie bei dem Sesquiterpen des Galgantöls eine Ringsprengung stattgefunden haben.

Heveen.

Dieses Sesquiterpen entsteht neben Isopren und Dipenten bei der trocknen Destillation von Kautschuk oder Guttapercha¹⁾. So liefern 5 Kilo Parakautschuk²⁾ ungefähr 250 gr. Isopren, 2000 gr. Dipenten und 600 gr. Heveen³⁾. In geringer Menge bilden sich dabei noch Polyterpene. Bouchardat gibt den Siedepunkt zu 255 bis 265° an. Mit Salzsäure soll ein leicht zersetzliches Monochlorid $C_{15}H_{24}HCl$ entstehen.

In den nachfolgenden Tabellen sind noch diejenigen in ätherischen Ölen aufgefundenen Sesquiterpene angeführt, von denen physikalische Konstanten bekannt sind und die nicht mit bekannten, gut charakterisierten Sesquiterpenen identisch zu sein scheinen.

Sesquiterpen aus	Sdp.	d	α_D	n_D	Bemerkungen
Ageratumöl ⁴⁾ . . .	260°	—	—	—	
Angelicawurzelöl ⁵⁾ .	240 bis 270°	—	—	—	
Angosturarindenöl ⁶⁾ . (Galipen)	255 bis 260°	0,912 (19°)	± 0	1,50513	Mit Salzsäure entstehen leicht zersetzliche flüssige Produkte.
Öl der Blätter von <i>Amorpha fruticosa</i> ⁷⁾	250 bis 260°	0,916 (15°)	—	1,50652	Außerdem wurde Cadinen nachgewiesen.

¹⁾ Williams, Jahresber. d. Chem. 1860, 495; vgl. auch Beilstein, Handbuch d. organ. Chem. 3. Aufl. Bd. 3, S. 538.

²⁾ G. Bouchardat, Bull. Soc. chim. II. 24 (1875), 108. Vgl. A. Bouchardat, Liebigs Annalen 27 (1838), 30; Himly, ibidem 27 (1838), 40.

³⁾ Der Name Heveen wurde dem Kohlenwasserstoff von Bouchardat nach der Kautschuk liefernden *Hevea guianensis* gegeben.

⁴⁾ van Romburgh, Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 57.

⁵⁾ Ciamician u. Silber, Berl. Berichte 29 (1896), 1811.

⁶⁾ Beckurts u. Troeger, Arch. der Pharm. 236 (1898), 397.

⁷⁾ Pavesi, Estratto dall' Annuario della Soc. Chimica di Milano 11 (1904), 3; Estratto dai „Rendiconti“ del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. (II.) 37 (1904), 487; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 8.

Sesquiterpen aus	Sdp.	d	α_D	n_D	Bemerkungen
Öl des Rhizoms von <i>Aralia nudicaulis</i> (Aralien) ¹⁾	260 bis 270°	0,9086 (20°)	—7 bis —8° (Benzol- lösung)	1,49936	
Boldoblätteröl ²⁾ . . .	265 bis 275°	—	—7°	—	
Baldrianöl ³⁾	160 bis 165° (50 mm)	—	—9,2°	—	
Calmuswurzelöl ⁴⁾ . . .	255 bis 258°	0,942 (0°) 0,9323 (14°)	—	—	
Cascarillöl ⁵⁾ I	178 bis 181° (100 mm) 255 bis 257° (760 mm)	0,911 (20°)	$[\alpha]_D + 23,49^\circ$	—	Es war nicht möglich, von diesen beiden Sesquiterpenen ein festes Hydrochlorid, Bromid oder Nitrosit zu erhalten.
„ II	185 bis 190° (100 mm) 260 bis 265° (760 mm)	0,924 (20°)	$[\alpha]_D + 7,36^\circ$	—	
Ceylon-Citronellöl ⁶⁾ (schweres Sesqui- terpen)	170 bis 172° (16 mm) 272 bis 275° (760 mm)	0,912 (15°)	+5°50'	—	Kristallisierte Derivate wur- den nicht erhalten.
Conimaharzöl ⁷⁾	264°	—	—	—	
Cryptomeriaöl ⁸⁾	—	0,918	$[\alpha]_D - 10^\circ 34'$	—	Es kommt auch Cadinen in dem Öle vor. Suginen bildet mit 2 Mol. Halogen- wasserstoff flüssige Addi- tionsprodukte.

¹⁾ Alpers, Americ. Journ. Pharm. 71 (1899), 370.

²⁾ Tardy, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 19 (1904), 132.

³⁾ Oliviero, Compt. rend. 117 (1893), 1096; Bull. Soc. chim. III. 11 (1894), 150; 13 (1895), 917.

⁴⁾ Kurbatow, Liebigs Annalen 173 (1874), 4; vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 7 u. Apotheker Ztg. 21 (1906), 987.

⁵⁾ Thoms, Apotheker Ztg. 14 (1899), 562; Fendler, Arch. der Pharm. 238 (1900), 688.

⁶⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 19.

⁷⁾ Stenhouse u. Groves, Liebigs Annalen 180 (1876), 253; Journ. chem. Soc. 29 (1876), 175.

⁸⁾ Kimura, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 19 (1909), 369.

Sesquiterpen aus	Sdp.	d	α_D	n_D	Bemerkungen
Cubebenöl ¹⁾	262 bis 263°	—	linksdrehend	—	Der Hauptbestandteil der Sesquiterpenfraktion ist Cadinen.
Eberwurzöl ²⁾ (Carlinen)	139 bis 141° (20 mm)	0,8733 (22,8°)	—	1,492	
Öl von <i>Eucalyptus haemastoma</i> , sowie mehreren anderen Eucalyptusölen ³⁾ (Aromadendren)	260 bis 265°	0,9249 (19°)	—	—	
Feuerkrautöl ⁴⁾	240 bis 310°	—	—	—	Addiert 1 Mol. Salzsäure.
Galgantöl ⁵⁾	230 bis 240°	0,932 (20°)	— 27° 12'	1,4922	Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht ein Dihydrochlorid vom Smp. 51°.
Gurjunbalsamöl ⁶⁾ (Gurjunen)	115 bis 118° (7 mm)	0,9207 bis 0,9247 (15°)	— 35° bis — 130°	1,50252 (20°)	Feste Derivate wurden nicht erhalten.
Hanföl ⁷⁾ (Cannaben) .	256 bis 258°	0,9289 (0°)	$[\alpha]_D - 10,81°$	—	Mit Salzsäure entsteht ein festes Chlorhydrat.
Hanfharzöl ⁸⁾	258 bis 260°	0,898 (18°)	$[\alpha]_D - 8,6°$	—	
Lavendelöl ⁹⁾	130° (15 mm)	—	—	—	
Öl von <i>Leptospermum Liversidgei</i> ¹⁰⁾	—	0,9024 (15°)	—	1,5052 (16°)	
Mexican. Linaloeöl ¹¹⁾ .	130 bis 140° (10 mm)	—	—	—	Addiert 4 Atome Brom.
Lorbeerbeerenöl ¹²⁾ .	gegen 250°	0,925 (15°)	— 7,227°	—	

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 235 (1887), 18.

²⁾ Semmler, Chem. Ztg. 13 (1889), 1158.

³⁾ H. G. Smith, Journ. and Proc. of the Royal Soc. of N. S. Wales 35 (1901); Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 30.

⁴⁾ Beilstein u. Wiegand, Berl. Berichte 15 (1882), 2854.

⁵⁾ Schindelmeiser, Chem. Ztg. 26 (1902), 308.

⁶⁾ Unveröffentl. Beobachtung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co.

⁷⁾ Valenta, Gazz. chim. ital. 10 (1880), 479 u. 11 (1881), 191; Berl. Berichte 13 (1880), 2431 u. 14 (1881), 1717.

⁸⁾ Wood, Spivey u. Easterfield, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 539.

⁹⁾ Semmler u. Tiemann, Berl. Berichte 25 (1892), 1187.

¹⁰⁾ Baker u. Smith, Journ. and Proc. of the Royal Society of N. S. Wales 1906; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 49.

¹¹⁾ Barbier u. Bouveault, Compt. rend. 121 (1895), 168.

¹²⁾ Blas, Liebigs Annalen 134 (1865), 1.

Sesquiterpen aus	Sdp.	d	α_D	n_D	Bemerkungen
Kessowurzelöl ¹⁾ . .	260 bis 280°	—	—	—	Ein festes Hydrochlorid wurde nicht erhalten.
Öl von <i>Nardostachys jatamansi</i> ²⁾ (?)	250 bis 254°	0,932 (15°)	—	—	
Patchouliöl ³⁾					
I. Sesquiterpen	264 bis 265° (760 mm) 59 bis 96° (3 bis 4 mm)	0,9335 (15°)	— 58° 45'	—	
II. Sesquiterpen	273 bis 274°	0,930 (15°)	+ 0° 45'	—	
Öl von <i>Pittosporum undulatum</i> ⁴⁾	263 bis 274°	0,910 (15°)	± 0°	1,5030 (20°)	
Salbeiöl ⁵⁾	264 bis 270°	0,9072 (24°)	+ 3° 14'	—	
Sandarakharzöl ⁶⁾ . .	260 bis 280°	0,9386 (15°)	—	1,5215	Mit Salzsäure, Nitrosylchlorid und Stickoxyd wurden keine festen Derivate erhalten.
Vetiveröl ⁷⁾	262 bis 263° (740 mm) 135° (12 mm)	0,932 (20°)	+ 18° 19'	—	Addiert 4 Atome Brom.
Wintersrindenöl ⁸⁾ . .	260 bis 270° (265°)	0,9344 (13°)	+ 11,2°	—	Das Hydrochlorid war flüssig.
Zittwersamenöl ⁹⁾ . .	255°	0,9170	—	—	

Von den künstlich dargestellten Sesquiterpenen, die mit keinem der näher charakterisierten identisch sind, sind noch folgende zu nennen:

- ¹⁾ Bertram u. Gildemeister, Arch. der Pharm. 228 (1890), 486.
²⁾ Y. Asahina, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan 1907, 355; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 65.
³⁾ von Soden u. Rojahn, Berl. Berichte 37 (1904), 3353.
⁴⁾ Power u. Tutin, Journ. chem. Soc. 89 (1906), 1083.
⁵⁾ Sugiura u. Muir, Pharmaceutical Journal III. 8 (1877), 191, 994; Journ. chem. Soc. 1877, II. 548; Journ. chem. Soc. 37 (1880), 678.
⁶⁾ Henry, Journ. chem. Soc. 79 (1901), 1149.
⁷⁾ Genvresse u. Langlois, Compt. rend. 135 (1902), 1059.
⁸⁾ Arata u. Canzonari, Anales de la Sociedad Científica Argentina. Nach Arch. der Pharm. 227 (1889), 813.
⁹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 144.

Sesquiterpen aus	Sdp.	d	α_D	n_D	Bemerkungen
Cedrol ¹⁾ (Cederncampher bezw. Cypressen- campher)	263,5 bis 264 ^o	0,9367 (15 ^o)	— 85 ^o 57'	1,49798 (20 ^o)	In geringer Menge entsteht ein Nitrosochlorid vom Smp. 100 bis 102 ^o .
Caryophyllendichlor- hydrat vom Smp. 69 bis 70 ^{o2)}	—	0,9191 (20 ^o)	— 35,39 ^o	1,49801	Das Sesquiterpen soll ähn- liche Konstanten besitzen wie das neben Cadinen im Cu- bebenöl vorkommende Ses- quiterpen.
Cubebencampher ³⁾ . . .	—	—	—	—	
Sesquiterpenalkohol v. <i>Eucalyptus Globulus</i> ⁴⁾					
I Sesquiterpen	102 bis 103 ^o (6 mm) 247 bis 248 ^o (748 mm)	0,8956 (15 ^o)	— 55 ^o 48'	1,49287 (20 ^o)	
II Sesquiterpen	265,5 bis 266 ^o (750 mm)	0,9236 (15 ^o)	+ 58 ^o 40'	1,50602 (20 ^o)	
Gonystylol ⁵⁾	137 bis 139 ^o (17 mm)	0,9183 (17 ^o)	+ 40 ^o	—	Mol.-Refr. gef. 66,7.
Ledumcampher ⁶⁾ . . . (Ledol)	264 ^o (752 mm)	0,9349 (0 ^o) 0,9237 (19 ^o)	—	—	
Maaliakohol ⁷⁾	270,8 bis 271 ^o (754 mm)	0,9190 (15 ^o)	$[\alpha]_D + 131,99^o$	1,52252 (20 ^o)	Mol.-Refr. gef. 67,98.
Patchoulialkohol ⁸⁾ . . .	255 bis 256 ^o	0,9334 (15 ^o)	— 36 ^o 52'		

Sesquiterpene, die nicht näher charakterisiert wurden, finden sich noch im ätherischen Öl von *Blumea balsamifera*, *Basilicumöl*, *Cajeputöl*, *Edeltannennadelöl*, *Fenchelöl*, *Hemlocktannennadelöl*, *Lorbeerblätteröl*, *Quendelöl* und *Schafgarbenöl*.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 20 und April 1910.

²⁾ Schreiner u. Kremers, *The Sesquiterpenes*, Milwaukee 1904, S. 108.

³⁾ E. Schmidt, *Berl. Berichte* 10 (1877), 188.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 46.

⁵⁾ Eyken, *Recueil des trav. chim. des P.-B.* 25 (1906), 44. Nach *Chem. Zentralbl.* 1906, I. 842.

⁶⁾ Rizza, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 1887, 319; *Berl. Berichte* 20 (1887), Ref. 562.

⁷⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 80.

⁸⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 75.