

Licht- und Elektrizitätsmengen vorausgesetzt sind; ändern sich letztere Energiemengen, so resultieren auch andere Einwirkungsprodukte. Für die allgemeine Besprechung dieser chemischen Reaktionen müssen wir demnach eine Einteilung vornehmen, welche alle diese Fälle berücksichtigt und keinen ausschließt. Wir können nun eine Einteilung zugrunde legen, bei der wir die Bestandteile der ätherischen Öle klassifizieren und auf diese einzeln wiederum sämtliche Gruppen anderer Moleküle einwirken lassen, indem wir jedesmal die physikalischen Kräfte unter den verschiedensten Bedingungen berücksichtigen, oder wir können umgekehrt auf die Gruppenreagentien die einzelnen Bestandteile unter Berücksichtigung der veränderten physikalischen Bedingungen einwirken lassen. Am besten dürfte sich die erstere Einteilung für vorliegenden Fall eignen, so daß wir die Bestandteile der ätherischen Öle in Gruppen ordnen und auf diese hinwiederum Gruppenreagentien unter Berücksichtigung verschiedener Energieverhältnisse einwirken lassen.

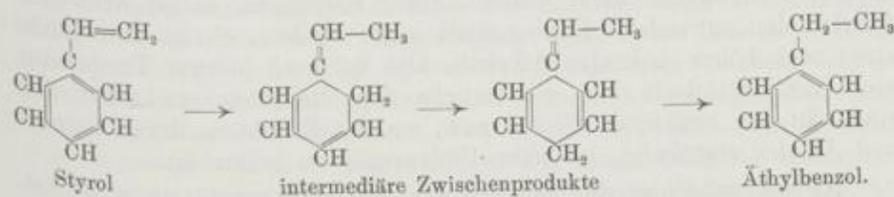
### I. Kohlenwasserstoffe.

Unter den Bestandteilen ätherischer Öle befinden sich eine ganze Anzahl, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen; diese Kohlenwasserstoffe gehören teilweise der olefinischen, teilweise der zyklisch-hydrierten oder Benzolreihe an. In vielen Reaktionen verhalten sie sich alle einander gleich, in andern wiederum verschieden.

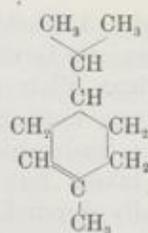
**Anlagerung von Wasserstoff.** Sind die Kohlenwasserstoffe olefinisch und gesättigt, so lassen sie sich selbstverständlich nicht weiter reduzieren, sind sie dagegen ungesättigt, so können wir an die doppelten Bindungen Wasserstoff anlagern. Die Anlagerung ist je nach dem Reduktionsmittel, welches wir verwenden, eine verschiedene. Wir müssen bei allen Reaktionen stets im Auge behalten, daß keine Veränderung des Kohlenstoffskeletts eintritt, also eventueller Ringschluß oder Ringspaltung oder Wanderung von Radikalen, wie Methylgruppen. Die Reduktionsmittel verhalten sich in dieser Beziehung außerordentlich verschieden. Saure Reduktionsmittel, wie z. B. H<sub>2</sub> oder Metall und Säure, müssen wir in dieser Beziehung scharf trennen von alkalischen Wasserstoffanlagerungsmethoden, wie Natrium und Alkohol. Erstere sind die in der Geschichte der Chemie bei weitem älteren, letztere Methoden die jüngeren, eigentlich erst in den achtziger Jahren durch JACKSON und MENKE (B. 16, 2930) und IMMENDORF (B. 17, 1036) für die Reduktion der ätherischen Öle ausgearbeitet, während man vorher vielfach Natriumamalgam in verdünnter Lösung zur Anwendung brachte. Äthylalkohol + Na, und zwar ersterer als absoluter, sind für vorliegende Fälle das eigentliche Reduktionsmittel *κατ' ἐξοχήν*, bei welchem Umlagerungen nur in den allerseltensten Fällen und auch hier noch nicht mit absoluter Sicherheit nachgewiesen sind; bewirkt der Äthylalkohol die Reduktion nicht, so verwendet man Amylalkohol, welcher sich, falls Kohlenwasserstoffe vorliegen, durch Destillation über Natrium im Vakuum beseitigen läßt, während diese Trennung bei Alkoholen usw. ausgeschlossen

ist; auch liegt der Siedepunkt des Amylalkohols schon zu hoch, als daß sich eine Trennung durch fraktionierte Destillation bewirken ließe, so daß andere Trennungsmethoden alsdann Platz greifen müssen, wie bei den einzelnen speziellen Fällen erörtert werden wird. Äthylalkohol dagegen läßt sich vermöge seines niedrigen Siedepunktes schon in den allermeisten Fällen von den Reduktionsprodukten im Vakuum trennen, indem die letzten Spuren desselben ebenfalls durch Destillation über Natrium von den Kohlenwasserstoffen weggenommen werden können.

Im allgemeinen muß zur Reduktion mit Natrium und Alkohol noch bemerkt werden, daß Ringe wahrscheinlich durch diese Methode, sobald monocyclische Systeme vorliegen, überhaupt nicht reduziert werden, wohingegen bicyclische Ringsysteme, wenn ein Dreiring vorhanden ist, nach dieser Methode reduziert zu werden scheinen; gewisse Tanacetonderivate und Eucarvonabkömmlinge scheinen unter Ringsprengung hierbei Veränderung zu erfahren (vgl. daselbst). Auch doppelte Bindungen werden nicht unter allen Umständen von Natrium und Alkohol reduziert. Liegen Kohlenwasserstoffe vor, so werden doppelte Bindungen überhaupt nicht reduziert, sobald sie allein stehen; die einzige bisher scheinbare Ausnahme, daß z. B. Benzolderivate, welche in der  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung zum Benzolkern in gewissen Fällen eine doppelte Bindung zu stehen haben, durch Natrium und Alkohol reduziert werden, hat SEMMLER dahin interpretiert, daß er ebenfalls in diesen Molekülen ein konjugiertes System von doppelten Bindungen sieht, das, wie wir gleich sehen werden, unter Schaffung einer neuen doppelten Bindung zwischen jenen beiden reduzierbar ist (B. 36, 1033). Hierbei bildet sich intermediär eine doppelte Bindung am Benzolkern direkt, indem sich der Benzolring in den Chinonring umlagert; es entsteht hierbei ein System, welches bei der hohen Temperatur, bei der wir reduzieren, nicht beständig ist, sondern sich sofort wiederum in den Benzoltypus umlagert, so daß es bisher nicht gelungen ist, dieses Zwischenprodukt zu fassen. Folgendes Beispiel möge diese Reaktionen am Styrol veranschaulichen:

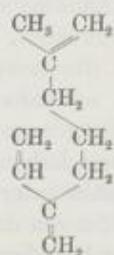


Styrol wird durch diese Zwischenprodukte hindurch durch Natrium und Alkohol zum Äthylbenzol reduziert. Sehen wir von diesen scheinbaren Ausnahmen ab, so wird eine einfache doppelte Bindung durch Natrium und Alkohol nicht reduziert; anders liegen die Verhältnisse, wie wir später sehen werden, wenn nicht Kohlenwasserstoffe, sondern gewisse ungesättigte Ketone, Aldehyde, Säuren usw. zur Reduktion vorliegen. Es gelingt also z. B. nicht das Dihydrolimonen

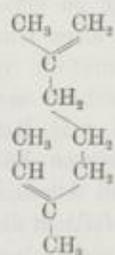


zu reduzieren. Auch Kohlenwasserstoffe, welche zwei und mehr doppelte Bindungen enthalten, lassen sich nicht immer durch Natrium und Alkohol reduzieren, sondern nur dann, wenn ein konjugiertes System von doppelten Bindungen vorliegt d. h., wenn zwei doppelte Bindungen in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung zueinander stehen.

So konnte SEMMLER das Myrcen



überführen in Dihydromyrcen:



indem also eine neue doppelte Bindung zwischen zwei im Myrcen vorhandenen dadurch entstand, daß sich der Wasserstoff in bekannter Weise an die beiden endständigen Kohlenstoffatome des Systems anlager, so daß nunmehr die beiden dazwischen stehenden Kohlenstoffatome ihre beiden freien Valenzen aneinanderketten, wodurch eine doppelte Bindung entstehen muß. Das hierbei gebildete Dihydromyrcen läßt nun seine beiden doppelten Bindungen durch Natrium und Alkohol, da es kein konjugiertes System doppelter Bindungen mehr enthält, nicht reduzieren, selbst wenn man Amylalkohol anwendet. Dahingestellt möge bleiben, ob bei Anwendung eines noch höher siedenden Alkohols, also bei noch höherer Temperatur, nicht vielleicht doch noch gewöhnliche doppelte Bindungen reduzierbar sind. In den erwähnten Fällen nun, wo die Reduktion durch Natrium und Alkohol stattfindet, ist keine Umlagerung zu befürchten.

Anders verhält es sich mit den sauren Reduktionsmitteln, z. B. Jodwasserstoff oder Metall und Säure. Bei dieser Reduktion der Kohlenwasserstoffe wie aller anderen Moleküle liegt die Gefahr der Umlagerung vor, so daß Schlüsse aus der Konstitution der Reduktionsprodukte auf die Ausgangsmoleküle äußerst gewagt sind. Am meisten dürfte bei Kohlenwasserstoffen die Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr Anwendung gefunden haben; hierbei ist es nicht nur gelungen sämtliche doppelte Bindungen fortzuschaffen und einen vollkommen hydrierten Kohlenwasserstoff zu erhalten, sondern man konnte auch die Reduktion so weit fort-

setzen, daß die Ringe aufgesprengt wurden und gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe resultierten. So erhielt man aus vielen Terpenen zunächst Hexahydrocymole, die im wesentlichen identisch sein dürften; reduzierte man bei noch höherer Temperatur und noch längerer Zeitdauer unter Hinzufügung von amorphem Phosphor, so erhielt man unter andern auch Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{22}$ , die also zur Methanreihe gehören müssen. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß alle diese Kohlenwasserstoffe, die durch Reduktion mit Jodwasserstoff erhalten werden, nicht einheitlicher Natur sind: so können, wie besonders ZELINSKI gezeigt hat, vorzüglich bei diesem Reduktionsmittel Umlagerungen des Sechsrings in den Fünfring statthaben, außerdem werden auch Methylwanderungen usw. durchaus nicht selten sein. Wir besitzen noch zu wenig Reaktionen, um alle diese Kohlenwasserstoffe zu trennen, da die fraktionierte Destillation in diesem Falle wegen des nahen Zusammenfallens der Siedepunkte keine genauen Resultate liefern kann. Was die in der Seitenkette ungesättigten Benzolkohlenwasserstoffe anlangt, so werden diese in der Regel bis auf den Benzolkern reduziert, der gewöhnlich unverändert bleibt, wenn die Reduktion nicht bei zu hoher Temperatur ausgeführt wird. — Schließlich müssen wir eine Art der Reduktion erwähnen, die den Kontaktwirkungen zuzuzählen ist, und welche im letzten Jahrzehnt von SABATIER und SENDERENS wiederholt angewendet wurde. Sie besteht darin, daß man die zu reduzierende Substanz mit Wasserstoff über metallisches Nickel oder Kupfer leitet; vgl. den speziellen Teil bei Terpenen und Benzolkohlenwasserstoffen.

**Anlagerung von Halogenen bzw. Halogenwasserstoffsäuren.** Kohlenwasserstoffe der olefinischen, cyclisch-hydrierten und Benzolreihe verhalten sich gegen diese Moleküle in vieler Beziehung ebenfalls verschieden. Gesättigte Kohlenwasserstoffe dieser Gruppen können, wenn sie der Methanreihe angehören, natürlich keine Halogene usw. addieren; liegen jedoch Ringe vor, so können dieselben, wenn sie hydriert sind, aufgesprengt werden und alsdann eventuell aufgespalten bleiben oder aber sich zu neuen Ringen schließen; gerade diese Möglichkeiten rufen in der Terpenchemie die mannigfachsten Konstitutionsmöglichkeiten hervor. Im allgemeinen sei bemerkt, daß hydrierte Systeme bisher äußerst schwer oder vielleicht gar nicht aufgespalten wurden; die Möglichkeit einer Aufspaltung liegt nur durch die Wasserstoffsäuren vor; freie Halogene dürften dieselben niemals bewirken oder nur dann, wenn sie vorher sich substituierend verhielten, alsdann wirken eben die entstehenden Halogenwasserstoffsäuren ringsprengend. Hingegen lassen sich bicyklisch-hydrierte Systeme der Kohlenwasserstoffe durch Halogenwasserstoff aufspalten. So gehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tanacetene  $C_{10}H_{16}$ , dem Trioceantypus angehörig, durch Anlagerung von 2 HCl in Limonendichlorhydrat über; Pinen, welches zum Tetroceantypus gehört, liefert unter denselben Bedingungen dasselbe Produkt. Aus diesem Limonendichlorhydrat erhält man *i*-Limonen, welches ein *p*-Cymolabkömmling ist. In analoger Weise konnte KONDAKOW vom Pentoceantypus gewisser Fenchene aus zum Carvestrendibromhydrat unter

Aufspaltung eines Fünfringes gelangen; aus diesem Dibromhydrat erhält man Carvestren, welches nach Untersuchungen v. BAEYERS ein Tetracymol-derivat ist. Von einem zweiten Pentoceanderivat aus, vom Pinenmonojodhydrat, welches aber nicht mehr der Pinen-, sondern der Kampferreihe angehört, konnte WAGNER zum Limonentypus gelangen; es mag hierbei die Frage ganz unerörtert bleiben, ob in dem Jodwasserstoffadditionsprodukt bereits Limonenmonojodhydrat vorliegt; jedenfalls wandelt sich der Pinentypus wohl zuerst in den Kampfertypus um, der allerdings in statu nascendi sehr leicht bei der Einwirkung von Jodwasserstoff unter Sprengung eines Fünfrings in den Limonentypus übergehen kann.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn nicht Ringe, also gewissermaßen gesättigte Verbindungen, aufgesprengt werden und dadurch gleichsam Reduktion eintritt, sondern doppelte Bindungen durch Anlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff zu reduzieren sind. Was die Anlagerung von freiem Halogen anlangt, so müssen wir bei derselben einmal unterscheiden, ob die Anlagerung ohne Lösungsmittel stattfinden soll oder ob eventuell sowohl Kohlenwasserstoff als auch das Halogen gelöst sein sollen; im letzteren Falle werden Unterschiede gemacht werden müssen je nach der Natur des Lösungsmittels. Halogene auf nicht gelöste Kohlenwasserstoffe einwirken zu lassen dürfte sich nicht empfehlen, weil die Reaktion gewöhnlich eine sehr heftige ist und durch die entstehende hohe Temperatur leicht Verharzung eintreten kann, kurzum die Reaktion überhaupt anders verlaufen kann, als man beabsichtigt; auch dürfte die Trennung der entstehenden Produkte voneinander sehr schwierig werden, da geringe Mengen verharzter Produkte die Kristallisation außerordentlich erschweren. Aus diesem Grunde dürfte es sich bei der Chlorierung usw. empfehlen ein Lösungsmittel anzuwenden; man verwendet dabei Äther, Äthylalkohol, Amylalkohol oder Gemenge von Äthern mit einem dieser beiden Alkohole, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig. Welchem von diesen Lösungsmitteln der Vorzug gebührt, muß in jedem einzelnen Falle entschieden werden; es ist ferner darauf zu achten, ob die Lösungsmittel, namentlich Äther und Alkohol, sich wasserfrei oder nicht entwässert besser eignen. GODLEWSKI (B. 32, 2302) hat gefunden, daß sich Amylalkohol vorzüglich in vielen Fällen bei der Bromierung bewährt hat, Angaben, die auch von anderer Seite bestätigt werden konnten. Die erste Gruppe der Lösungsmittel müssen wir von dem zuletzt angeführten, dem Eisessig, unterscheiden. Bromieren wir z. B. in Eisessig, so können unter Umständen andere Einwirkungsprodukte entstehen als bei den andern Lösungsmitteln; im allgemeinen kann man auch sagen, daß in Eisessig die Bromierung in den meisten Fällen sehr viel leichter vor sich geht als bei Anwendung der anderen Lösungsmittel. Eisessig scheint aber im Verein mit den alsbald entstehenden Halogenwasserstoffsäuren die Fähigkeit zu besitzen in polyzyklischen Systemen leicht-Ringe, besonders Drei- und Vierringe, aufzusprengen, so daß alsdann die entstehenden Reaktionsprodukte keinen Einblick mehr in die Konstitution der Ausgangsmoleküle gestatten.

Wir müssen auf diesen Punkt unsere Aufmerksamkeit bei Anlagerung der freien Halogene an doppelte Bindungen überhaupt richten; wir haben nicht ohne weiteres die Sicherheit, daß das entstandene chlorierte, bromierte usw. Produkt wirklich noch das unveränderte Kohlenstoffskelett enthält; allerdings muß zugegeben werden, daß bei Einwirkung der freien Halogene diese Gefahr der Umlagerung nicht so groß ist, als bei den Halogenwasserstoffsäuren. Ich erinnere an das sogenannte Pinendibromid, welches bei der Einwirkung von Brom auf Pinen entsteht. Dieses Pinendibromid vom Schmelzpunkt  $160^{\circ}$  wurde sehr lange Zeit für den einzigen wahren Abkömmling des Pinens gehalten; SEMMLER wies jedoch nach, daß durch Reduktion aus ihm Dihydrokampfen entsteht, welches seinerseits zum Kampfertypus gehört, so daß beim Übergang vom Pinen in Pinendibromid Umlagerung vom Tetrocean- in den Pentoceanotypus stattgefunden haben muß. Ich erinnere ferner an das Kampfendibromid. Läßt man Brom auf Kampfen nach WALLACH in indifferenten Lösungsmitteln einwirken, so erhält man nicht Kampfendibromid mit unverändertem Kampfertypus, sondern merkwürdigerweise Monobromkampfen, welches nach SEMMLER durch Reduktion in Kampfen übergeht, also noch das Kampfenkohlenstoffskelett enthält. REYCHLER wies alsdann nach, daß neben dem Monobromkampfen bei der Einwirkung von Brom auf Kampfen ein Kampfendibromid entsteht, welches bisher als die beste Stütze für die doppelte Bindung im Kampfen galt. Aber auch hier zeigte SEMMLER, daß dieses vermeintliche Kampfendibromid kein eigentlicher Kampfenabkömmling sein kann, da es durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in  $C_{10}H_{18}$ , Schmp.  $155^{\circ}$ , übergeht, einen Körper, welcher zum Kampfertypus gehört, so daß also auch hier bereits Umlagerung stattgefunden haben muß. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion so, daß bei der Bromierung ein besonders leicht substituierbares Wasserstoffatom durch Brom ersetzt wird, und der entstehende Bromwasserstoff in statu nascendi Ringsprengung und Anlagerung von HBr bewirkt; auf diese Weise kann also eine Verbindung von neuem Typus von der Bruttoformel  $C_{10}H_{16}Br_2$  entstehen.

Die angeführten Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie vorsichtig man bei der Anlagerung von Halogenen an doppelte Bindungen in dieser Reihe sein und wie vorsichtig beim Erwägen der Konstitutionsmöglichkeiten vorgegangen werden muß. Was die Ausführung anlangt, so tut man in allen Fällen gut zu kühlen; die einzelnen Vorschriften vergleiche man bei den speziellen Verbindungen. Bei der Chlorierung leitet man am besten so viel Chlor in den gelösten Kohlenwasserstoff, der sich in einem Gefäß direkt auf der Wage befindet, ein, bis die einer, zwei oder drei doppelten Bindungen entsprechende Menge Chlor aufgenommen ist. In allen Fällen läßt man bei der Halogenisierung das Lösungsmittel in der Kälte freiwillig verdunsten. Bei der Bromierung löst man die berechnete Menge Brom am besten ebenfalls in dem Lösungsmittel, oder aber man läßt es aus einer Bürette langsam zu dem gelösten Kohlenwasserstoff zutropfen. Auch hier läßt man alsdann das Lösungsmittel verdunsten; hat man Eisessig als Lösungsmittel verwendet, so gießt man nach vollendeter

Reaktion die Eisessiglösung auf Eiswasser. In den meisten Fällen wird hierbei das gebromte Produkt kristallinisch ausfallen; ist dies nicht der Fall, dann äthere man aus und lasse den Äther im Vakuum langsam verdunsten.

Die Bromierung dürfte die besten Resultate geben, alsdann die Chlorierung; die Jodierung ist in den seltensten Fällen ausgeführt worden, da es bisher nicht gelungen ist, schön kristallisierte Produkte zu erhalten, wenn auch das Jodabsorptionsvermögen uns in vielen Fällen Aufschluß geben könnte über die Anzahl der doppelten Bindungen, wie die HÜBLSche Jodzahl bei den festen Ölen.

In bezug auf die Substitution durch die freien Halogene muß betont werden, daß diese am leichtesten erfolgt bei Benzolderivaten, indem Wasserstoff im Kern ersetzt wird; weniger leicht ersetzen die Halogene Wasserstoff in cyklisch-hydrierten Verbindungen, am wenigsten neigen olefinische Verbindungen zu Substitutionen. Die Substitution selbst findet am leichtesten statt beim Vorhandensein von Wasserstoffatomen, die an tertiär gebundenen Kohlenstoff gekettet sind, oder die sich sonst durch eigenartige Stellung im Molekül auszeichnen, wenn z. B. eine doppelte Bindung in der Nähe vorhanden ist (vgl. Kampfen).

Zur Jodaddition müssen wir bemerken, daß die Methode bei den ätherischen Ölen nicht jenen Wert hat, der ihr vielleicht bei der Untersuchung der Fette zukommt. Wir könnten eventuell bei Kohlenwasserstoffen ungesättigter Natur durch die Menge des aufgenommenen Jods feststellen, wieviel doppelte Bindungen im Molekül vorhanden sind, wenn erstens alle doppelten Bindungen einigermaßen gleich schnell Jod aufnehmen würden, wenn ferner Jod nicht auch von anderen Bindungen absorbiert würde, bzw. wenn es nicht substituierend wirkte, und wenn schließlich die entstandenen Jodanlagerungsprodukte beständig wären. Aber alle diese Voraussetzungen treffen nicht zu, so daß die Jodaddition in diesem Sinne wissenschaftlich nicht zu verwerten ist, und also die HÜBLSchen Jodzahlen auch nicht für Identifizierungen oder Nachweis von Verfälschungen ihren unbedingten Wert haben; andererseits geben sie bei reinen Bestandteilen interessante Resultate; vgl. hierüber besonders CRIPPS (Chem. N. 60 [1889], 236). Zur Ausführung der Methode sei folgendes bemerkt: man löst ca. 0,2 g des ätherischen Öles in 10–15 ccm Chloroform, fügt 25 ccm Jodlösung hinzu und überläßt das Ganze ca. 5 Stunden sich selbst (Jodlösung bereitet man aus 50 g Jod + 60 g  $\text{HgCl}_2$  in 1000 ccm Alkohol). Bei eventueller vollständiger Entfärbung muß mehr Jodlösung hinzugefügt werden. Nach Zusatz von Jodkaliumlösung verdünnt man in bekannter Weise mit Wasser und titriert mit Natriumhyposulfitlösung zurück. Zeit und Temperatur bedingen außer oben angeführten Gründen die Verschiedenheit der Resultate; vergleiche einige davon bei BARENTHIN (Ar. 24 [1887], 848); DAVIES (C. 60 I. [1889], 757) (Pharm. Journ. [London] III. 19 [1889], 821); WILLIAMS (Chem. N. 60 [1889], 175); SNOW (C. 60, II [1889], 303) (Pharm. Journ. [London] III. 20 [1889], 993, 4); KREMEL (Pharm. Post 21 [1888], 789, 821). Sch. 1904, II. 81 Rosenöl, Sch. 1904, II. 81/88 Terpentinöl, Sch. 1903, I. 83 SANGLE-FERRIERE.

An Stelle des Jods suchte man das Brom zu setzen, um eventuell Anhaltspunkte für Identifizierungen und Verfälschungen zu haben. LEVALLOIS (C. r. 99 [1884], 977) versuchte zuerst auf diesem Wege konstante Zahlen zu erhalten. Aber auch hierbei können sich natürlich keine scharfen Resultate ergeben; vgl. auch KLIMONT (Ch. Z. 18 [1894], 641). Unter Umständen eignet sich die Bromadditionsmethode zur Gehaltsbestimmung der Destillationswässer ätherischer Öle, wie von diesem Forscher angegeben ist.

Alle diese Reaktionen bezogen sich, wie wir sahen, auf die Addition von freiem Halogen an doppelte Bindungen der Kohlenwasserstoffe. Im allgemeinen erhalten wir auf diese Weise namentlich bei der Bromierung vielfach gut kristallisierende Produkte, aber andererseits wird die Kristallisation verhindert durch die vielen Möglichkeiten der Cis- und Transformen, wie wir später sehen werden, außerdem aber auch dadurch, daß die entstandenen Bromadditionsprodukte leicht Bromwasserstoff abspalten, und schließlich Brom nicht nur addiert wird, sondern gleichzeitig substituierend wirkt. Halten wir uns alle diese Möglichkeiten stets vor Augen, so werden wir erkennen, daß die Menge des aufgenommenen Broms nicht immer der Anzahl der doppelten Bindungen entspricht; ferner müssen wir noch berücksichtigen, daß wir häufig zu wenig Brom verbrauchen, ein Umstand, der oft darin seinen Grund haben kann, daß zwei konjugierte doppelte Bindungen vorhanden sind, so daß zunächst nur an die endständigen beiden Kohlenstoffatome je ein Bromatom addiert wird, daß dagegen an die neu entstehende dazwischenliegende doppelte Bindung, sei es aus sterischer Behinderung, sei es aus chemischen Gründen, kein Brom mehr addiert wird. Auch in sonstigen Fällen geschieht es, daß aus denselben Gründen der letzten Art zu wenig Brom aufgenommen wird.

Ähnlich wie mit den freien Halogenen, verhält es sich in vielen Fällen mit der Addition von Halogenwasserstoffsäuren an die doppelten Bindungen der Kohlenwasserstoffe. Besonders charakteristische Bromadditionsprodukte sehen wir z. B. im Limonentetrabromid, in den Terpeneol-derivaten, in den Carvonabkömmlingen usw. Auch die Halogenwasserstoffsäuren geben mit diesen Molekülen häufig sehr gut kristallisierende Produkte; seit sehr langer Zeit sind diese bekannt, da ja die Einwirkung von HCl, HBr, HJ zu denjenigen Reaktionen gehörte, die man alsbald auf die organische Chemie, also auch auf die ätherischen Öle übertrug. Aber auch hier machte man schnell die Erfahrung, daß sich die Bestandteile der ätherischen Öle häufig anders verhielten als andere organische chemische Verbindungen. Auch die Kristallisationsfähigkeit ließ vielfach zu wünschen übrig, da sie erschwert wurde durch die Nebenprodukte wie Umlagerungsprodukte oder Additionsprodukte einer verschiedenen Anzahl von Halogenwasserstoffmolekülen, oder wiederum durch die Bildung von Cis- und Transformen. Was die Ausführung der Reaktion selbst betraf, so leitete man zunächst Halogenwasserstoff in den Kohlenwasserstoff selbst ein; auf diese Weise gelang es häufig, wie beim künstlichen Kampfer  $C_{10}H_{16}HCl$  aus Pinen oder bei dem Citronenölkampfer  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ , schön kristallisierende feste Produkte zu erhalten. Aber

alsbald erkannte man, daß eine Verdünnung mit einem Lösungsmittel auch hier bessere Resultate ergab, indem man dieselben Lösungsmittel verwendete wie bei der Einwirkung der freien Halogene. In der Anzahl der pro Molekül absorbierten Halogenwasserstoffsäure hatte man frühzeitig ein Kriterium, nach welchem man die Terpene  $C_{10}H_{16}$  einteilen konnte; schon lange unterschied man aus diesem Grunde die gewöhnlich nur ein Molekül HCl absorbierenden und um  $150-160^\circ$  siedenden Terpene von denen, die zwei Moleküle HCl aufnahmen und um ca.  $175^\circ$  ihren Siedepunkt hatten.

Bei diesen Reaktionen ließ man ganz außer Acht, ob die entstandenen Anlagerungsprodukte noch das ursprüngliche Kohlenstoffskelett unverändert enthielten oder nicht. Obwohl BERTHELOT in äußerst scharfsinniger Weise bereits 1859 die Ansicht aussprach, daß sowohl beim Übergang vom Pinen zum künstlichen Kampfer das System gewechselt wird, als auch beim Übergang von letzterem in Kampfen, so hat man dennoch vielfach noch anfangs der neunziger Jahre das Pinenhydrochlorid zu den direkten Pinenabkömmlingen gezählt. Wir wissen heute, daß bei dieser Bildung des künstlichen Kampfers ein Systemwechsel statthat; wir wissen ferner nicht nur, daß bei dieser Reaktion, also beim Übergang vom Tetrocean- in den Pentoceantypus eine Umlagerung stattfindet, sondern auch, daß dasselbe Molekül Pinen mit Chlorwasserstoff bei Anwesenheit von geringer Menge Feuchtigkeit in das monocyclische Limonendichlorhydrat Schmp.  $50^\circ$ , also in einen ganz andern Typus, übergehen kann. Gerade diese Umlagerungen sind es, welche uns verhindern in der Anzahl der aufgenommenen Halogenwasserstoffmoleküle einen Beweis für die Anzahl der doppelten Bindungen zu erblicken. Denn, wie gerade das Pinen zeigt, lagert sich nicht nur an die doppelte Bindung HCl an, sondern es wird auch der Vierring unter Anlagerung von HCl aufgesprengt. Analoge Aufsprengung haben wir ja schon früher beim Tanacetin, Sabinen, Fenchon und Kampfen erwähnt; erleichtert wird dieselbe, wenn wir in Eisessiglösung arbeiten. Im Gegensatz andererseits zu der Anlagerung freier Halogene scheint es so, als ob doppelte Bindungen allerdings mehr oder weniger leicht Halogenwasserstoff aufnehmen. Dabei ist häufig unbedingtes Erfordernis, daß gewisse geringe Mengen von Wasser vorhanden sein müssen. Auch zeigen sich Unterschiede insofern, als doppelte Bindungen der Seitenketten leichter Halogenwasserstoff zu absorbieren scheinen als doppelte Bindungen des Kerns. So lagert Limonen eigentlich nur in der Kälte ein Molekül HCl glatt in der Seitenkette unter Bildung des aktiven Limonenmonochlorhydrats an, während die zweite doppelte Bindung im Kern erst bei sehr langer Einwirkung von HCl bei Gegenwart von geringen Mengen Wasser ein zweites Molekül HCl absorbiert, um das inaktive Limonendichlorhydrat zu bilden. Auch in bezug auf die Additionsfähigkeit von Halogenwasserstoff an doppelte Bindungen oder an gewisse Ringe zeigen sich merkwürdige Unterschiede; ja es scheint so, als ob vielfach ein Drei-, Vier- oder Fünfring in bicyclischen Systemen, namentlich bei Gegenwart von Eisessig, leichter aufgesprengt wird, als sich HCl an

eine doppelte Bindung lagert. Hieraus müssen wir den für uns sehr wichtigen Schluß ziehen, daß die Anlagerung von Halogenwasserstoff unter Umständen überhaupt kein Beweismittel für die Anwesenheit einer doppelten Bindung ist, so daß MARSH (C. 1899, L. 790) sich veranlaßt fühlte, z. B. für das Kampfen dieses Beweismittel ganz zu verwerfen und in diesem Molekül eine völlig gesättigte Verbindung anzunehmen; in der Tat lassen beim Kampfen, wie wir später sehen werden, alle chemischen Reaktionen im Stich, da sie bei der Lage der Dinge nicht eindeutig sind; nur die physikalische Konstante der Molekularrefraktion zwingt uns dazu, in ihm eine doppelte Bindung anzunehmen.

**Eigenschaften der Halogenabkömmlinge.** Was die Eigenschaften der Halogenadditionsprodukte einerseits, sowie der Halogenwasserstoffadditionsprodukte andererseits anlangt, so können dieselben gesättigter oder ungesättigter Natur sein, je nachdem alle doppelten Bindungen addiert haben oder nicht. So erhalten wir z. B. aus dem Terpinolen ein schön kristallisierendes gesättigtes Terpinolentetrabromid, bei ungenügender Zufuhr von Brom dagegen ein ebenfalls gut kristallisierendes ungesättigtes Terpinolendibromid; die ungesättigten Moleküle lassen sich natürlich durch weitere Zufuhr von Halogen oder Halogenwasserstoff unter Umständen weiter sättigen. Die entstandenen Halogenverbindungen sind vielfach äußerst reaktionsfähig, indem sie z. B. Wasserstoff gegen weiteres Halogen austauschen; so erhält man aus dem Tribromid  $C_{10}H_{17}Br_3$  das aktive oder inaktive Tetrabromid des Limonens. Weiterhin können die Bromatome gegen andere Atome oder Radikale ausgetauscht werden; auch können unter Abspaltung von zwei Bromatomen, die an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, wiederum doppelte Bindungen geschaffen werden. Dieselbe Wirkung wird auch erreicht, wenn Bromwasserstoff abgespalten wird; auch könnte die Abspaltung so stattfinden, daß ein neuer Ring geschaffen wird. Allen diesen Möglichkeiten werden wir bei den einzelnen Bestandteilen begegnen. Hier seien nur folgende Beispiele erwähnt. Aus dem aktiven Limonenmonochlorhydrat konnte von SEMMLER durch Substitution von Chlor durch naszierenden Wasserstoff Dihydrolimonen  $C_{10}H_{18}$  erhalten werden. Diese Substitution geht jedoch äußerst schwierig vor sich, da in den meisten Fällen viel früher Halogenwasserstoff unter Hervorbringung einer doppelten Bindung abgespalten wird, als die Substitution eintritt, und zwar wird leichter Jodwasserstoff als Bromwasserstoff, und dieser wieder leichter als Chlorwasserstoff abgespalten. In der Wärme findet überhaupt fast nur Halogenwasserstoffabspaltung statt. Aus diesem Grunde verfuhr SEMMLER so, daß er die Einwirkung von Natrium auf Alkohol in der Temperatur so regulierte, daß dieselbe nicht über  $10^{\circ} C$ . stieg; auf diese Weise gelang es, die Substitution der Halogene früher vorzunehmen, als daß Halogenwasserstoffabspaltung eintrat. Ein Beispiel dafür, daß die an benachbarte C-Atome gebundenen Bromatome unter Schaffung einer doppelten Bindung austreten, haben wir nach v. BABYER in der Reaktion von Zinkstaub und Eisessig z. B. mit Terpinolendibromid, welches hierbei teilweise in Terpinolen wieder übergeht; ebenso können

wir aus dem Limonentetrabromid unter Abspaltung sämtlicher Bromatome und unter Hervorbringung zweier doppelter Bindungen wiederum zu sehr reinem Limonen zurückgelangen. Aber nicht nur durch Wasserstoff, sondern auch durch Hydroxyl, Oxyalkyl, Oxyacyl und viele andere Radikale können wir zu neuen Derivaten gelangen. Vielfach reagieren die Bromide oder Jodide mit Silberacetat unter Bildung von Estern; aus diesen Acetaten erhält man durch Verseifung die Alkohole, welche auch vielfach direkt entstehen, wenn man Bleihydroxyd anwendet. So wurde von SEMMLER aus dem Limonen durch das aktive Limonenmonochlorhydrat hindurch das erste aktive Terpeneol dargestellt, ferner erhält man aus dem Limonendichlorhydrat auf diese Weise das Terpin usw. Unter gewissen Umständen, wenn man Alkoholate einwirken läßt auf die Halogenderivate, findet nicht Abspaltung von Halogenwasserstoff, auch nicht Substitution durch OH, sondern eigentümlicherweise Substitution durch Oxyalkyl statt; manche Bromatome lassen sich weder durch Hydroxyle noch durch Oxyalkyle substituieren, auch spalten sie nicht Halogenwasserstoff ab; als klassisches Beispiel hierfür möge die Umwandlung des Limonentetrabromids von WALLACH in einen Monobromdihydrocarveolmethyläther angeführt werden. Hiernach scheint es so, als ob besonders schwer abspaltbare sekundäre Bromatome durch Oxyalkyl zu ersetzen sind, dagegen scheinen primäre Bromatome in vielen Fällen gar nicht substituierbar zu sein. Nicht unerwähnt mag bleiben, daß unter Umständen aus gewissen Bromiden auch die Klasse der Oxyde entstehen kann; so gelingt es ein  $\alpha$ -Oxyd zu erhalten aus einem Pinolabkömmling, bei welchem die beiden Bromatome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind. Ferner können die Halogenatome auch durch Alkyle ersetzt werden, indem man z. B. nach der WURZSchen Synthese verfährt. Auf diese Weise gelangt man zu homologen Kohlenwasserstoffen; so sind homologe Kampfene erhalten worden.

Ebenso wie durch Alkyle kann die Substitution der Halogenatome auch durch Acyle erfolgen; so läßt sich aus dem Pinoldibromid mit Silberacetat das Pinolglycoldiacetat erhalten. — In bezug auf die Halogenwasserstoffabspaltung soll noch nachgetragen werden, daß diese äußerst verschieden leicht je nach der Konstitution des Moleküls verläuft. Besonders bekannt sind seit langer Zeit in dieser Hinsicht das Pinenhydrochlorid und das Kampfenhydrochlorid; während aus ersterem nur bei sehr hoher Temperatur im zugeschmolzenen Rohr mit ganz bestimmten Reagenzien Salzsäure abgespalten werden kann, geht die Abtrennung der letzteren beim Kampfenhydrochlorid verhältnismäßig leicht vor sich.

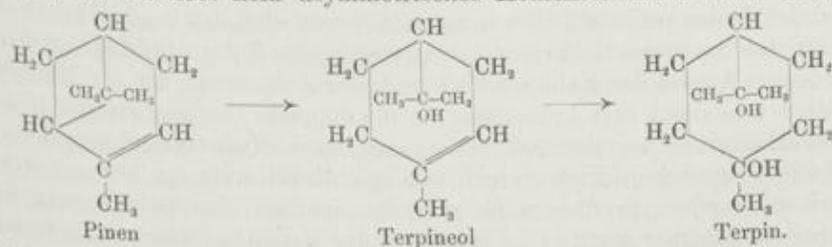
**Anlagerung der Halogensauerstoffsäuren.** Bei der Anlagerung von Wasserstoff, von den freien Halogenen und den Halogenwasserstoffsäuren sahen wir, daß zwei Möglichkeiten eintreten können. Entweder wird das Kohlenstoffsystem des Kohlenwasserstoffs verändert, oder es bleibt intakt. Verändert wurde es namentlich durch Aufspaltung von Ringen, während größere Spaltungen in kleinere Moleküle nicht statthatten, auch Anlagerungen von C-Atomen nur eine untergeordnete Rolle spielten. Analoge

Verhältnisse liegen bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Kohlenwasserstoffe vor; nur müssen wir hierbei berücksichtigen, daß, da die unterchlorige Säure ein Oxydationsmittel ist, immerhin die Gefahr vorliegt, daß Kohlenstoff abgespalten werden kann. Wir haben wiederum zu unterscheiden, ob wir es mit gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu tun haben. An gesättigte Kohlenwasserstoffe kann sich die unterchlorige Säure nur dann anlagern, wenn gleichzeitig Ringsprengungen stattfinden; diese beobachten wir aber im vorliegenden Falle nur dann, wenn bicyklische Ringsysteme vorliegen. Der zweite Fall ist der, daß wir es mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu tun haben, alsdann lagern sich die Elemente der unterchlorigen Säure als Cl und Hydroxyl an, indem Chlorhydrine entstehen; oder schließlich wir haben es mit dem dritten Fall zu tun, in welchem ein ungesättigtes bicyklisches Molekül vorliegt, so daß demnach Ringsprengung, also Veränderung des Kohlenstoffskeletts und Anlagerung an die doppelte Bindung eintritt. Als lehrreiches Beispiel sei hier die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Pinen angeführt, wo auch die näheren Literaturangaben erfolgen. Nachdem man schon früher versucht hatte unterchlorige Säure an das Pinennmolekül anzulagern, war es in letzter Zeit besonders WAGNER, der diese Umsetzungen studierte; er erhielt hierbei verschiedene Einwirkungsprodukte, je nachdem sich ein oder zwei Moleküle anlagerten. Es entstanden dabei Produkte, die sehr gut kristallisierten. Vor allen Dingen stellte sich heraus, daß auch hier eher der Vierring durch die unterchlorige Säure aufgespalten wurde, als die Anlagerung an die doppelte Bindung erfolgte; unter gewissen Umständen entstanden hierbei auch Pinolderivate. Analog wie die unterchlorige Säure wirkt auch die unterbromige Säure, wie WAGNER feststellte; nur konnten hierbei nicht so gut kristallisierende Anlagerungsprodukte erhalten werden. Bei letzterer Reaktion konnte er noch feststellen, daß sich in größerer Menge hierbei das Pinendibromid bildete, ein Molekül, welches, wie wir oben zeigten, zum Kampfertypus gehört.

**Eigenschaften der Anlagerungsprodukte der Sauerstoffsäuren der Halogene.** Die mannigfaltigen Kombinationen, welche bei der Einwirkung z. B. von unterchloriger Säure auf Pinen entstehen, muß man bei letzterem vergleichen. Die Eigenschaften dieser Chlorhydrine sind m. m. dieselben wie jener Produkte, welche durch Einwirkung der Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren entstehen. Auch hier ist das Chlor ersetzbar durch Wasserstoff, auch hier kann doppelte Bindung geschaffen werden unter Abspaltung von HCl, auch in diesem Falle können Substitutionen durch Hydroxyl, Acyl, Alkyl usw. stattfinden. Die in diesem Falle entstehenden Produkte unterscheiden sich von den Substitutionsprodukten jener nur dadurch, daß sie an Stelle eines Wasserstoffatoms eine Hydroxylgruppe, von der unterchlorigen Säure herrührend, enthalten. Wir erhalten deshalb z. B. bei Anlagerung von einem Molekül ClOH und Substitution des Cl durch OH ein Glykol, bei Anlagerung von zwei Molekülen ClOH und Substitution des Cl durch OH einen Erythrit; gleichzeitg kann unter Austritt von Wasser aus zwei Hydroxylgruppen eine oxydartige Verbindung entstehen,



Ölkampfer. Auch hier haben wir wieder eine Anlagerung von Wasser in zweifacher Hinsicht, entweder kann ein Ring aufgesprengt werden, oder es lagert sich Wasser an eine doppelte Bindung an. Ich schicke voraus, daß eine Ringspaltung eines monocyclischen Moleküls verhältnismäßig schwer vor sich geht, dagegen wiederum leichter wie in den früheren Fällen bei bicyclischen Molekülen. Auch hier kann dann als dritter Fall die Kombination der Anlagerung von Wasser sowohl unter Ringsprengung, als auch an eine doppelte Bindung eintreten. Lagert sich ein Molekül Wasser an, so erhalten wir einwertige Alkohole. Im allgemeinen läßt sich der Satz aufstellen, daß die Wasseranlagerungen dann am leichtesten vor sich gehen, wenn hierbei die Bildung eines tertiären Alkohols möglich ist, d. h. wenn die Ringsprengung an einem quaternären C-Atom statthat, oder sich die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen befindet, von denen das eine nicht hydrogenisiert ist. Lagern sich zwei Moleküle Wasser an, so entsteht ein Glykol, ein zweiwertiger Alkohol; treten drei Moleküle in Reaktion, so bildet sich ein Glycerin usw. Was nun die Anlagerung selbst anlangt, so ist der Mechanismus derselben nicht so einfach, d. h. Wasser allein dürfte sich ohne ein anderes Reagens wohl kaum anlagern. Um die Reaktion eintreten zu lassen, sind geringe Mengen von Säuren nötig; am besten dürfte sich für vorliegenden Fall sehr verdünnte Schwefelsäure eignen; aber auch jede andere anorganische Säure bewirkt die Anlagerung, auch organische Säuren erweisen sich für vorliegenden Fall geeignet, denn nur so ist es zu erklären, daß sich in ätherischen Ölen Terpinhydrat bildet, da hier nur organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure usw. vorhanden sein können. Ein prägnantes Beispiel ist die künstliche Darstellung des Terpinhydrats aus dem Pinen, die schon von WIGGERS und LIST studiert wurde; vervollkommenet wurde die Methode von FLAWITZKY, welcher für solche Fälle das Lösen des Kohlenwasserstoffs in Alkohol empfahl, um so zu bewirken, daß sämtliche Moleküle mit der Säure in Reaktion treten können. Wir haben auch bei der Anlagerung von Wasser denselben Unterschied zwischen Anlagerung unter Ringsprengung und Anlagerung an doppelte Bindung; die erstere Reaktion scheint sich leichter zu vollziehen als die letztere. Wir erhalten demnach aus aktivem Pinen zuerst aktives Terpeneol, aus diesem inaktives Terpin, da letzteres kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr enthält.



Beim Auskristallisieren des letzteren aus Wasser entsteht Terpinhydrat, welches ich als Terpin + Kristallwasser ansehe. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn der Vorgang in der Kälte erfolgt, weil in der Wärme die

Säure alsbald wasserentziehend wirkt, indem sie im vorliegenden Falle hauptsächlich eventuell *i*-Limonen als Endprodukt ergeben würde.

Selbstverständlich entstehen bei obiger Reaktion Terpeneol und Terpin in wechselnden Mengen je nach Zeitdauer und Konzentration der Säure. Auch olefinische Terpene lagern an die doppelte Bindung Wasser an; so entsteht aus dem Myrcen Linalool. Noch bessere Ausbeuten erhalten wir in allen diesen Fällen, wie wir später sehen werden, wenn wir durch die Anlagerungsprodukte der organischen Säuren hindurch zu Estern gelangen und diese verseifen.

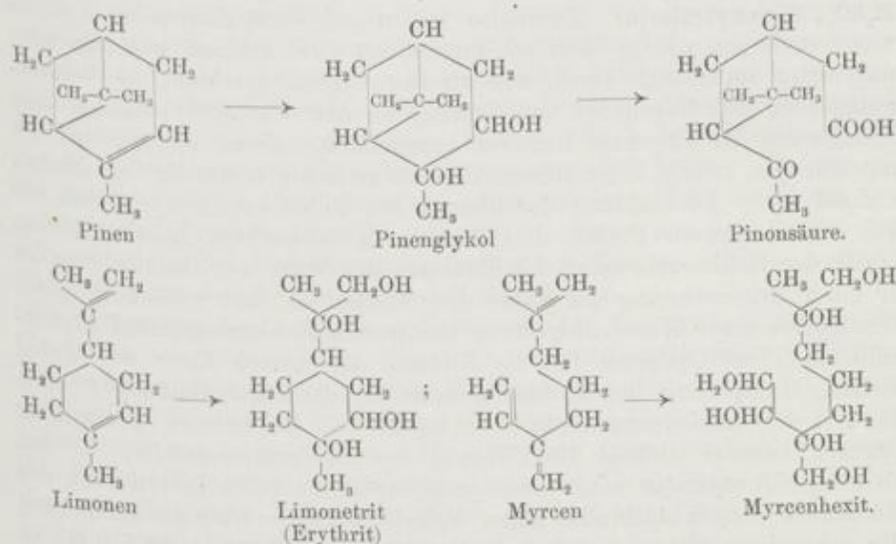
Als weiteres Beispiel für die Wasseranlagerung an Kohlenwasserstoffe ist die BERTRAMSche Reaktion zu erwähnen, wobei man auf erstere konzentrierte organische Säuren + wenig anorganischer Säure einwirken läßt. Außer auf Terpene läßt sich diese Reaktion auch auf Sesquiterpene übertragen; es entstehen hierbei Ester, welche durch Verseifung in die zugehörigen Alkohole übergeführt werden können; so erhielt WALLACH aus dem Caryophyllen das Caryophyllenhydrat.

**Eigenschaften der durch Wasseranlagerung an Kohlenwasserstoffe entstehenden Alkohole.** Hauptsächlich sind, wie bereits erwähnt wurde, die Anlagerungsprodukte von Wasser fast ausschließlich tertiäre Alkohole; sie zeigen demnach auch sämtliche Eigenschaften dieser später abzuhandelnden Gruppe. Das Hydroxyl läßt sich besonders leicht durch Halogen, durch Einwirkung von Bromwasserstoff in der Kälte, ersetzen; die tertiären Alkohole wie z. B. Linalool geben ihren Sauerstoff leicht an Zinkstaub ab, wenn man sie in der Bombe auf 200° erhitzt, so daß Kohlenwasserstoffe entstehen. Ferner spalten tertiäre Alkohole mit verdünnten Säuren leicht Wasser ab, eine Abspaltung, die sich schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vollzieht. Die tertiären Alkohole lassen sich nicht zu Ketonen und Aldehyden mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen oxydieren usw.

Was die Anlagerung von Schwefelwasserstoff anlangt, so ist dieselbe bisher an Kohlenwasserstoffe nicht gelungen; dieses für gewisse Ketone charakteristische Reagens scheint sich unter gewöhnlichen Umständen nicht direkt zu addieren.

**Anlagerung von Wasserstoffsperoxyd an Kohlenwasserstoffe. Oxydationen.** Während bei den bisher besprochenen Anlagerungsprodukten die Reaktion in den meisten Fällen so zu verlaufen scheint, daß bei bicyklisch ungesättigten Systemen vielfach zuerst Sprengung des Kohlenstoffringes mit der geringsten Anzahl der Kohlenstoffatome unter Anlagerung des qu. Moleküls statthat und dann erst Anlagerung an die doppelte Bindung erfolgt, liegen die Verhältnisse bei der Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen derart, daß Ringe, auch bicyklische, nicht, mit Leichtigkeit aufgespalten zu werden scheinen, sondern in diesem Falle findet sichtlich eine Bevorzugung der doppelten Bindung statt. Die Resultate der Versuche, welche mit freiem Wasserstoffsperoxyd angestellt wurden, sind derartige gewesen, daß man die Einwirkung dieses Reagens nicht weiter studiert hat; man greift deshalb gewissermaßen zu naszierendem Wasserstoffsperoxyd, wie man es in

Oxydationsmitteln, besonders im Kaliumpermanganat, besitzt; daneben gelangen Chromsäure und verdünnte Salpetersäure zur Verwendung. Hat man auf diese Weise zwei Hydroxylgruppen an eine doppelte Bindung angelagert, so findet auch dann noch nicht Sprengung eines Ringes niedrigen Grades, wie des Vierringes im Pinen, statt, sondern es tritt alsdann weitere Anlagerung von Hydroxyl an die bereits hydroxylierten Kohlenstoffatome ein, so daß an dieser Stelle Sprengung des Ringes, bzw. bei olefinischen Verbindungen Aufspaltungen des ganzen Moleküls, stattfinden. Gerade dieses Verhalten ist es gewesen, welches für die Erkenntnis der Konstitution vieler Bestandteile der ätherischen Öle von der größten Wichtigkeit geworden ist. WAGNER war es, der zuerst diese Versuche anregte, die alsdann für die Terpenchemie von allgemeiner Bedeutung geworden sind. Man muß danach aus einem Kohlenwasserstoff mit einer doppelten Bindung zunächst ein Glykol erhalten, aus einem Kohlenwasserstoff mit zwei doppelten Bindungen einen Erythrit, aus einem olefinischen mit drei doppelten Bindungen einen Hexit. Alsdann geht die Oxydation weiter, je nachdem das vorliegende Molekül beschaffen ist; z. B.:



Wir haben demnach in der Wertigkeit des entstehenden Alkohols das sicherste Mittel, um die Anzahl der doppelten Bindungen zu bestimmen, während die bisher erwähnten andern Verfahren nicht immer Antwort auf diese Frage geben.

**Eigenschaften der bei Anlagerung von Hydroxylgruppen entstehenden Alkohole.** Je nach der Natur der Hydroxylgruppen, ob primär, sekundär, tertiär, verhalten sich die entstehenden Alkohole verschieden; sie folgen den später zu erwähnenden allgemeinen Eigenschaften der alkoholischen Bestandteile der ätherischen Öle. Da sich unter diesen mehrwertige Alkohole selten finden, so sei hier nur folgendes erwähnt. Bei der weiteren Oxydation dieser Alkohole, z. B. wenn ein Glykol vorliegt, kann unter Ring-

sprengung eine Dikarbonsäure oder eine Ketosäure entstehen; wir erhalten auf diese Weise einen sofortigen Einblick in die Natur der doppelten Bindungen, also eine Konstitutionsaufklärung. Diese Reaktion hat beim Terpeneol, Pinen, Limonen usw. gute Früchte getragen. Interessant gestaltet sich die Anlagerung ferner, wenn wir aus diesen mehrwertigen Alkoholen Wasser abzuspalten versuchen; wir können alsdann neben Kohlenwasserstoffen Oxyde erhalten. So entsteht z. B. aus dem Pinen das Sobrerol, auch Pinolhydrat genannt; ob wir bei letzterem eine Anlagerung der beiden Hydroxylgruppen an die doppelte Bindung anzunehmen haben und ob die Vierringspaltung unter Wasseranlagerung statthat oder umgekehrt, werden wir später erörtern. Selbstverständlich können in diesen mehrwertigen Alkoholen die Hydroxylgruppen durch Halogene ersetzt werden; dies geschieht um so leichter und vollständiger, je mehr tertiäre Alkoholgruppen vorhanden sind. Die Kristallisationsfähigkeit dieser mehrwertigen Alkohole wird häufig verhindert durch die vielen Cis- und Transformen, die gleichzeitig entstehen können.

**Anlagerung der Sauerstoffsäuren der zweiwertigen Elemente ( $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_4$ , Chromylchlorid).** Zweifellos lagern sich diese Säuren an Kohlenwasserstoffe an, welche olefinisch ungesättigt bzw. cyclisch gesättigt oder ungesättigt auftreten. Denn, wie wir oben sahen, geschieht die Wasseranlagerung bei Gegenwart von Säuren, so daß wir wohl zunächst eine Anlagerung der Elemente letzterer anzunehmen haben. Jedoch sind die entstehenden sauren Ester dieser Alkohole zu wenig beständig; sie dürften alsbald unter Rückbildung der Säuren von selbst zerfallen, so daß wir bei diesem ganzen Prozeß drei Phasen zu beobachten haben. Zuerst lagert der Kohlenwasserstoff die Elemente der Säure an, alsdann scheidet er unter Regenerierung der Säure den Alkohol ab, um schließlich unter Umständen unter Wasserabspaltung von neuem Kohlenwasserstoff zurückzubilden. Das Optimum für die Bildung der sauren Ester dürfte bei niedrigerer Temperatur liegen, das Optimum für die Alkoholbildung je nach der Art des Kohlenwasserstoffs etwa bei  $20^\circ C.$ ; bei höherer Temperatur dagegen beginnt alsbald Rückbildung des Kohlenwasserstoffs, die bei steigender Temperatur vollkommen wird, wobei natürlich Invertierung des Kohlenwasserstoffs stattfinden kann. Vgl. die Versuche über die Anlagerung der schwefligen Säure, welche von KNOEVENAGEL (B. 37, 4038 [1904]) in letzter Zeit ausgeführt wurden. Reaktionsfähiger gestalten sich doppelte Bindungen usw. bei Gegenwart anderer Gruppen, wie z. B. bei den Aldehyden erörtert werden wird. Zu erwähnen ist ferner die Einwirkung konzentrierter  $H_2SO_4$  z. B. auf Pinen (s. d.); ferner gehören hierher die ganzen Reaktionen der Invertierungen usw. (s. die einzelnen Verbindungen).

Von den Eigenschaften dieser Säureanlagerungsprodukte ist das Wichtigste bereits erwähnt worden, daß sie sich nämlich durch außerordentliche Zersetzlichkeit auszeichnen. Ein weiteres Studium dieser Verbindungen muß vor allen Dingen stets im Auge behalten, daß eine niedrige Temperatur, eventuelles Arbeiten im Vakuum, unerlässlich bei ihrer Darstellung ist.

**Anlagerung der dreiwertigen Metalloide und Derivate derselben.** Stickstoff, Phosphor usw. konnten bisher nicht an Kohlenwasserstoffe angelagert werden; auch ihre Wasserstoffverbindungen, Ammoniak usw. ließen sich mit doppelten Bindungen bisher nicht verkuppeln. Ebenso wenig gelang es, Hydroxylamin usw. mit den Kohlenwasserstoffen in Reaktion zu bringen. Dagegen hat man mehr Erfolg gehabt bei der Einwirkung der Sauerstoffsäuren dieser Metalloide: Salpetrige Säure, Nitrosylchlorid, Salpetersäure, phosphorige Säure, Phosphorsäure, Arsensäure usw. sind Moleküle, welche zum Teil spielend leicht mit gewissen Kohlenwasserstoffen reagieren und häufig Verbindungen liefern, die sich durch große Kristallisationsfähigkeit auszeichnen. Zur Hervorbringung aller dieser Derivate kann man die Säuren usw. direkt auf die Kohlenwasserstoffe einwirken lassen, häufig in statu nascendi, oder man bringt den Kohlenwasserstoff zuerst in ein Lösungsmittel. Gesättigte Kohlenwasserstoffe vermögen natürlich Säuren nicht zu addieren; die Substitutionsprodukte derselben mit diesen Säuren werden anderweitig abgehandelt werden. Cyklisch-gesättigte Kohlenwasserstoffe scheinen, wenn sie bicyklisch sind, unter Umständen den Ring niedriger Art auch mit diesen Säuren aufzuspalten, indem alsdann wie bei der Schwefelsäure Derivate eines monocyklischen Systems entstehen. Hauptsächlich handelt es sich im vorliegenden Falle um die Reaktionsfähigkeit vorhandener doppelter Bindungen der Kohlenwasserstoffe gegen diese Säuren. Auch hier kommt es auf die Konzentration und Einwirkungstemperatur der Säuren an, wie wir bei ihren einzelnen Repräsentanten sehen werden. Was die Natur der entstehenden Produkte betrifft, so sind sie, wenn nur Anlagerung und keine Spaltung des Moleküls stattgefunden hat, hauptsächlich esterartiger Natur, wie bei der Anlagerung der Schwefelsäure.

**Anlagerung der freien Sauerstoffsäuren der dreiwertigen Metalloide.** Genau so wie unterchlorige Säure und Schwefelsäure sich an Kohlenwasserstoffe anlagert, sei es unter Ringsprengung oder unter Anlagerung an doppelte Bindungen, so machen wir dieselben Beobachtungen bei der Einwirkung von Salpetersäure, Phosphorsäure usw. Auch hier spielen die Ringsprengungen eine geringere Rolle als die Anlagerungen an die doppelte Bindung. Außerdem müssen wir bei der Vornahme der Versuche darauf Rücksicht nehmen, daß wir es bei diesen Säuren mit Verbindungen zu tun haben, welche leicht Sauerstoff abgeben, also oxydierend wirken können. Man muß daher die Säuren unter starker Kühlung einwirken lassen. Überall wo dies geschehen ist, namentlich bei der Salpetersäure, ist man zu Anlagerungsprodukten gelangt; auch hier lassen sich drei Phasen unterscheiden; zuerst wird in der Kälte Säuremolekül angelagert, alsdann tritt Zersetzung dieser esterartigen Verbindungen unter Bildung alkoholartiger Verbindungen ein, schließlich bei höherer Temperatur wiederum Wasserabspaltung, wobei auch hier in den seltensten Fällen die Ausgangsprodukte regeneriert werden, dagegen Umlagerungsprodukte auftreten. Bei der Salpetersäure muß man natürlich besonders darauf achten, daß sie bei höherer Tem-

peratur durch Oxydation das Molekül zersetzt. Französischen Forschern ist es gelungen, unter  $0^{\circ}$  selbst konzentrierte Salpetersäure an doppelte Bindungen der Terpene anzulagern; so erhielt man aus Kampfen einen sehr schön kristallisierenden salpetersauren Ester des Isoborneols, der sich natürlich bei höherer Temperatur zersetzt. Aber auch phosphorige Säure und Phosphorsäure lassen sich anlagern, wie wir in speziellen Fällen sehen werden. Eigentümlich gestaltet sich auch die Einwirkung der Arsensäure auf verschiedene Kohlenwasserstoffe; diese Säure ist imstande z. B. im Pinen den Vierring aufzusprengen; bei höherer Temperatur spaltet sich der gebildete arsensaure Ester wieder in Arsensäure und Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich zunächst in Terpinolen bzw. Dipenten; diese beiden letzteren wurden durch weitere Einwirkung der Arsensäure in Terpinen übergeführt. Auf diese Weise konnte der französische Forscher GENVRESSE (C. r. **134**, (1902) 360) Pinen in sehr guter Ausbeute in Terpinen überführen, welches allerdings noch optisch aktiv war; jedoch dürfte diese Aktivität nicht vom Terpinen, sondern ev. vorhandenem Limonen herrühren. Demnach verläuft diese Reaktion ganz analog der Einwirkung von konzentrierter  $H_2SO_4$  (in kleinen Portionen angewendet) auf Pinen. Hierbei entsteht, wie schon DUMAS usw. fanden, das sogenannte Tereben, ein Gemenge von Cymol, Kampfen, hauptsächlich aber Terpinen, wie letzteres in dem jüngsten Jahrzehnt definitiv nachgewiesen wurde.

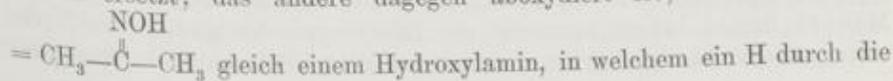
Bei der Anlagerung der einwertigen Elemente war die Kombination der herantretenden Moleküle z. B. an doppelte Bindungen gering; bei zweiwertigen Metalloiden nahmen die Möglichkeiten schon zu; bei den dreiwertigen entstehen durch Kombination mit den ein- und zweiwertigen noch mehr Moleküle, die in Reaktion mit der doppelten Bindung treten können; die einzelnen Fälle ergeben sich später.

**Salpetrige Säure, Nitroso-Nitrite, Bisnitroso-Nitrite, Nitrosite, Bisnitrosite.** Die salpetrige Säure hat man schon in früher Entwicklungszeit der organischen Chemie auf die ätherischen Öle einwirken lassen. CAHOUS konnte zuerst das Phellandrennitrosit, ein Anlagerungsprodukt der salpetrigen Säure an  $C_{10}H_{16}$ , dem die Bruttoformel  $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_2$  zukommt, darstellen. Auch sei hier erwähnt, daß es gelang, Anethol und analoge Verbindungen mit der salpetrigen Säure in Wechselwirkung zu bringen. Namentlich ist jedoch diese Reaktion für die Terpene und Sesquiterpene von Wichtigkeit geblieben. Was die Ausführung der Reaktion anlangt, so entwickelte man zuerst salpetrige Säure und ließ sie auf das Öl selbst einwirken. Am besten verfährt man jedoch so, daß man den Kohlenwasserstoff in Petroläther löst, hierzu eine konzentrierte wässrige Auflösung von Natriumnitrit setzt und zu dem Gemisch tropfenweise Eisessig unter zeitweisem Umschütteln und guter Kühlung hinzufügt. Alsdann bringt man das Ganze in eine Kältemischung und überläßt es mehrere Tage hindurch sich selbst. Die ev. ausgeschiedenen Kristalle sind je nach der Natur des Kohlenwasserstoffs mehr oder weniger zersetzlich; am besten ist es, wenn man in der Kälte die Kristalle alsbald abpreßt und umkristallisiert, oder aber man setzt von vornherein je nach dem Ausgangs-

material bestimmte Lösungsmittel hinzu, um diejenigen Substanzen in Lösung zu halten, die die Kristallisation hindern; vgl. besonders die Reindarstellung des Phellandrenbisnitrosits. Häufig nimmt man bei der Bildung des Nitrits bzw. Nitrosits eine intensive Blaufärbung wahr; wir wissen, daß sich durch diese blaue Farbe die wahren Nitrosokörper auszeichnen, d. h. diejenigen Verbindungen, welche eine N:O-Gruppe an tertiären Kohlenstoff gebunden haben. Lagert sich nämlich NO an ein Kohlenstoffatom an, welches außerdem noch ein Wasserstoffatom enthält, so lagert sich die Nitroso- in die Isonitrosogruppe um, d. h. es entstehen Oxime, welche Ketoxime oder Aldoxime sein können, je nachdem das C-Atom, an welches die NO-Gruppe tritt, ein oder zwei Wasserstoffatome trägt. Ferner wissen wir, daß die freie salpetrige Säure  $\text{HNO}_2$  bei ihrer Abscheidung zerfällt, indem zwei Moleküle in Reaktion treten und ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  abspalten; wir haben demnach  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + \text{OH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} = \text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} & \text{O} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{O} & \text{O} \end{smallmatrix} \text{N}$ ; dieses Molekül  $\text{N}_2\text{O}_3$  muß nun

bei der Anlagerung in  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  und  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$  zerfallen, so daß einmal eine Affinität von N in NO, sodann eine Affinität von O in  $\text{NO}_2$  an die beiden C der doppelten Bindung gekettet werden müssen. Ist nun ein tertiäres C-Atom darunter, so muß eine wahre Nitrosoverbindung entstehen, wenn sich NO an dasselbe anlagert; es kann aber auch der Fall eintreten, daß, wie vielleicht beim Terpinen, nicht die NO-, sondern die ONO-Gruppe sich an das tertiäre C-Atom anlagert. Ist das zweite Kohlenstoffatom nun ein sekundäres oder primäres, so lagert sich das NO eventuell an ein solches C-Atom; hierbei tritt aber alsdann, wie bereits erwähnt, die Umlagerung in die Isonitrosogruppe ein, so daß Oxime entstehen. Die ONO-Gruppe bildet demnach stets Ester der salpetrigen Säure gewissermaßen mit einem Alkohol, in welchem ein an ein benachbartes C-Atom gebundenes H-Atom durch NO bzw. zwei an ein benachbartes C-Atom gebundene H-Atome durch die zweiwertige NOH-Gruppe ersetzt sind. Wir sehen also, daß bei der Anlagerung der salpetrigen Säure die Bildung verschiedenartiger Derivate möglich ist, die allerdings im wesentlichen nur Nitroso-Nitrite oder Isonitroso-Nitrite sein können, Namen, die man auch zusammenziehen kann in Nitrosite bzw. Isonitrosite, so daß die Bezeichnung Nitrite für diese Verbindungen zu verwerfen ist.

Aber hiermit sind die Möglichkeiten der Anlagerung der salpetrigen Säure an die doppelte Bindung der Kohlenwasserstoffe nicht erschöpft. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß viele von diesen kristallinen Anlagerungsprodukten nicht monomolekular, sondern bimolekular sind. Um die hierbei entstehenden Verbindungen richtig interpretieren zu können, und um sich den Mechanismus ihrer Bildung klarzumachen, vergegenwärtige man sich, daß die Isonitrosoverbindungen aufzufassen sind als substituierte Hydroxylamine, von denen das eine Wasserstoffatom durch ein Alkoholradikal ersetzt, das andere dagegen aboxydiert ist, z. B. Acetoxim



sekundäre Propylgruppe ersetzt ist und ein anderes H aboxydiert erscheint.



Dieses Propylhydroxylamin =  $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$  kann nun das H-Atom, welches an N gebunden ist, ersetzen durch die Nitrosogruppe, so daß



folgender Körper entsteht:  $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$ . In diesem Nitrosopropylhydroxylamin, welches eine Säure ist, kann natürlich das H durch Alkyle ersetzt werden, so daß Ester entstehen. Die saure Natur dieser Verbindung, welche eine Nitrosylsäure genannt wird, wird bedingt durch das an N gebundene NO; die Oxime selbst haben ja auch schon saure Eigenschaften und, wie SEMMLER in letzter Zeit nachgewiesen hat, auch sogar die Hydroxylamine, so daß durch Eintritt einer NO-Gruppe natürlich die saure Natur erhöht werden muß. Diese Ester der Nitrosylsäuren sind es nun, welche uns hier interessieren, und zu denen die bimolekularen Verbindungen unserer Nitrosite gehören. Wie können nun derartige Ester der Nitrosylsäuren entstehen? Die Ester der Nitrosylsäuren und die Oxime haben dieselbe Bruttozusammensetzung, während die ersteren aber bimolekular sind, sind die letzteren monomolekular; beide Körperklassen können durch geeignete Behandlung ineinander übergehen, wie wir ausführlich später bei den einzelnen Bestandteilen auseinandersetzen werden.

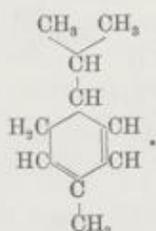
Schreiben wir wiederum zwei Moleküle Acetoxim, aber in folgender Weise:  $\text{CH}_3\text{>C=NOH}$   $\text{HON=C<CH}_3$ , und denken wir uns, daß die Wasserstoffatome von O an C wandern, so haben wir folgendes Bild:  $\text{CH}_3\text{>CH—NO}$   $\text{ON—HC<CH}_3$ ; eine derartige Verbindung ist natürlich nicht beständig, so daß eine Wanderung der NO-Gruppe des zweiten Moleküls an das N des ersten Moleküls stattfindet, während sich nunmehr die frei gewordene Valenz des C-Atoms des zweiten Moleküls mit der frei gewordenen Valenz des O-Atoms des ersten Moleküls verbindet. Wir erhalten demnach  $\text{CH}_3\text{>CH—N—O—HC<CH}_3$ , das ist aber der Propyl-



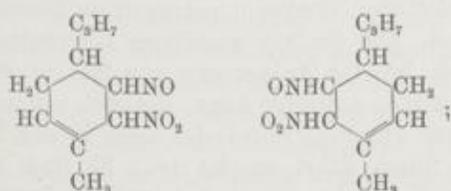
ester obiger Propylnitrosylsäure. Umgekehrt können wir uns aus diesem bimolekularen Ester wiederum eine Spaltung in die beiden Moleküle Acetoxim vorstellen.

Am meisten Aussichten für die Bildung eines derartigen bimolekularen Körpers werden natürlich vorhanden sein, wenn in statu nascendi eines Oxims sich eine NO-Gruppe anlagert an ein C-Atom, an welches seinerseits noch ein H-Atom gebunden ist, indem wir alsdann einmal primär eine eigentümliche Nitrosoverbindung erhalten, welche natürlich eine freie Valenz sowohl des O- als des N-Atoms aufweisen kann, da ja nur eine Bindung zwischen N und O aufgelöst zu werden braucht. Im Entstehungsmoment einer solchen Verbindung also tritt nun ein zweites derartiges Molekül heran, indem nunmehr die NO-Gruppe des zweiten an N des ersten, und C des zweiten an O des ersten geht. Betrachten wir wiederum

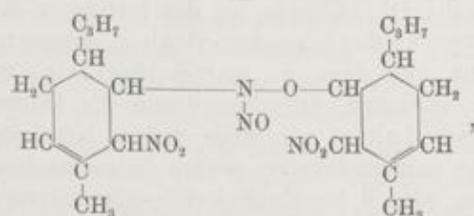
ein Beispiel; wir gehen vom Phellandren aus. Es hat sich erwiesen, daß das Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf dasselbe bimolekular ist. Dem  $\alpha$ -Phellandren kommt folgende Konstitution zu:



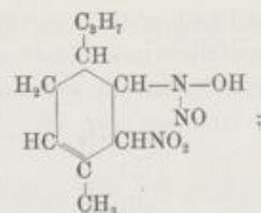
Die salpetrige Säure könnte nun mit der sekundär-tertiären oder mit der sekundär-tertiären Bindung reagieren; es hat sich herausgestellt, daß die Reaktion mit der ersteren Doppelbindung eintritt. Es muß demnach einmal die NO-Gruppe, sodann die ONO-Gruppe an eine CH-Gruppe treten. Hier müssen wir nachholen, daß nun scheinbar diese ONO-Gruppe bei vielen Anlagerungen sich in die NO<sub>2</sub>-Gruppe umlagert, so daß nunmehr N an C gebunden wird, also Nitrokörper und keine Ester der salpetrigen Säure entstehen. Analoges geschieht nun auch im vorliegenden Falle, wie wir aus dem entstehenden Nitrophellandren annehmen müssen. Die NO-Gruppe lagert sich ebenfalls an eine CH-Gruppe an, es entsteht also primär folgende Verbindung, von der wir zwei Moleküle nebeneinander schreiben:



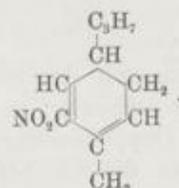
diese beiden Moleküle verkuppeln sich miteinander, indem die Bindungen so erfolgen, wie wir es oben auseinandergesetzt haben; wir erhalten demnach:



das ist der Ester einer eigentümlichen Nitrosylsäure, wobei sowohl die Nitrosylsäure als auch der Alkohol im Kern eine Nitrogruppe enthalten. Spaltet man nun dieses Bisphellandrennitrosit, wie es nicht ganz richtig genannt wird, in geeigneter Weise mit Alkalien auf, besonders mit Ammoniak, so erhält man eine Nitrosylsäure von folgender Konstitution:



gleichzeitig entsteht an Stelle des erhofften Alkohols nicht dieser, sondern sein Wasserabspaltungsprodukt, das Nitrophellandren, dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt:



Vielleicht geht auch die doppelte Bindung nach dem andern C-Atom hin, was ich jedoch nicht für wahrscheinlich halte. Daß der vorausgesehene Alkohol nebenher entsteht, müssen wir annehmen, wenn derselbe auch bisher nicht isoliert werden konnte. Aus dem Nitrophellandren entsteht durch Behandlung mit Natrium und Alkohol das Tetrahydrocarvylamin bzw. das Tetrahydrocarveol.

Aus diesem bimolekularen Bispheleandrennitrosit scheint man nun zu dem monomolekularen Nitrooxim gelangen zu können; hierüber jedoch kein speziellen Teil. Die für uns wichtigste Erkenntnis aus obigen Ausführungen ist, daß bei der Anlagerung von NO in statu nascendi eine bimolekulare Verbindung auftreten kann, die sich von einem substituierten Hydroxylaminderivat ableitet, wobei das eine H des Hydroxylamins wie beim Phellandren durch Alkyl ersetzt ist. Es fragt sich nun, ob derartige bimolekulare Verbindungen auch entstehen können, wenn das zweite H ebenfalls durch eine Kohlenstoffbindung ersetzt ist, d. h. also, wenn die NO-Gruppe an ein doppelt gebundenes tertiäres C-Atom treten muß. Hier ist zunächst nachzutragen, daß, wenn eine tertiär-sekundäre Bindung vorliegt, alsdann die ONO-Gruppe an das tertiäre C-Atom tritt, während sich die NO-Gruppe an das sekundäre C-Atom anlagert. Jene Frage wird demnach für uns nur dann zu entscheiden sein, wenn zwei tertiäre Kohlenstoffatome vorliegen, zwischen denen die Doppelbindung statthat. In diesem Falle erhalten wir aber keine bimolekulare Verbindung, sondern die blaue monomolekulare wahre Nitrosoverbindung. Es scheint nun allerdings so, als ob bei einer tertiär-sekundären Bindung die Anlagerung der salpetrigen Säure teilweise so erfolgt, daß doch ein, wenn auch geringer Prozentsatz der NO-Gruppe an das tertiäre und nicht an das sekundäre C-Atom geht, da wir in einem solchen Falle die blaue Farbe immer wahrnehmen. Wir haben demnach in diesem Auftreten der blauen Farbe ein sicheres Merkmal dafür, daß das eine C-Atom tertiär sein muß; sind zwei tertiäre C-Atome vorhanden, so bekommen wir auch ein

blaues kristallinisches monomolekulares Einwirkungsprodukt. Nach diesen Ausführungen müssen wir annehmen, daß eine tertiäre Nitrosoverbindung für gewöhnlich bimolekulare Verbindungen nicht bildet; jedoch vergleiche man darüber im speziellen Teil einzelne Terpene bzw. Sesquiterpene. (Eigenschaften siehe weiter unten.)

**Nitrosate, Bis-Nitrosate. Nitrosonitrate, Bis-Nitrosonitrate.** Jedenfalls muß man sorgfältige Molekulargewichtsbestimmungen ausführen, um zu entscheiden, ob eine mono- oder bimolekulare Verbindung vorliegt. Lagern wir demnach salpetrige Säure an, so bleibt bei der Spaltung der bimolekularen Verbindung die zweite Hälfte des Moleküls der salpetrigen Säure, welches sich als  $\text{ONO}$  oder  $\text{NO}_2$  angelagert hat, an C gebunden, indem einerseits die nitrierte Nitrosylsäure, andererseits z. B. das Nitrophellandren entsteht. Wenden wir nun an Stelle des zweiten Bestandteils des anzulagernden  $\text{N}_2\text{O}_3$ , also an Stelle von  $\text{ONO}$  ein anderes Radikal an, z. B.  $\text{ONO}_2$  oder  $\text{Cl}$ , so lagern sich natürlich diese Reste an, so daß wir alsdann zu Nitrosonitraten (abgekürzt Nitrosaten) oder zu Nitrosochloriden kommen. Wir müssen also folgende gemischte Moleküle einführen:

$\text{NO}-\text{NO}_2$  oder  $\text{NO}-\text{Cl}$ ; es sind dies die Anhydride nicht wie bei  $\text{N}_2\text{O}_3$  zwischen zwei Molekülen  $\text{NOOH}$ , sondern bei  $\text{N}_2\text{O}_4$  das Anhydrid zwischen einem Molekül  $\text{NOOH}$  und einem Molekül  $\text{NO}_2\text{OH}$ , bei  $\text{NOCl}$  das Anhydrid zwischen den Molekülen  $\text{NOOH}$  und  $\text{HCl}$ . Diese Verhältnisse sind besonders von WALLACH am Amylennitrosat und an verschiedenen Nitrosochloriden aufgeklärt worden. Die Nitrosate sind nicht von der Bedeutung für die Terpenchemie geworden wie die Nitrosochloride; allerdings werden wir auch unter ihnen sehr schön kristallisierende Verbindungen mit den Terpenen im speziellen Teil kennen lernen. Auch hier hat es sich herausgestellt, daß wir es vielfach, ja vorzüglich mit bimolekularen Verbindungen zu tun haben; auch hier muß es die  $\text{NO}$ -Gruppe sein, die sich addiert, und nicht die  $\text{ONO}_2$ -Gruppe, welche die bimolekulare Konstitution hervorruft. Die  $\text{ONO}_2$ -Gruppe kann hier natürlich nur zu Nitraten führen, da eine analoge Umlagerung wie bei der  $\text{ONO}$ - in die  $\text{NO}_2$ -Gruppe ausgeschlossen ist; also die  $\text{NO}$ -Gruppe kann sich, besonders wenn sie sich an eine  $\text{CH}$ -Gruppe addiert, so umlagern, daß wiederum eine bimolekulare Verbindung entsteht; wir haben alsdann ein Bis-Nitrosat. Die Darstellung derselben geschieht ganz so wie bei den Nitriten, wir wenden nur zum Freimachen der gebundenen Säure nicht Essigsäure, sondern Salpetersäure an, so daß sich das gemischte Anhydrid  $\text{N}_2\text{O}_4$  bilden kann. Über das Reaktionsprodukt der salpetrigen Säure mit Kampfen vgl. dasselbe.

**Eigenschaften der Nitrosite, Nitrosate usw.** Die Eigenschaften der Nitrosite und Nitrosate sind natürlich verschieden, je nachdem wir monomolekulare oder bimolekulare Verbindungen vor uns haben. Die monomolekularen Nitrosonitrite bzw. Nitrosonitrate zeigen natürlich alle Reaktionen der Nitroso- bzw. Isonitrosoverbindungen und der Nitrite bzw. Isonitrite. Die bimolekularen Verbindungen dagegen zeigen die Reaktionen der Nitroso- bzw. Isonitrosoverbindungen nicht oder erst dann, wenn

sie in monomolekulare Verbindungen gespalten sind. Wie wir später sehen werden, gehen diese Spaltungen scheinbar mit ganz indifferenten Verbindungen, wie Benzoylchlorid, vor sich, so daß man aus der Bildung der Benzylester fälschlicherweise geschlossen hat, daß Isonitrosoverbindungen, also Oxime, vorliegen. Die Nitrosoverbindungen unterscheiden sich von den Isonitrosoverbindungen bekanntlich dadurch, daß sie sich weder in Alkalien, noch in Säuren lösen, während letztere hingegen sowohl mit Säuren, als auch mit Alkalien Salze bilden; auch wissen wir, daß Isonitrosoverbindungen sich verestern lassen, Nitrosoverbindungen dagegen nicht. Jedoch haben diese Unterscheidungsmerkmale jetzt nicht mehr so unbedingte Notwendigkeit, da sich wahre Nitrosoverbindungen durch ihre blaue Farbe kennzeichnen und sekundäre und primäre Nitrosoverbindungen nicht beständig sind, sondern sich in Ketoxime oder Aldoxime bzw. in die bimolekularen Verbindungen umlagern. Liegt also eine blaue Verbindung vor, so haben wir es mit einer tertiären Nitrosoverbindung zu tun; ist die Verbindung dagegen farblos und löst sie sich in Alkalien, so müssen wir sie als monomolekulares Isonitrosnitrit bzw. Nitrosat ansprechen; löst sich dagegen die farblose Verbindung nicht in Alkalien, auch nicht in konzentrierten, so können wir annehmen, daß eine bimolekulare Verbindung vorliegt. In dieser Weise können wir also die Reaktionen der Nitroso-Gruppe, Isonitroso-Gruppe und der bimolekularen Verbindungen unterscheiden.

Die Reaktionsfähigkeit der  $\text{ONO-}$  bzw.  $\text{ONO}_2\text{-}$ Gruppe, welche esterartig an C gebunden sind, ist dieselbe wie bei den gewöhnlichen Estern, d. h. bei der Behandlung mit Alkalien müssen wir primär zu salpétrigsaurem Kalium und dem entsprechenden Alkohol kommen. Aber in den seltensten Fällen tritt diese primäre Reaktion klar zutage, indem Nebenreaktionen eintreten, d. h. die entstehende OH-Gruppe kann z. B. mit einem H-Atom unter Schaffung einer doppelten Bindung austreten, so daß eine ev. ungesättigte Verbindung entsteht. Andererseits verläuft die Reaktion mit Alkalien so, daß dabei nicht salpétrige, sondern untersalpétrige Säure zu entstehen scheint, d. h. NO verbindet sich mit besonders leicht abspaltbarem Wasserstoff, der sich in der Nähe befindet. Dies scheint z. B. bei dem Terpinennitrosit der Fall zu sein; SEMMLER erhielt bei der Behandlung von Terpinennitrosit mit alkoholischer Kalilauge in sehr guter Ausbeute unter Abspaltung von  $\text{N}_2\text{O}$  einen gut kristallisierenden Körper (vgl. Terpinen).

Ebenso wie mit den Alkalien treten die Nitrosite, wenn sie wirklich gleichzeitig Nitrite sind, d. h. die  $\text{ONO-}$ Gruppe enthalten, mit andern Basen, z. B. Ammoniumbasen, in Reaktion; hierbei müßte salpétrigsaures Ammonium entstehen, eine Reaktion, die auch einzutreten scheint; gleichzeitig tritt aber in statu nascendi ein zweites Molekül Base in Reaktion, so daß das an C gekettete OH mit einem Wasserstoffatom der Base austritt, der übrigbleibende Rest der Base aber an C gebunden wird. Auf diese Weise entstehen Nitrosobasen oder Isonitrosobasen, welche WALLACH Nitrolamine genannt hat; wir werden dieselben bei den Nitrosochloriden näher besprechen.

Bei der Reduktion der Nitrosite bzw. Nitrosate müssen wir beachten, daß sowohl die Nitroso-, Isonitroso- bzw. Bisnitrosogruppe reduziert werden kann, als auch die reduzierenden Agentien auf die Nitritgruppe oder Nitrogruppe ihren Einfluß ausüben können. PESCI hat die Reduktion mit Zinn und Salzsäure beim Bishellandrennitrosit studiert und gefunden, daß sich bei dieser Art der Reduktion ein Diamin bildet, das demnach sowohl die Dinitro-, als auch die Bisnitrosogruppe zu  $\text{NH}_2$  reduziert enthält; WALLACH bestätigte die Reaktion und fand zwei verschiedene Diamine je nach dem Ausgangsmaterial an Phellandren. Letzterer Forscher hat auch die Reduktion des Bishellandrennitrosits mit Natrium und Alkohol vorgenommen; er fand, daß die  $\text{NO}_2$ -Gruppe regelrecht zur Amingruppe reduziert ward, daß andererseits die Bisnitrosogruppe vom Kohlenstoffatom des Kernes getrennt und zu Ammoniak reduziert wurde, so daß sich demnach Tetrahydrocarvylamin als Reduktionsprodukt ergab; außerdem entstand aber Tetrahydrocarveol, so daß die Nitrogruppe eigentümlicherweise unter vollständiger Abspaltung reduziert wurde bzw. sich umlagerte. Wir erkennen demnach, daß bei der Reduktion der Bisnitroso- und der Nitrogruppe in saurer Lösung eine Amingruppe entsteht, daß sich dagegen in alkalischer Lösung aus der Bisnitrosogruppe Ammoniak bildet, während die Nitrogruppe teilweise zu  $\text{NH}_2$  reduziert wird, teilweise Umlagerung in OH erleidet, indem letzteres vielleicht auch durch Anlagerung von Wasser an eine sich bildende doppelte Bindung entsteht. Aus der Nitrosogruppe bzw. Isonitrosogruppe entsteht durch Reduktion natürlich ein Amin. Die Nitritgruppe schließlich wird bei der Reduktion in alkalischer Lösung in den meisten Fällen Verseifung erleiden, die um so leichter eintritt, da es gleichzeitig nicht ausgeschlossen ist, daß die Reduktion die OH-Gruppe in H umwandelt, was namentlich geschehen wird, wenn ein tertiärer Alkohol entstanden ist.

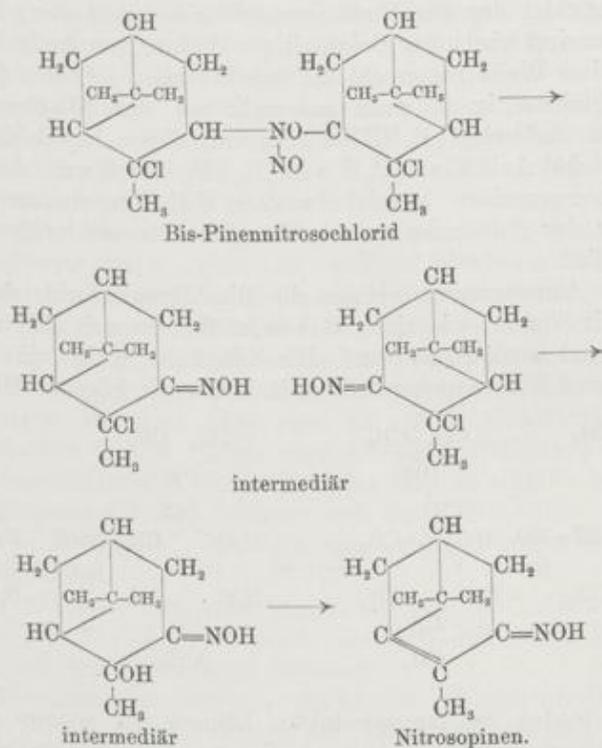
Als Oxydationsprodukte der Bisnitrosite usw. hat WALLACH interessante Körper, wie z. B. bei der Oxydation des Bishellandrennitrosits mit Salpetersäure, Kaliumpermanganat usw., erhalten. Im allgemeinen mag erwähnt werden, daß die Ringsprengungen, wenn doppelte Bindungen vorhanden sind, bei diesen einsetzen, daß alsdann die Spaltung entsteht zwischen denjenigen Kohlenstoffatomen, welche die Stickstoffatome tragen (vgl. Phellandren).

**Nitroschloride.** Lassen wir ein Molekül salpetrige Säure  $\text{HNO}_2$  und ein Molekül HCl unter geeigneten Bedingungen mit wasserentziehenden Mitteln zusammen kommen, so haben wir folgende Reaktion:  $\text{NOOH} + \text{HCl} = \text{NOCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Dieses Nitrosylchlorid kann auf verschiedene Weise bereitet werden, es hat sich als sehr gut geeignet zur Anlagerung an doppelte Bindungen erwiesen. TILDEN stellte zuerst NOCl her und leitete dasselbe in Citronenöl, Terpentinöl usw. Er fand dabei, daß sich NOCl an die Terpene derselben anlagert und hiermit sehr schön kristallisierende Verbindungen bildet. In der Folgezeit hat sich herausgestellt, daß nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern auch andere Moleküle mit doppelter Bindung mit Nitrosylchlorid reagieren, so daß dieses Reagens von ganz

hervorragender Bedeutung für die Terpenchemie geworden ist. Der Schmelzpunkt der Nitrosochloride liegt merkwürdigerweise sehr nahe zusammen bei ca.  $105^{\circ}$  ( $100$  ev.  $120^{\circ}$ ); Umsetzungsprodukte dieser Nitrosochloride, die WALLACH erhielt, gaben charakteristische Derivate, die sich durch die Schmelzpunkte unterscheiden und daher zu Identitätsreaktionen vielfach geeignet sind. Die Darstellung der Nitrosylchloride nach der Methode von TILDEN ist etwas umständlich, wenn sie auch andererseits bei richtiger Ausführung sehr gute Resultate gibt. Man hat die Methode dahin abgeändert, daß man Salzsäure und salpetrige Säure in statu nascendi bei Gegenwart eines wasserbindenden Mittels einwirken läßt; dies wird erreicht, wenn man z. B. Äthylnitrit in Eisessig löst und dazu konzentrierte Salzsäure setzt; es entsteht hierdurch salpetrige Säure, die in statu nascendi mit der Salzsäure  $\text{NOCl}$  bildet, welches sich seinerseits hinwiederum in statu nascendi an das in Eisessig gelöste Terpen usw. anlagert. Die Abscheidung des Nitrosochlorids wird dadurch vervollständigt, daß man die Lösung eventuell in Wasser usw. gießt. Wie lagert sich nun  $\text{NOCl}$  an doppelte Bindungen an, werden bestimmte doppelte Bindungen bevorzugt oder verläuft die Reaktion an verschiedenen doppelten Bindungen verschieden? Im allgemeinen kann man sagen, daß die Reaktion bei  $\text{NOCl}$  so wie bei Anwendung von  $\text{NO}(\text{ONO})$  oder  $\text{NO}(\text{ONO}_2)$  vor sich geht, d. h. es verhält sich  $\text{Cl}$  genau so wie  $\text{ONO}$  oder  $\text{ONO}_2$ ; und in der Tat wird die Anlagerung des  $\text{Cl}$ -Atoms an die C-Atome genau so orientiert wie bei diesen Gruppen. Am charakteristischsten erscheint die Anlagerung von  $\text{NOCl}$  an tertiär-sekundäre Bindungen, indem hierbei das  $\text{Cl}$ -Atom genau so wie die  $\text{ONO}$ -Gruppe tertiäre C-Atome bevorzugt, während die  $\text{NO}$ -Gruppe an das sekundäre C-Atom geht. Hierbei können nun folgende zwei Fälle eintreten: entweder wir erhalten eine Bis-Nitrosoverbindung, welche wie bei den Bis-Nitrositen der Alkylester einer Bis-Nitrosylsäure ist, nur daß hier die Nitrosylsäure gechlort erscheint, während sie bei den Bis-Nitrositen nitriert ist, oder die Gruppe  $\text{ONO}$  enthält, oder aber die Bis-Nitrosoverbindung spaltet sich leicht in zwei Moleküle monomolekulares Isonitrosochlorid, ein Fall, der jedoch selten von selbst eintritt, sondern eventuell erst durch Licht, Wärme oder chemische Reagentien eingeleitet werden muß. Liegt eine tertiär-tertiäre Bindung vor, so scheinen auch hier Bis-Nitrosochloride zu existieren, welche alsdann in diesem bimolekularen Zustande ungefärbt sind, sobald sie sich aber in zwei Moleküle aufspalten, blau gefärbt erscheinen, da alsdann die Nitroso-Gruppe an ein tertiäres C-Atom gebunden ist.

**Eigenschaften der Nitrosochloride usw.** Die Eigenschaften der Nitrosochloride sind im wesentlichen dieselben wie jene der Nitrosite oder Nitrosate, modifiziert natürlich durch das  $\text{Cl}$ -Atom gegenüber z. B. der  $\text{ONO}$ -Gruppe. Lassen wir zunächst Alkalien auf die Bis-Nitrosoverbindungen einwirken, so müßten primär Alkohole entstehen. Vorausgeschickt mag werden, daß es lange Zeit nicht gelang nachzuweisen, ob die meisten Nitrosochloride, zu denen besonders das Pinennitrosochlorid und Limonennitrosochlorid gehören, bimolekular sind, und wie diese Bis-Nitrosochlorid-

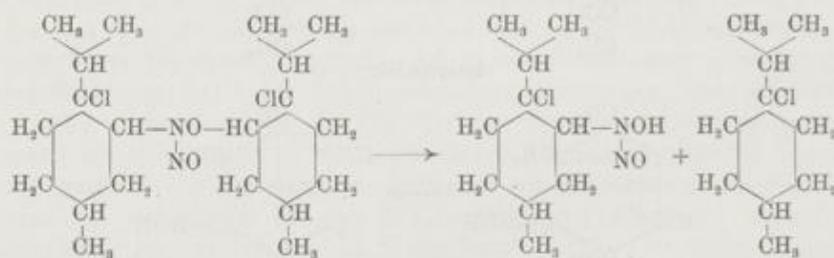
verbindungen sich in monomolekulare Verbindungen aufspalten lassen. Da, wie wir sahen, die Bis-Nitrosochloridverbindungen Ester sind, so erfolgt die Aufspaltung durch Alkalien oder durch Säuren. Läßt man demnach z. B. auf Pinennitrosochlorid nach TILDEN alkoholisches Kali einwirken, so wird das Doppelmolekül verseift und unter gleichzeitiger Umlagerung des NO und H die Isonitrosogruppe gebildet, so daß wir folgende Reaktion haben:



Aus der Bis-Nitrosoverbindung entstehen zunächst zwei Moleküle chloriertes monomolekulares Oxim, welches das Cl-Atom zunächst durch OH ersetzt, alsdann Wasserabspaltung eintreten läßt. Analoge Verhältnisse haben wir beim Bis-Limonennitrosochlorid. Hier entsteht Nitrosolimonen, welches mit dem Carvoxim identisch ist; auf diese Weise konnte der nahe Zusammenhang von Limonen mit Carvon erbracht werden (Formeln siehe im Spezialteil). Lassen wir an Stelle der Alkalien Ammoniak oder substituiertes Ammoniak (Amine) einwirken, so treten hier dieselben Verhältnisse ein wie bei den Bis-Nitrositen: die Reaktion verläuft, je nach der Base, die man anwendet, verschieden. Im allgemeinen wird zuerst das Doppelmolekül in zwei Monisoxime gespalten, alsdann tritt das Chlor in Wechselwirkung mit der Base, indem nun nicht wie bei Anwendung von Alkalien Chlorwasserstoff abgespalten und dadurch eine doppelte Bindung hervorgerufen wird, sondern indem der Wasserstoff aus der Base selbst

hergenommen wird, so daß der Rest der Base an Stelle des Chloratoms tritt; es entstehen auch hier stark basische Körper, die Nitrolamine, die chemisch gleichzeitig substituierte Amine und Ketoxime sind. Gerade diese Nitrolamine zeigen charakteristische Schmelzpunkte und dienen zu Identifizierung; von WALLACH und seinen Schülern wurden sie nach den verschiedensten Richtungen hin studiert. Aber nicht alle Bis-Nitroschloride reagieren mit allen Basen gleichmäßig; eine eigentümliche Umlagerung erleidet das Bis-Pinennitroschlorid mit Anilin, indem hierbei Pinen regeneriert wird unter gleichzeitiger Bildung von Amidoazobenzol. Es muß auf diese Weise regelrecht die Substitution des Chlors durch  $C_6H_5NH$  erfolgen, gleichzeitig in statu nascendi mit der NO-Gruppe Reaktion eintreten, so daß wir  $C_6H_5NHNO$  erhalten; dieses lagert sich mit einem zweiten Molekül Anilin in  $C_6H_5N = NC_6H_4NH_2 + H_2O$  um. Auf diese Weise wird Pinen regeneriert. Spezielle weitere Mitteilungen hierüber und über Darstellung der Nitrolamine sowie der Bis-Nitroschloride vgl. man im speziellen Teil.

Andere Umsetzungen erleiden die Bis-Nitroschloride durch die Aufspaltung mit Säuren, wie sie z. B. von v. BAEYER mit HCl vorgenommen und eingehend studiert wurden. Die Salzsäure spaltet in Nitrosylsäure und gechlorten Kohlenwasserstoff; z. B. haben wir folgende Umlagerungen:



Aus diesen beiden Spaltungsprodukten können wir sodann die mannigfaltigsten Abbauprodukte erhalten, die zu Konstitutionsbestimmungen Verwendung gefunden haben. Ebenso lassen sich natürlich aus obigem Nitrosopinen bzw. Carvoxim zahlreiche neue Verbindungen herstellen.

**Bis-Nitrosobromide.** Genau so wie mit NOCl lassen sich natürlich auch mit Nitrosylbromid Anlagerungen an doppelte Bindungen ausführen; auch hier ergeben sich sehr schön kristallisierende Substanzen, die zur Identifizierung Verwendung finden können. Ihre Eigenschaften und Umlagerungsprodukte sind dieselben wie diejenigen der Bisnitroschloride.

**Anlagerung von Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffverbindungen an Kohlenwasserstoffe.** **Anlagerung von anorganischen Kohlenstoffverbindungen.** Kohlenstoff selbst läßt sich an Kohlenwasserstoffe wie Wasserstoff, Halogene usw. nicht anlagern. Die ganzen Derivate des Kohlenstoffs teilen wir in anorganische und organische Verbindungen ein; von den ersteren können wir sehr wenige direkt an Kohlenwasserstoffe anlagern; so sind bisher mit ihnen die Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen wie Tetra-

chlorkohlenstoff nicht in Reaktion gebracht worden. Ebenso wenig scheint man günstige Resultate mit der Anlagerung von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{COCl}_2$  usw. erzielt zu haben. Wie wir bei den Alkoholen sehen werden, haben wir im Schwefelkohlenstoff ein Molekül, welches sehr gut kristallisierende Anlagerungsprodukte liefert. Auch die Elemente der Kohlensäure in ähnlicher Weise wie  $\text{ClOH}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usw. an Kohlenwasserstoffe anzulagern ist bisher nicht gelungen.

**Anlagerung von organischen Kohlenstoffverbindungen an Kohlenwasserstoffe.** Die Kohlenwasserstoffe selbst lassen sich mit Kohlenwasserstoffen unter Addition nicht verkuppeln, dagegen sind wir imstande, mit Kohlenwasserstoffradikalen Substitutionen in Kohlenwasserstoffen auszuführen, eine Reaktion, welche sich nach den allgemeinen Regeln der Bildung der Kohlenwasserstoffe ausführen läßt. Wir haben es in der Hand, wenn wir nach der Methode von WURTZ verfahren, entweder zu Kohlenwasserstoffen, die noch ungesättigt sind, oder zu gesättigten homologen Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Um die WURTZsche Methode auszuführen, stellen wir zunächst die Halogensubstitutionsprodukte dar; fügen wir z. B. zum Limonen ein Molekül  $\text{HBr}$  hinzu, so bekommen wir das aktive ungesättigte Limonenmonobromhydrat, welches sich mit Halogenalkyl unter Hinzufügung von metallischem Natrium in absolut ätherischer Lösung vereinigen läßt, auch kann man  $\text{Mg}$  auf die Jodide von Alkoholradikalen einwirken lassen. Fügt man genügend Halogenwasserstoff zu dem Kohlenwasserstoff hinzu, daß er gesättigt wird, so erhält man gesättigte homologe Kohlenwasserstoffe. Es lassen sich sowohl Homologe von Kohlenwasserstoffen der Methan-, als auch der cyklisch-hydrierten und der Benzolreihe darstellen.

Versuche Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe anzulagern, also z. B. Chloroform oder Jodoform, sind bisher ebensovienig gelungen wie jene von Tetrachlorkohlenstoff.

Anders verhalten sich dagegen die Erfolge, welche man bei der Anlagerung von Sauerstoffderivaten der Kohlenwasserstoffe an Kohlenwasserstoffe der ätherischen Öle erreicht hat. Alkohole und Ketone allerdings scheint man bisher vergeblich auf Kohlenwasserstoffe, auch auf solche ungesättigter Natur, eingewirkt haben zu lassen. Nur an gewisse Terpene scheint sich Alkohol, z. B. Äthylalkohol analog der BERTRAMSchen Acylierungsmethode anlagern zu lassen. SEMMLER konnte durch Einwirkung von Äthylalkohol + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Kampfen den Äthyläther des Isoborneols erhalten; analog dürften andere semicyklische Terpene reagieren.

Ersetzt man in den Alkoholen den Sauerstoff durch Schwefel, so erhält man die Merkaptane. Im Gegensatz zu den Alkoholen sind die Merkaptane befähigt mit gewissen Kohlenwasserstoffen in Reaktion zu treten; die Merkaptane unterscheiden sich also in dieser Reaktion auch wesentlich von den Alkoholen. POSNER hat Merkaptane auf Limonen, Terpinen, Kampfen usw. einwirken lassen; bei dieser Reaktion entstehen Thioäther, welche sich zu teilweise kristallinischen Verbindungen, den

Sulfonen, mit Kaliumpermanganat oxydieren lassen (vgl. den speziellen Teil beim Limonen usw.).

Schon aus den angeführten allgemeinen Erörterungen ergibt sich, daß wir aus den Kohlenwasserstoffen durch die Einwirkung der verschiedensten Moleküle, seien sie organischer oder anorganischer Natur, durch chemische Einwirkung Derivate erhalten können, welche sich ihrerseits wiederum durch bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften charakterisieren ließen. Je nach der Natur der Kohlenwasserstoffe verhielten sich natürlich auch die Einwirkungsmoleküle verschieden.

Die Metalle der Alkalien wirken auf einige Terpene ein, indem sie Wasserstoff substituieren oder sich anlagern; was die Konstitution dieser Terpene anlangt, so könnten solche mit acetylenartiger Bindung oder mit gewissen benachbarten doppelten Bindungen vorliegen (vgl. MAHLA, B. 36, 489).

Aldehyde dagegen lassen sich mit einigen Kohlenwasserstoffen in Reaktion bringen. So ist es KRIEVIČ im Laboratorium von Ladenburg gelungen, Formaldehyd mit Pinen und Limonen im Einschmelzrohr bei höherer Temperatur in Reaktion zu bringen; es entstehen hierbei Alkohole, indem sich wahrscheinlich die Aldehydgruppe unter Vereinigung mit Wasserstoff, welches an das einer doppelten Bindung benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist, unter Bildung der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe vereinigt, welche sich nunmehr mit jenem Kohlenstoffatom verbindet, so daß wir folgende Reaktion haben:  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{CH}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$ . Es ist jedoch zu untersuchen, ob hierbei Umlagerungen entstehen und ob die entstehenden Produkte einheitlicher Natur sind. — An doppelte Bindungen scheinen sich Aldehyde ebensowenig wie die andern bisher abgehandelten Kohlenwasserstoffderivate anzulagern. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen erweisen sich organische Säuren doppelten Bindungen der Kohlenwasserstoffe gegenüber reaktionsfähiger. Genau so wie sich  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usw. unter Spaltung an doppelte Bindungen oder unter Ringsprengung an einfache Bindungen anlagern, verhalten sich in vielen Fällen die organischen Säuren; auch diese spalten sich in H und z. B. bei der Essigsäure in  $\text{CH}_3\text{COO}$ , welche beiden Bestandteile sich entweder an doppelte Bindungen oder unter Sprengung niederer Ringe in bicyklischen Molekülen an einfache Bindungen anlagern können, so daß Ester entstehen müssen, genau so wie wir oben Ester anorganischer Säuren erhielten. Besonders sind die Einwirkungen der Ameisensäure, Essigsäure und Trichloressigsäure studiert worden. Aus dem Pinen hat man auf diese Weise Acetyl- und Formylester des Terpeneols bzw. Borneols erhalten, je nachdem die Anlagerung vor sich geht; den Mechanismus der Reaktion müssen wir später besprechen. Erleichtert wird dieselbe und die Ausbeute erhöht, wenn man nach BERTRAM geringe Mengen einer anorganischen Säure hinzusetzt; KONDAKOW hat einen Zusatz von Zinkchlorid empfohlen. Die Schwefelsäure bzw. Salzsäure dürfte sich vielleicht zuerst hier bei anlagern, alsdann die angelagerte Gruppe der anorganischen Säure mit der organischen Säure unter Bildung des Esters der organischen Säure und unter Rück-

bildung der anorganischen Säure in Wechselwirkung treten, so daß wir folgende Reaktionen haben:

1.  $C_{10}H_{16}$  (Kampfen) +  $H_2SO_4 = C_{10}H_{17} \cdot SO_4H$ .
2.  $C_{10}H_{17} \cdot SO_4H + CH_3COOH = C_{10}H_{17} \cdot OOC \cdot CH_3 + H_2SO_4$ .

Auf diese Weise genügen geringe Mengen der anorganischen Säure, um größere Mengen zu acylieren. Nach dem BERTRAMSchen Verfahren sind die Ausbeuten ausgezeichnete (vgl. J. pr. 45, 1); man kann alsdann aus dem Ester durch Verseifung den Alkohol gewinnen, so daß auf diese Weise gewissermaßen Wasser an Terpene angelagert werden kann. Jedoch nicht mit allen Kohlenwasserstoffen geht die Anlagerung der organischen Säure auf diese Weise glatt vor sich. Besonders sind dafür diejenigen Kohlenwasserstoffe geeignet, welche eine tertiär-sekundäre oder tertiär-primäre Doppelbindung aufweisen; so können glatt an semicyklische Bindungen z. B. im Kampfen oder Fenchon die Elemente der organischen Säuren angelagert werden. Steht die doppelte Bindung dagegen im Ring, so ist die Anlagerung eine äußerst mangelhafte, ein Umstand, der wohl darin seinen Grund hat, daß die Rückbildung des Kohlenwasserstoffs wegen der größeren Nähe der Wasserstoffatome im Ring an der Acylgruppe leichter erfolgt. Glatter scheinen sich in vielen Fällen halogenisierte Säuren anzulagern; so hat REYCHLER Trichloressigsäure mit verschiedenen Terpenen in Reaktion gebracht (vgl. Limonen, Pinen).

Von den heterocyclischen Verbindungen lassen sich einige wie Pyrrol usw. mit Kohlenwasserstoffen verkuppeln; jedoch sind auch diese Derivate verhältnismäßig wenig erforscht.

Phenole sind in ihrer Einwirkung auf Kohlenwasserstoffe nur einzeln studiert worden; charakteristische Derivate gibt die Pikrinsäure (Trinitrophenol) mit einigen Terpenen. LEXPREIT (C. r. 102, 555; B. 19, Ref. 237) brachte Pikrinsäure mit Pinen zusammen und erhielt Kristalle von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Wir müssen annehmen, daß wir es mit einer esterartigen Verbindung zu tun haben, wie sie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen entsteht; denn kocht man diese Verbindung mit Kali, so erhält man Borneol, mit Pyridin oder für sich, so entsteht nach TILDEN und FORSTER (Soc. 1893, 1, 1388; B. 27, Ref. 136) Kampfen.

Auch Quecksilberverbindungen sind vielfach mit Terpenen in Wechselwirkung gebracht worden.

## II. Alkohole.

Unter den Bestandteilen der ätherischen Öle findet sich eine ganze Anzahl von Molekülen, die wir zu den Alkoholen rechnen, d. h. sie enthalten Hydroxylgruppen an Kohlenstoff gebunden, welcher seinerseits nicht mehr an O-Affinitäten gekettet ist; wir trennen von den Alkoholen jedoch die Phenole, die im übrigen dieser Anforderung der Definition genügen würden. Auch unter den Alkoholen begegnen wir Molekülen, welche zur olefinischen, cyclisch-hydrierten oder Benzolreihe gehören. Unterscheiden