

wir bei der Anlagerung der Kohlenwasserstoffe an Ketone und Aldehyde sahen, entweder sekundäre oder tertiäre Alkohole; man vergleiche S. 170 die näheren Angaben. — Die Hydroxyde dieser zweiwertigen Metalle schließen sich in ihrer Einwirkung auf Aldehyde bzw. Ketone vollkommen an die Alkalien an. Besonders haben sie die kondensierende Wirkung mit diesen Verbindungen gemein; auch die Aufspaltung cyclischer Ketone durch Alkalien ist den alkalischen Erden eigentümlich.

Die sich hieran anschließenden zweiwertigen Metalle Zink, Kadmium und Quecksilber sowie deren Sauerstoffverbindungen sind verschiedentlich mit Aldehyden und Ketonen in Reaktion gebracht worden, aber nur in geringem Maße sind charakteristische Verbindungen dabei entstanden. Von größerer Wichtigkeit sind die Halogenverbindungen dieser Metalle.

Zinkchlorid ist frühzeitig als wasserentziehendes und demnach auch kondensierendes Mittel erkannt und auf ätherische Öle angewendet worden. Gewissen Aldehyden entzieht Zinkchlorid glatt Wasser unter Kohlenwasserstoffbildung, namentlich dann, wenn Konstitutionswechsel eintritt; so läßt sich Citral in Cymol überführen, Citronellal liefert Terpene. Auch auf gewisse cyclische Ketone  $C_{10}H_{16}O$  ließ man Zinkchlorid wasserentziehend wirken, wobei ebenfalls Cymol resultierte; Kampfer, Tanacetone, Dihydrocarvon usw. liefern Cymol, woraus man, wie schon früher angegeben, schloß, daß alle diese ätherischen Öle in naher Beziehung zum Cymol ständen; namentlich nahm man eine fertig gebildete Propyl- und Methylgruppe in p-Stellung an. Jedoch verläuft die Reaktion nicht so glatt, wie man dachte, sondern die entstehenden mannigfaltigen Produkte machten später stutzig und bewirkten, daß man die Konstitution des Kampfers als komplizierter ansah. Eine große Anzahl von Kohlenwasserstoffen wurden bei der Einwirkung von Zinkchlorid auf Kampfer erhalten. Nach FITTIG (A. 145, 129) entstehen Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Cymol. ARMSTRONG und MILLER (B. 16, 2255) erhielten hierbei Kampferphoron, Carvacrol, m-Cymol (kein p-Cymol), [4]-Äthyl-o-Xylol, 1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzol und  $C_{10}H_{20}$ . Andere Forscher erhielten weitere verschiedene Kohlenwasserstoffe und Phenole, so ROMMIER (Bl. 12, 383) neben Äthylxylol Kresol. Hierbei mag noch das Erhitzen von Kampfer mit Zinkstaub durch SCHRÖTTER (B. 13, 1621) erwähnt werden, wobei dieser Toluol, Paraxylol, Benzol, eventuell Pseudocumol und Cymol erhielt.

Quecksilberchlorid, Mercuriacetat, -sulfat wirken auf Ketone und Aldehyde ein, wenn sie ungesättigt sind, vgl. diese sowie Anethol usw.

Die übrigen Metalle und ihre Verbindungen sind bisher in ihrer Einwirkung auf Aldehyde und Ketone von keinem Interesse gewesen.

#### IV. Oxyde.

Unter den Bestandteilen der ätherischen Öle finden sich einzelne, welche ihrer Natur nach Oxyde sind; in der Natur selbst dürfte das Cineol ev. das einzig vorkommende Oxyd sein; aber wir begegnen dieser Körperklasse häufig unter den Derivaten der ätherischen Öle, so daß ihre wichtigsten Reaktionen an dieser Stelle ebenfalls einen Platz finden mögen.

**Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf die Oxyde.** Da in den Oxyden der Sauerstoff äthylenoxydartig gebunden ist, d. h. die beiden Affinitäten des Sauerstoffatoms durch direkte Bindung an verschiedene Kohlenstoffatome gesättigt sind, so haben wir es im wesentlichen mit denselben Reaktionen zu tun wie beim Äthyläther, nur daß die Eigenschaften der einzelnen Oxyde durch eventuelle cyklische oder doppelte Bindungen modifiziert werden. In den Äthern, den gewöhnlichsten Oxyden, ist die Bindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff eine außerordentlich feste, so daß im allgemeinen weder Reduktion noch Oxydation eine Trennung an dieser Stelle hervorzurufen vermögen. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn erwähnte Bindungsverschiedenheiten vorliegen, indem dadurch auch die Bindungsfestigkeit zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff beeinflußt wird, so daß gewisse Reagentien spielend leicht Oxyde aufspalten. Durch Reduktion ist es außerordentlich schwer die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zu sprengen; in alkalischer Lösung mit Natrium und Alkohol, auch mit Amylalkohol ist es bisher in keiner Weise gelungen die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung fortzuschaffen. Auch bei der Reduktion mit sauren Reagentien ist man erst imstande bei der Anwendung von Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phosphor eine Reduktion zu bewirken. THOMS und MOLLE (Ar. 242 [1904], 181) erhielten bei dieser Reduktion aus dem Cineol einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$ , den sie Cineolen nannten, und welcher nach ihrer Auffassung cyclisch und ungesättigt sein soll; bei dieser Reduktion müssen demnach die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen ganz aufgelöst sein. — Was die Reduktion des übrigen Teils der Oxydmoleküle anlangt, so richtet sie sich ganz nach der Konstitution desselben.

Bei bicyklischen Systemen oder ungesättigten Bindungen treten dieselben Gesetzmäßigkeiten ein, wie wir sie bei den Kohlenwasserstoffen, Alkoholen usw. kennen lernten. Ringe lassen sich hierbei durch Anlagerung von Wasser aufsprengen, ebenso werden doppelte Bindungen zu einfachen reduziert; eine Reduktion der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, insofern als ein Molekül in mehrere zerfallen sollte, ist wie in anderen Fällen ebensowenig zu konstatieren. Je nachdem das Sauerstoffatom zwei benachbarte Kohlenstoffatome verbindet oder zwei in  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung sich befindende verkuppelt, unterscheiden wir  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - usw. Oxyde; alle diese Oxyde lassen sich als Anhydride der zugehörigen Glykole auffassen; während es außerordentlich schwer hält, aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glykolen Oxyde zu erhalten, geht die Wasserabspaltung aus  $\gamma$ - und  $\delta$ -Glykolen leichter vor sich; als  $\delta$ -Oxyde fassen wir das Cineol  $C_{10}H_{18}O$  und das ungesättigte Oxyd  $C_{10}H_{16}O$  aus dem Dihydrocarveoldihydroxyd, als  $\gamma$ -Oxyd das ungesättigte Pinol  $C_{10}H_{16}O$  auf. Die Reduktion des Cineols mit Jodwasserstoff dürfte zuerst auf die Aufspaltung des Oxyds und Umlagerung in ein Dijodhydrat, wie wir sogleich sehen werden, zurückzuführen sein.

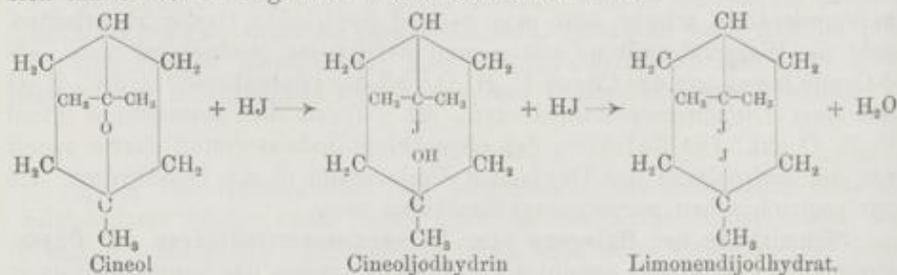
**Einwirkung der Halogene bzw. Halogenwasserstoffsäuren auf Oxyde.** Freie Halogene wirken sowohl auf die Oxyde, indem das Sauerstoffatom in Reaktion tritt, als auch auf den übrigen Teil des Moleküls ein. Das Sauer-

stoffatom ist in den Oxyden zunächst zweiwertig, indem, wie gezeigt, die beiden Valenzen an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Aber gerade diese Art der Bindung scheint das Sauerstoffatom zu befähigen in den vierwertigen Zustand, wie wir uns ausdrücken, übergehen zu können, eine Fähigkeit, welche vielleicht durch gewisse andere Anordnungen der Atome im Molekül noch erhöht wird. So können wir z. B. an das Cineol Brom anlagern, ebenso Jod; versetzt man nämlich nach WALLACH und BRASS (A. 225, 291) eine Cineol-Petrolätherlösung mit Brom, so erhält man ziegelrote Kristallnadeln  $C_{10}H_{18}OBr_2$ , welche sich als loses Additionsprodukt erweisen, da sich das Brom außerordentlich leicht wieder abspaltet; beständiger als das Dibromid erweist sich das Dijodid  $C_{10}H_{18}OJ_2$ , welches von denselben Forschern in dunkel gefärbten nadelförmige Kristallen erhalten wurde. Wir können wohl annehmen, daß die beiden Halogene an vierwertigen Sauerstoff gebunden sind, aber noch so lose, daß sie wiederum leicht abgespalten werden können.

Wie mit Halogenen reagiert Cineol mit den freien Halogenwasserstoffsäuren. Leitet man z. B. nach WALLACH und BRASS (a. a. O.) in gut abgekühltes Cineol trockne Salzsäure oder nach HELL und RITTFER (B. 17, 2610) Bromwasserstoffsäure, so erhält man Verbindungen  $C_{10}H_{18}OHCl$  bzw.  $-HBr$ ; gewöhnlich erstarrt das Ganze zu einem Kristallbrei, derselbe wird abgesogen und aus ihm kann durch Einwirkung von Wasser das Cineol in sehr reinem Zustande wieder abgeschieden werden.

Bei der Anlagerung von freiem Halogen oder von Halogenwasserstoffsäuren an das übrige Molekül der Oxyde, z. B. an Ringsysteme oder doppelte Bindungen haben wir dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei den anderen Verbindungen analoger Konstitution.

Wäßrige oder alkoholische Halogenwasserstoffsäuren verhalten sich dagegen anders als trockne; aus diesem Grunde kommt es auch, daß die Zersetzung dieser losen Additionsprodukte mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren, sobald sich erst etwas Wasser gebildet hat, bei längerer Aufbewahrung in schneller Weise vorwärts schreitet. Wir müssen hierbei annehmen, daß diese Säuren die Sprengung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff bewirken, indem zunächst Halogenhydrine gebildet werden, alsdann findet Ersatz des Hydroxyls durch Halogen statt, so daß wir schließlich z. B. zu einer Dijodverbindung kommen müssen. Diese Reaktion läßt sich am Cineol in folgender Weise veranschaulichen:



Diese aus dem Cineol entstehenden Halogenverbindungen müssen identisch

sein mit den Dihalogenhydratverbindungen aus dem Limonen, da sowohl dem Limonen wie dem Cineol dasselbe Glykol Terpin zu Grunde liegt. Das Limonendijodhydrat ist auf diese Weise zuerst von WALLACH aus dem Cineol erhalten worden, und zwar wohl zunächst aus dem unbeständigen Cineoldijodid  $C_{10}H_{18}OJ_2$ , welches sich allmählich umlagert, während entstehende Jodwasserstoffsäure Reduktion des Sauerstoffatoms bewirkt und Jod sich ausscheidet.

Die Sauerstoffverbindungen der Halogenwasserstoffsäuren wie unterchlorige und unterbromige Säure haben bisher erwähnenswerte Ergebnisse bei ihrer Einwirkung auf Oxyde nicht ergeben. Die zweiwertigen Metalloide Sauerstoff, Schwefel usw. hat man ebenso in ihrem Verhalten zu den Oxyden wenig studiert. Anlagerung von Wasser findet direkt nicht statt, sondern muß durch Säuren, wie z. B. durch Schwefelsäure, vermittelt werden. Die Einwirkung der letzteren bei längerem Stehen und vorübergehendem Erwärmen geschieht zunächst in der Weise, daß sich H an O anlagert; dadurch wird die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung gelöst und gleichzeitig lagert sich die  $HSO_4$ -Gruppe an diese Kohlenstoffbindung an; die  $HSO_4$ -Gruppe wird alsbald unter Rückbildung der Schwefelsäure gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht. Auf diese Weise entsteht aus dem Cineol z. B. der zweiwertige zugehörige Alkohol, das Terpin. Enthält das Oxyd eine doppelte Bindung oder ein bicyklisches System, so kann ein zweites Molekül Wasser an die doppelte Bindung angelagert oder ein Ring gesprengt werden. Auf diese Weise muß z. B. aus dem Pinol, welches  $2H_2O$  anlagert, ein Glycerin entstehen usw.

Die Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd gehört zu den Oxydationsreaktionen. Die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ist so fest, daß sie sich durch Oxydation nicht aufsprengen läßt; es trennen sich viel eher, selbst wenn keine doppelte Bindung vorhanden ist, zwei Kohlenstoffatome voneinander, sobald die daran befindlichen Wasserstoffatome zu Hydroxylgruppen oxydiert sind. So z. B. wurde von WALLACH und GILDEMEISTER (A. 246, 265) aus dem Cineol  $C_{10}H_{18}O$  die Cineolsäure  $C_{10}H_{16}O_5$  dadurch erhalten, daß eine Kohlenstoffbindung gelöst und die beiden  $CH_2$ -Gruppen zu zwei Carboxylgruppen oxydiert wurden; die zahlreichen Derivate, welche diese Forscher, sowie später RUPE, aus der Cineolsäure erhielten, siehe unter Cineol. — Ungesättigte Oxyde werden natürlich zuerst an der doppelten Bindung oxydiert, alsdann findet daselbst Sprengung und weitere Aboxydation statt; je nach dem Oxydationsmittel geht die Oxydation verschieden weit; so erhält man aus Pinol und Kaliumpermanganat zuerst Pinolglykol, alsdann Terpenylsäure und Terebinsäure, während Salpetersäure leicht direkt zur Terebinsäure oxydiert.

Schwefelwasserstoff konnte bisher weder mit gesättigten, noch ungesättigten Oxyden in Reaktion gebracht werden.

Von den Sauerstoffverbindungen des Schwefels  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_4$  haben wir die letztere in ihrer Einwirkungsweise bereits kennen gelernt; sie bewirkt Spaltung der Oxydgruppe und Bildung von Glykol bzw. Glycerin, wenn doppelte Bindung usw. vorliegt.

Die dreiwertigen Metalloide Stickstoff, Phosphor, ihre Halogenverbindungen, z. B.  $\text{PCl}_5$ , ihre Oxyde, z. B.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , schließlich ihre Säuren wie Salpetersäure, Phosphorsäure, hat man auf Oxyde einwirken lassen. Die freien Metalloide ergeben keine greifbaren Resultate;  $\text{PCl}_5$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  wirken wasserentziehend; so entstehen z. B. aus Cineol i-Limonen und seine Umwandlungsprodukte, Terpinolen und Terpinen. Freie Phosphorsäure lagert sich in beachtenswerter Weise wie die freien Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren an Oxyde an. Diese Reaktion erfolgt so glatt, daß SCAMMEL hierauf ein Verfahren (D.R.P. Nr. 80118) gründete, welches gestattet z. B. aus Eucalyptusöl das Cineol abzuscheiden und es aus dieser Doppelverbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}_2\text{PO}_4$  zu regenerieren. Im Gegensatz hierzu scheint die Salpetersäure sich den Oxyden gegenüber meistens oxydierend zu verhalten; eigentümlich gestaltet sich die Anlagerung von Hydroxylamin an ungesättigte Oxyde, z. B. an das Oxyd aus Dihydroxy-Dihydrocarveol (vgl. letzteres).

Kohlenstoff und seine anorganischen Derivate sind den Oxyden gegenüber indifferent.

Organische Verbindungen sind mit Ausnahme einiger Phenole wegen der großen Indifferenz des Sauerstoffatoms mit wenig Erfolg angewandt worden, so daß nur diejenigen Verbindungen wirken, welche eventuell mit doppelten Bindungen usw. in Reaktion treten können. Die charakteristischen Reaktionen auf Alkohole, wie die Esterbildung mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid, bleiben bei den Oxyden aus; ebenso treten die Aldehyd- und Ketonreaktionen mit Phenylhydrazin, Semicarbazid usw. nicht ein. Gerade in diesen negativen Einwirkungsergebnissen aller dieser Moleküle haben wir einen Hinweis auf die Oxydsauerstoffnatur der zu untersuchenden Bestandteile.

Ebenso sind die Metalle der Alkalien, alkalischen Erden usw. gegen die Oxyde indifferent; läßt sich z. B. eine Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  oder  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}$  unzersetzt über metallischem Natrium destillieren, so haben wir darin einen Beweis, daß ein Oxyd vorliegt; so verhalten sich z. B. Cineol, Pinol und das Oxyd aus Dihydrocarveoldihydroxyd. Ebenso wenig reaktionsfähig erweisen sich die Oxyde gegen die Hydroxyde der Metalle, ihre Halogenverbindungen, ihre Sauerstoff- und Schwefelverbindungen und gegen viele Salze. Aus dem erwähnten Verhalten erkennen wir, daß die Oxyde durch nicht eintretende Reaktionen mehr charakterisiert sind, und daß von den positiven Resultaten als die wichtigsten die eigentümlichen Anlagerungen der freien Halogene bzw. Halogenwasserstoffsäuren, Phosphorsäure usw. anzusehen sind. Die Ferri-, Ferro-, Cobaltverbindungen siehe bei Cineol; daselbst finden wir auch das Verhalten gegen saure Salze z. B.  $\text{HKSO}_4$ , erwähnt, ferner die Einwirkung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Resorcin, Pyrogallol, Jodol usw.

#### V. Säuren und Ester.

Die freien Säuren und ihre Ester gehören ebenfalls zu den Bestandteilen der ätherischen Öle. Während die ersteren durch ihr Verhalten gegen Soda sich leicht charakterisieren lassen, bedarf man zum