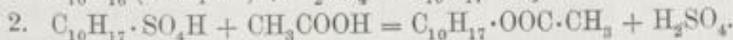
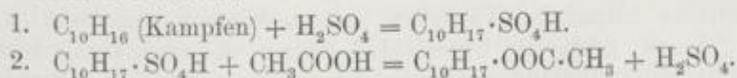


bildung der anorganischen Säure in Wechselwirkung treten, so daß wir folgende Reaktionen haben:



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 $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. 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

sich nun die Alkohole dieser einzelnen Reihen in ihrem chemischen Verhalten voneinander oder nicht? Im allgemeinen zeigen sämtliche Alkohole das gleiche chemische Verhalten andern Einwirkungsmolekülen gegenüber. Einen größeren Unterschied zeigen die primären, sekundären und tertiären Alkohole untereinander. Um eine klare Übersicht der chemischen Umsetzungen der Alkohole zu gewinnen, verfahren wir genau so wie bei den Kohlenwasserstoffen, d. h. wir studieren die chemischen Umsetzungen, welche die Alkohole durch bestimmte Gruppenmoleküle erleiden und müssen hierbei natürlich das verschiedene Verhalten der einzelnen Alkohole, ebenso das weitere physikalische und chemische Verhalten der entstandenen Derivate erwähnen.

Anlagerung von Wasserstoff. Versuchen wir Alkohole mit naszierendem Wasserstoff zu reduzieren, so zeigen dieselben diesem Reagens gegenüber verschiedenes Verhalten. Berücksichtigen wir zunächst nur das chemische Verhalten der Hydroxylgruppe. Es ergibt sich, daß auch hier die Reduktion in alkalischer und saurer Lösung sehr verschiedene Endprodukte liefert. Verwenden wir z. B. Wasser und Natriumamalgam, so dürften die Hydroxylgruppen dieser Einwirkungsweise gegenüber durchaus unangreifbar sein. Aber bereits Natrium und Alkohol greift gewisse Hydroxylgruppen an, doch scheinen es nur solche zu sein, welche tertiärer Natur sind; so konnte SEMMLER z. B. Linalool $C_{10}H_{18}O$ durch naszierenden Wasserstoff aus Natrium und Alkohol teilweise in das Linaloolen $C_{10}H_{18}$ überführen. Widerstandsfähiger sind sekundäre und primäre Alkohole. Anders verhalten sich die Alkohole sauren Reduktionsmitteln gegenüber; Metall und Säure allerdings scheinen von demselben negativen Erfolg wie die alkalischen Reduktionsmittel begleitet zu sein; dagegen sind wir imstande durch andere saure Reduktionsmittel die Alkohole vollkommen ihres Sauerstoffgehalts zu berauben und in Kohlenwasserstoffe überzuführen. Allerdings haben wir es bei diesen Reduktionsmitteln nicht in der Hand zu verhüten, daß gleichzeitig anwesende doppelte Bindungen und Ringe gesprengt und reduziert werden. Die Alkohole können nämlich gesättigter oder ungesättigter Natur sein. Die Reduktionsfähigkeit der doppelten Bindungen unterscheidet sich in nichts von derjenigen in Kohlenwasserstoffen, so daß demnach die Anwesenheit der Alkoholgruppe im Gegensatz zu andern Gruppen, wie wir später sehen werden, von keinem Einfluß z. B. auf die benachbarten doppelten Bindungen zu sein scheint. Dieselben Regeln demnach, wie wir sie für die Kohlenwasserstoffe bei der Reduktion aufstellten, seien sie gesättigter, seien sie ungesättigter Natur, liegen ferner zwei konjugierte doppelte Bindungen vor oder nicht, haben auch für die Alkohole Gültigkeit.

Anlagerung und Verhalten der Halogene gegen Alkohole. Die Halogene scheinen direkt als solche auf die Hydroxylgruppe mit wenigen Ausnahmen nicht einzuwirken, erst die Bildung der Halogenwasserstoffsäuren bewirkt, wie wir später sehen werden, Veränderungen derselben. Im übrigen kann sich das Halogen additiv oder substituierend verhalten. Ringsprengungen scheinen auch hier wie bei den Kohlenwasserstoffen durch freie Halogene

nicht hervorgerufen werden zu können; dagegen lassen sich die Halogene an ungesättigte Alkohole anlagern; im allgemeinen verhalten sich die doppelten Bindungen hierbei gleichwertig, nur zwei konjugierte doppelte Bindungen scheinen ebenso wie Wasserstoff nur Halogen endständig zu addieren. Aus diesem Grunde können wir aus der Aufnahmefähigkeit eines Alkohols für Halogen nicht ohne weiteres auf die Anzahl der vorhandenen doppelten Bindungen schließen; in den meisten Fällen allerdings dürfte das aufgenommene Halogen diesen entsprechen. — Um z. B. Brom anzulagern, können wir den Alkohol in einem indifferenten Lösungsmittel, wie bei den Kohlenwasserstoffen, oder z. B. in Eisessig lösen. Im letzteren Falle gießen wir das Reaktionsprodukt in Wasser; kristallisiert es dann nicht aus, so ist man gezwungen zur Ausätherung zu schreiten. Im allgemeinen zeichnen sich die halogenisierten Alkohole durch geringe Kristallisationsfähigkeit aus. Dies hat seinen Grund in den vielen möglichen physikalischen Isomeren und in dem chemischen Verhalten. — Natürlich können auch Substitutionen der Wasserstoffatome durch Halogene eintreten.

Verhalten der Halogenprodukte. Auch diese Halogenprodukte sind äußerst unbeständig. Besonders spalten sie sehr leicht und sehr bald Halogenwasserstoff ab; bromiert man z. B. Geraniol $C_{10}H_{18}O$, so werden entsprechend den vorhandenen beiden doppelten Bindungen 4 Brom aufgenommen; arbeitet man jedoch nicht in der Kälte und äußerst vorsichtig, so entwickeln sich alsbald Ströme von Bromwasserstoff; die anwesende Hydroxylgruppe scheint demnach auf die Natur der halogenisierten Produkte einen Einfluß auszuüben, so daß wir hier einen Unterschied von vielen z. B. gebromten Terpenen haben. Ferner kann das Halogen durch naszierenden Wasserstoff, durch Hydroxyl, Oxalkyl, Oxacyl usw. ersetzt werden; was für die halogenisierten Kohlenwasserstoffe gilt, hat auch Gültigkeit für die halogenisierten Alkohole, nur daß die Anwesenheit der Alkoholgruppe weitere Kombinationen hervorrufen kann, indem z. B. Oxyde bei Bromwasserstoffabspaltung, an der die Hydroxylgruppe beteiligt ist, entstehen können. Ich erinnere an das Dibromterpineol, welches unter gewissen Umständen Pinol liefern kann. — In manchen Fällen kann der Alkohol auch aus den Halogenanlagerungsprodukten regeneriert werden, so das Terpeneol aus dem Terpeneoldibromid.

Anlagerung und Verhalten von Halogenwasserstoff gegenüber Alkoholen. Die Hydroxylgruppe der Alkohole ist Halogenwasserstoffmolekülen gegenüber nicht indifferent, sondern läßt sich in vielen Fällen durch Halogen ersetzen, indem gleichzeitig Wasser gebildet wird. Oftmals findet diese Einwirkung unter 0° statt, zuweilen ist geringes Erwärmen nötig. Sowohl die Alkohole, primärer, sekundärer oder tertiärer Natur verhalten sich denselben Halogenwasserstoffsäuren verschieden gegenüber, als auch treten Unterschiede auf, ob die Einwirkung von HCl, HBr oder HI erfolgt. Im allgemeinen läßt sich die Regel aufstellen, daß tertiäre Alkohole leichter als sekundäre, diese wieder leichter als primäre Alkohole in Reaktion treten. Selbstverständlich muß auch der ganze übrige Bau der Moleküle berücksichtigt werden. Als fernere Regel ergibt sich, daß Bromwasserstoff

und Jodwasserstoff in vielen Fällen leichter zu reagieren scheinen als Chlorwasserstoff. Wir können z. B. in dem tertiären Linalool und in dem tertiären Terpeneol die OH-Gruppe schon in der Kälte unter Einwirkung von Bromwasserstoff leicht durch Brom ersetzen, während sich das sekundäre Dihydrocarveol oder Menthol oder gar das primäre Geraniol, sowie der primäre Phenyläthylalkohol mit diesem Reagens nur schwierig umsetzen. Wollen wir OH durch Cl, Br oder J ersetzen, so können wir uns an Stelle der freien Halogenwasserstoffsäuren z. B. des Phosphor-pentachlorids bedienen, was sogar vorzuziehen ist, wenn, wie wir gleich sehen werden, ungesättigte Alkohole vorliegen. Das Verfahren gestaltet sich in den meisten Fällen folgendermaßen: man löst den Alkohol in Petrol-äther oder Ligroin und bringt den Kolben mit einem Rückflußkühler in Verbindung. Alsdann setzt man unter Kühlung PCl_5 (auf 1 Mol. Alkohol 1 Mol. PCl_5) hinzu, schüttet gut um und setzt erst neues PCl_5 hinzu, wenn das alte verbraucht ist. Nach beendigter Reaktion kann man das entstandene Phosphoroxychlorid, welches sich z. B. nach folgender Gleichung bildet: $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH} + \text{PCl}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$, im Vakuum abdestillieren, alsdann das entstandene Chlorid übertreiben, oder aber man gießt vorsichtig in Wasser, zerstört dadurch das gebildete Phosphoroxychlorid, und treibt das Chlorid mit Wasserdämpfen über. Beide Verfahren haben ihre Nachteile und Vorteile, wie wir gleich sehen werden. Auch Bromide lassen sich mut. mut. auf diese Weise gewinnen. (Vgl. auch BERTRAM u. HELLE, J. pr. 61, 299.)

Sowohl bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, als auch des Phosphor-pentachlorids, müssen wir auf einen Umstand besonders acht haben, der in seinem Chemismus hauptsächlich durch die Arbeiten KONDAKOWS aufgeklärt ist. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die Ersetzung der OH-Gruppe durch Halogen mehr oder weniger glatt geschieht bei den tertiären Alkoholen, d. h. das eintretende Chlor tritt an das Kohlenstoffatom, an welches die OH-Gruppe gebunden war. Aber hierbei müssen wir uns stets vergegenwärtigen, daß auch bei den entstehenden tertiären Chloriden Wanderungen des Halogens entstehen können, indem zunächst Chlorwasserstoff abgespalten, alsdann im umgekehrten Sinne wieder angelagert wird. Daß diese Verschiebung bei tertiären Alkoholen in diesem Sinne statthaben kann, ergibt sich aus dem Entstehen des Limonendibromhydrats aus dem Tanacetin; ferner scheint auch dieses Dibromhydrat aus dem Terpinen zu entstehen; ist nun die Formel von SEMMLER für Tanacetin und jene von HARRIES für Terpinen mit zwei doppelten Bindungen im Kern richtig, alsdann muß Wanderung des Bromatoms vom tertiären Kohlenstoffatom des Ringes an das tertiäre Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe statthaben. Was nun dem durch Anlagerung von Bromwasserstoff entstandenen Bromid recht ist, sollte dem aus einem tertiären Alkohol gebildeten Bromid billig sein. Es soll mit diesen Ausführungen vor voreiligen Schlüssen aus diesen Halogensubstitutionsprodukten bei Konstitutionsbestimmungen gewarnt werden.

Haben aber derartige Halogenwanderungen von einem tertiären Kohlenstoffatom zum andern statt, so ist dies in viel größerem Maße bei

primär entstandenen sekundären und primären Halogeniden der Fall. Aus den Untersuchungen von KONDAKOW und BERKENHEIM usw. wissen wir, daß z. B. aus Menthol + Salzsäure oder + PCl_5 — beide Reagentien verhalten sich, die entstehenden Endprodukte betreffend, vollkommen gleich — neben sekundärem Menthylchlorid hauptsächlich tertiäres Menthylchlorid entsteht; nicht anders verhält sich das Dihydrocarveol, auch hier entsteht hauptsächlich tertiäres Chlorid. Man kann diese Chloride, wie wir nachher sehen werden, durch halogenwasserstoffabspaltende Mittel trennen, eine Reaktion, bei welcher die tertiären Chloride in Kohlenwasserstoffe verwandelt werden, die sekundären Chloride hingegen unverändert bleiben. Sehen wir das Isobornylchlorid und das Fenchylchlorid als tertiär an, so entstehen dieselben aus dem sekundären Borneol und dem sekundären Fenchylalkohol durch Einwirkung von HCl usw. Diese Bevorzugung des tertiären Kohlenstoffatoms ist demnach dieselbe wie bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an die doppelten Bindungen.

Eigentümlich ist eine Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf gewisse Alkohole, bei der lose Anlagerungsprodukte entstehen; so bildet sich aus dem Borneol und z. B. Bromwasserstoff das Additionsprodukt $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_2\text{HBr}$. Diese Verbindungen sind äußerst lose, so daß sie von Alkohol usw. bereits zersetzt werden.

Die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf ungesättigte Alkohole gestaltet sich natürlich komplizierter; einmal wird das Hydroxyl unter Umständen durch Halogen ersetzt, sodann dürfte aber in erster Linie vor dieser Substitution die Addition an die doppelten Bindungen erfolgen. Besonders diese Anlagerungsfähigkeit ist es, welche das Arbeiten und die Untersuchung ungesättigter Alkohole so schwierig gestaltet hat. Man möchte es geradezu als unmöglich bezeichnen z. B. aus dem Geraniol durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in guter Ausbeute das reine primäre Chlorid zu erhalten; man erreicht diesen Zweck noch am besten durch Phosphorpentachlorid, wobei aber ebenfalls die entstehende Salzsäure Anlagerung bewirkt. Bei diesen Additionen finden dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei den Kohlenwasserstoffen statt. Auch hier müssen wir berücksichtigen, daß Umlagerungen im ausgedehnten Maße vor sich gehen können, daß wir demnach nicht mehr aus den Endprodukten auf die Konstitution der Ausgangsmoleküle schließen können. Die Kristallisationsfähigkeit leidet auch hier vielfach unter der Bildung von gleichzeitig auftretender Cis- und Transform. Wir können nun bei einem ungesättigten Alkohol die Kombination eintreten lassen, daß wir zuerst Halogen anlagern, alsdann Halogenwasserstoff einwirken lassen, schließlich substituieren. Diese interessante Aufeinanderfolge von Reaktionen läßt sich beim Terpeneol $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ verfolgen. Durch Addition von Brom erhalten wir das kristallinische Dibromterpeneol $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{OH}$, durch weitere Einwirkung von HBr entsteht das kristallisierte Tribromid $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}_3$, aus letzterem durch Substitution das Terpinolentetrabromid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4$.

Eigenschaften der Einwirkungsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren auf Alkohole. Haben wir es ursprünglich mit cyklisch gesättigten Alkoholen

zu tun, so können z. B. unter Aufspaltung eines Ringes cyklische Chlorhydrine auftreten, wie dies beim Tanacetylalkohol der Fall zu sein scheint. Liegen ungesättigte Alkohole vor, so können zuerst ebenfalls gesättigte Chlorhydrine entstehen, alsdann durch Ersetzung von OH durch Cl gesättigte chlorierte Kohlenwasserstoffe. Von dieser letzteren Klasse von Verbindungen wollen wir nur erwähnen, daß sie sich in ihrem Verhalten an jene halogenisierten Moleküle anschließen, welche aus bicyklischen oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen: auch in ihnen kann Halogenwasserstoff abgespalten und das Halogen durch Wasserstoff usw. ersetzt werden. Haben wir es aber im ersten Fall mit Halogenhydrinen zu tun, so kann einmal Halogenwasserstoff unter Schaffung einer doppelten Bindung abgespalten werden oder aber, wenn die Hydroxylgruppe an der Wasserabspaltung beteiligt ist, so kann sich ein Oxyd bilden. Lagern wir z. B. Halogenwasserstoff an die doppelte Bindung des Terpeneols an, so entsteht bei der Salzsäureabspaltung Terpeneol zurück, oder es kann sich Cineol bilden. Selbstverständlich kann in Halogenhydrinen das Halogen ebenfalls wie immer substituiert werden.

Anlagerung der Sauerstoffsäuren der Halogene an Alkohole. Unterchlorige Säure bzw. unterbromige Säure wirken auf die Alkoholgruppe im freien Zustande nicht weiter ein, während sie in alkalischer Lösung natürlich Oxydationsmittel sind, wie wir nachher sehen werden. Abgesehen von der Hydroxylgruppe verhalten sich die Alkohole im übrigen gegen diese freien Säuren genau so wie die Kohlenwasserstoffe; bei bicyklischen Alkoholen können Ringschließungen, bei ungesättigten Alkoholen Anlagerung an die doppelte Bindung statthaben. In beiden Fällen entstehen chlorierte Glykole. Im allgemeinen sind bei diesen Reagentien die Umlagerungen nicht so groß wie bei den Halogenwasserstoffsäuren.

Eigenschaften der Anlagerungsprodukte der Sauerstoffsäuren der Halogene an Alkohol. Die Eigenschaften der entstandenen halogenisierten Glykole fallen mit jenen der halogenisierten Alkohole zusammen: Substitutionen des Halogens und der Hydroxylgruppe, Halogenwasserstoffabspaltung nach den verschiedensten Richtungen, Wasserabspaltung usw. kann statthaben.

Anlagerung der zweiwertigen Elemente und ihrer Derivate. Die Einwirkung des Sauerstoffs bzw. Schwefels auf Alkohole muß sich natürlich zu einer zwiefachen gestalten. Einmal tritt die Hydroxylgruppe in Reaktion, sodann die ev. doppelten Bindungen, oder es haben auch Ringsprengungen statt; schließlich können diese Reaktionen sich gleichzeitig vollziehen. Die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Alkoholgruppe dürfte vorzüglich oxydierender Natur sein; diese Reaktionen werden bei der Wasserstoffsperoxydanlagerung besprochen werden. Im allgemeinen dürfte sich freier Sauerstoff weniger zur Oxydation eignen, gut dagegen Ozon. Gleichzeitig mit den Veränderungen der Hydroxylgruppe gehen natürlich Veränderungen an den doppelten Bindungen vor sich: Sauerstoff kann sich oxydartig an dieselben anlagern, oder er kann auch Spaltungen unter Ringsprengung oder bei semicyklischer Bindung unter Abspaltung

von Formaldehyd usw. hervorrufen. Freier Schwefel dürfte auf Alkohole unter Bildung von Sulhydraten substituierend einwirken; jedoch ist die Ausbeute hierbei keine befriedigende; erhöht kann dieselbe werden, wenn wir an Stelle des freien Schwefels Phosphorpentasulfid anwenden. Die Eigenschaften der entstandenen Verbindungen sind von ihrer Natur abhängig, je nachdem Ketone, Aldehyde, Sulfone usw. vorliegen.

Anlagerung von Wasser und Schwefelwasserstoff an Alkohole. Wasser und Schwefelwasserstoff wirken auf die Hydroxylgruppe des Alkohols nicht ein. Wir haben demnach auf Alkohol nur dann eine Einwirkung, wenn gleichzeitig in dem Alkohol Ringsprengung eines bicyklischen Systems oder Anlagerung an eine doppelte Bindung stattfindet. Hierbei müssen mit. mut. dieselben Produkte entstehen wie bei den Kohlenwasserstoffen. Auch die Art der Anlagerung von Wasser, entweder durch verdünnte Säuren in der Kälte oder aber durch organische Ester hindurch unter späterer Verseifung derselben, entspricht vollkommen der Art und Weise der Wasseranlagerung an Kohlenwasserstoffe. Auch hier lagert sich das Hydroxyl gewöhnlich an das am wenigsten hydrogenisierte Kohlenstoffatom an. Bei den Alkoholen müssen natürlich durch Wasseranlagerung Glykole entstehen; so sehen wir, wie sich aus dem Terpeneol Terpin, aus dem Dihydrocarveol ein Isomeres bildet, welches jedoch im Gegensatz zu jenem tertiären tertiär-sekundär ist. Genau so wie nun bei den Alkoholen Umlagerungen statthaben können, so finden diese auch bei jenen mehrwertigen Alkoholen statt, die bei der weiteren Anlagerung von Wasser an ungesättigte Alkohole entstehen; ich erinnere an die Wasseranlagerungsprodukte, welche sich aus den olefinischen Alkoholen, dem Geraniol $C_{10}H_{18}O$ und dem Linalool $C_{10}H_{18}O$ bilden können. Beide Alkohole können zunächst durch Säuren, also durch wasseranlagernde Reagentien, ineinander übergeführt werden, wobei intermediär Glykole entstehen müssen. Ferner können beide Alkohole sich in das cyclische Terpeneol und von diesem aus in das cyclische Terpin umwandeln. Wir sehen demnach, wie aus den Alkoholen andere einwertige Alkohole durch Umlagerung resultieren können, aus diesen Glykole, oder umgekehrt zuerst Glykole, alsdann aus diesen andere einwertige Alkohole. Enthält der Alkohol zwei doppelte Bindungen, so entsteht durch Anlagerung von zwei Wassermolekülen an denselben ein Glycerin, also ein dreiwertiger Alkohol usw.

Die Eigenschaften der entstehenden Alkohole sind natürlich im wesentlichen dieselben wie die der Alkohole, von denen wir ausgegangen sind; auch bei ihnen können Reduktionen eintreten, Additionen von Halogenen bzw. Halogenwasserstoff, wenn sie noch ungesättigt sind, Substitutionen der Hydroxylgruppen durch Halogen, wie z. B. der Übergang von Terpin in Limonendichlorhydrat lehrt, ferner können Oxydationen statthaben, wobei Ketoalkohole, Aldehydalkohole, Säuren usw. auftreten können. Auch zeigen sie dasselbe Verhalten gegen wasserabspaltende Mittel z. B. gegen Schwefelsäure. Hierbei können sich aus Glykolen wiederum ungesättigte Alkohole oder Oxyde bilden. Auch gegen Metallsalze zeigen sie analoge Reaktionen, wenn sie ungesättigt sind.

Schwefelwasserstoff lagert sich an Alkohole, wie es scheint, ebenso wenig an wie an Kohlenwasserstoffe.

Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd an Alkohole. Der Einfachheit halber besprechen wir bei dieser Anlagerung die Oxydationen der Alkohole, da wir annehmen können, daß bei der Oxydation in wäßriger Lösung Hydroxylgruppen gebildet werden, die ihrerseits alsdann in Reaktion treten.

Als Mittel Oxydationen auszuführen, also Hydroxylgruppen zu bilden, haben wir einmal Wasserstoffsuperoxyd selbst, alsdann Oxydationsmittel in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung. Es mag allgemein vorausgeschickt werden, daß hier die Oxydationen äußerst verschieden verlaufen, je nachdem wir das eine oder andere Mittel anwenden, ferner auch je nachdem der zu oxydierende Alkohol beschaffen ist. Um einen Schluß aus den Oxydationsprodukten auf die Konstitution des Ausgangsmoleküls zu ziehen, müssen wir sicher sein, daß keine Umlagerung stattgehabt hat, oder wir müssen die Umlagerung scharf verfolgen können; die sauren Oxydationsmittel wie Salpetersäure, Chromsäure, KMnO_4 in saurer Lösung, können äußerst leicht Umlagerungen bewirken. So entsteht aus dem Pinen mit Salpetersäure in ziemlicher Ausbeute die olefinische Terpenyl- und Terebinsäure, desgleichen aus dem Terpeneol; Chromsäure führt das Pinen in Terephtalsäure über, selbst aus dem Linalool und Geraniol sind Terebinsäure bzw. Terpenylsäure zu erhalten, indem diese beiden Alkohole zunächst durch die invertierende Wirkung der Säuren in Terpeneol übergeführt werden; ferner entsteht aus dem tertiären Linalool der Aldehyd Citral. Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um auf die Umlagerungsfähigkeit der sauren Oxydationsmittel hinzuweisen; auf Schritt und Tritt werden wir bei der Besprechung der einzelnen Bestandteile die die ganze Chemie der ätherischen Öle geradezu verwirrende Umlagerungsfähigkeit durch Oxydation beobachten. Oxydieren wir dagegen in neutraler oder schwach alkalischer Lösung, z. B. mit Kaliumpermanganat, so vermeiden wir diese Verschiebungen der Bindungen innerhalb der Moleküle; nur in ganz seltenen Fällen werden wir die Beobachtung machen, daß angelagerte Hydroxylgruppen in statu nascendi Wasser abspalten und Ketone bilden können, dadurch also der Schluß auf die Lage einer doppelten Bindung nur unter Umständen getrübt werden kann. Die Oxydationen der Alkohole mit allen diesen Oxydationsmitteln werden gewöhnlich in wäßriger Lösung ausgeführt; hierbei besteht allerdings die Gefahr, daß die Alkohole, welche sich ja im allgemeinen schwer im Wasser lösen, teilweise der Oxydation entzogen werden, dafür aber entstandene Oxydationsprodukte, die in Wasser leichter löslich sind, in unliebsamer Weise weiter oxydiert werden. Um diesen Übelstand zu vermeiden, kann man sowohl das Oxydationsmittel, wie den Alkohol in einem Lösungsmittel lösen, auf welches das erstere gar nicht oder in der Kälte nur langsam einwirkt. So z. B. läßt sich Eisessig bei der Oxydation mit CrO_3 verwenden; man löst eine bestimmte Menge Alkohol in Eisessig und setzt die berechnete Menge CrO_3 , ebenfalls in Eisessig gelöst, unter guter Kühlung hinzu. Nachdem die erste Einwirkung vor-

über ist, erwärmt man das Ganze auf dem Wasserbade ca. 30 Minuten lang, bis die Farbe von dem gebildeten essigsäuren Chromoxyd rein grün geworden ist. Auf diese Weise ist z. B. von WALLACH das Dihydrocarveol zum Dihydrocarvon oxydiert worden (vgl. A. 275, 115). Primäre Alkohole lassen sich auf diese Weise nicht so glatt in die zugehörigen Aldehyde überführen; hierzu dürfte sich besser Bichromat und Schwefelsäure in wäßriger Lösung eignen, wenn auch hierbei ein Teil des Alkohols unangegriffen bleibt. So ist von SEMMLER der primäre Alkohol Geraniol $C_{10}H_{18}O$ in den Aldehyd Citral $C_{10}H_{16}O$ übergeführt worden. Im allgemeinen läßt sich hinzufügen, daß die Oxydation mit Chromsäure den Vorzug hat, daß sie leichter als alle andern Oxydationsmittel bei dem Zwischenprodukt Keton oder Aldehyd stehen bleibt; nimmt man jedoch einen Überschuß an Oxydationsmittel, so wird auch in diesem Falle Säure erhalten.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat kann man als Lösungsmittel Aceton verwenden, indem man den Alkohol in letzterem löst und das Kaliumpermanganat in sehr fein gepulvertem Zustande in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln hinzusetzt.

Sehen wir demnach, wie die Oxydationsmittel sich unter den angeführten Gesichtspunkten verschieden verhalten, so tritt ein fernerer Unterschied hervor, wenn die Natur der Alkohole eine verschiedene ist; wir erhalten ganz andere Oxydationsprodukte, je nachdem ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt, je nachdem wir es mit einem gesättigten oder ungesättigten Alkohol zu tun haben. Für gesättigte Alkohole gilt: primäre Alkohole werden zu Aldehyden, alsdann zu Säuren weiteroxydiert; sekundäre Alkohole liefern Ketone, tertiäre Alkohole sind gegen Oxydationsmittel verhältnismäßig beständig. Bei allen drei Alkoholarten tritt Sprengung und Spaltung des Moleküls ein, d. h. Loslösung der Valenzen der Kohlenstoffatome voneinander, wenn Oxydationsmittel im Überschuß Anwendung findet. Ganz verschieden von diesem Verlauf der Oxydation vollzieht sich die Anlagerung von Hydroxylgruppen an ungesättigte Alkohole. In diesem Falle haben wir große Unterschiede bei den einzelnen Oxydationsmitteln; am ehesten wird von der Chromsäure die Alkoholgruppe angegriffen, bei weiterer Oxydation in zweiter Linie die doppelten Bindungen. Anders verhält sich die Salpetersäure, indem dieselbe fast gleichzeitig Alkoholgruppe und doppelte Bindung anzugreifen scheint. In noch anderer Weise reagiert $KMnO_4$; dieses lagert zuerst Hydroxylgruppen an die doppelten Bindungen an; es entstehen bei einfach ungesättigten Alkoholen zuerst Glycerine. Das Terpeneol (Schmp. 35°) wurde hierbei zu dem Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$ Schmp. 123° oxydiert. Dihydrocarveol $C_{10}H_{18}O$ liefert bei dieser Art der Oxydation ebenfalls ein Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$. Um die Oxydation nur bis zu diesen mehrwertigen Alkoholen gehen zu lassen, ist es aber nötig, daß man bei der Oxydation in wäßriger Lösung während des Verlaufs derselben unter Zufügung von Eisstückchen arbeitet und nur die berechnete Menge Kaliumpermanganat in circa 1%iger Lösung hinzufügt. Enthält der Alkohol zwei doppelte Bindungen,

so entsteht als primäres Oxydationsprodukt ein Pentit. Derartige fünfwertige Alkohole lassen sich bei vorsichtiger Oxydation aus den zweifach ungesättigten Alkoholen Geraniol und Linalool erhalten; es ist nicht ausgeschlossen, daß dieselben identisch oder doch physikalisch isomer sind, aber es hält außerordentlich schwer sie zur Kristallisation zu bringen, da die Anzahl der möglicherweise entstehenden physikalischen Isomeren eine große ist und der Schmelzpunkt, dadurch daß ein Gemenge entsteht, heruntergedrückt wird.

Hat man es daher mit einem ungesättigten primären oder sekundären Alkohol zu tun und will man durch Oxydation den zugehörigen Aldehyd oder das entsprechende Keton darstellen, so eignet sich nicht Kaliumpermanganat hierzu, man muß vielmehr in wäßriger Lösung die sogenannte BECKMANNsche Lösung verwenden, also mit Chromsäure oxydieren, oder aber man wendet CrO_3 in Eisessig an.

In bezug auf die Trennung der entstandenen Oxydationsprodukte ist zu bemerken, daß man die entstandenen neutralen Verbindungen, wie Aldehyde, Ketone, mehrwertige Alkohole, Aldehydalkohole oder Ketoalkohole von den sauren Reaktionsprodukten trennt, indem man eventuell schwach alkalisch macht, alsdann zunächst mit Wasserdampf abtreibt, um die flüchtigen indifferenten Produkte zu gewinnen. Das Destillationswasser äthert man unter Aussalzen mit Ammoniumsulfat oder Kochsalz aus. Hierauf dampft man die ausgeblasene wäßrige Lösung, die man von den indifferenten flüchtigen Oxydationsprodukten befreit hat, ein und äthert sie ebenfalls ev. auch unter Zusatz von aussalzenden Mitteln aus. Zur Gewinnung der Säuren kann man nun entweder die wäßrige Lösung mit Schwefelsäure ansäuern und ausäthern, oder aber man dampft die wäßrige Lösung vollständig zur Trockne ein und zieht die Alkalisalze der organischen Säuren mit absolutem Alkohol aus. Letzteres Verfahren muß besonders dann zur Anwendung kommen, wenn mehrbasische, besonders Oxysäuren vorhanden sind, welche sich bei dem Ausschüttelungsverfahren schwer in Äther lösen. Was die weitere Trennung der indifferenten mit Wasserdampf flüchtigen und nichtflüchtigen Oxydationsprodukte anlangt, so dürften dieselben ihrer chemischen Natur nach einmal unveränderter Alkohol, sodann Ketone bzw. Aldehyd sein, auch können Diketone, Ketoaldehyde, Glycerine, Laktone usw. vorliegen. So z. B. läßt sich das Menthol zum Menthon oxydieren, das Citronellol zum Citronellal, aus dem Terpeneol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (Schmp. 35°) erhält man das Lakton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ vom Schmp. 63° , ferner resultiert aus dem Dihydrocarveol ein Ketoalkohol, aus dessen Konstitution von TIEMANN und SEMMLER die Konstitution des Limonens erschlossen wurde. Wir erkennen also, daß die indifferenten Oxydationsprodukte entweder alkoholischer Natur sind oder ein Keton oder einen Aldehyd darstellen oder schließlich beide Formen kombiniert enthalten. Um die Alkoholnatur dieser Verbindungen nachzuweisen, müssen wir Reaktionen anwenden, die der Hydroxylgruppe eigentümlich sind, und wie wir sie am Schluß des Kapitels zusammengestellt haben. Dasselbe gilt für die Keto- und Aldehydgruppen. Man führt letztere entweder in Oxime

über und entzieht diese durch verdünnte Säuren dem Gemisch, indem man ausäthert, wobei der Äther sämtliche anderen indifferenten Produkte aufnimmt, oder man behandelt das Ganze mit salzsaurem Semicarbazid und essigsäurem Natrium und stellt die gewöhnlich kristallinischen Semicarbazone her. Die genaueren Darstellungsweisen erfolgen bei der Besprechung der Ketone bzw. Aldehyde. Aus den meisten Oximen bzw. den Semicarbazonen lassen sich die Ketone wieder in Freiheit setzen.

Die sauren Oxydationsprodukte, die aus den Alkoholen entstehen, können den verschiedensten Gruppen der organischen Säuren angehören. Um aus einem Alkohol eine Säure zu erhalten, kann die Oxydation ohne Kohlenstoffabspaltung oder ohne Trennung zweier Kohlenstoffatome voneinander nur erfolgen, wenn ein primärer Alkohol vorliegt. So entsteht aus dem primären Geraniol zunächst unter Oxydation zum Geranial die Geraniumsäure, ebenso aus dem Citronellol über das Citronellal die Citronellasäure; primäre cyclische Alkohole sind bisher nicht als Bestandteile der ätherischen Öle bekannt; von Benzolderivaten geht der primäre Phenyläthylalkohol über den Aldehyd in die Phenyllessigsäure über. Liegt ein sekundärer Alkohol vor, so entsteht primär ein Keton, alsdann müssen bei olefinischen Ketonen durch weitere Oxydation Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt unter Kohlenstoffspaltung entstehen, während bei cyclischen Ketonen Ringsprengung statthat und Säuren mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen entstehen können. Aus dem zum Methyl-nonylketon (Rautenöl) gehörigen sekundären Alkohol ergeben sich durch Oxydation Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ und Essigsäure. Aus dem sekundären Menthol $C_{10}H_{20}O$ entsteht zuerst das Keton Menthon $C_{10}H_{18}O$, alsdann hieraus die Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$ (Oxymenthylsäure von ARTH), oder aber es entsteht eine α -Methyl- α -Isopropyl-Adipinsäure, also eine Dikarbonsäure. Steht demnach die sekundäre Alkoholgruppe einem tertiären oder sekundären Kohlenstoffatom oder aber einer CH_2 -Gruppe benachbart, so ergeben sich ganz verschiedene saure Oxydationsprodukte: es ist ohne weiteres klar, daß hierbei Alkoholsäuren, Ketosäuren oder Dikarbonsäuren auftreten können. Aus der Natur derselben können wir demnach einen Rückschluß auf die Natur des ursprünglichen Alkohols ziehen. Bei weiterer Oxydation dieser Spaltungsprodukte vermehren sich natürlich die Möglichkeiten; es treten die mannigfaltigsten Kombinationen auf, die bei den einzelnen Bestandteilen der genauesten Besprechung unterzogen sind. Zur Trennung und Bestimmung der Natur dieser Säuren sei hier nur darauf hingewiesen, daß man zuerst die Basicität feststellt, ist alsdann noch Sauerstoff vorhanden, der nicht zur Carboxylgruppe gehört, so muß die Natur desselben als Alkohol-, Keton-, Aldehyd- oder Oxydsauerstoff dargetan werden. Acylierung dürfte für die Alkoholgruppe, Oximierung bzw. Semicarbazonbildung für die Keton- oder Aldehydgruppe, indifferentes Verhalten allen diesen Gruppen gegenüber für die Oxydnatur entscheidend sein. Zur Feststellung der Basicität muß zuerst eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen werden, alsdann eine Titration. Hierbei mag bemerkt werden, daß viele mehrbasische Säuren

zu wenig Alkali verbrauchen; in diesem Falle muß man die Titration unter 0° ausführen. Für die Alkoholsäuren ist zu bemerken, daß, wenn die Hydroxylgruppe in γ -, δ - oder ϵ -Stellung steht, Laktonbildung eintreten kann; steht die Hydroxylgruppe in α -Stellung, so ist dieselbe sehr leicht dadurch nachzuweisen, daß sich das Molekül weiter durch Bleisuperoxyd + Säuren abbauen läßt, wodurch bei einbasischen Säuren ein Keton oder Aldehyd, bei weiterer Oxydation wieder eine Säure, bei mehrbasischen Säuren eine Keto-, Aldehyd- oder eine Dikarbonsäure entstehen kann. Weitere Angaben über die Säuren erfolgen später. Die Trennung aller dieser Säuren ist eine äußerst schwierige und in fast jedem Falle nur nach besonderer Methode durchführbar. Dadurch, daß mehrere Säuren zugleich auftreten, wird der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt und die Kristallisation der einzelnen Säuren verhindert. Zur Trennung kann man unter Umständen die Kristallisation benutzen; ferner leisten die Silbersalze wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit gute Dienste; so konnte z. B. ARTH die Oxymethylsäure von der β -Methyladipinsäure trennen, indem erstere ein in heißem Wasser lösliches und daraus kristallisierendes Silbersalz gibt, während das Silbersalz der letzteren in Wasser unlöslich ist. Im allgemeinen sind die Silbersalze von Monokarbonsäuren, Alkohol- und Ketosäuren in Wasser leichter löslich als die Salze der Dikarbonsäuren. Zweibasische Säuren lassen sich von einbasischen auch noch durch Veresterung trennen, indem erstere nur neutrale, letztere auch saure Ester bilden, die alsdann durch das Alkalisalz und Ausätherung zu trennen sind. Ferner hat sich häufig die Darstellung der Kupfersalze als gutes Trennungsmittel erwiesen. Einbasische, Alkohol-, Ketonsäuren usw. geben vielfach in Wasser leicht lösliche Kupfersalze, wogegen zweibasische Säuren, sei es in der Kälte, sei es beim Kochen, sich in Form der Kupfersalze unlöslich abscheiden. Namentlich konnten auf diese Weise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Camphoronsäure, Kampfersäure und alkylierte Derivate aller dieser Säuren abgetrennt werden. Selbstverständlich können flüchtige Säuren zuerst mit Wasserdämpfen abgetrieben werden, so namentlich die Fettsäuren. Zum Nachweis einer Alkoholgruppe kann man gewisse Farbreaktionen anwenden.

Um einen Alkohol in seinen Abbauprodukten genau verfolgen zu können, und um zu vermeiden, daß die Oxydation zu weit geht, ist es häufig angebracht sie stufenweise vor sich gehen zu lassen. Zu diesem Zwecke wechselt man das Oxydationsmittel je nach dem Effekt, den man bewirken will; liegt z. B. ein ungesättigter Alkohol vor, so wird man denselben zunächst mit KMnO_4 in neutraler Lösung zum Glycerin oder Pentit oxydieren, z. B. das Terpeneol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (Schmp. 35°) zum Glycerin $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Alsdann empfiehlt sich zu Ringsprengungen Bichromat und Schwefelsäure; dieses Terpeneoldihydroxyd lieferte hierbei das Ketolakton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ vom Schmp. 63° . Wenn der Ring aufgesprengt ist, kann man kräftigere Oxydationsmittel verwenden, z. B. verdünnte Salpetersäure; so liefert erwähntes Lakton hierbei Terpenylsäure bzw. Terebinsäure.

Eigenschaften der Oxydationsprodukte der Alkohole. Je nach der

Natur der Alkohole ergaben sich, wie wir sahen, verschiedene Oxydationsprodukte. Es können hierbei, wenn der Alkohol ungesättigt war, mehrwertige Alkohole entstehen, die nun alle Eigenschaften von Alkoholen zeigen, wie wir sie augenblicklich abhandeln, alsdann infolge der Mehrwertigkeit besondere Reaktionen. Wegen ihrer Alkoholeigenschaft lassen sie sich substituieren, reduzieren, oxydieren, alkylieren, acetylieren usw. und geben ferner charakteristische Derivate mit vielen anorganischen und organischen Verbindungen. Infolge ihrer Mehrwertigkeit zeigen sie besondere Reaktionen bei der Wasserabspaltung, indem hierbei doppelte Bindungen entstehen können, aber gleichzeitig die Wasserabspaltung auch zwischen Hydroxylgruppen vor sich gehen kann, wobei Oxyde entstehen. Auf diese Weise liefert das Dihydrocarveoldihydroxyd $C_{10}H_{20}O_3$ beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ vom Kochpunkt 197° und dem Volumgewicht ca. 0,97; diese Verbindung stellte SEMMLER als Oxyd fest, weil sie sich über metallischem Natrium unzersetzt destillieren läßt. Andere Glycerine verhalten sich bei der Wasserabspaltung anders; so wurde aus dem erwähnten Terpeneoldihydroxyd $C_{10}H_{20}O_3$ beim Kochen mit Schwefelsäure eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ erhalten, das Carvenon, welches sich als ungesättigtes Keton erwies; hierbei ist demnach aus einem Alkohol ein Keton entstanden; ein Beispiel, das so recht die enorme Umlagerungsfähigkeit cyclisch-hydrierter Verbindungen zeigt.

Werden diese primären Oxydationsprodukte der Alkohole weiter oxydiert, so sehen wir, daß hierbei Ketone, Aldehyde, Säuren und andere Körper entstehen; die Eigenschaften dieser Verbindungen haben wir schon teilweise besprochen, die weiteren Angaben über dieselben erfolgen bei der Besprechung dieser Körperklassen selbst.

Anlagerung und Reaktion der Sauerstoffsäuren der zweiwertigen Elemente Alkoholen gegenüber. Schwefelsäure, Chromsäure usw. sind Säuren, welche mit Alkoholen der ätherischen Öle in verschiedener Weise reagieren können. Einmal tritt die Hydroxylgruppe in Wechselwirkung mit diesen Säuren, sodann reagieren dieselben mit dem Molekül infolge seiner übrigen Konstitution. So zeigt die Chromsäure z. B. in der Kälte viele ähnliche Eigenschaften wie die Schwefelsäure, aber ihre besondere Natur, die in der leichten Sauerstoffabgabe bedingt ist, wohingegen die Schwefelsäure erst bei höherer Temperatur zu niedrigeren Oxydationsstufen reduziert wird, läßt ihre Ähnlichkeit mit der Schwefelsäure zurücktreten; ihr Verhalten Alkoholen gegenüber haben wir schon erwähnt. Die Schwefelsäure kann, was die Hydroxylgruppe anlangt, auf Alkohole je nach der Temperatur und je nach den Reaktionsbedingungen verschieden einwirken, z. B. je nach Wärme, Konzentration, Alkoholnatur der Hydroxylgruppe usw. Liegt ferner ein tertiärer Alkohol vor, so erfolgt die Wasserabspaltung bei dieser Gruppe von Alkoholen am leichtesten; in der Kälte dagegen dürfte die Schwefelsäure, in verdünntem Zustande angewendet, eine Wasserabspaltung nicht hervorrufen, da im Gegenteil, wie wir wissen, H_2SO_4 in der Kälte an doppelte Bindungen angelagert wird und hierbei Alkohole entstehen. Sowie wir aber Erwärmung eintreten

lassen, findet Wasserabspaltung statt, welche nun bei tertiären Alkoholen schnell vor sich geht; sekundäre und primäre Alkohole lassen diese Wasserabspaltung nicht so schnell eintreten. So spaltet das tertiäre Terpeneol unter Kohlenwasserstoffbildung sehr leicht Wasser ab, dagegen gestaltet sich die Abspaltung z. B. beim sekundären Menthol und sekundären Dihydrocarveol schwieriger. Die primären Alkohole wie Citronellylalkohol und Geraniol spalten noch schwieriger Wasser ab, indem hierbei recht komplizierte andere chemische Umsetzungen Platz greifen. Bei der Kohlenwasserstoffbildung aus einem Alkohol durch Schwefelsäure allein bleibt die Reaktion jedoch vielfach nicht stehen, sondern die gebildete doppelte Bindung lagert sofort wieder Wasser an und spaltet alsbald wieder solches ab usw. Hierdurch kommt es, daß wir in dem entstehenden Kohlenwasserstoff nicht das primäre Wasserabspaltungsprodukt vor uns haben, sondern dasselbe schon ein Invertierungsprodukt sein kann; z. B. erhalten wir aus dem Terpeneol Limonen oder Terpinolen und Terpinen. Hierbei konstatieren wir die Tatsache, daß die Wasserabspaltung primär aus dem Terpeneol in zweifachem Sinne vor sich gehen kann, einmal wird das Limonen, zweitens das Terpinolen gebildet. Aus letzterem hinwiederum entsteht unter wiederholter Wasseranlagerung und Abspaltung das cyclisch zweifach ungesättigte Terpinen. Analogem Verhältnissen begegnen wir beim Dihydrocarveol; aus diesem Alkohol muß primär einmal Limonen entstehen, alsdann das bisher unbekanntes Terpen Δ_2 , $\Delta_{8,9}$. Aus dem Limonen entsteht weiterhin das Terpinolen, aus dem Terpinolen schließlich das Terpinen. Diese äußerst komplizierten Umsetzungen sind es ja gewesen, welche die Erkenntnis dieser Reaktionen so erschwert haben.

Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn Veränderungen der Kohlenstoffbindungen insofern hinzutreten, als Ringschließungen und Ringspaltungen Platz greifen. Läßt man z. B. auf olefinische Alkohole wie Geraniol oder Linalool verdünnte Schwefelsäure einwirken, so haben die weitestgehenden Umlagerungen statt. Da aus diesen Reaktionen sich durchaus keine Konstitutionsbeziehungen schließen lassen, unterließ es SEMMLER seinerzeit die Einwirkung von Säuren auf diese Alkohole zu untersuchen, obwohl durchaus kein Zweifel bestand, daß hierbei die gewöhnlichen Terpene entstehen. Die späterhin ausgeführte Reaktion ergab, daß nebeneinander Limonen, Terpinolen, Terpinen und wahrscheinlich noch Terpene ganz anderer Ringsysteme entstehen. Hierbei hatte also die verdünnte Schwefelsäure einmal Wasser abgespalten, alsdann aber auch Wasser angelagert und wieder abgespalten, indem bei irgend einer Wasserabspaltung Ringschluß eintrat; selbstverständlich müssen wir für Wasseranlagerung eigentlich Schwefelsäureanlagerung setzen, da aus dieser erst das Wasseranlagerungsprodukt entsteht, doch wollen wir der Einfachheit halber diese Ausdrucksweise beibehalten. Aber auch Systemwechsel in Ringen treten uns bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohole entgegen. Lassen wir auf das Dreiringsystem Tanacetylalkohol Schwefelsäure einwirken, so erhalten wir Terpene, die wahrscheinlich dem monocyclischen Fünfring angehören.

Die Einwirkungsprodukte auf die Vierringsystemalkohole sind weniger studiert; dagegen sind die Einwirkungsprodukte auf die Pentoceanringalkohole ausführlich untersucht worden. Läßt man z. B. Schwefelsäure auf Borneol einwirken, so verhält sich dieser Alkohol, der zum Kampfer-typus gehört, gegen dieselbe in der Kälte ziemlich indifferent. Erst bei höherer Temperatur und bei stärkerer Konzentration findet Wasserabspaltung bzw. weitergehend Reduktion zu Kampfan usw. statt. Aber weit entfernt davon, daß diese Reaktion in eindeutigem Sinne verläuft, scheinen hierbei die verschiedensten Terpene entstehen zu können; unter anderm bildet sich das Kampfen, welches der Hauptbestandteil des Handelskampfers ist und eine semicyklische Bindung aufweist. Aus diesem Grunde muß dessen Ringsystem ein anderes sein als jenes des Borneols, da im Borneol jede semicyklische Bindung ausgeschlossen ist. Analoge Verhältnisse müssen bei dem Pentoceantypus des Fenchylalkohols statt haben. Auch hier wirkt Schwefelsäure erst bei höherer Temperatur und höherer Konzentration ein, so daß man sie besser durch Zinkchlorid ersetzt oder den Alkohol zuerst in das Chlorid überführt und alsdann Salzsäure abspaltet. Auch der sekundäre Fenchylalkohol bildet unter Wasserabspaltung Fenchene, welche ein semicyklisches Fenchon enthalten. Wenn auch hierbei wahrscheinlich kein neues System auftritt, so muß doch wiederholte Wasserabspaltung und Wasseranlagerung stattfinden. Außer diesen semicyklischen Terpenen, die sich durch höheres spezifisches Gewicht und höheren Siedepunkt auszeichnen, entstehen sowohl aus dem sekundären Tanacetylalkohol, sowie aus dem sekundären Borneol, als auch aus dem sekundären Fenchylalkohol ungesättigte cyclische Terpene, welche ein bedeutend niedrigeres spezifisches Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt aufweisen. So bildet sich aus dem Tanacetylalkohol das ungesättigte cyclische α - und β -Tanacetin, aus dem Borneol das cyclisch ungesättigte Borneylen, aus dem Fenchylalkohol cyclisch ungesättigte Fenchene, die bei der Oxydation die für diese Gruppe vielfach charakteristischen Ketosäuren und nicht die für die semicyklischen Terpene charakteristischen α -Oxy-säuren liefern. Aber auch diese cyclisch ungesättigten Terpene brauchen nicht die primären Abspaltungprodukte zu sein, sondern können durch weitere Invertierungen aus primär gebildeten Kohlenwasserstoffen hervorgegangen sein. Aus den angegebenen Beispielen, die sich im speziellen Teil noch außerordentlich vermehren werden, ergibt sich bereits, daß die Wasserabspaltung aus Alkoholen unter Schaffung von doppelten Bindungen schon primär nach verschiedenen Richtungen erfolgen kann, daß aber ferner noch durch Anlagerung von Wasser Ringsprengungen und wiederum Ringschließung bewirkt werden kann.

Waren demnach die Einwirkungsprodukte der Schwefelsäure auf die Alkohole verschieden, je nachdem wir es mit primären, sekundären oder tertiären zu tun hatten, so vervielfältigen sich die Reaktionen, wenn die übrige Natur der Alkohole eine solche ist, daß entweder bicyklische Systeme vorliegen, oder einfach oder doppelt ungesättigte Alkohole vorhanden sind. Wir haben nun nicht nötig an dieser Stelle auf alle Kombinationen ein-

zugehen, da sie im wesentlichen dieselben sind wie bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf bicyclische oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Nur scheint die in den Alkoholen vorhandene Hydroxylgruppe die Anlagerung von Wasser noch zu erleichtern. Auch hier findet die Anlagerung derartig statt, daß die Hydroxylgruppe gewöhnlich an das am wenigsten hydrogenisierte Kohlenstoffatom tritt. Die Wasseranlagerung durch die Schwefelsäure erfolgt auch hierbei in der Kälte, während in der Wärme Wasserabspaltung eintritt. Liegt ein einwertiger Alkohol vor, so entsteht beim Vorhandensein einer doppelten Bindung ein zweiwertiger Alkohol, ein Glykol. So bildet sich aus dem Terpeneol Terpin, aus dem Dihydrocarveol ein isomeres Glykol $C_{10}H_{20}O_2$. Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei den olefinischen ungesättigten Alkoholen; hier tritt die Komplikation dadurch ein, daß die olefinischen Alkohole in cyclischhydrierte Verbindungen übergehen, wie z. B. aus dem primären Geraniol und aus dem tertiären Linalool dasselbe cyclische Terpin entsteht. Ebenso kompliziert verhalten sich die bicyclischen Systeme; bei ihnen müssen Ringsprengungen statthaben. Alsdann entsteht entweder ein monocyclisches System, oder wenn wieder eine neue Ringschließung stattfindet, resultiert ein bicyclisches Ringsystem. Allerdings müssen die Konzentrationsverhältnisse der Schwefelsäure hierbei andere sein. Gewöhnlich entsteht durch konzentrierte H_2SO_4 hierbei nur ein monocyclisches Gebilde, wobei die konzentrierte Schwefelsäure sofort Wasser abspaltet und ein Terpen liefert; so läßt sich nach diesen Ausführungen das intermediär entstehende bicyclische Molekül nicht gut bei dem Pentoceantypus isolieren. Es ist selbstverständlich, daß auch wiederum Umlagerungen und Invertierungen eintreten können, so daß bei ungesättigten und bicyclischen Alkoholen erst recht nicht aus den Einwirkungsprodukten auf das Ausgangsmolekül geschlossen werden kann. — Bei der Einwirkung der verdünnteren oder konzentrierteren Schwefelsäure auf die Alkohole spaltet die verdünntere einmal Wasser ab, indem sie im Gegensatz dazu an etwa vorhandene doppelte Bindungen oder bicyclische Ringe in der Kälte Wasser anlagert. In der Wärme dagegen spalten verdünnte sowohl wie konzentrierte Schwefelsäure noch viel energischer Wasser ab. Letztere Säure spaltet sogar alsdann monocyclische Systeme, bewirkt Oxydationen durch Wasserstoffabspaltungen und läßt schließlich Verkohlungen eintreten. Hierbei tritt stets der Geruch nach schwefliger Säure auf. Auf diese Weise entsteht durch Oxydation der Terpenalkohole durch die Terpene hindurch, namentlich wenn Terpinen gebildet wird, Cymol neben Cymolsulfonsäuren usw.

Was die Eigenschaften der Einwirkungsprodukte der Schwefelsäure auf Alkohole anlangt, so brauchen wir kein Wort über die hierbei entstehenden Kohlenwasserstoffe zu verlieren, da wir alles Wichtige hierüber bereits bei der Besprechung derselben erwähnt haben. Über die mehrwertigen Alkohole ist an verschiedenen Stellen bereits das in chemischer Hinsicht Wichtigste besprochen worden; hier mag nur noch besonders erwähnt werden, daß bei der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure auf

die gebildeten Glykole und Glycerine neben Kohlenwasserstoffen sehr gerne Oxyde entstehen, so wird aus dem Terpin neben Terpeneol und den bekannten Terpenen Cineol gebildet; dieses veranlaßte LIST und OPPENHEIM besondere Verbindungen anzunehmen, was die Erkenntnis dieser Reaktion lange aufhielt, da sich dieses Oxyd sehr schwer von den gleich hoch siedenden Terpenen trennen läßt. Schweflige Säure und Schwefelsäure können auf Alkohole aber auch noch in anderem Sinne wirken, indem nämlich unter Wasseraustritt aus der Säure und dem Alkohol Ester entstehen können; allerdings tritt diese Esterbildung sehr zurück, so daß sowohl die neutralen als auch die sauren Ester dieser Säure auf anderem Wege dargestellt werden müssen; späterhin werden wir Gelegenheit haben, derartige Ester kennen zu lernen.

Anlagerung der dreiwertigen Metalloide und ihrer Derivate an Alkohole. Stickstoff, Phosphor, Arsen usw. reagieren mit Alkoholen bei gewöhnlicher Temperatur wenig oder so, daß bisher keine charakteristischen Derivate erhalten wurden. Auch die Wasserstoffverbindungen dieser dreiwertigen Elemente, also Ammoniak usw., zeigen diese allgemeine Indifferenz bei gewöhnlicher Temperatur gegen Alkohole; auch Hydroxylamin reagiert nicht in charakteristischer Weise. Dagegen gelingt es mit den Sauerstoffverbindungen der dreiwertigen Metalloide, sei es mit den Säuren oder mit Anhydriden derselben, charakteristische Derivate zu erhalten.

Anlagerung und Reaktion der freien Sauerstoffsäuren der dreiwertigen Metalloide. Salpetrige Säure, Salpetersäure, Phosphorige Säure, Phosphorsäure, die Säuren des Arsens usw.

Analoge Reaktionen, wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohole, treten bei der Wechselwirkung der Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure usw. mit Alkoholen ein; jede Säure für sich wirkt natürlich anders und kann je nach ihrer Natur Nebenreaktionen verursachen. Wie bei der Chromsäure Oxydationsreaktionen eintreten können, so haben wir dieselbe Erscheinung auch bei der Salpetersäure. Hingegen kommt die Phosphorsäure in ihren Wirkungen den Reaktionen der Schwefelsäure sehr nahe; da die Salpetersäure hauptsächlich oxydierend wirkt, so können wir ihre Besprechung hier ausschalten, weil sie bereits bei Anlagerung der Hydroxylgruppen erfolgt ist. Bei den übrigen Säuren haben wir Rücksicht zu nehmen auf die Alkoholnatur, sodann auf die bicyklische oder ungesättigte Konstitution des Alkoholmoleküls. Tertiäre Alkohole spalten auch mit Phosphorsäure am leichtesten Wasser ab. Selbstverständlich spielt die Konzentration der Säure usw. eine große Rolle. Daß aber die Einwirkungsart verdünnter Schwefelsäure und Phosphorsäure nicht immer dieselbe ist, haben die vielfachen Untersuchungen WALLACHS beim Terpeneol ergeben. Aus diesem Alkohol erhalten wir bald Limonen, bald Terpinolen oder Terpinen. Auch die Arsensäure wirkt wasserentziehend. Liegen doppelte Bindungen oder bicyklische Systeme vor, so lagern sich natürlich auch Phosphorsäure und Arsensäure zunächst an, sprengen dann ev. den Ring und spalten schließlich in der Wärme wieder

Wasser ab, so daß auch hier Kohlenwasserstoffe entstehen; so läßt sich Thujylalkohol in Terpene überführen.

Auch die Eigenschaften dieser Einwirkungsprodukte sind natürlich dieselben wie diejenigen der durch Schwefelsäure hervorgerufenen Verbindungen.

Aber auch die Anhydride dieser Säuren, welche aus zwei Molekülen gleicher oder verschiedener Art unter Wasserabspaltung entstehen, üben auf die Alkohole unter Bildung zum Teil sehr gut kristallisierender Verbindungen Einfluß aus. Salpetersäure-, Arsensäureanhydrid sind stark wasserentziehende Mittel; ersteres oxydiert alsdann in der Wärme sehr leicht weiter. Als ausgesprochenes Wasserentziehungsmittel wirkt von allen diesen das Phosphorpentoxyd, indem es auch sekundären und primären Alkoholen Wasser entzieht; auf diese Weise ist eine große Anzahl von Kohlenwasserstoffen dargestellt worden. Namentlich die Sesquiterpenalkohole liefern vielfach hiermit behandelt Sesquiterpene. Leider geht die Einwirkung des Phosphorpentoxyds vielfach weiter, so daß besonders Kondensationen auftreten. Aus Menthol $C_{10}H_{20}O$ läßt sich mit P_2O_5 Menthen erhalten; aus dem Guajol $C_{15}H_{26}O$ erhält man das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. Zur Ausführung der Reaktion ist zu bemerken, daß man dieselbe am besten unter anfänglicher Kühlung im Vakuum vornimmt und dann auch das Reaktionsprodukt im Vakuum übertreibt. Destilliert man dasselbe mit Wasserdämpfen ab, so läuft man Gefahr, daß die entstehende Phosphorsäure invertierend wirkt.

Die Anhydride der salpetrigen Säure: N_2O_3 , sowie der salpetrigen Säure und Salpetersäure: N_2O_4 , sowie der salpetrigen Säure und Salzsäure: $NOCl$ lassen sich mit Alkoholen ebenfalls in Reaktion bringen. Allerdings tritt hierbei die wasserentziehende Wirkung der Anhydride weniger in den Vordergrund, als vielmehr die Anlagerungsfähigkeit an ungesättigte Alkohole. Aber man muß stets im Auge behalten, daß diese Anhydride auch wasserentziehend wirken können, weshalb man die Reaktion durch gute Kühlung stets hintenanhalten muß. Gerade diese doppelte Reaktionsfähigkeit ist es, welche bei ungesättigten Alkoholen häufig nicht zu den gewünschten Produkten geführt hat. Besonders schwer läßt sich diese wasserentziehende Reaktion bei N_2O_3 und N_2O_4 vermeiden; dagegen gehen die Reaktionen mit Nitrosylchlorid glatter vor sich. Vorzüglich hat WALLACH die Verbindungen des Terpeneols hiermit studiert; es werden dieselben genau so dargestellt wie die Nitrosochloride der Terpene, bei welchen das Nötige angegeben ist. Auch beim Terpeneol hat die Untersuchung ergeben, daß wir es nicht mit monomolekularen Verbindungen zu tun haben, sondern z. B. mit dem Bis-Terpeneolnitrosochlorid. Die Umsetzungsfähigkeit dieses Moleküls ist daher dieselbe wie jene bei den Terpenen: es läßt sich in eine Nitrosylsäure und in einen gechlorten Alkohol spalten. Mit Säuren entstehen in der Kälte Abkömmlinge des Carboxims usf. — Genau so wie sich Nitrosochloride bilden, so tritt auch $NOBr$ in Reaktion, und es entstehen Nitrosobromide.

Die sonstigen Eigenschaften dieser Additionsprodukte der Alkohole

stimmen auch im übrigen mit jenen der Terpene überein, nur daß die Alkoholgruppe noch besonders reagieren kann. So erhält man z. B. beim Erwärmen von Bis-Terpineolnitroschlorid mit einem Molekül Natriumäthylat nach WALLACH das Oxybihydrocarvoxim $C_{10}H_{17}NO_2$. Dieser Körper ist ein Alkohol und ein Ketoxim, beide Gruppen reagieren, z. B. erhält man mit verdünnter Schwefelsäure i-Carvon; ferner erhält man ein Diacetylderivat vom Schmp. 107° beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Ester dieser anorganischen Säuren. Wie schweflige Säure und Schwefelsäure, so bilden auch die Ester der salpetrigen Säure, Salpetersäure, Phosphorsäure usw. mit den Alkoholen wenig charakteristische Verbindungen und lassen sich nicht durch direkte Einwirkung in irgendwie beträchtlicher Menge erhalten, sondern müssen auf anderem Wege dargestellt werden; so erhält man den salpetersauren Ester des Isoborneols, wenn man konzentrierte Salpetersäure unter 0° auf Kampfen einwirken läßt. Man geht also häufig von den semicyklischen Terpenen aus und lagert an diese die Elemente der Säuren an.

In ihren Eigenschaften kommen diese Ester den andern gleich.

Anlagerung von Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffverbindungen an Alkohole.
Anlagerung von anorganischen Kohlenstoffverbindungen. Wie bei den Kohlenwasserstoffen läßt sich auch an die Alkohole Kohlenstoff nicht anlagern, auch die Reaktionsfähigkeit gegenüber CO und CO_2 ist nicht groß. Dagegen existieren Ester der Kohlensäure H_2CO_3 . Allerdings müssen auch diese auf Umwegen dargestellt werden. Das Karbonat des Menthols wurde neben dem Mentholurethan von ARTH erhalten, indem er Cyan oder Chlorcyan auf Natriummenthol einwirken ließ. Es zerlegt sich dieser Körper bei der Einwirkung von alkoholischem Kali bei 100° wieder in seine Komponenten, also $CO_3(C_{10}H_{19})_2 = CO_2 + 2C_{10}H_{19}OH$. Die Ester der Kohlensäure sind im allgemeinen von geringerer Bedeutung. — Die Kohlensäureester können auch gewonnen werden aus $COCl_2 + \text{Alkoholat}$, oder Phosgen + Pyridin + Alkohol (J. pr. 56, 43).

Von größerer Wichtigkeit haben sich die Einwirkungsprodukte von Schwefelkohlenstoff erwiesen. Läßt man nämlich auf die Alkoholate nach BAMBERGER und LODTER, später besonders nach TSCHUGAEFF CS_2 einwirken, so erhält man Ester der Xanthogensäuren nach folgender Gleichung, z. B. beim Borneol: $C_{10}H_{17}OH + CS_2 = C_{10}H_{17}OCSSH$. Wichtiger als diese freien Xanthogensäuren sind nach TSCHUGAEFF ihre Methylester, wie sie z. B. dargestellt wurden vom Tanacetylalkohol, Dihydrocarveol, Menthol usw. Diese Ester haben sich als ein vorzügliches Ausgangsmaterial für die Darstellung von Terpenen erwiesen. Erhitzt man die freien Xanthogensäuren, so müßten dieselben wieder in CS_2 und Alkohole zerfallen. Legt man nur das Wasserstoffatom fest durch Alkyl, z. B. Methyl, so spaltet sich nunmehr der Ester in COS und Mercaptan. Auf diese Weise hat TSCHUGAEFF eine ganze Anzahl von Terpenen dargestellt; wie wir bei der Abspaltung von Wasser aus den Alkoholen gesehen haben, geht dieselbe in vielen Fällen glatt, aber die Säure bewirkt die mannigfachsten Inver-

tierungen, so daß keine einheitlichen Produkte resultieren; auch auf sonstigen Wegen ist es schwer die Terpene rein zu erhalten. Aus diesem Grunde verdient die Methode von TSCHUGAEFF die größte Beachtung. Sie vermeidet bei der Darstellung der Xanthogenate invertierende Reagentien; auch bei der Abspaltung können die entstehenden Produkte nicht mehr weiter auf das Terpen umändernd einwirken. Jedoch dürfen wir uns nicht verschweigen, daß bei der primären Abspaltung von Merkaptan das Wasserstoffatom von zwei verschiedenen Stellen der benachbarten Kohlenstoffatome hergenommen werden kann. Deshalb erhält man nach dieser Methode gewöhnlich zwei Terpene, welche sich auf die eine oder andere Weise trennen lassen; z. B. lieferte das Dihydrocarvylxanthogenat zwei Limonene, von denen das eine wahrscheinlich die doppelte Bindung 1 hat, das andere die doppelte Bindung 2, indem einmal das Wasserstoffatom von der CHCH_3 -, das andere Mal von der CH_2 -Gruppe hergenommen wird; das Terpen mit der doppelten Bindung 2 scheint niedriger zu siedeln und ist bisher in reinem Zustande nicht erhalten worden. Analog erhielt TSCHUGAEFF aus dem Tanacetyl-xanthogenat das α - und β -Tanacetin, zweifellos zwei bicyklische Terpene.

Weniger wichtig sind die Einwirkungsprodukte von COS , COCl_2 usw.

Anlagerung von organischen Verbindungen an Alkohole. Kohlenwasserstoffe selbst reagieren im allgemeinen nicht mit Alkoholen, so daß es nicht gelingt Kohlenwasserstoffe direkt mit der Alkoholgruppe oder mit der doppelten Bindung in Umsetzung zu bringen. Wir müssen, um die Anhydride zwischen Kohlenwasserstoff und Alkohol, die Äther, zu bilden, auf Umwegen versuchen diese Körperklasse zu erhalten. Wir erreichen dies am besten, indem wir die Alkoholate zunächst bilden und auf die Alkoholate Halogenalkyl einwirken lassen. So lassen sich die Borneolalkyläther aus Borneolnatrium + Jodalkyl gewinnen, ebenso die Terpeneoläther usw. Auch stellte BRÜHL auf diesem Wege den Methyläther aus Borneolnatrium und Methylenjodid her. Bei den Alkoholaten werden wir auf diese Reaktion näher eingehen. Ein anderer Weg die Äther zu erhalten gelingt bei den semicyklischen Terpenen; läßt man z. B. Äthylschwefelsäure nach SEMMLER auf Kampfen einwirken, so ergibt sich merkwürdigerweise in quantitativer Ausbeute Isobornyläthyläther. — In bezug auf die Substitution von Wasserstoffatomen durch Alkyle verhalten sich Derivate der Alkohole wie die Kohlenwasserstoffe selbst, so daß man z. B. unter Umständen von halogenierten Äthern nach WURTZ zu Alkyläthern gelangen kann. Wichtig für Identifizierungen sind die Reaktionsprodukte von Chloral, Bromal usw. mit gewissen Alkoholen. So konnten BERTRAM und WALBAUM (*J. pr.* (2) 49, 6 u. 7) aus dem Borneol und Isoborneol Additionsprodukte von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + \text{CBr}_3\text{CHO}$ erhalten.

Die Reaktionsfähigkeit von Aldehyden und Ketonen mit Alkoholen sind bisher an den Bestandteilen der ätherischen Öle, soweit sie Alkohole sind, nicht näher studiert worden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß z. B.

Formaldehyd mit ungesättigten Alkoholen ebenso reagieren kann wie mit ungesättigten Terpenen.

Dagegen haben wir wiederum in den organischen Säuren ein Reaktionsmittel auf Alkohol, welches zu den verschiedensten Derivaten führt. In ihrer Wirkungsweise schließen sich dieselben im allgemeinen an die anorganischen Säuren an; auch bei ihnen haben wir eine Einwirkung auf die Hydroxylgruppe sowie auf den übrigen Teil des Alkoholmoleküls zu unterscheiden, sei es, daß dasselbe bicyklisch oder ungesättigt ist. Zunächst entziehen also auch die organischen Säuren Wasser; aber schon in diesem Punkt tritt eine außerordentliche Verschiedenheit unter den einzelnen Säuren zutage. Die einbasischen starken Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure usw. wirken stärker wasserentziehend als die andern; auch sind hier Unterschiede in dieser Reaktion zu beobachten, ob tertiäre, sekundäre oder primäre Alkohole vorliegen. Aber die konzentriertesten organischen Säuren, wie Eisessig, wirken nicht so stark wasserabspaltend wie die konzentrierten anorganischen Säuren es schon in der Kälte tun, sondern erst beim Kochen tritt bei tertiären Alkoholen mit Eisessig vollständige Dehydratisierung ein, wenn die Einwirkung lange genug vor sich geht. Wesentlich anders verhalten sich die sekundären und primären Alkohole; auch diese spalten Wasser ab, aber selbst beim Kochen nur in geringeren Mengen, während hierbei Acylierung eintritt. Aus dem tertiären Terpeneol kann demnach unter Einwirkung von Ameisensäure und Essigsäure Limonen bzw. Terpinolen erhalten werden. Wir erkennen auch hier die Ähnlichkeit mit den anorganischen Säuren, indem unter Umständen weitgehende Invertierung vor sich geht. Kochen wir dagegen das sekundäre Menthol oder das primäre Santalol mit Eisessig, so erhalten wir mehr oder weniger vollständige Acetylierung. Ähnlich wie diese einbasischen Säuren verhalten sich auch die mehrwertigen und mehrbasischen Säuren. Besonders wäre hier die Oxalsäure zu erwähnen; sie ist sowohl in wässriger Lösung in ihrer Einwirkung auf Alkohole untersucht worden, z. B. von WALLACH auf Terpeneol, als auch ist ihre Wirkung im wasserfreien Zustande auf Alkohole von ZELINSKI studiert worden. Natürlich wesentlich verschieden waren die Ergebnisse, wie denn überhaupt fast jede Säure auf jeden Alkohol qualitativ und quantitativ verschieden wirkt. Während z. B. reines Terpinen äußerst schwer durch Einwirkung dieser Säuren auf Terpeneol zu erhalten ist, läßt sich dasselbe durch Einwirkung von konzentrierter Ameisensäure auf diesen Alkohol in guter Ausbeute nach WALLACH darstellen.

Haben wir es schon bei gesättigten Alkoholen z. B. beim Menthol mit Invertierungen durch organische Säuren zu tun, so wächst die Reaktions- und Umlagerungsfähigkeit, wenn bicyklische oder ungesättigte Alkohole vorliegen. Bei der Einwirkung auf diese Alkohole tritt häufig Sprengung eines Ringes unter Esterbildung, alsdann auch Anlagerung an die doppelte Bindung und Verschiebung derselben nach dem bekannten Mechanismus, ein. Olefinische Alkohole gehen mit organischen Säuren z. B. Ameisensäure in cyclische Kohlenwasserstoffe über, z. B. Linalool in

Terpinen und Dipenten. Ähnlich wie die freien organischen Säuren wirken ihre Anhydride. Jedoch sind auch bei ihnen Unterschiede zu konstatieren, ob die Einwirkung in der Wärme oder in der Kälte stattfindet, ob ein sekundärer oder primärer Alkohol vorliegt, ob gesättigte monocyclische oder bicyclische oder ungesättigte Alkohole der Einwirkung unterliegen. Da die Anhydride höher siedend als die Säuren, so haben wir in ihnen ein Mittel die Reaktionen vollständiger verlaufen zu lassen als mit den Säuren. So wird tertiären Alkoholen das Wasser z. B. durch Essigsäureanhydrid fast vollständig entzogen, andererseits wird die Alkylierung, besonders wenn man den Siedepunkt durch Hinzufügen von etwas Natriumacetat erhöht, bei sekundären Alkoholen, namentlich aber bei primären, fast quantitativ ausgeführt. Man kann auf diese Weise den Alkoholgehalt eines Öles bestimmen, indem man verseift und die verbrauchte Kalilauge bestimmt. Eigentümlich und sehr wichtig gestaltet sich die Einwirkung der inneren Anhydride zweibasischer Säuren. Beim Kochen mit Wasser gehen z. B. Bernsteinsäureanhydrid, Kampfersäureanhydrid, Phtalsäureanhydrid in die zugehörigen Säuren über, mit Alkoholen dagegen bilden diese Anhydride naturgemäß saure Ester. Selbstverständlich treten auch hier die charakteristischen Unterschiede zwischen den primären, sekundären und tertiären Alkoholen ein. Letztere dürften mit diesen Anhydriden leicht Wasser abspalten; glatt scheinen mit Phtalsäureanhydrid nur die primären Alkohole zu reagieren, während die sekundären bedeutend langsamer der Einwirkung unterliegen: in beiden Fällen bilden sich die sauren Ester oder auch Phtalestersäuren genannt. Um dieselben darzustellen, erwärmt man das zu untersuchende Öl mit einem Überschuß von Phtalsäureanhydrid ca. $\frac{1}{2}$ Stunde; alsdann schüttet man in Wasser, macht alkalisch und äthert aus. In den Äthern gehen alle jene Produkte des Öles, die mit Phtalsäureanhydrid nicht reagiert haben, während sich in der wäßrigen Lösung das Alkalisalz der betreffenden Phtalestersäure befindet. Durch Verseifen desselben gelangt man zum Alkohol zurück. Wir besitzen in dieser Methode einmal ein vorzügliches Trennungsmittel der Alkohole, namentlich der primären von anderen Bestandteilen, vor allen Dingen aber auch eine Methode, um die Alkohole selbst rein darzustellen, schließlich den sehr großen Vorteil Alkohole voneinander zu trennen. Wiederholt sind auf diese Weise Trennungen vorgenommen, vgl. Geraniol, Santalol usw. Von den Eigenschaften der Phtalestersäuren ist noch zu erwähnen, daß zur Identifizierung der einzelnen Alkohole die Silbersalze dieser Säuren herangezogen werden können, da dieselben durch Kristallisation zu reinigen sind und scharfe Schmelzpunkte zeigen, z. B. citronellol- und geraniolphtalestersäures Silber. — Über die Verdünnung des Phtalsäureanhydrids mit Benzol usw. vgl. STEPHAN (J. pr. 60, 244). Ähnlich wie Phtalsäureanhydrid verhält sich Bernstein- und Kampfersäureanhydrid. Der saure Kampfersäureester kann benutzt werden, um von dem Alkohol aus zu einem Kohlenwasserstoff zu gelangen.

Einige organische Säuren wirken vermöge der oben entwickelten

Reaktionen so heftig auf einige Alkohole ein, daß letztere vollständig zerstört werden; so kann Geraniol durch Erwärmen mit konzentrierter Ameisensäure vollkommen umgewandelt werden, während das Dihydrogeraniol oder Citronellol von dieser Säure verestert wird. Da nun diese Alkohole häufig nebeneinander vorkommen, so kann eine Trennung derselben auf diese Weise mit Ameisensäure vorgenommen werden.

Wie alle erwähnten Säuren selbst, wirken auch ihre Substitutionsprodukte z. B. Trichloressigsäure.

Durch Einwirkung der Säurechloride auf Alkohole sind wir imstande Ester herzustellen, die häufig gut kristallisieren und sich zu Identifizierungen besonders eignen; diese Esterifizierung kann auch durch Säureanhydride, wie durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bewirkt werden; erleichtert wird diese Reaktion durch Zusatz von Pyridin (vgl. ERDMANN B. 31, 356).

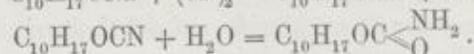
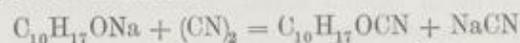
Außer auf die Hydroxylgruppe wirken die Säuren auch auf das übrige Molekül des Alkohols, wenn der Alkohol ein bicyklischer oder ungesättigter ist; in diesem Falle findet Ringsprengung oder Anlagerung statt, analog verhalten sich auch die Säureanhydride. Es müssen alsdann, indem gleichzeitig die Hydroxylgruppe verestert wird, Ester zweiwertiger Alkohole entstehen; sind dies tertiäre Alkohole, so sind diese Ester nicht beständig, sondern spalten wiederum Säure ab und gehen in Kohlenwasserstoffe über.

Ester, Phenole usw. scheinen auf Alkohole vielfach mit wenig Erfolg eingewirkt zu haben; selbstverständlich kann man Phenoläther bilden, da diese aber meistens flüchtig sein dürften, bisher auch sonst kein Interesse hervorgerufen haben, sind dieselben wenig untersucht worden. Man stellt sie entweder aus den Alkoholaten oder Phenolaten + Chlorid dar.

Kombinieren wir Kohlenstoff mit Stickstoff und Wasserstoff, so erhalten wir die Blausäure, ihre Ester sind die Nitrile; beide Moleküle wirken auf Alkohole wenig ein. Die Ester der Blausäure, also die Nitrile, erhält man genau wie die Halogenalkyle, oder man läßt letztere auf Cyankalium einwirken; man hat aber hierbei zu berücksichtigen, daß, da die Reaktion häufig in der Wärme vorgehen muß, vielfach eher Halogenwasserstoffabspaltung im Molekül stattfindet, als die gewünschte Umsetzung mit dem Cyankalium. Die wenigen untersuchten Fälle werden bei den einzelnen Bestandteilen besprochen werden. Die Amine, auch Phenylhydrazin, als stickstoffhaltige Abkömmlinge, wirken verhältnismäßig wenig auf Alkohole ein.

Lassen wir als viertes Element den Sauerstoff oder Schwefel zu C, N und H hinzutreten, so erhalten wir Cyansäure, Isocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure usw. Von allen diesen Verbindungen interessieren uns am meisten bei der Reaktionsfähigkeit mit Alkoholen die Isocyansäure CONH bzw. ihr Phenyläther CONC_6H_5 , Carbanil genannt. Diese beiden Verbindungen setzen sich mit Alkoholen um und geben Urethane bzw. Phenylurethane. Um die Urethane zu erhalten, brauchen wir nicht die Isocyansäure anzuwenden, sondern wir lassen Cyansäure auf die Alkohole

einwirken. Wir haben z. B. folgende Umsetzungen: $C_{10}H_{17}OH + CNOH = CO \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OC}_{10}H_{17} \end{smallmatrix}$, oder bei der Bildung von Phenylurethan $C_{10}H_{17}OH + CONC_6H_5 = CO \begin{smallmatrix} \text{NHC}_6H_5 \\ \text{OC}_{10}H_{17} \end{smallmatrix}$. Die Urethane lassen sich auch noch auf andere Weise erhalten, indem man z. B. auf Natriumborneol Cyan einwirken läßt nach folgender Reaktion:

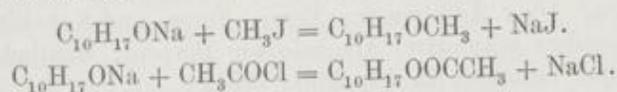


Auf diese Weise wurde das Borneolurethan von HALLER und das Mentholurethan von AETH gewonnen.

Zur Darstellung der Phenylurethane ist zu bemerken, daß die Alkohole absolut trocken sein müssen, da sonst das Carbanil auf das vorhandene Wasser einwirkt und Diphenylharnstoff bildet. Diesen bei 235° schmelzenden Körper erhält man auch vielfach bei der Einwirkung von Carbanil auf ganz trockene Alkohole, nämlich auf solche, welche sehr leicht Wasser abspalten; man darf sich also nicht verleiten lassen, diese Kristalle des Diphenylharnstoffs eventuell mit dem Phenylurethan zu verwechseln. Zu derartiger Wasserabspaltung neigen besonders die tertiären Alkohole, und zwar dann in hervorragendem Maße, wenn die OH-Gruppe an tertiärer Stelle in einem Ringe steht. Im allgemeinen verläuft die Reaktion mit Carbanil quantitativ, so daß man nach dieser Methode in gewissen Fällen den Alkoholgehalt einigermaßen genau feststellen kann. Zur Darstellung vermischt man Alkohol mit Carbanil, taucht das Gemisch einen Moment in warmes Wasser und läßt alsdann in der Kälte stehen. Die Reaktion ist oft erst nach mehreren Tagen vollständig. Ein Regenerieren der Alkohole aus diesen Urethanen ist ebenfalls durch Verseifen zugänglich (vgl. BECKMANN, J. pr. 55, 30); allerdings scheint unter Umständen eine Invertierung möglich zu sein.

Was die Einwirkung der einwertigen Metalle auf die Alkohole betrifft, so ersetzen diese in ihnen Wasserstoff; man erhält auf diese Weise die sogenannten Alkoholate. Diese Alkoholate sind jedoch keine beständigen Verbindungen, sondern sie zersetzen sich an der Luft, indem sie Wasser anziehen, in Alkohol und z. B. Natriumhydroxyd. Jedoch im übrigen erweisen sich die Alkoholate als reaktionsfähige Verbindungen. Bei der Darstellung derselben verfährt man so, daß man zu dem Alkohol Natrium oder Kalium hinzusetzt, eventuell kann man den Alkohol durch indifferente Kohlenwasserstoffe wie Benzol verdünnen. Die Alkoholate scheiden sich als unlöslich in ihrem Alkohol bzw. in dem indifferenten Lösungsmittel aus. Nur gewisse tertiäre Alkohole besitzen ein vorzügliches Lösungsvermögen für ihre eigenen Alkoholate, so z. B. Linalool; das Natriumlinaloolat löst sich in gewissem Verhältnis im überschüssigen Linalool auf, so daß bei diesem Alkohol der sonst lästige Übelstand der Alkoholatausscheidung, wodurch die Einwirkung des Natriums auf weiteren Alkohol schlecht erfolgen kann, verhindert wird. Um die Feuchtigkeit usw. der

Luft abzuhalten, und um die Zersetzlichkeit der Alkohole und Alkoholate bei hoher Temperatur zu vermeiden, nimmt man die Einwirkung im Vakuum vor. Die Alkoholate lassen sich besonders mit Halogensubstitutionsprodukten z. B. Jodalkylen, Chloracylen, in Wechselwirkung bringen, an Stelle der letzteren lassen sich auch die Säureanhydride verwenden. Auf diese Weise ist es gelungen die Äther und Ester der Alkohole vielfach rein zu gewinnen. Beim Linalool haben wir nach dieser Richtung hin folgende Reaktionen:



Um die Reaktion zu mäßigen, löst man die Halogensubstitutionsprodukte in einem indifferenten Lösungsmittel auf. — Die Einwirkung der anderen Metalle der Alkalien geschieht analog. Über neue Methode der Alkoholatdarstellung vgl. BRÜHL, B. 37, 2066.

Bei den mehrwertigen Metallen verläuft die Einwirkung auf die Alkohole bei gewöhnlicher Temperatur im allgemeinen nicht mehr wasserstoffsubstituierend, sondern durch gewisse Metalle kann den Alkoholen Sauerstoff entzogen werden. Diese Einwirkung scheint sich am besten mit Zinkstaub zu vollziehen und ist jener bei den Phenolen analog. Jedoch verhalten sich in dieser Beziehung die Alkohole äußerst verschieden. Während SEMMLER z. B. bei tertiären Alkoholen eine Sauerstoffentziehung bewirken konnte, gelang diese Reaktion schlecht oder gar nicht bei den sekundären bzw. primären Alkoholen. Das tertiäre Linalool $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ lieferte ziemlich glatt das Linaloolen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, ebenso konnte aus dem Terpeneol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ein Dihydrolimonen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ erhalten werden. Indifferent hingegen verhielt sich der primäre Alkohol Geraniol gegen Zinkstaub. Vgl. auch SEMMLER, die Einwirkung des Zinkstaubs auf Isoborneol bzw. Borneol. Man muß bei dieser Reaktion im Auge behalten, daß Zinkstaub bzw. das stets anwesende Zinkoxyd namentlich auf tertiäre Alkohole wasserentziehend wirken kann, so daß namentlich beim Terpeneol weniger hydrierte Kohlenwasserstoffe, wie Limonen, zugegen sein können.

Die Metalle der Alkalien können auf Alkohole auch noch ebenso substituierend einwirken, wie dies bei gewissen Kohlenwasserstoffen geschieht; Anhäufung von doppelten Bindungen scheint auf gewisse Wasserstoffatome wie eine Ketogruppe zu wirken; genau so wie im Kampfer Wasserstoff, welcher an ein der CO-Gruppe benachbartes C-Atom gebunden ist, durch Metalle ersetzbar ist, so geschieht dies, wie wir sahen, auch bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Ganz analog müssen sich auch Alkohole verhalten, doch sind diese Fälle wenig studiert.

Verhalten der Metalloxyde bzw. Hydroxyde, Sulfide, Sulfhydrate auf Alkohole. Die Einwirkung der Oxyde der Metalle wie Natriumoxyd usw. kann auf Alkohole entweder wasserstoffsubstituierend erfolgen oder aber hauptsächlich wasserentziehend, ebenso die der Hydroxyde. Sulfide, Sulf-

hydrate ersetzen in den Alkoholen den Sauerstoff durch Schwefel; die bisher erhaltenen Merkaptane sind wenig charakteristisch.

Die Metallhalogenide sind gegen Alkohole entweder indifferent, oder aber sie wirken als stark wasserentziehende Mittel; zu letzteren müssen wir z. B. das Zinkchlorid rechnen. Menthol läßt sich durch Einwirkung von Zinkchlorid ziemlich glatt in Menthen überführen. Viele Alkohole unterliegen auch hierbei natürlich der Invertierung und Polymerisierung. Aluminiumchlorid hat man bisher wenig auf Alkohole einwirken lassen. Über Addition von Ferri-, Ferro- und Kobaltcyanwasserstoff an (besonders sekundäre) Alkohole wie Borneol, Menthol usw. siehe v. BAeyer und VILLIGER, B. 34, 2691 (1901).

Werfen wir einen Blick auf die Reaktionsprodukte, welche durch die Einwirkung der verschiedensten Moleküle auf Alkohole hervorgerufen werden, so eignen sich zu Identifizierungen z. B. die Anlagerungsprodukte des Nitrosylchlorids an viele ungesättigte Alkohole und die aus ihnen darstellbaren Nitrolamine; ferner sind charakteristisch die Phenylurethane, auch die Urethane dürften in manchen Fällen zu Abscheidungen gute Dienste leisten, ebenso die Phtalestersäuren und ihre Silbersalze, ferner die durch Oxydation erhaltenen Ketone oder Aldehyde. Für die quantitative Bestimmung wird die Veresterung und die Bestimmung des gebildeten Esters entscheidend sein, auch die Überführung in die Phtalestersäure und nachherige Verseifung läßt sich verwenden. Nach letzterer Methode kann auch die Trennung der Alkohole von andern Körpern, wie von Ketonen, Aldehyden usw. durchgeführt werden. Ebenso erlaubt, wie oben erwähnt, diese Methode auch die Trennung der Alkohole voneinander, da in den meisten Fällen besonders primäre Alkohole mit diesem Reagens in Wechselwirkung treten.

III. Aldehyde und Ketone.

Die sich in den ätherischen Ölen als Bestandteile vorfindenden Aldehyde und Ketone gehören zu den reaktionsfähigsten Verbindungen, die wir haben; aber außer den Bisulfitverbindungen ist es erst in den letzten dreißig Jahren gelungen auch aus diesen Verbindungen gut kristallisierende Derivate zu gewinnen.

Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Aldehyde bzw. Ketone. Da die Aldehyde die Oxydationsprodukte von primären Alkoholen, die Ketone jene von sekundären Alkoholen sind, so werden beide Körper zwar vielfach gleiche Reaktionen zeigen, aber immerhin treten natürlich Verschiedenheiten auf wegen des in der Aldehydgruppe noch an C gebundenen H-Atoms. Nichtsdestoweniger sollen Aldehyde und Ketone zusammen abgehandelt werden, um unnötige Wiederholungen zu vermeiden. Aldehyde und Ketone müssen als ungesättigte Verbindungen aufgefaßt werden, auch wenn sie im übrigen Molekül gesättigt sind; als ungesättigte Verbindung bezeichnen wir eine solche, in der zwei benachbarte Atome mit mehr als einer Valenz aneinander gekettet sind, mögen die Atome gleich-