

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.

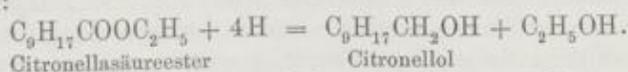
Organische Verbindungen sind mit Ausnahme einiger Phenole wegen der großen Indifferenz des Sauerstoffatoms mit wenig Erfolg angewandt worden, so daß nur diejenigen Verbindungen wirken, welche eventuell mit doppelten Bindungen usw. in Reaktion treten können. Die charakteristischen Reaktionen auf Alkohole, 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

Nachweis der Esternatur schon mehrfacher Reaktionen. Die Reduktion der Säuren zu Aldehyden, Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen gelingt nicht so leicht. Wir wissen aus der allgemeinen Chemie, daß sich gewisse Oxysäuren der Zuckergruppe mit Natriumamalgam zu Aldehyden reduzieren lassen. Selbstverständlich kann man Säuren durch stark saure Reduktionsmittel wie Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschmelzrohr bei höherer Temperatur bis zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reduzieren. An dem übrigen Teil des Säuremoleküls können Reduktionen ausgeführt werden, wenn doppelte Bindungen vorliegen. Hier gelten unndieselben Gesetze wie bei der Reduktion von Ketonen und Aldehyden, indem die CO-Gruppe des Carboxyls ihren Einfluß geltend macht. Haben wir es demnach mit einer der Carboxylgruppe benachbarten doppelten Bindung zu tun, so wird dieselbe durch Natrium und Alkohol, am besten durch Amylalkohol in der gewohnten Weise reduziert. So konnte aus der Geraniumsäure  $C_{10}H_{16}O_2$  von TIEMANN die Dihydrogeraniumsäure oder Citronellasäure  $C_{10}H_{18}O_2$  erhalten werden; auch die Zimtsäure  $C_6H_5CH:CHCOOH$  läßt sich zur Dihydrozimtsäure reduzieren. Jedoch gelingt es nicht an andere doppelte Bindungen, die entfernter von der Carboxylgruppe stehen, mittels alkalischer Reduktionsmittel Wasserstoff anzulagern, in diesem Falle muß man schon z. B. Jodwasserstoffsäure anwenden; so ist in der Citronellasäure die endständige doppelte Bindung nicht durch Natrium und Alkohol reduzierbar. — Die Ester verhalten sich bei der Reduktion wie die freien Säuren, in alkalischer Lösung findet Verseifung statt. Jedoch gerade in alkalischer Lösung tritt vor dieser Verseifung eine teilweise Reduktion ein, so daß man nach einem in letzter Zeit von BOUVEAULT und BLANC angegebenen Verfahren von den Estern aus zu den zu den Säuren gehörigen Alkoholen, demnach von den Säuren selbst aus nach vorhergehender Verseifung, gelangen kann. Nach diesem Verfahren fügt man den in Äthylalkohol gelösten Ester unter Erwärmen zum Natrium hinzu; der Mechanismus der Reaktion ist jedenfalls der, daß das CO der Carboxäthylgruppe in demselben Moment reduziert wird, in dem das Natrium die Abscheidung des Alkohols bewirkt bzw. sich selbst dabei an das C-Atom anlagert; durch weitere Einwirkung des Alkohols tritt das Natrium in Wechselwirkung mit demselben, wobei sich einerseits der fragliche Alkohol, andererseits Natriumalkoholat abscheidet. Wir haben z. B. folgende Umsetzung:



Citronellasäureester                      Citronellol

In dieser interessanten Reaktion haben wir die erste Umwandlung einer Säure in ihren Alkohol durch Reduktion in alkalischer Lösung.

Freie Halogene und Halogenwasserstoffsäuren wirken auf die Carboxylgruppe der Säuren verschieden ein. Im allgemeinen sind erstere gegen dieselbe indifferent, wenn sie nicht von anderen Verbindungen aus, die als Überträger dienen, verkuppelt werden. Liegen doppelte Bindungen vor, so erhält man bei Einwirkung freier Halogene durch Anlagerung

z. B. gechlorte oder gebromte Säuren. Selbstverständlich wirken Halogene auf Säuren sehr bald substituierend, indem besonders der Carboxylgruppe nahestehende Wasserstoffatome substituiert werden. Für Dikarbonsäuren ist von VOLHARD ein Verfahren ausgearbeitet worden, welches gestattet von ihnen aus zu Verbindungen zu gelangen, die ein Kohlenstoffatom weniger enthalten, eine Reaktion, die in der Terpenchemie häufig Anwendung gefunden hat (vgl. Pinsäure). Hiernach wird zuerst Wasserstoff durch Brom ersetzt, welcher der Carboxylgruppe benachbart steht, alsdann wird das Brom durch Einwirkung von Bleihydroxyd durch Hydroxyl substituiert. Auf diese  $\alpha$ -Oxysäure läßt man Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel einwirken, wobei CO abgespalten wird, so daß entweder ein Aldehyd oder bei weiterer Oxydation die Säure entsteht. Auch die Kampfersäure hat sehr wichtige gebromte Verbindungen geliefert usw. — Halogenwasserstoffsäuren wirken je nach ihrer Konzentration verschieden auf organische Säuren ein. Durch konzentrierte Salzsäure läßt sich in der Carboxylgruppe das OH durch Cl ersetzen. Verdünnte oder in wasserfreien Lösungsmitteln gelöste Halogenwasserstoffsäuren lagern an ungesättigte Säuren sehr leicht Halogenwasserstoff an, so z. B. in Eisessig gelöster Bromwasserstoff. Je nach der Natur der Säuren haben auch Invertierungen statt, indem beim Erwärmen leicht aus ungesättigten Säuren  $\gamma$ -Laktone entstehen, auch Ringsprengungen können in vielen Fällen durch Halogenwasserstoffsäuren leicht bewirkt werden, doch ist für diese Reaktion die Natur der Säure maßgebend. Während z. B. Ketosäuren wie Tanacetonketosäure oder Pinonsäure sich auf diese Weise zum Ketolakton Schmp. 63° invertieren lassen, gelingt diese Ringsprengung nicht mehr bei den zugehörigen Dikarbonsäuren, Tanacetondikarbonsäure Schmp. 143° bzw. Pinsäure. Die Ketogruppe begünstigt in diesem Falle die Aufsprengung des benachbarten Ringes, wie ja auch in andern Fällen die Ketogruppe benachbarte Bindungen des Kohlenstoffatoms stark beeinflusst. Auch die Kampfersäure verhält sich als Dikarbonsäure in bezug auf die Aufspaltungen des Fünfringes sehr indifferent.

Unterchlorige Säure bzw. unterbromige Säure üben auf die Carboxylgruppe keinen wesentlichen Einfluß aus; im freien Zustande lagern sie sich an doppelte Bindungen usw. an, in alkalischer Lösung sind sie für Methylketosäuren Oxydationsmittel, indem Dikarbonsäuren gebildet werden.

Die zweiwertigen Metalloide Sauerstoff, Schwefel usw. sind ohne greifbaren Einfluß auf die Carboxylgruppe;  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und die Salze dieser Säuren lassen die Carboxylgruppe ebenfalls unversehrt. Im übrigen wirken die wäßrigen Säuren den wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren analog, indem Ringsprengungen usw. statthaben. Bei doppelten Bindungen findet ebenfalls Laktonbildung unter gewissen Umständen statt. Ester lassen sich in manchen Fällen durch verdünnte Säuren in der Wärme verseifen. Besonders müssen wir, wie bei allen Einwirkungen der Schwefelsäure auf ungesättigte Verbindungen, auf ihre invertierende Wirkung unser Augenmerk richten.

Von den dreiwertigen Metalloiden sind besonders die Halogen-

verbin  
die H  
Säuren  
Säuren  
dassel  
Glykol  
stehen  
gehörig  
aus di  
zu erh  
organi  
sich d  
Thion  
Chlori  
die Su  
Aussch  
man i  
vielfac  
reinig  
Gefahr  
doppel  
E  
CO, C  
Ester  
V  
betriff  
indem  
üblich  
produ  
stoff  
organ  
I  
Chlor  
gut d  
findet  
des M  
Säure  
Ester  
Soda  
aus,  
Vaku  
äther  
Verb  
gewic  
dies

verbindungen wie  $\text{PCl}_5$  wegen ihrer Einwirkung auf Säuren wichtig. Wie die Hydroxylgruppe in Alkoholen, so läßt sich die Hydroxylgruppe in Säuren durch die Chloride des Phosphors substituieren; wir können die Säuren als Glycerine auffassen, in denen die drei Hydroxylgruppen an dasselbe C-Atom gebunden sind, wie wir die Aldehyde und Ketone als Glykole aufgefaßt haben, in denen an demselben C-Atom zwei Hydroxyle stehen. Auch die Säuren der ätherischen Öle sind vielfach in die zugehörigen Chloride übergeführt worden, um aus ihnen z. B. die Amide, aus diesen die Nitrile, aus diesen hinwiederum die Amine, Alkohole usw. zu erhalten. Es sind dies Reaktionen, welche sich jenen der allgemeinen organischen Chemie vollkommen anschließen. Selbstverständlich lassen sich diese Chloride auch auf anderem Wege wie durch Einwirkung von Thionylchlorid usw. aus den Säuren erhalten. Zur Darstellung der Chloride mischt man die Substanz mit  $\text{PCl}_5$  zusammen; man kann auch die Substanz in einem indifferenten Lösungsmittel lösen, muß dann aber für Ausschluß von Feuchtigkeit sorgen; nach eingetretener Reaktion destilliert man im Vakuum das gebildete Phosphoroxychlorid ab; ebenso lassen sich vielfach die entstandenen Säurechloride durch Destillation im Vakuum reinigen. Hat man es mit ungesättigten Säuren zu tun, so besteht die Gefahr, daß sich die bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  gebildete Salzsäure an doppelte Bindungen anlagert.

Beim Kohlenstoff und seinen anorganischen Verbindungen wie  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$  und  $\text{CS}_2$  haben wir eine Einwirkung auf Säuren und deren Ester unter Bildung von charakteristischen Verbindungen nicht zu erwähnen.

Was die Einwirkung von organischen Kohlenstoffverbindungen betrifft, so können wir in Säuren Wasserstoff durch Alkyle substituieren, indem wir von den Halogensubstitutionsprodukten ausgehen, und in der üblichen Weise das Halogen durch Alkyl ersetzen (vgl. Halogensubstitutionsprodukte der Säuren). — Über die indirekte Anlagerung von Kohlenwasserstoffen nach GRIGNARD an Ester vergleiche man die Einwirkung der Mg-organischen Verbindungen auf die einzelnen Ester.

Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe wie Chloroform usw. lassen sich mit Säuren und ihren Estern unter Bildung gut definierter Derivate nicht in Reaktion bringen.

Läßt man organische Säuren und Alkohole aufeinander einwirken, so findet nur dann eine erhebliche Esterbildung statt, wenn ein wasserentziehendes Mittel angewandt wird. Leitet man z. B. Salzsäure in ein Gemisch von Säure und Alkohol, so bildet sich in den meisten Fällen der zugehörige Ester in guter Ausbeute. Man gießt sodann das Ganze in Wasser, fügt Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, schüttelt mit Äther aus, destilliert den Äther ab und reinigt den Ester durch Destillation im Vakuum. Die Darstellung von Estern müssen wir bei der Untersuchung ätherischer Öle häufig vornehmen, weil die Ester gewöhnlich flüssige Verbindungen sind, von denen die physikalischen Konstanten, wie Volumgewicht, Brechungsexponent usw., bestimmt werden können, während dies bei den festen Säuren nicht der Fall ist. Aus der Bestimmung der

Molekularrefraktion des Esters kann man alsdann Schlüsse auf eventuelle doppelte Bindungen in der Säure ziehen. Die Bildung des Esters nach der angegebenen Methode durch Einleiten von Salzsäure leidet jedoch an dem Übelstand, daß sie wegen der Möglichkeit der Invertierung usw. auf eine große Anzahl von Säuren, mit denen wir es in der Chemie der ätherischen Öle zu tun haben, nämlich auf ungesättigte und auf cyclische Säuren nicht gut anwendbar ist. In diesem Falle geht man vom Silbersalz aus und läßt auf diese gut getrocknete Verbindung Jodalkyl einwirken. Das Reaktionsprodukt fraktioniert man alsdann am besten im Vakuum, da die niedrigen Jodalkyle im Vakuum vollkommen verdunsten. — In vielen Fällen genügt für die Darstellung der Ester Kochen des Alkohols mit dem Säureanhydrid. — Schließlich müssen wir als Darstellung für die Ester, die bei vielen ätherischen Ölen Anwendung findet, noch angeben, daß wir von den Alkoholaten ausgehen können. Diese Alkoholate bringt man in Wechselwirkung mit den Chloriden oder Anhydriden der Säuren. Das Ganze gießt man nach beendeter Reaktion in Wasser, fügt unter Umständen etwas Soda hinzu, äthert aus usw. Auf diese Weise lassen sich die Acetate vieler Alkohole, wie Linalylacetat, gewinnen. Die sonstigen Eigenschaften der Ester haben wir bei den einzelnen Einwirkungsreagentien kennen gelernt. — Die Einwirkungen der Säuren und Alkohole aufeinander usw. sind bei den Alkoholen selbst eingehend erwähnt worden.

Ketone, Aldehyde, Phenole reagieren in vielfacher Weise mit Säuren und ihren Estern. Diese Umsetzungen sind bei genannten Gruppen erörtert worden.

Blausäure, Isocyanensäure, Nitrile sind für die Einwirkung auf Säuren und Ester nicht von Wichtigkeit, ebensowenig Amine, Semi-carbazid usw.

**Einwirkung der Metalle und ihrer Verbindungen auf Säuren bzw. Ester.** Die einwertigen Metalle der Alkalien wirken natürlich auf Säuren in der Weise ein, daß Wasserstoff der Carboxylgruppe ersetzt wird, so daß die Alkalisalze entstehen. Bei der Einwirkung von z. B. Natrium auf gewisse Ester wissen wir, daß Wasserstoff ersetzt werden kann, wenn derselbe in bestimmter Stellung, sei es zu der Estergruppe oder einer Ketogruppe, steht. So ist Wasserstoff namentlich reaktionsfähig, wenn er entweder zwischen zwei Carboxalkylgruppen (wie in den Malonsäurealkylestern) oder zwischen einer Keto- und einer Carboxalkylgruppe (wie im Acetessigestern) steht; auch gewisse andere Stellungen von H-Atomen in Estern machen dieselben reaktionsfähig. Diese entstehenden Natriumverbindungen sind, wie wir aus der allgemeinen organischen Chemie wissen, sehr reaktionsfähige Verbindungen; bei den einzelnen Säuren werden wir auf die vielfachen Umsetzungen zurückkommen.

Die Oxyde bzw. Hydroxyde der einwertigen Metalle liefern mit den Säuren die Alkalisalze, während die Ester von ihnen zu den Säuren und Alkoholen verseift werden. Die Verseifung wird gewöhnlich in alkoholischer Lösung mit KOH vorgenommen. Zur Darstellung der Alkalisalze neutralisiert man möglichst genau mit Soda, dampft zur Trockne

ein und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Die Alkalisalze lösen sich ev. im absoluten Alkohol, während etwa im Überschuß angewandte Soda zurückbleibt; durch Verdunsten des Alkohols lassen sich die Alkalisalze gewinnen. Über die Eigenschaften der Alkalisalze ist zu sagen, daß sie in den üblichen Lösungsmitteln, besonders in Wasser, von allen Salzen gewöhnlich am löslichsten sind. Nur eine Gruppe von Säuren, und zwar die  $\alpha$ -Oxysäuren, sind als Natriumsalze in Wasser, namentlich wenn demselben Alkalilauge hinzugesetzt ist, schwer löslich. Hierher gehören z. B. die durch Oxydation aus semicyclischen Terpenen gewonnenen  $\alpha$ -Oxysäuren wie die Camphenilansäure  $C_{10}H_{16}O_3$ , die beiden Fenchensäuren  $C_{10}H_{16}O_3$ , die Sabinensäure  $C_{10}H_{16}O_3$  usw. Wir haben in der Schwerlöslichkeit derartiger Alkalisalze ein Mittel an der Hand die zugehörigen Säuren von anderen Oxydationsprodukten der Terpene zu trennen, auch gestattet die Bildung dieser  $\alpha$ -Oxysäuren einen Einblick in die Konstitution der betreffenden Terpene, da nur solche mit semicyclischer Bindung  $\alpha$ -Oxysäuren liefern können. — Bei der trocknen Destillation der Alkalisalze der Säuren finden natürlich Zersetzungen statt, deren Verlauf wir bei der Destillation der Kalksalze näher besprechen werden. — Zu erwähnen ist hier ferner die eigentümliche Aufspaltung, welche viele Säuren, besonders solche, die sich als Oxydationsprodukte der ätherischen Öle finden, durch Schmelzen mit Alkali erleiden. Es sind dies namentlich Reaktionen, welche von HLASIWETZ und GRABOWSKI studiert sind; man wendet dieselben vielfach dann an, wenn die Säuren besonders gegen Oxydationsmittel beständig sind, oder doch ihre Oxydationsprodukte keinen Einblick in die Konstitution gestatten. Die Verschmelzung mit festem KOH nimmt man im Nickeltiegel vor, bis die Masse ruhig schäumt (vgl. Kampfersäure). Jedoch sind die Schlüsse, die man aus dem Auftreten gewisser Verbindungen beim Schmelzprozeß glaubt ziehen zu dürfen, nicht immer sicher, da bei der höheren Temperatur z. B. Ringsprengungen eintreten können; so erhält man aus der Kampfersäure die Isopropylbernsteinsäure, es muß also Aufspaltung des Fünfrings dabei stattgefunden haben.

Die Metalle der ev. einwertigen Kupfergruppe — Cu, Ag, Au — sind als solche für die Umsetzungen mit Säuren bzw. Estern wenig bemerkenswert; dagegen liefern ihre Hydroxyde bzw. ihre Salze häufig charakteristische Niederschläge mit den Säuren oder deren Salzen. Allgemein kann man sagen, daß die Salze der organischen Säuren mit den sog. Schwermetallen wasserunlöslich sind; aber es treten hierbei doch recht erhebliche Unterschiede auf. Die Silbersalze sind in den meisten Fällen unlöslich; man erhält sie durch Umsetzung der neutralen Alkalisalzlösung mit Silbernitratlösung; hierbei scheiden sich die Silbersalze gewöhnlich als unlösliche Verbindungen ab. Lösliche Silbersalze pflegen im allgemeinen nur die Oxy- bzw. Ketosäuren zu liefern, während die Silbersalze der gewöhnlichen Fettsäuren unlöslich sind bzw. sich doch meist aus konzentrierten heißen wäßrigen Lösungen umkristallisieren lassen. Ganz unlöslich sind in der Regel die Silbersalze mehrbasischer Säuren. Am schlechtesten lassen sich vielfach Silbersalze von Alkohol-

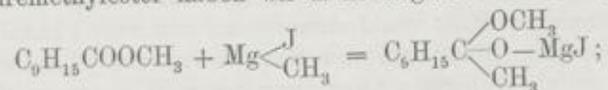
säuren reinigen, wenn sie verhältnismäßig löslich sind und schlecht auskristallisieren; auch die Silbersalze von Ketosäuren verhalten sich ähnlich, jedoch lassen diese sich, wie z. B. das Silbersalz der Ketomenthylsäure  $C_{10}H_{18}O_3$ , durch Umkristallisieren aus Wasser reinigen. Bei den zweibasischen Säuren achtete man besonders darauf, daß mit Alkali wirklich Neutralisation stattgefunden hat; wie schon früher erwähnt, gebrauchen diese Säuren namentlich in der Wärme beim Titrieren zu wenig Alkali, so daß man gezwungen ist die Titration bei niedriger Temperatur vorzunehmen. Erst dann ist man sicher, auch die mehrwertigen Silbersalze zu erhalten. Da die meisten Silbersalze lichtempfindlich sind, saugt man am besten alsbald nach der Fällung ab, wäscht wiederholt aus und bringt das Silbersalz vor Licht geschützt in einen Exsikkator und evakuiert. — Was die sonstigen Eigenschaften der Silbersalze betrifft, so lassen sie sich, wie bei den Estern erwähnt, mit Jodalkylen unter Esterbildung umsetzen; ebenso reagieren sie mit Säurehalogeniden unter Bildung von Säureanhydriden usw.

Zur Darstellung der Kupfersalze neutralisiert man ebenfalls die Säure genau mit Alkali und fällt alsdann in der Kälte mit Kupferacetat- oder Kupfersulfatlösung. Viele Säuren, namentlich die mehrbasischen, geben unlösliche Kupfersalze und können auf diese Weise abgetrennt werden; andere Säuren geben erst beim Kochen unlöslich ausfallende Kupfersalze. Diese muß man häufig heiß absaugen, da sie sich in der Kälte wieder lösen (vgl. Abbauprodukte der Pinonsäure nach TIEMANN und SEMMLER, Ber. 33, 2661). — Vielfach hat man die trocknen Kupfersalze der Destillation unterworfen; es findet hierbei häufig  $CO$ - oder  $CO_2$ -Abspaltung und Bildung eines Kupferspiegels, also Abscheidung von metallischem Kupfer, statt; aus der Kampfersäure erhielt man bei dieser Reaktion Kohlenwasserstoffe. Man achte aber darauf, daß die Reaktion zu Ringsprengungen usw. führen kann, da sie bei höherer Temperatur vorgenommen werden muß.

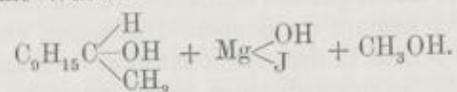
Die freien Metalle der alkalischen Erden verhalten sich meist wie die Metalle der Alkalien; die Hydroxyde bzw. salpetersauren Salze der alkalischen Erden geben häufig charakteristische Salze mit Säuren; namentlich lassen sich viele Säuren durch die Unlöslichkeit dieser Salze abtrennen; sehr viele Salze mit den alkalischen Erden sind hinwiederum durch einen gewissen Kristallwassergehalt charakterisiert; über das Nähere vergleiche man die einzelnen Säuren. — Bei der trocknen Destillation der Kalksalze erhält man bei Anwendung von Calciumhydroxyd je nach der Natur der organischen Säure Ketone oder Kohlenwasserstoffe. Am besten verfährt man so, daß man die organische Säure mit überschüssigem Calciumhydroxyd auf dem Wasserbade eindampft, bis die Masse staubtrocken ist; ein Vernebelungsrohr wird alsdann mit der feingepulverten Substanz beschickt und allmählich erhitzt; durch das heiße Rohr wird ein starker Strom von Kohlensäure geleitet. Destilliert man auf diese Weise die Kalksalze von Säuren der Benzolreihe, so erhält man neben Kohlenwasserstoffen auch Ketone; Benzoesaurer Kalk liefert neben anderen Produkten Benzol und

Benzophenon. Aber schon die Säuren hydrierter Ringe geben schwierig, und dann gewöhnlich um 2 Wasserstoffatome ärmere Kohlenwasserstoffe, noch schwerer erhält man diese aus Säuren der Fettreihe. In allen diesen Fällen entstehen Ketone. Hatte man dagegen dem Säure-Kalkgemisch Ameisensäure zugesetzt, so erhält man Aldehyde. Vielfach erzielt man bessere Ausbeuten, wenn man von den Barytsalzen ausgeht und diese im Vakuum über freier Flamme destilliert. Geraniumsaurer und ameisen-saurer Baryt liefern auf diese Weise Citral nach folgender Gleichung:  $(C_9H_{15}COO)_2Ba + (HCOO)_2Ba = 2C_9H_{15}CHO + 2BaCO_3$ . Andererseits erhält man aus caprinsäurem + essigsäurem Kalk das Methylonylketon  $C_9H_{19}COCH_3$  (Rautenöl):  $(C_9H_{19}COO)_2Ca + (CH_3COO)_2Ca = 2C_9H_{19}COCH_3 + 2CaCO_3$ . Zur weiteren Reinigung der entstandenen Aldehyde und Ketone kann man dieselben fraktioniert destillieren oder aber durch die Semicarbazone hindurch reinigen.

Das Magnesium gibt mit Halogenalkylen, namentlich Jodalkylen, metallorganische Verbindungen, welche ihrerseits mit den Estern ebenso wie mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung von Alkoholverbindungen eingehen. Diese von GRIGNARD untersuchte Reaktion vollzieht sich so, wie wir bei den Aldehyden und Ketonen angegeben haben. Für den Geraniumsäuremethylester haben wir z. B. folgende Umsetzung:



hieraus entsteht mit Wasser:



Die Reaktion ist demnach ganz analog jener der Aldehyde, nur ist bei den Estern das H der letzteren durch Oxyalkyl ersetzt.

Die Metalle der zweiwertigen Zinkgruppe — Zn, Cd, Hg — wirken im metallischen Zustande auf Säuren angewendet in der Wärme häufig sauerstoffentziehend. Die Oxyde bzw. Hydroxyde oder Salze dieser Metalle liefern vielfach charakteristische Salze mit den Säuren. Besonders eingehend sind die Zinksalze untersucht; sie weisen oft charakteristischen, beständigen Kristallwassergehalt auf. Auch die Kristallform der Zinksalze ist häufig den einzelnen Säuren eigentümlich. Zur Darstellung derselben geht man ebenfalls am besten von genau neutralisierten Alkalisalzen der Säuren aus und fällt mit Zinkvitriollösung.

Die dreiwertigen Metalle sowie ihre Derivate sind für die organischen Säuren und Ester ohne Bedeutung, vereinzelt finden sich Angaben über Aluminiumsalze.

Von den Bleiverbindungen ist zu erwähnen, daß die meisten organischen Säuren mehr oder weniger unlösliche Bleisalze liefern, so daß auf diese Weise Trennungen vorgenommen werden können; die Löslichkeit der Bleisalze ist besonders jener der Kupfersalze ähnlich. — Mit Bleisuperoxyd lassen sich verschiedentlich Oxydationen vornehmen, so liefern namentlich

$\alpha$ -Oxysäuren mit Bleisuperoxyd behandelt Keto-, Aldehyd- oder, durch weitere Oxydation letzterer, Säuregruppen. Bei der Ausführung der Reaktion setzt man am besten etwas Essigsäure oder wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu, um die etwaige Bildung unlöslicher Bleisalze zu verhindern, die sich sonst der Reaktion entziehen. Auf diese Weise erhält man aus den  $\alpha$ -Oxysäuren der semicyklischen Terpene cyclische Ketone, z. B. das Camphenilon, die Fenchokampforone, das Sabinenketon; ferner wurde die Norpinsäure aus der  $\alpha$ -Oxypinsäure auf diese Weise dargestellt.

Laktone finden sich in ätherischen Ölen sehr selten; sie reagieren im allgemeinen wie die zugehörigen Säuren; charakteristisch für sie ist, daß sie beim Kochen mit Alkalien in die freien Säuren umgewandelt werden können, aus denen sie sich wiederum mehr oder weniger leicht zurückbilden.

### VI. Phenole.

Die wichtige Klasse der Phenole findet sich unter den Bestandteilen der ätherischen Öle häufig vertreten; ihre Eigenschaften sind jenen der Alkohole, namentlich der tertiären, sehr ähnlich; da sie aber andererseits saure Eigenschaften zeigen, so erfolgt die Besprechung der chemischen Reaktionen an dieser Stelle. Bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Phenole läßt sich eine vollständige Reduktion nur in saurer Lösung erzielen; so gelangt man mit Hilfe von Jodwasserstoff usw. vom Phenol zum Benzol. An die doppelten Bindungen des Benzolkerns der Phenole Wasserstoff anzulagern gelingt äußerst schwer, nur bei ganz gewissen Konstitutionsbedingungen scheint diese Reaktion sich ausführen zu lassen, wahrscheinlich spielen auch hierbei konjugierte doppelte Bindungen eine Rolle (vgl. Salicylsäuremethylester). Sind in dem Phenolmolekül noch andere Gruppen oder Elemente vorhanden, die sich reduzieren lassen, so treten alsdann diejenigen Gesetzmäßigkeiten ein, die wir bei der Reduktion dieser Verbindungen kennen lernten. So z. B. enthält das Isoeugenol eine Propenylgruppe, welche sich, da die doppelte Bindung sich in ihr in  $\alpha$ -,  $\beta$ -Stellung zum Kern befindet, durch Natrium und Alkohol reduzieren läßt. Ebenso verhalten sich natürlich auch halogenisierte Phenole; ihnen kann durch Natrium und Alkohol das Halogen vermittelt des naszierenden Wasserstoffs leicht entzogen werden. Liegen Ketophenole oder Aldehydphenole vor, so entstehen durch Reduktion Alkoholphenole usw.

Bei der Einwirkung der freien Halogene folgen die Phenole, die sich in den ätherischen Ölen finden, denselben Gesetzen wie die Phenole in der allgemeinen organischen Chemie. Die Substitution im Kern findet nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten statt, die von den Substituenten abhängen (vgl. Eugenol, Isoeugenol, Kresol usw.). In der Kälte geht der Substituent in den Kern, in der Wärme in die Seitenkette. — Hat das Phenol in der Seitenkette doppelte Bindungen, so wird das Halogen zuerst auch in der Kälte von denselben absorbiert. Auf diese Weise erhalten wir z. B. aus dem Isoeugenol ein Dibromid.

Bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Phenole findet, wenn ungesättigte Seitenketten vorhanden sind, Addition statt.