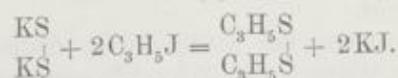


Was die Synthese dieser Disulfide anlangt, so läßt sich z. B. das Allyl-  
disulfid aus dem Kaliumdisulfid + Allyljodid darstellen nach der Gleichung:



### IX. Blausäure und ihre Ester (Nitrile).

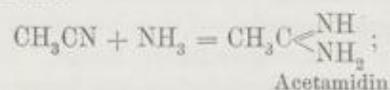
Von den stickstoffhaltigen Verbindungen unter den Bestandteilen der  
ätherischen Öle nimmt zuerst die Blausäure unser Interesse in Anspruch.  
Sie findet sich in freiem Zustande, sowie in Esterform in einigen ätherischen  
Ölen, wenn auch nur in untergeordneter Menge. Die Blausäure schließt  
sich in ihren chemischen Eigenschaften als Säure eng an die Halogen-  
wasserstoffsäuren an; sie bildet bekanntlich ein unlösliches Silbersalz,  
ist eine einbasische Säure usw. — Vermöge ihres Stickstoffgehalts läßt  
sie sich wie die Nitrile reduzieren; so erhält man aus der Blausäure  
selbst durch Reduktion Methylamin. Aus dem in vielen Cruciferen vor-  
kommenden Phenylelessigsäurenitril  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$  entsteht auf gleiche Weise  
Phenyläthylamin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Es lassen sich die Nitrile genau so  
wie die Aldehyde und Ketone als ungesättigte Verbindungen auffassen.  
Während bei diesen der Sauerstoff mit zwei Valenzen an C gebunden  
ist, erscheint in der Blausäure und den Nitrilen der Stickstoff mit  
drei Valenzen an Kohlenstoff gebunden; daher die leichte Addition von  
Wasserstoff an Nitrile. Ferner vermögen sie sich mit den Elementen  
des Wassers zu vereinigen; unter dem Einflusse konzentrierter Schwefel-  
säure gehen sie in Säureamide über, z. B.:  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CONH}_2$ ;  
diese Reaktion kann ebenfalls nur dadurch erklärt werden, daß man die  
Nitrile als ungesättigte Verbindungen ansieht. Die Amide nehmen ihrer-  
seits durch weiteres Erhitzen mit Wasser auf  $100^\circ$  ein zweites Molekül  
 $\text{H}_2\text{O}$  auf und zerfallen dabei in Säure und Ammoniak:  $\text{CH}_3\text{CONH}_2 +$   
 $\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3$ .

Zahlreichen derartigen Reaktionen werden wir bei den Derivaten  
der Bestandteile ätherischer Öle begegnen. Noch leichter findet die  
Spaltung der Nitrile in Säuren und Ammoniak statt, wenn sie ver-  
seift, d. h. mit Alkalien in alkoholischer oder wäßriger Lösung ge-  
kocht werden. Die Zeitdauer und Vollständigkeit der Verseifung der  
Nitrile ist sehr verschieden; häufig bleibt dieselbe beim Amid stehen,  
so daß dann nur ein Molekül Wasser angelagert wird. Namentlich  
scheint eine benachbarte Doppelbindung zu bewirken, daß die Verseifung  
unvollständiger und langsamer vor sich geht; so läßt sich Geranium-  
säurenitril schon außerordentlich schwer verseifen, noch schwerer das  
Nitril der Cyklogeraniumsäure. Häufig muß man tagelang am Rück-  
flußkühler kochen; die Verseifung ist beendet, wenn die Ammoniak-  
entwicklung aufhört. Schließlich kann jene dadurch beschleunigt werden,  
daß man das Nitril mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr erhitzt. Außer  
auf die Nitrilgruppe können alkoholisches Kali und andere Verseifungsmittel  
auch auf das übrige Molekül einwirken. Steht z. B. der Nitrilgruppe eine

doppelte Bindung benachbart, wie im Geraniumsäurenitril, so kann Spaltung der Kohlenstoffatomkette an dieser doppelten Bindung eintreten, indem Wasser angelagert wird.

Als fernere Umsetzung der Nitrile ist zu erwähnen, daß sie analog ihrer Umsetzung mit Wasser, mit Schwefelwasserstoff Thioamide liefern z. B.  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{CSNH}_2$ .

Mit Ammoniak und primären Aminen reagieren Nitrile in der Weise, daß sie ebenfalls wegen ihrer ungesättigten Natur diese Moleküle anlagern und Amidine bilden, z. B.:



diese lassen sich als Amide auffassen, in denen das zweiwertige O-Atom durch die zweiwertige NH-Gruppe ersetzt ist.

Ebenso reagieren die Nitrile mit Hydroxylamin; auch hier spaltet sich das Hydroxylaminmolekül in NOH und  $\text{H}_2$  und lagert sich an; es entstehen die Amidoxime oder Oxamidine, z. B.:  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{NH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ .

Diese Verbindungen sind als Amide aufzufassen, in denen das zweiwertige O-Atom durch die NOH-Gruppe ersetzt ist, oder als Amidine, in denen das NH durch NOH ersetzt ist. — Die zahlreichen Säuren der ätherischen Öle liefern derartige Verbindungen; diese lassen sich auch aus den Nitrilen darstellen, die ihrerseits bei den einzelnen Bestandteilen auf die verschiedenste Weise gewonnen werden können.

### X. Amine.

Als weitere Moleküle, die Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthalten, sind zunächst die Amine zu erörtern. Wenn sich auch unter den Bestandteilen ätherischer Öle nur wenige finden, welche zu dieser Körperklasse gehören, so ist es doch von um so größerer Wichtigkeit ihre chemischen Umsetzungen kennen zu lernen, da sie als Abkömmlinge jener häufig ausgezeichnet charakterisierte Derivate liefern.

Die Amine, z. B. der Anthranilsäuremethylester, finden sich zum Teil fertig gebildet in den ätherischen Ölen vor, zum Teil erhalten wir sie künstlich als Reduktionsprodukte der aus den zahlreichen Aldehyden bzw. Ketonen dargestellten Oxime, sowie vieler Nitroso- oder Nitrokörper (z. B. aus dem Nitromenthon), oder ferner aus den häufig dargestellten Halogenalkylen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, ferner als Reduktionsprodukte der Nitrile und schließlich durch Destillation der Ester der Isocyanensäure mit Kalilauge. Ganz analog stellen wir Amine aus den in der Natur vorkommenden Senfölen durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren her, z. B.:  $\text{CSNC}_3\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Häufig gewinnt man auch aus den Amidinen durch Behandlung mit Brom und Natronlauge Amine, wie auch durch Destillation der Amidosäuren ätherischer Öle Amine gebildet werden; beide Reaktionen verlaufen nach folgender Gleichung: