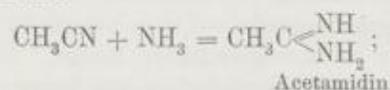


doppelte Bindung benachbart, wie im Geraniumsäurenitril, so kann Spaltung der Kohlenstoffatomkette an dieser doppelten Bindung eintreten, indem Wasser angelagert wird.

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 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.

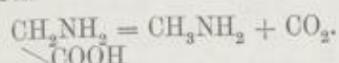
Als weitere Moleküle, die Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthalten, sind zunächst die Amine zu erörtern. Wenn sich auch unter den Bestandteilen ätherischer Öle nur wenige finden, welche zu dieser Körperklasse gehören, so ist es doch von um so größerer Wichtigkeit ihre chemischen Umsetzungen 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:

für die Amide:

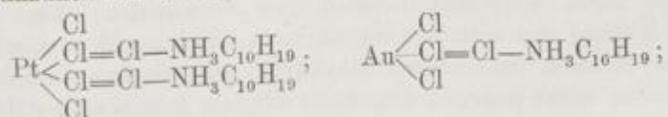


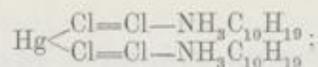
für die Amidosäuren:



Die Amine zeigen im allgemeinen folgende Eigenschaften. Da sie Derivate des Ammoniaks sind, so nähern sie sich demselben in ihren Eigenschaften, welche jedoch durch die Alkylgruppen modifiziert sind. Die Amine mit Alkylgruppen von niederem Kohlenstoffgehalt sind in Wasser löslich, dagegen solche mit höherem in Wasser unlöslich oder schwerlöslich; in Äther, in den Kohlenwasserstoffen, absolutem Alkohol usw. lösen sie sich dagegen leicht. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die aus ätherischen Ölen gewonnenen Amine meist flüssig, Anthranilsäuremethyl-ester schmilzt bei ca. 25°. Im Geruch nähern sich viele Amine mit Radikalen von höherem Kohlenstoffgehalt merkwürdigerweise den zugehörigen Alkoholen, ebenso wie die zugehörigen Nitrile. Vom chemischen Standpunkte aus betrachtet sind die Amine teilweise als gesättigte, teilweise als ungesättigte Verbindungen anzusehen, insofern als der dreiwertige Stickstoff unter Umständen fünfwertig werden kann. Die Amine zeigen basischen Charakter, d. h. sie vermögen mit Säuren Salze zu bilden. Reduziert man ein Oxim zum Amin, z. B. das Menthonoxim zum Menthylamin, so kann man auf Grund der basischen Natur letzteres von den gleichzeitig gebildeten Alkoholen trennen; man neutralisiert das Menthylamin mit verdünnter Säure und entfernt die indifferenten Produkte durch Ausäthern. Die Löslichkeit der Salze der Amine richtet sich nach der Natur der Base und der Säure; vielfach ist es gelungen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Salze die einzelnen Basen zu trennen. Am häufigsten stellt man die oxalsauren Salze dar, auch viele Nitrate, ebenso die Pikrate zeichnen sich durch Unlöslichkeit aus. Viele Oxalate und Pikrate sind in Äther unlöslich, während die Komponenten löslich sind; um diese Salze darzustellen, löst man Base und wasserfreie Oxalsäure bzw. Pikrinsäure in Äther und fügt beide Lösungen zusammen. Auch absoluter Alkohol eignet sich als Lösungsmittel, so daß die Salze beim Mischen der Lösungen alsbald auszukristallisieren pflegen.

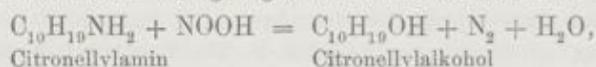
Mit gewissen Metallchloriden bilden die Basen den Ammoniumdoppelsalzen ganz analoge Verbindungen; es sind dies Verbindungen, die wir als Chlorwasserstoffsäuren auffassen können, z. B. PtCl_6H_2 , AuCl_4H , HgCl_4H_2 . Wir müssen bei diesen annehmen, daß das Chlor zum Teil dreiwertig auftritt und mit je zwei Valenzen aneinander gekettet ist, so daß wir z. B. für die Doppelsalze dieser Chloride mit Menthylamin folgende Konstitutionsformeln anzunehmen haben:





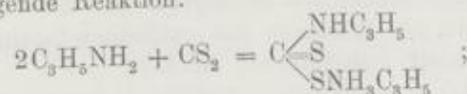
wir haben es demnach mit Salzen der Platin-, Gold-, Quecksilberchlorwasserstoffsäure zu tun. Nicht alle Basen liefern unlösliche Salze mit diesen Säuren, so daß wir bei den einzelnen Bestandteilen der ätherischen Öle wesentliche Unterschiede kennen lernen werden.

Fassen wir die Amine als Substitutionsprodukte des Ammoniaks auf, so können wir uns vorstellen, daß ein, zwei oder drei Wasserstoffatome desselben durch Kohlenstoffvalenzen gesättigt sind, welche den gleichen oder auch verschiedenen Alkylen angehören können. Wir unterscheiden demnach primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkyle ersetzt sind. Diese Unterscheidungen sind für uns wichtig, da wir unter Umständen dadurch in den Stand gesetzt werden die Natur eines ätherischen Öles zu ergründen, wenn z. B. durch Substitution von Wasserstoffatomen Nitrogruppen eintreten, aus denen durch Reduktion Amine erhalten werden können. Um zu entscheiden, ob ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin vorliegt, stehen uns folgende Reaktionen zu Gebote: 1. Behandeln wir primäre Amine mit salpetriger Säure, so lassen sich dieselben fast ausnahmslos mehr oder weniger glatt in Alkohole überführen, z. B.:

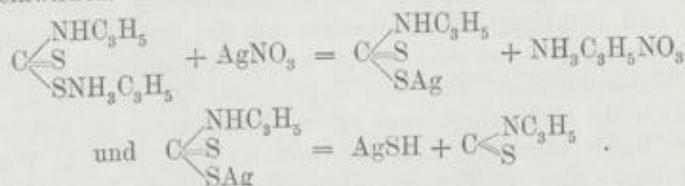


eine Reaktion, die ganz analog derjenigen bei Umsetzung von Ammoniak mit salpetriger Säure zu Wasser und Stickstoff verläuft. Liegen sekundäre Amine vor, so erhalten wir Nitrosoverbindungen, die sich als schwere Öle sofort auszuschleiden pflegen, oft auch alsbald erstarren, z. B. Anhydripulegonhydroxylamin: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ONH} + \text{NOOH} = \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}\cdot\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Häufig sind diese Nitrosoverbindungen beständig, zuweilen sind sie auch leicht zersetzlich, wie gerade in dem angeführten Beispiel. Zu den sekundären Aminen gehören auch die Piperidine, überhaupt die cyclischen Imine, von denen WALLACH eine große Anzahl dargestellt hat (vgl. Tannacetone, Dihydrocarvon, Isothujon, Menthon, Pulegon usw.). Auch diese geben teilweise feste Nitrosoverbindungen. Lassen wir dagegen auf tertiäre Amine salpetrige Säure einwirken, so bleiben sie diesem Reagens gegenüber indifferent, so daß wir auf diese Weise tertiäre Amine von sekundären und primären trennen können. 2. Primäre Amine können wir nach A. W. v. HOFMANN (B. 3, 767) daran erkennen, daß sie mit Chloroform und Kalilauge erhitzt Carbylamine liefern; z. B.: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CHCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NC} + 3\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. An dem intensiven Geruch, der diesen Verbindungen eigen ist, können wir erkennen, ob ein primäres Amin vorgelegen hat. 3. Primäre, sekundäre und tertiäre Amine verhalten sich gegen Schwefelkohlenstoff usw. verschieden. Löst man die Amine in Alkohol und setzt CS_2 hinzu, so werden aus den primären und sekundären Aminen Salze der Alkyldithiocarbaminsäure gebildet; auf tertiäre Amine wirkt dagegen CS_2 nicht ein, sie lassen sich daher durch

Destillation mit Wasserdampf übertreiben und dadurch abtrennen; wir haben dabei folgende Reaktion:



auf dieses Salz läßt man alsdann HgCl_2 oder FeCl_3 oder AgNO_3 durch Kochen einwirken. Es entstehen hierbei Senföle nach folgender Gleichung:

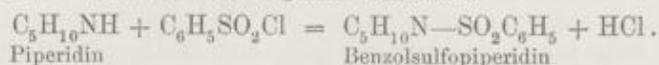


Auf diese Weise werden aus primären Aminen Senföle gebildet, allerdings reagiert nach den soeben entwickelten Formeln nur die Hälfte des angewandten Amins unter Bildung von Senföle. Die sekundären Amine bleiben als unveränderte dithiocarbaminsaure Salze zurück, ohne mit den zugefügten Metallsalzen reagiert zu haben. Demnach läßt sich so eine Trennung herbeiführen. 4. Das Benzolsulfochlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ gestattet uns die Frage zu entscheiden, ob wir es mit einer primären, sekundären oder tertiären Base zu tun haben (Methode von HINSBERG). Lassen wir dieses Reagens auf eine primäre Base einwirken, z. B. auf Dihydrocarvylamin $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$, so haben wir folgende Umsetzung:



man verfährt dabei so, daß man Benzolsulfochlorid zu wäßriger Alkalilauge und dann sofort die zu untersuchende Base hinzufügt und tüchtig durchschüttelt. Liegt nun, wie in dem angegebenen Falle, eine primäre Base vor, so haben wir in dem durch das Radikal $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ substituierten Amin eine Verbindung, in welcher das noch vorhandene und an N gebundene Wasserstoffatom derartig durch diesen sauren Substituenten beeinflußt ist, daß es gegen Alkalimetalle ausgetauscht werden kann, so daß wir demnach in der wäßrigen alkalischen Lösung nunmehr das Alkalisalz dieses substituierten Amins haben. Setzen wir zu dieser alkalischen Lösung Säure, so wird nach vollständiger Neutralisation des freien Alkalis der geringste Überschuß von Säure einen Niederschlag der Benzolsulfobase hervorrufen. Diese Reaktion ist äußerst scharf und kann mit geringen Mengen Base ausgeführt werden. Allerdings muß man beachten, daß je nach der Natur des Alkyls in der Base auch die Substitution des Wasserstoffatoms in dem Benzolsulfamin leichter oder schwerer ist; je kohlenstoffreicher das Radikal ist, je basischer es sich erweist, desto mehr wird auch die saure Natur dieses Wasserstoffatoms abgeschwächt, so daß demnach gewisse primäre Basen mit derartigen Radikalen sich nach der Einwirkung des Benzolsulfochlorids nicht in dem überschüssigen Alkali lösen, zumal wenn man nicht ganz konzentrierte Alkalilauge angewendet hat; in konzentrierten Laugen sind also fast alle Benzolsulfoverbindungen primärer Basen löslich, nur einige wenige scheinen

hier eine Ausnahme zu machen (vgl. DUDEN, B. 33, 477—481; MARCKWALDT, B. 32, 3512). Haben wir es dagegen mit einer sekundären Base zu tun, z. B. mit den von WALLACH aus cyclischen Isoximen dargestellten Piperidinen, so vollzieht sich folgende Reaktion:

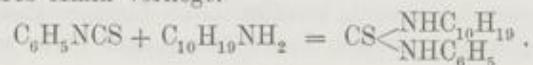


Nach dem Hinzufügen der Base zu der alkalischen Benzolsulfochlorid-emulsion und tüchtigem Durchschütteln pflegen diese Benzolsulfoverbindungen sekundärer Basen sich sofort körnig kristallinisch abzuscheiden; da kein Wasserstoffatom mehr an N gebunden ist, so können sie auch nicht mehr in die alkalische Lösung gehen. Haben wir es mit tertiären Basen zu tun, so findet überhaupt keine Einwirkung statt, da kein Wasserstoffatom mit dem Chlor des Benzolsulfochlorids reagieren kann. 5. Primäre, sekundäre und tertiäre Basen zeigen z. B. Jodmethyl gegenüber verschiedenes Verhalten; primäre Basen können zwei Atome Wasserstoff gegen Alkyl austauschen, sekundäre nur eins, tertiäre keins; letztere bilden direkt mit Jodmethyl das Methylammoniumjodid. Die Entstehung dieser verschiedenen Produkte gestattet zu entscheiden, ob primäre, sekundäre oder tertiäre Basen vorliegen. Am besten läßt man direkt Jodmethyl auf die Base einwirken; bei zu heftiger Einwirkung verdünnt man mit absolutem Methylalkohol; in beiden Fällen setzt man quantitative Mengen des Jodmethyls hinzu und sucht zu ermitteln, welche Gruppe von Basen vorliegt. Zur Trennung der hierbei entstehenden Basen kann man die fraktionierte Destillation im Vakuum anwenden, oder man benutzt die verschiedene Löslichkeit der Salze der Basen (Oxalate, Pikrate), aus denen alsdann die Basen wieder in Freiheit gesetzt werden können.

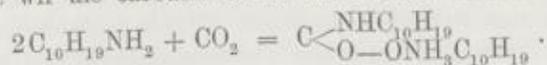
Als weitere Eigenschaft der Basen ist zu erwähnen, daß sehr schön kristallisierende Verbindungen entstehen, wenn man die Basen mit organischen Säurechloriden oder Anhydriden behandelt; so gibt es ein Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-Menthylamin.

Ferner vermögen primäre Amine mit Aldehyden (wie Benzaldehyd) glatt zu reagieren und häufig sehr charakteristische Verbindungen zu geben, z. B. Menthylamin: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NC}_{10}\text{H}_{19} + \text{H}_2\text{O}$; es können hierbei auch zwei Moleküle Base in Reaktion treten, wie dies z. B. immer der Fall sein muß bei sekundären Basen, während tertiäre Basen überhaupt nicht reagieren können.

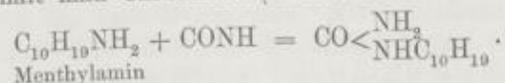
Mit Senfölen reagieren primäre oder sekundäre Basen ebenfalls unter Bildung von Thioharnstoffen. Man verwendet am besten Phenylsenfö, welches, in wenig Benzol gelöst, der ebenfalls in Benzol gelösten Base hinzugesetzt wird; die gebildeten Thioharnstoffe kristallisieren fast momentan aus, nur in einigen Fällen ist es angebracht in der Kälte stehen zu lassen. Findet beim Mischen der Benzollösungen keine Erwärmung statt, so kann man schon hieran erkennen, daß kein primäres oder sekundäres, sondern tertiäres Amin vorliegt:



Viele Basen geben mit Kohlensäureanhydrid kristallinische Verbindungen, welche wir als carbaminsaure Salze ansehen müssen, so z. B.:



Läßt man Isoocyansäure CONH auf primäre oder sekundäre Basen einwirken, so erhält man Carbamide (substituierte Harnstoffe), z. B.:



Ganz analog den Sulfoharnstoffen erhält man phenylierte Carbamide, wenn man vom Carbanil $CONC_6H_5$ ausgeht.

Die angeführten Reaktionen mögen genügen, um zu zeigen, daß wir die primäre, sekundäre oder tertiäre Natur einer Base auf den verschiedensten Wegen ermitteln können, daß ferner diese Entscheidung wegen der chemischen Natur des Ausgangsmaterials, aus dem die Base dargestellt ist, wichtig ist. Daher eignen sich diese Abkömmlinge der Amine außerordentlich für Identitätsnachweise der Ketone, Aldehyde, Alkohole usw., aus denen sie hergestellt sind, zumal da sich derartige Amine fast aus allen Körperklassen der Bestandteile der ätherischen Öle gewinnen lassen. Über die weiteren Eigenschaften der Amine sei kurz noch folgendes erwähnt. Naszierender Wasserstoff ist im allgemeinen ohne Wirkung auf dieselben; ungesättigte Amine können durch Jodwasserstoff zu gesättigten reduziert werden. Oxydationsmitteln gegenüber verhalten sich die Amine im allgemeinen indifferent; liegen ungesättigte Verbindungen vor, so setzt die Oxydation natürlich bei den Doppelbindungen ein. Läßt man Schwefelsäure auf Basen einwirken, so können beim Kochen Invertierungen statthaben, wenn bicyclische oder ungesättigte Basen vorliegen; dasselbe tritt natürlich beim Kochen mit Säuren der dreiwertigen Metalloide ein. Das Verhalten der Basen gegen salpetrige Säure haben wir schon kennen gelernt, ebenso jenes gegen CO_2 . Metalle, ihre Sauerstoffverbindungen, Hydroxyde, Sulfide usw. sind im allgemeinen ohne Einwirkung. Das Verhalten der organischen Verbindungen haben wir bereits bei Angabe der Unterscheidungsmerkmale zwischen primären, sekundären und tertiären Basen erwähnt.

Verbindungen, welche C, S, N, H enthalten (Senföle). Gering ist der Anteil, welchen die ätherischen Öle zur Klasse der Senföle stellen, aber gerade diese haben wir in erster Linie an Bestandteilen ätherischer Öle studieren können; ihr Studium ist für uns notwendig einerseits, um sie als Bestandteile ätherischer Öle identifizieren, andererseits um sie als Derivate aus Umsetzungen der ätherischen Öle in ihren Eigenschaften genau festlegen zu können. Gelegentlich der Entscheidung der Frage über die primäre, sekundäre oder tertiäre Natur eines Amins lernten wir ihre Bildungsweise aus primären Aminen kennen. Die Senföle sind die Ester der Isothiocyansäure: CSNH. Deshalb können wir sie auch aus den Isoocyansäureestern mittels P_2S_5 , ferner aus den isomeren Estern der Rhodanwasserstoffsäure CNSH durch Umlagerung gewinnen.

Was die Eigenschaften der Senföle anlangt, so zerfallen sie bei der Reduktion natürlich in die verschiedensten Moleküle, teilweise geht die Reduktion bis zum Schwefelwasserstoff. Durch naszierenden Wasserstoff aus Zink und Salzsäure entstehen Thioformaldehyd und primäre Amine, z. B.: $\text{CSNC}_2\text{H}_5 + 4\text{H} = \text{HCSH} + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Bei der Behandlung mit Halogenen tritt Verharzung ein (vgl. A. 285, 154); erhitzt man die Senföle mit Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° , so zerfallen sie in primäre Amine, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure; z. B.: $\text{CSNC}_3\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_5 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. — Beim Erwärmen mit geringen Mengen verdünnter Schwefelsäure zerfallen sie in Amine und Kohlenoxysulfid, z. B. $\text{CSNCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{NH}_2\text{CH}_3$. — Mit Ammoniak bzw. mit Aminen vereinigen sich die Senföle zu alkylierten Thioharnstoffen, wie wir bereits bei den Aminen sahen. — Von der Einwirkung organischer Verbindungen sei erwähnt, daß sie mit Carbonsäuren alkylierte Säureamide und COS liefern, z. B.: $\text{CSNCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{COS} + \text{N} \begin{array}{l} \text{HCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{array}$; mit Säureanhydriden entstehen alkylierte Säureimide und COS (B. 26, 2848). Für das Allylsenföle haben wir hiernach

folgende Umsetzung: $\text{CSNC}_3\text{H}_5 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = \text{COS} + \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{array}$. Mit

Metallen und ihren Verbindungen reagieren Senföle ebenfalls; die wichtigste Umsetzung für uns ist die, daß wir beim Kochen der alkoholischen Lösung mit HgO oder HgCl_2 den Schwefel der Senföle durch O ersetzen können, so daß wir demnach von den Estern der Isothiocyansäure zu den Estern der gewöhnlichen Cyansäure gelangen, z. B.: $\text{CSNC}_3\text{H}_5 + \text{HgO} = \text{HgS} + \text{CONC}_3\text{H}_5$; diese Ester geben mit Wasser sofort Dialkylharnstoffe, z. B.: $\text{CONC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CONHC}_3\text{H}_5$, und weiter $2\text{CONHC}_3\text{H}_5$

$+ 2\text{KOH} = \text{CO} \begin{array}{l} \text{NHC}_3\text{H}_5 \\ \text{NHC}_3\text{H}_5 \end{array} + \text{CO}_2\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Diese letztere Verbindung ist das Sinapolin; dasselbe erscheint also als ein Umwandlungsprodukt des Senföls.

Die Eigenschaften des Indols, Skatols vgl. bei diesen.

Identifizierung.

Betrachten wir die physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Bestandteile, soweit sie soeben beschrieben wurden, so erkennen wir, daß einige Derivate besonders leicht herzustellen sind, daß ferner das äußere Verhalten nur weniger Eigenschaften geeignet erscheint, dadurch einen bestimmten Bestandteil der ätherischen Öle in einem Öl als solchen nachzuweisen. Kurzum der Nachweis eines Bestandteils, seine Identifizierung, ist einmal abhängig von der mehr oder weniger größeren Leichtigkeit, mit welcher wir die Verbindung aus dem ätherischen Öl abtrennen können, sowie von diesem Abscheidungsprodukt selbst, sei es, daß es der Bestandteil selbst ist oder ein Derivat des-