

In geringer Menge wird das Alantolacton von einem Körper begleitet, den Kallen Helenin nannte und der später von Sprinz¹⁾ isoliert und genauer studiert wurde. Auf Grund seines chemischen Verhaltens und der dem Alantolacton gleichen prozentischen Zusammensetzung, $C_{15}H_{20}O_2$, nennt Sprinz diesen Körper Isoalantolacton. Es bildet im reinen Zustande weiße, bei 115° schmelzende Kristallprismen, die sich in Benzol, Äther, Chloroform und absolutem Alkohol lösen. Aus heißer Natronlauge läßt es sich im Gegensatz zum Alantolacton unverändert umkristallisieren, erst nach etwa 5- bis 6-stündigem Kochen geht es in das Natriumsalz der Isoalantolsäure über, die auf Zusatz von Salzsäure ausfällt. Beim Schmelzen verwandelt sie sich unter Wasserverlust wieder in Isoalantolacton.

Anwendung findet das Alantolacton in der Medizin als inneres Antisepticum. Dem Urin zugesetzt, soll es ihn noch in einer Verdünnung von 1:10000 vor Fäulnis schützen.

Oxyde.

Oxyde hat man in ätherischen Ölen nur ganz vereinzelt angetroffen, solche der aliphatischen Reihe überhaupt noch nicht. Von synthetisch hergestellten Oxyden sind dagegen verschiedene bekannt, so vor allem das in naher Beziehung zum Pinen stehende **Pinol**, $C_{10}H_{16}O$.

Es tritt als Nebenprodukt bei der Darstellung von Pinen-nitrosochlorid auf und bildet sich ferner beim Erwärmen von Pinolhydrat (Sobrerol) mit verdünnter Schwefelsäure²⁾ oder von Terpeneoldibromid mit Natriumalkoholat³⁾.

Ein aktives Pinol erhält man nach Wagner und Slawinsky⁴⁾, wenn man Pinen mit unterchloriger Säure behandelt und das entstehende cis-Pinolglykol-2-chlorhydrin in weingeistiger Lösung mit Zinkstaub erhitzt.

Pinol ist ein bei 183 bis 184° siedende Flüssigkeit von cineol- und campherartigem Geruch. $d_{20^{\circ}} 0,9455$; $n_{D20^{\circ}} 1,47096$. Es ist sehr beständig gegen Reduktionsmittel und läßt sich über Natrium

¹⁾ Arch. der Pharm. 239 (1901), 201.

²⁾ Wallach, Liebigs Annalen 259 (1890), 315.

³⁾ Wallach, ibidem 277 (1893), 115.

⁴⁾ Berl. Berichte 32 (1899), 2070.

unzersetzt destillieren; durch Oxydation mit Permanganat oder verdünnter Salpetersäure geht es in Terebinsäure (Smp. 175 bis 176°) über. Mineralsäuren wirken auf Pinol unter Bildung von Cineol ein. Mit Brom liefert es ein bei 94° schmelzendes Dibromid, das zu seinem eventuellen Nachweis geeignet ist.

Ein anderes künstlich hergestelltes Oxyd ist das

1,4-Cineol, das sich neben Terpeneol beim Erwärmen von 1,4-Terpin mit Oxalsäure bildet. Es ist eine bei 172 bis 173° siedende Flüssigkeit, die im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Cineol beim Abkühlen nicht erstarrt. d_{10}^{16} 0,987; n_{D16} 1,4485¹⁾.

Weiterhin ist es Prileschajew²⁾ gelungen, die Oxyde verschiedener Terpenkörper darzustellen, deren Eigenschaften in nachstehender Tabelle angegeben sind:

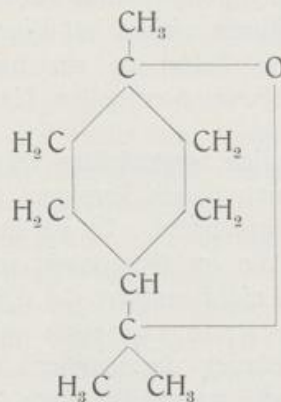
	Sdp.	d_{0}^{0}	d_{10}^{16}	n_{D16}	
Geraniolmonoxyd	157 bis 158° (25 mm)	0,9716	0,9610	1,4681	Bei der Hydratation entsteht ein Glycerin, Sdp. 205 bis 207° (20 mm).
Geranioldioxyd	180 bis 183° (25 mm)	1,0587	1,0472	1,4653	Bei der Hydratation entsteht ein Glycerinoxyd, Sdp. 220° (15 mm), Smp. 137 bis 138°.
Linaloolmonoxyd	95° (25 mm)	0,9660	0,9507	1,4554	$[\alpha]_D - 4,98$ °. Die Hydratation führt zu einem zweifach ungesättigten Aldehyd, Sdp. 120 bis 122° (25 mm), Smp. des Semicarbazons 138,5°.
Linaloldioxyd	131 bis 133° (25 mm)	1,0552	1,0423	1,4616	Bei der Hydratation entsteht ein Glycerinoxyd, Sdp. 210 bis 212° (25 mm).
Citraloxyd	146 bis 148° (20 mm)	1,0091	0,9740	1,4604	Bei der Hydratation entsteht ein Glykolaldehyd, Sdp. 141 bis 142° (24 mm).
Citronellaloxyd	130 bis 131° (25 mm)	0,9437	0,9344	1,4421	Bei der Hydratation entsteht ein Glykolaldehyd, Sdp. 180 bis 182° (18 mm).
Limonenmonoxyd	113 bis 114° (50 mm)	0,9435	0,9303	1,4693	$[\alpha]_D - 6,76$ °. Bei der Hydratation entsteht ein Glykol, Smp. 66,5 bis 67,5°.
Limonendioxyd	146,5 bis 147° (50 mm)	1,0471	1,0338	1,4702	$[\alpha]_D + 52,23$ °. Bei der Hydratation entsteht ein amorpher Erythrit, Sdp. 220° (23 mm).
Pinenoxyd	102 bis 103° (50 mm)	0,9812	0,9689	1,4708	$[\alpha]_D - 92$ °. Bei der Hydratation entsteht Pinolhydrat.

Der beinahe alleinige Vertreter der in ätherischen Ölen vorkommenden Oxyde ist das Cineol.

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 205.

²⁾ Berl. Berichte 42 (1909), 4811.

Cineol.



Cineol (Eucalyptol), $C_{10}H_{18}O$, ist sehr verbreitet. Es bildet den Hauptbestandteil des Öls von *Eucalyptus Globulus*, des Cajeputöls, Niaouliöls sowie des Wurmsamenöls und ist außerdem in größerer oder geringerer Menge aufgefunden worden im amerikanischen Holz-Terpentinöl, Java-Lemon olie, Safranöl, Zittwersamenöl, Galgantöl, Ingweröl, Paradieskörneröl (?), Ceylon-, Bengal-, Malabar- und Kamerun-Cardamomenöl, Öl aus den Früchten von *Amomum Mala*, Maticoöl, Betelöl, Sternanisöl, japanischen Sternanisöl, Magnoliaöl, Kobuschiöl, Boldoblätteröl, Campheröl, Öl aus den Blättern von *Laurus Camphora*, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum Oliveri*, Nikkeiöl, Apopinöl, Lorbeerblätteröl, Lorbeerbeerenöl, Blätteröl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata*, Öl von *Umbellularia californica*, Rindenöl von *Ocotea usambarensis*, Kuromojiöl, Carquejaöl, Rautenöl, Weißzimtöl, Myrtenöl, Chekenblätteröl, Pimentöl, Öl von *Melaleuca acuminata*, *M. linariifolia*, *M. nodosa*, *M. thymifolia* und *M. uncinata*, Öl von *Eucalyptus acmenioides*, *E. affinis*, *E. albens*, *E. amygdalina*, *E. angophoroides*, *E. apiculata*, *E. Baeuerleni*, *E. Behriana*, *E. bicolor*, *E. Bosistoana*, *E. botryoides*, *E. bridgesiana*, *E. Cambagei*, *E. camphora*, *E. capitellata*, *E. carnea*, *E. cinerea*, *E. cneorifolia*, *E. conica*, *E. cordata*, *E. coriacea*, *E. corymbosa*, *E. crebra*, *E. Dawsoni*, *E. dealbata*, *E. dumosa*, *E. eugenioides*, *E. fastigata*, *E. fraxinoides*, *E. goniocalyx*, *E. gracilis*, *E. haemastoma*, *E. hemilampra*, *E. hemiphloia*, *E. intermedia*, *E. lactea*, *E. longifolia*, *E. Luehmanniana*, *E. mac-*

rorhyncha, *E. maculata*, *E. maculosa*, *E. Maideni*, *E. melanophloia*, *E. melliodora*, *E. microcorys*, *E. microtheca*, *E. Morrii*, *E. nigra*, *E. obliqua*, *E. odorata*, *E. oleosa*, *E. oreades*, *E. ovalifolia*, *E. o.* var. *lanceolata*, *E. paludosa*, *E. paniculata*, *E. pendula*, *E. piperita*, *E. polyanthema*, *E. polybractea*, *E. populifolia*, *E. propinqua*, *E. pulverulenta*, *E. punctata*, *E. p.* var. *didyma*, *E. quadrangulata*, *E. radiata*, *E. resinifera*, *E. Risdoni*, *E. robusta*, *E. Rossei*, *E. rostrata*, *E. r.* var. *borealis*, *E. rubida*, *E. saligna*, *E. siderophloia*, *E. sideroxylon*, *E. s.* var. *pallens*, *E. Smithii*, *E. squamosa*, *E. stricta*, *E. Stuartiana*, *E. tessellaris*, *E. tereticornis*, *E. t.* var. *linearis*, *E. trachyphloia*, *E. umbra*, *E. viminalis*, *E. v.* var. α *virgata*, *E. viridis*, *E. vitrea*, *E. Wilkinsoniana* und *E. Woolsiana*, Öl der Blätter von *Vitex Agnus Castus*, *V. trifolia*, Rosmarinöl, Lavendelöl, Spiköl, Öl von *Lavandula dentata*, *L. pedunculata*, *L. Stoechas*, Salbeiöl, im spanischen Majoranöl, amerikanischen, französischen und russischen Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Java- und Réunion-Basilicumöl, Öl von *Blumea balsamifera*, *Osmitopsis asteriscoides* (?), Schafgarbenöl, Ivaöl, Beifußöl, Öl von *Artemisia frigida*, *A. Herba-alba*, *A. Leudoviciana* und Yomugiöl.

Die Darstellung dieses Körpers aus cineolreichen Ölen, wie dem von *Eucalyptus Globulus*, ist nicht schwierig, zumal das durch fraktionierte Destillation möglichst rein dargestellte Cineol die Eigenschaft besitzt, in der Kälte zu kristallisieren. Handelt es sich um den Nachweis und die Isolierung kleiner Mengen Cineol, so benutzt man die Chlor- oder besser die Bromwasserstoffverbindung, die beim Zerlegen mit Wasser Cineol liefert.

Als Umwandlungsprodukt entsteht Cineol beim Kochen von Terpeneol oder Terpinhydrat mit verdünnten Säuren.

Reines Cineol ist eine farblose, optisch inaktive, campherähnlich riechende Flüssigkeit, die in der Kälte kristallisiert. Für das mit Hilfe der Chlorwasserstoffverbindung dargestellte Cineol fand Wallach¹⁾:

Sdp. 176°, d_{20} 0,9267, n_D 1,45839.

An im Großbetrieb hergestellten Präparaten beobachteten Schimmel & Co.:

¹⁾ Liebigs Annalen 245 (1888), 195.

Erstp. um $+1^{\circ}$, Smp. zwischen $+1$ und $1,5^{\circ}$, Sdp. 176 bis 177° (764 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,928 bis 0,930, $n_{D20^{\circ}}$ 1,456 bis 1,459, löslich in ca. 12 Vol. 50-prozentigen, in ca. 4 Vol. 60-prozentigen und in 1,5 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Cineol liefert charakteristische lose Additionsprodukte mit Brom, Jod, Chlor und Bromwasserstoff¹⁾, Phosphorsäure, Arsensäure, α - und β -Naphthol, Jodol und Resorcin, die teilweise zur Isolierung und Charakterisierung zu benutzen sind, und von denen sich besonders die Resorcinverbindung auch zur quantitativen Bestimmung des Cineols eignet (siehe hierüber im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“). Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel geht Cineol in Dipenten²⁾ über, kann aber auch durch entsprechende Behandlung sofort in Dipentenderivate verwandelt werden; so z. B. entsteht Dipentendijodhydrat schon beim Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in Cineol. Der Sauerstoff im Cineol befindet sich in Oxydbindung, daher reagiert diese Verbindung weder mit Hydroxylamin noch Phenylhydrazin, ebensowenig wirkt Natrium in Alkohol darauf ein; aus demselben Grunde läßt sich Cineol über Natrium unzersetzt destillieren.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung in der Wärme bildet sich die zweibasische Cineolsäure³⁾, $C_{10}H_{16}O_5$, vom Smp. 196 bis 197° ; das durch Einwirkung von Acetanhydrid aus dieser entstehende Cineolsäureanhydrid liefert bei der trocknen Destillation das auch natürlich vorkommende Methylheptenon, $C_8H_{14}O$.

Gegen Reduktionsmittel ist Cineol sehr beständig. Molle⁴⁾ fand hierzu nur Jodwasserstoff brauchbar. Bei einstündigem Erhitzen auf 220 bis 225° im geschlossenen Rohr unter Zusatz von metallischem Quecksilber als jodbindendem Mittel erhielt er einen Cineolen genannten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Sdp. 165 bis 170° ; $d_{18^{\circ}}$ 0,8240; $\alpha_D \pm 0^{\circ}$; n_D 1,45993) und einen polymeren Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})_n$.

¹⁾ Liebigs Annalen 225 (1884), 300, 303; 230 (1885), 227; 246 (1888), 280.

²⁾ Wallach u. Brass, Liebigs Annalen 225 (1884), 310.

³⁾ Wallach u. Gildemeister, Liebigs Annalen 246 (1888), 268.

⁴⁾ Über die Zusammensetzung des ätherischen Lorbeeröles und zur Kenntnis seines Hauptbestandteils, des Cineols. Inaug.-Dissert., Basel 1904, 62. Vergl. auch Thoms u. Molle, Arch. der Pharm. 242 (1904), 181.

Cineol hat einen charakteristischen Geruch, durch den man meist schon auf diese Verbindung aufmerksam wird. Zum schnellen Nachweis eignet sich besonders die von Hirschsohn¹⁾ angegebene Reaktion mit Jodol, die in der Weise angestellt wird, daß man in einigen Tropfen des zu prüfenden Öles unter gelindem Erwärmen etwas Jodol auflöst; ist Cineol vorhanden, so scheidet sich die aus gleichen Molekülen der Komponenten bestehende kristallisierte Doppelverbindung alsbald aus. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol oder Benzol umkristallisierten Verbindung liegt bei etwa 112⁰²⁾.

Will man das Cineol als solches isolieren, so sättigt man die mit etwa dem gleichen Volumen Petroläther verdünnte Fraktion unter guter Kühlung mit trockenem Bromwasserstoff; der sich alsbald abscheidende, kristallinische, weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Das so erhaltene, ziemlich beständige Hydrobromid schmilzt bei 56 bis 57⁰ und ist durch Wasser leicht in Cineol und Bromwasserstoff zu spalten.

Bei genügendem Cineolgehalt kann man auch mit Vorteil Resorcin zur Abscheidung benutzen. Zu diesem Zwecke wird die betreffende Fraktion mit der gleichen bis doppelten Menge einer 50-prozentigen Resorcinlösung verrührt und die — event. nach Zusatz von etwas festem Cineolresorcin — entstandene, aus 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Cineol zusammengesetzte Additionsverbindung³⁾ abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und mit Alkali zersetzt. Cineolresorcin bildet nadelförmige Kristalle, die bei ungefähr 80⁰ schmelzen und sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Petroläther und Wasser aber sehr schwer lösen. Es ist wesentlich beständiger als das gleichfalls zur Abscheidung benutzte Additionsprodukt von Cineol mit Phosphorsäure, zersetzt sich aber auch allmählich beim Liegen an der Luft — schneller im Vakuum — unter Abgabe von Cineol, sodaß schließlich nur noch Resorcin vorhanden ist. Dieselbe Spaltung kann man wahrnehmen beim Erhitzen der Verbindung mit Wasser oder Petroläther⁴⁾, auch schon beim Auswaschen

¹⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russland 32 (1893), 49, 67.

²⁾ Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. 235 (1897), 178.

³⁾ Baeyer u. Villiger, Berl. Berichte 35 (1902), 1209.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 32.