

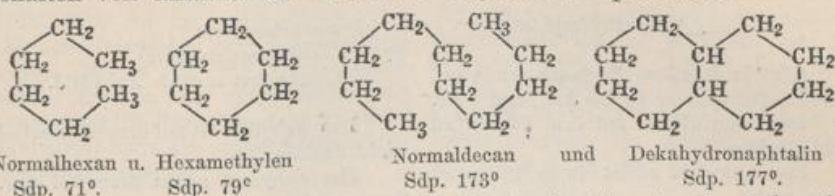
## Hydrocyklische Verbindungen.

(Alicyklische oder hydroaromatische Verbindungen.)

Wie in jeder anderen Disciplin, bedeutete auch für die organische Chemie der Mangel an einer einheitlichen Classification, welcher nach Aufstellung der Sechseckformel, für das Benzol und dessen Derivate (s. d.), sich geltend machte und die aliphatischen von den aromatischen Substanzen durch einen weiten, anscheinend nicht überbrückbaren Abstand trennte, nur einen Zustand des Uebergangs und der Umwandlung. Da die Chemie diejenigen Körper zusammenstellt, die durch einfache Metamorphosen aus einander hervorgehen, kann man, Angesichts der sich fortwährend mehrenden genetischen Beziehungen, zwischen den beiden grossen vorgenannten Gruppen eine unübersteigliche Scheidewand, in welchem Sinne es auch sei, heute nicht mehr aufrecht erhalten. In gleicher Weise verknüpfend wirkt auch der weitere Umstand, dass die neueren räumlichen Anschauungen über das Kohlenstoffatom dazu veranlassen, die Constitution der Fettkörper mit derjenigen der Benzolderivate zu vergleichen, und einheitliche Principien auf beide Körperklassen anzuwenden. Von der allergrössten Bedeutung für ein völlig einheitliches System der Kohlenstoffverbindungen ist endlich die Thatsache, dass die Leere, welche inmitten der aliphatischen und aromatischen Verbindungen Jahrzehnte hindurch sich vorfand, durch eine mehr und mehr anwachsende Schaar höchst interessanter Körper bevölkert wird. Diese Verbindungen hat man mit Rücksicht auf die überraschenden Beziehungen, die sie gleichzeitig zu den Fettkörpern und zu den Benzolderivaten aufweisen, bald alicyklische, bald hydroaromatische, genannt; will man sie nur mit Rücksicht auf ihre bereits zuverlässig erforschte Constitution und Configuration bezeichnen, dann wird man ihnen ebenso passend — zugleich im Hinblick auf die lange Reihe der „heterocyklischen“ Substanzen den Namen der **hydrocyklischen Verbindungen** beilegen dürfen, da sie geschlossene Ringsysteme von Kohlenstoffatomen bilden, die mit Wasserstoff wenigstens in den Grenzfällen so gesättigt erscheinen, als sich dies nach den heutigen Ansichten mit dem Fortbestehen eines „geschlossenen“ Ringsystems verträgt.

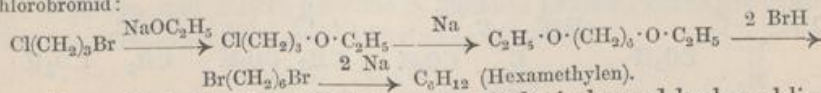
Es ist diese Namensfrage für die neue Körperklasse jedoch keine sonderlich wichtige, denn man wird in absehbarer Frist in der Lage sein, die Reihe der Kohlenwasserstoffe von Methan bis zum Anthracen und darüber hinaus, wie sie im Steinkohlentheer sich neben einander finden, auch in ununterbrochener Reihenfolge in den Lehrbüchern abzuhandeln. Zur Zeit scheint, schon in Folge der ungleichmässigen Bearbeitung der verschiedenen Gruppen — die reactionsfähigen aromatischen Kohlenwasserstoffe waren weitaus die beliebtesten Ausgangsmaterialien — eine Trennung der Kohlenstoffverbindungen in grosse Gruppen, auf deren nahen Zusammenhang jedoch stets Gewicht zu legen ist, die Uebersicht über das Ganze eher zu erleichtern, als zu erschweren. Man spricht also aus derartigen Zweckmässigkeitsgründen noch bis auf Weiteres von aliphatischen, hydrocyklischen, aromatischen und heterocyklischen Verbindungen.

Stellt man die Formeln der aliphatischen Verbindungen mit Hilfe der Modelle von tetraëdrischen Kohlenstoffatomen her, dann gelangt man bei Aneinanderlagerung von 3 oder mehr Atomen (S. 60) niemals zu geradlinigen Ketten, sondern zu Zickzacklinien oder, oft mit mehr Wahrscheinlichkeit, zu offenen ringförmigen Gestalten: die theoretische Betrachtung führt derart zu einem unmittelbaren Vergleich zahlreicher aliphatischer und hydrocyklischer Substanzen. So gering bei einer solchen Auffassung der Unterschied analoger Körper aus beiden Gruppen in Bezug auf Constitution und Configuration sehr häufig ist, so wenig weichen auch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften von einander ab. Man hat dergestalt beispielsweise:

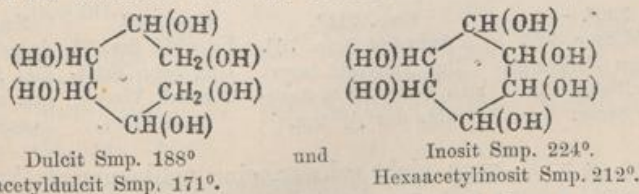


Schon die geringsten Abweichungen in der Constitution haben für isomere Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe viel bedeutendere Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften und dem Verhalten gegen Reagentien zur Folge, als solche für vergleichbare Verbindungen aus der aliphatischen und hydrocyklischen Gruppe zu beobachten sind. Diese überaus grosse Aehnlichkeit in den physikalischen und chemischen Eigenschaften führt dazu, die aliphatischen Verbindungen, in gleicher Weise wie die hydrocyklischen als Ringsysteme, und zwar als offene, unter günstigen Bedingungen indessen leicht schliessbare Ringsysteme zu betrachten.

Der directe experimentelle Beweis für diese unmittelbare Zusammengehörigkeit des Hexans und Hexamethylens (vgl. I. Aufl. S. 377) wurde 1894 (B. 27, 216) von W. H. Perkin jun. erbracht, welcher Hexamethylen  $C_6H_{12}$  in sehr befriedigender Ausbeute aus Hexamethylenbromid  $Br(CH_2)_6Br$  (Sdp. 135° unter 20 mm) durch Natrium erhielt (identisch mit dem von v. Baeyer (B. 27, R. 117) aus Ketohexamethylen gewonnenen  $C_6H_{12}$ ). Die Darstellung aus Hexamethylenbromid ging aus vom Trimethylenchlorbromid:

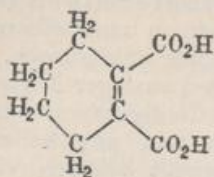


Ein vollständiger Parallelismus für aliphatische und hydrocyklische Substanzen, in Bezug auf Eigenschaften und Verhalten, ist in vielen Fällen auch für Alkohole und für Säuren wahrnehmbar; z. B. für:



Die hydrocyklischen Carbonsäuren haben vollständig den Charakter gesättigter oder ungesättigter Säuren der

Fettreihe: so zeigt beispielsweise der directe Vergleich der  $\Delta^1$  Tetrahydrophthalsäure mit der Pyrocinchonsäure (symm. Diäthylmaleinsäure), dass die vollendete Ringschliessung von nur geringem Einfluss auf das Verhalten ist (v. Baeyer):

 $\Delta^1$  Tetrahydrophthalsäure

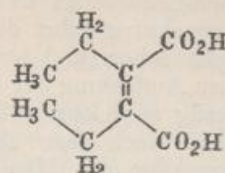
Geht in feuchtem Zustande schon bei Wasserbadtemperatur in das Anhydrid über.

Das Anhydrid ist auf dem Wasserbad leicht flüchtig.

Das Anhydrid addirt Brom bei gew. Temp. nicht.

Der Methyl ester nimmt leicht Brom auf.

Geht erst bei mehrstündigem Kochen mit Natriumamalgam in Hexahydrophthalsäure über.

Pyrocinchonsäure  
(symm. Diäthylmaleinsäure)

Existirt fest nur als Anhydrid.

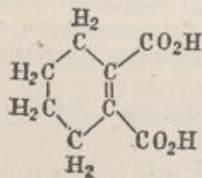
Das Anhydrid ist auf dem Wasserbad leicht flüchtig.

Das Anhydrid addirt Brom bei gew. Temp. nicht.

Der Methyl ester nimmt leicht Brom auf.

Geht erst bei mehrstündigem Kochen mit Natriumamalgam in Diäthylbernsteinsäure über.

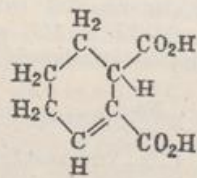
Die Aehnlichkeit zwischen hydrocyclischen Säuren und Säuren der Fettreihe geht indessen noch weiter, indem sie sich auch auf die (für die Darstellung der isomeren Glieder praktisch wichtigen) Umlagerungen erstreckt und einen Vergleich der physikalischen Eigenschaften in den verschiedensten Richtungen gestattet. Es ist das u. a. der Fall für isomere Tetrahydrophthalsäuren einerseits, Citra- und Itaconsäure andererseits.

 $\Delta^1$  Tetrahydrophthal-säure

Smp. 120°. —

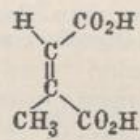
Anhydrid Smp. 74°.

Gibt beim Einkochen mit Kalilauge die  $\Delta^2$  Säure.

 $\Delta^2$  Tetrahydrophthal-säure

Smp. 215°.

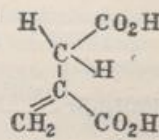
Anhydrid Smp. 79°. Das Anhydrid lagert sich bei 215° in dasjenige der  $\Delta^1$  um.



Citraconsäure

Smp. 80°.

Anhydrid Sm. 7°. Gibt beim Erhitzen mit Wasser Itaconsäure.

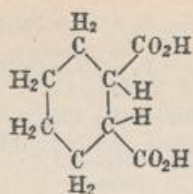


Itaconsäure

Smp. 162°.

Anhydrid Sm. 68°. Das Anhydrid lagert sich in Citraconanhydrid um.

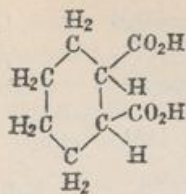
So ist es z. B. auch nicht schwer, eine vollkommene Analogie der Hexahydrophthalsäure mit den dialkylirten Bernsteinsäuren in Bezug auf physikalische und chemische Eigenschaften nachzuweisen:



Hexahydrophthalsäuren.

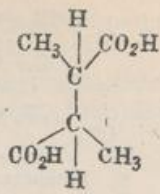
trans (fumaröide)

In 434 Thln. Wasser von 20° löslich. Smp. 215°. Gibt ein bei 140° schmelzendes Anhydrid, das bei längerem Erhitzen in das cis-Anhydrid übergeht. Gegen Salzsäure in der Hitze beständig.



cis (maleinöide)

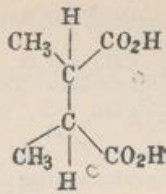
In Wasser leichter löslich. Smp. 192° unter sofortiger Umwandlung in das bei 32° schmelzende Anhydrid. Erhitzen mit Salzsäure führt in die fumaröide Form über.



Dimethylbernsteinsäuren.

trans (fumaröide)

In 96 Thln. Wasser von 14° löslich. Smp. 192—194°. Gibt mit Acetylchlorid ein bei 38° schmelzendes Anhydrid, das beim Erhitzen in das cis-Anhydrid übergeht. Gegen Salzsäure in der Hitze beständig.



cis (maleinöide)

In 33 Thln. Wasser von 14° löslich. Smp. 120—123°. Gibt bei 200° ihr bei 87° schmelzendes Anhydrid. Erhitzen mit Salzsäure führt in die fumaröide Form über.

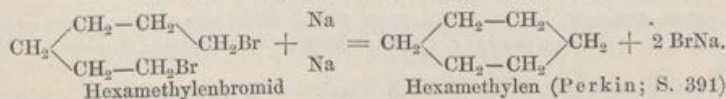
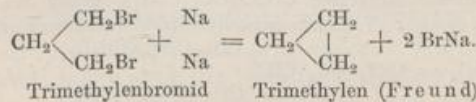
Dergestalt lassen sich die Hydrophthalsäuren etc., mit wesentlichem Vortheil für die Ermittlung ihrer Constitution, zu den Abkömmlingen der Bernsteinsäure mit offener Kette in Beziehung bringen. Sie reihen sich insbesondere an der Fumarsäure, Maleinsäure, Methylmethylbernsteinsäure, Dimethylbernsteinsäure, Dimethylmaleinsäure (A. 269, 164.)

Hydrocyklische Verbindungen entstehen, ihrer Zwischenstellung zwischen aliphatischen und aromatischen Substanzen entsprechend, durch geeignete Reactionen aus jeder dieser beiden Körperklassen. Besonders wichtige und allgemeine Darstellungsmethoden sind:

## I. Aus aliphatischen Verbindungen.

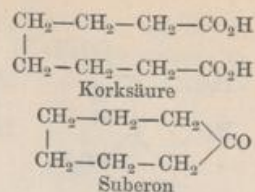
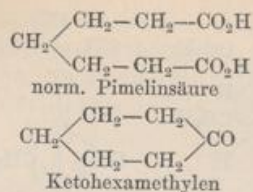
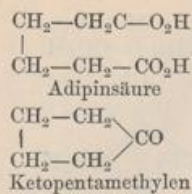
Diese Bildungsweisen sind naturgemäss die zahlreichsten und wichtigsten.

1. Aus Alkylendibromiden geeigneter Constitution, die namentlich aus Glycolen und 2 BrH gewonnen werden können, erhält man durch Natrium hydrocyklische Kohlenwasserstoffe:



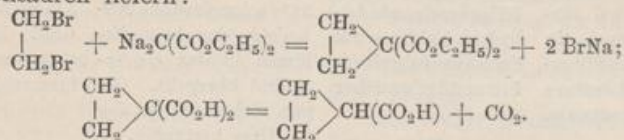
Ebenso: Methyltetramethylen  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3}$ , Methylpentamethylen  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3}$  etc.

2. Die Dicarbonsäuren: Adipinsäure und ihre Homologen (S. 200 und 201) liefern durch Zersetzung ihrer Kalksalze in der Wärme hydrocyklische Ketone (J. Wislicenus):



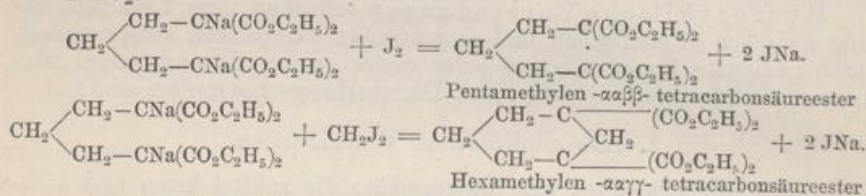
Diese „Ringketone“ bilden ein werthvolles Ausgangsmaterial für die Darstellung weiterer hydrocyclischer Substanzen, indem man die CO-gruppen überführt in :CH·OH, :CH·Br, :CH<sub>2</sub>; :C(OH)(CN) etc.

3. Aus Alkylendibromiden und Dinatriummalonsäureester bekommt man Polymethyldicarbonsäureester, deren Säuren unter CO<sub>2</sub>-abspaltung Monocarbonsäuren liefern:



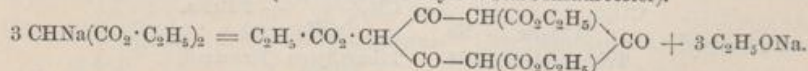
Ganz analog entstehen Tetra- und Pentamethyldicarbonsäureester.

4. Aus den Dinatriumsalzen der Alkylendimalonsäureester eliminiert Jod das Natrium unter Ringschliessung; Jodmethylen CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> führt zugleich CH<sub>2</sub> in den entstehenden Ring ein. Aus den isolirten freien Tetracarbonäuren erhält man durch Erhitzen Dicarbonsäuren und 2 CO<sub>2</sub>.



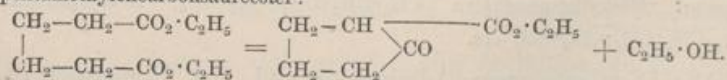
5. Höchst bemerkenswerth sind ferner die Condensationen der Dicarbonsäureester mittelst Natrium, wodurch man zu Ketonearbonäuren (resp. deren Estern) gelangt, dem Ausgangsmaterial für weitere Derivate z. B.

3 Mol. Natriummalonsäureester CHNa(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> geben bei 140° Phloroglucintricarbonäureester (Triketohexamethylentetracarbonäureester).



In ganz analoger Weise erhält man aus 2 Moleculen Bernsteinsäureester den Succinylbernsteinsäureester (p-Diketohexamethyldicarbonäureester). Näheres s. S. 427.

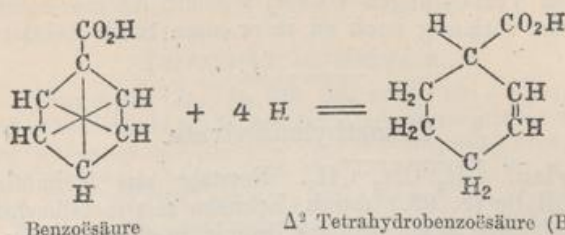
Adipinsäureester gibt dagegen durch Condensation innerhalb eines Moleculs den β-Ketopentamethylencarbonäureester:



6. Diazomethan CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und Diazoessigester verbinden sich direct mit wasserstoffärmeren Carbonäureestern der Fettreihe, und die so er-

haltenen Pyrazoline gehen unter Stickstoffabspaltung in Trimethylen-derivate über (E. Buchner, B. 28, R. 290.).

II. Durch Reduction aromatischer Substanzen, vermittelt NaHg, Natrium in heisser alkoholischer Lösung, Jodwasserstoff oder Jodphosphonium bei hohen Temperaturen etc.



Die Benzolkohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge vermögen 2, 4 oder 6 Atome Wasserstoff (ebenso auch Chlor oder Brom) aufzunehmen. Nach den bisherigen Beobachtungen addirt sich Wasserstoff an das Benzol selbst und seine Derivate weniger leicht und glatt wie an die Olefine, indem z. B. Erhitzen auf 280–300° mit Jodphosphonium, das vorzugsweise zur Bildung der niederen Additionsproducte führt, oder mit höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.99), welche namentlich die Hexahydroderivate  $\text{C}_6\text{H}_8$  liefert, erforderlich ist, um zu diesen wasserstoffreicheren Substanzen mit ringförmig geschlossener Kette zu gelangen. Zur Erklärung der isomeren Derivate dieser Additionsproducte muss man räumliche Vorstellungen benutzen (vgl. S. 61).

Von denjenigen Substanzen, die beim jetzigen Stand der Kenntnisse zu den hydrocyklischen Verbindungen gezählt und als Zwischenglieder der aliphatischen und der aromatischen Gruppe betrachtet werden müssen, haben besonders Terpene und Campherarten durch ihre weite Verbreitung im Pflanzenreich eine hervorragende praktische Bedeutung. Von grossem Interesse sind daneben alle hierher gehörigen Verbindungen in theoretischer Hinsicht. Namentlich wird man auch die oben aufgeworfene Frage nach der Configuration mancher Fettkörper (Geraniol, Citral, Linalool) bei einem sorgfältigen Vergleich derselben mit den Terpenen kaum anders als dahin beantworten können, dass in Folge der, durch die neuesten Forschungen immer deutlicher hervortretenden Natur des Kohlenstoffatoms auch jenen aliphatischen Substanzen die Structur von offenen Ringsystemen zukommt.

Die Gruppe der hydrocyklischen Verbindungen kann schon jetzt nach ihrem äusseren Umfange mit den anderen Körperklassen concurriren. Es gehören dahin auch die wichtigen Chinone, die bekanntlich in vielfacher Weise eine Oeffnung des in ihnen noch geschlossenen Ringes gestatten. Es sind ferner dazu zu rechnen die von Bamberger u. Aa. erfolgreich studirten Wasserstoffadditionsproducte des Naphthalins, der Naphtole und der Naphtylamine. Aber auch unter den später abzuhandelnden heterocyklischen Verbindungen gibt es solche, welche den aliphatischen Substanzen besonders nahe stehen: z. B. die Wasserstoffadditionsproducte des Pyridins, wie das nach Ladenburg aus Pentamethyldiamin unter Ringschliessung entstehende Piperidin, ferner solche des Chinolins u. s. w. Für den mit der organischen Chemie schon Vertrauten wird diese Bemerkung genügen, um die grosse

Bedeutung des Gebiets ausser Zweifel zu setzen und den Ueberblick über dasselbe zu vervollständigen; für den minder Kundigen setzt dagegen ein volles Verständniss der zuletzt genannten hydrocyclischen Verbindungen bei der heutigen, oben dargelegten Situation, die Kenntniss nicht nur der aliphatischen, sondern auch einzelner aromatischen und heterocyclischen Verbindungen voraus, weshalb die hier zuletzt angedeuteten Substanzen vorläufig noch an ihrer alten Stelle belassen werden.

### Trimethylderivate.

**Trimethylen**,  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2}$ . Entsteht aus Trimethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  (S. 93.) durch Erhitzen mit metallischem Natrium (Freund 1882), oder indem man das Bromid in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler mit Zinkstaub auf 50—60° erwärmt. Es ist ein dem Propylen ähnlich riechendes, durch einen Druck von 5—6 Atmosphären condensirbares Gas, das sich nur schwierig, unter Oeffnung des Trimethylenrings, mit Brom zu Trimethylenbromid (Constitutionsbeweis) und mit Jodwasserstoff zu Normalpropyljodid (Sdp. 102°) vereinigt. Hierdurch so wie durch seine Beständigkeit gegen Permanganatlösung, unterscheidet es sich vom Propylen (S. 80.).

Methyltrimethylen,  $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ , aus  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ . Sdp. + 5°. Beständig gegen verd.  $\text{MnO}_4\text{K}$ ;  $\text{Br}_2$  regenerirt im Sonnenlicht das Ausgangsmaterial. Vinyltrimethylen,  $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , Sdp. 40°;  $D_0 = 0.743$ . Gibt ein Bromid und einen Glycol (Sdp. 207°). Aethylidentrimethylen,  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3}$ , Sdp. 37.5°;  $D_0 = 0.723$ . Addirt  $\text{Br}_2$  und  $\text{JH}$ .

**Trimethylenmonocarbonsäure**,  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}}$ . Aus  $\alpha$ -Trimethylen dicarbonsäure  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2}$  bei 210°. Schmilzt bei 18° und siedet bei 183°; schwach riechend, in Wasser etwas löslich. Brom wirkt bei gew. Temperatur nicht ein.

**$\alpha$ -Trimethylen dicarbonsäure**,  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2}$ . Ihr Ester entsteht durch Einwirkung von Aethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  auf Dinatriummalonsäureester  $\text{Na}_2\text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Der bei 206—208° siedende Ester gibt durch Verseifung, Eindampfen und Extrahiren der schwefelsauren Lösung mit Aether die freie Dicarbonsäure, Smp. 140—141°. Bei 210° gibt sie Monocarbonsäure, neben Butyrolacton.

**$\beta$ - und  $\gamma$ -Trimethylen dicarbonsäure**,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \overline{\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}}$ , haben ihrer Entstehung zufolge dieselbe Constitution; sie sind daher, in gleicher Weise wie Dicarbonsäuren des Hexamethylens (s. u.) stereoisomer; die  $\beta$ -Säure, die leicht in ein Anhydrid übergeht, ist die maleinöide oder cis-Form, die  $\gamma$ -Säure die fumaröide oder trans-Form. — Die  $\beta$ -Säure erhält man aus  $\alpha$ -Trimethylen tricarbonsäure bei 190°; ebenso aus der Tetracarbonsäure; sie schmilzt bei 139° und liefert in höherer Temperatur ein bei 56—57° schmelzendes Anhydrid, das unter 15 mm gegen 180° siedet. — Der Ester der  $\gamma$ -Säure entsteht aus Acrylsäure diazoessigester,  $\text{CO}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \overline{\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , beim Erhitzen unter  $\text{N}_2$ -abspaltung; die freie Säure schmilzt bei 175° und ist destillirbar. Ueber Trimethylen- und tricarbonsäuren s. B. 27, 868; 28, R. 290.

**$\alpha$ -Trimethylen tricarbonsäure**,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \overline{\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2}$ , aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureester (S. 153) und Malonsäureester etc., schmilzt bei 184° unter  $\text{CO}_2$ -abspaltung.

**sym. Trimethyl tricarbonsäuren**,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \overline{\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})}$ , cis-Form (aus  $\alpha$ -Tetracarbonsäure) schmilzt bei 150°; trans-Form bei 220°.

Die  $\alpha$ -Tetracarbonsäure,  $(\text{CO}_2\text{H})_2 \overline{\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})}$ , schmilzt bei 95—100° unter  $\text{CO}_2$ -austritt; die  $\beta$ -Tetracarbonsäure,  $(\text{CO}_2\text{H})_2 \overline{\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2}$ , geht bei 200° in das Anhydrid der  $\beta$ -Dicarbonsäure über.

Auch acetylrte Trimethylen-carbonsäuren sind bekannt: beispielsweise  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , deren Aethylester (Sdp. 195°) aus Aethylenbromid und Acetessigester, vermittelt 2 Mol. Natriumäthylat, entsteht; die freie Säure ist ölförmig und liefert bei 200° Acetyltrimethylen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ , Sdp. 113°. — Acetyltrimethylenoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ , schmilzt bei 50–51° und lässt sich unzersezt verflüchtigen.

### Tetramethylderivate.

Das freie Tetramethylen  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$  konnte bisher nicht erhalten werden. Das bei 153° schmelzende Amid der Tetramethylen-carbonsäure gibt mit Brom und Natronlauge Tetramethylenamin,  $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ , Sdp. 82°. Salpetrige Säure verwandelt dasselbe in Hydroxytetramethylen,  $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ , Sdp. 123°. (B. 28, R. 298.). Methyltetramethylen,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , Sdp. 39–42°, aus dem entsprechend bromirten Pentan. Ferner wurden eine Anzahl vom Tetramethylen derivirender Carbonsäuren synthetisch dargestellt und untersucht (Perkin).  $\alpha$ -Tetramethylen-dicarbon-säure,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , deren Aethylester (Sdp. 224°) aus Trimethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  und Malonsäureester  $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  vermittelt Natriumäthylat (2 Mol.) erhalten wird (daneben entsteht aus 1 Mol. Bromid und 2 Mol. Ester auch noch Pentantetracarbonsäureester); die freie Dicarbon-säure krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 155° und liefert dabei Tetramethylenmonocarbonsäure,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$ , eine in ihrem Geruch an die Fettsäuren erinnernde Flüssigkeit, Sdp. 194°.  $\beta$ - oder cis-Tetramethylen-dicarbon-säure,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$ , aus einer Tetracarbonsäure bei 150°; die Dicarbon-säure schmilzt bei 138° und spaltet als eine substituirte Bernsteinsäure, bei 300° Wasser ab, unter Bildung eines Anhydrids,  $\text{C}_4\text{H}_6(\text{CO})_2\text{O}$ , Smp. 77°. Erhitzen mit starker Salzsäure auf 190° verwandelt die cis-Säure in eine stereoisomere trans-Säure vom Smp. 131°. B. 27, R. 734.  $\alpha$ -Tetramethylen-tetracarbonsäure,  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Aus der Dinatriumverbindung des Butan-tetracarbonsäureesters (S. 248) mit Brom entsteht der flüssige, verseifbare Aethylester; die krystallinische freie Säure spaltet bei 150° 2  $\text{CO}_2$  ab. — Die Truxillsäuren (Dizimmt-säuren) (Liebermann) sind als Diphenyltetramethylen-dicarbon-säuren,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ , aufzufassen (B. 23, 2516; 24, 2589; 27, 1410) und raumisomer.

Tetramethylenmethylketon,  $\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , bei 135° siedendes Oel; Aethylketon siedet bei 145°. Ueber die Derivate (Carbinole etc.) vgl. B. 25, R. 371. Ditetramethylenketon,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ , durch Destillation von tetramethylen-carbonsäurem Calcium mit Kalk (daneben entsteht Aethylen oder Dimethylen, statt des erwarteten Tetramethylens); das Keton bildet ein farbloses, pfeffermünzartig riechendes Oel, Sdp. 204–205°.

Tetramethylen-carbonsäureamid,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , durch Destillation von Ammoniak-salz; Blättchen vca. Smp. 138°. — Tetramethylen-cyanid,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$ , aus dem vorigen durch Destillation mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ , als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, Siedepunkt 150°. — Tetramethylen-methylamin,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , durch Reduction des Nitrils mit Natrium; das Chlorhydrat schmilzt und zersetzt sich bei 235°.

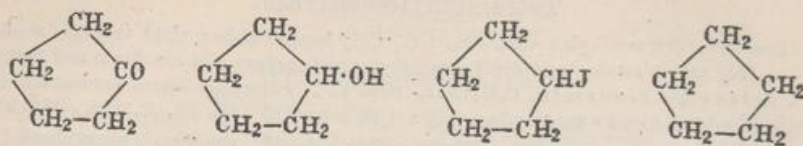
### Pentamethylderivate.

Bei der trockenen Destillation von adipinsäurem Kalk oder Baryt erhält man das, auch in den Holzölen vorkommende flüssige, bei 130·5° siedende Adipinketon oder Ketopentamethylen,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ ; das Oxim schmilzt bei 56°. Durch Natrium wird das Keton in einen Alkohol übergeführt, das Hydroxypentamethylen  $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})$ , ein farbloses,



bei 139° siedendes Oel; mit verdünnter Salpetersäure gehen sowohl Keton, wie Secundäralkohol glatt in Glutarsäure über. Jodwasserstoff verwandelt das Hydroxypentamethylen in das bei 167° siedende Jodpentamethylen,  $C_5H_9J$ , welches von Zink und Salzsäure zu einem bei 50.5° siedenden leichten Oel dem Pentamethylen  $C_5H_{10}$ , reducirt wird (J. Wislicenus und Hentschel, B. 26, R. 706).

Man hat die Formeln:



Ketopentamethylen    Oxypentamethylen    Jodpentamethylen    Pentamethylen.

Methylpentamethylen,  $CH_3 \cdot \overline{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ , entsteht durch Einwirkung von Natrium auf 1,5-Dibromhexan und siedet bei 70°.

$\beta$ -Methylketopentamethylen,  $CH_3 \cdot \overline{CH} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2$ , aus dem Kalksalz der  $\beta$ -Methyladipinsäure (Smp. 84.5°), durchdringend riechendes Keton vom Sdp. 143°; das Keton gibt durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung einen Alkohol, das  $\beta$ -Hydroxymethylpentamethylen,  $CH_3 \cdot \overline{CH} \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2$ , Sdp. 50° (12 mm). (B. 25, 3517; 26, 775.)

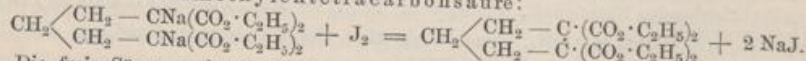
Interessante chlorhaltige Abkömmlinge der beiden Diketopentamethylene,  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO$  und  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO$ , sind namentlich aus Brenzcatechin und Orthoamidophenol durch Oxydation mit Chlor (unter Umwandlung des sechsgliedrigen Benzolrings in einen Fünfering) erhalten worden; zu halogenisirten Ketonen oder Carbonsäuren des Pentamethylens gelangt man auch mit Chlor oder unterchloriger Säure von der Chloranilsäure, mit Brom von der Bromanilsäure.

Als Ketoderivate des Pentamethylens fasst man auch die Leukonsäure und Krokonsäure auf: **Leukonsäure**,  $C_5H_8O_9 = \overline{CO} \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO + 4 H_2O$ , durch Oxydation der Krokonsäure, in welche sie durch Reduction mit schwefliger Säure wieder zurückverwandelt wird; in Wasser leicht lösliche Nadeln, die mit Hydroxylamin ein Pentoxim,  $C_5(NOH)_5$  geben. — **Krokonsäure**,  $C_5H_8O_5 = \overline{CO} \cdot C(OH) \cdot CO \cdot C(OH) \cdot CO$ , durch Spaltung mancher hexasubstituierter Benzolderivate, z. B. aus Trichinoyl (s. d.) beim Kochen mit Wasser, unter Austritt von  $CO_2$ . Die Krokonsäure krystallisirt in gelben Blättern mit 3 Mol.  $H_2O$ . Ihr Kaliumsalz,  $C_5K_2O_5 + 3 H_2O$ , bildet orangegelbe Nadeln.

Pentamethylencarbonsäure,  $C_5H_9 \cdot CO_2H$ , u. a. aus Jodpentamethylen durch's Cyanid; schweissartig riechende Substanz, Smp. — 3°, Sdp. 215°.

$\alpha$ -Methylpentamethylencarbonsäure,  $CH_3 \cdot C_5H_8 \cdot CO_2H$ , Sdp. 219° (B. 21, 741.).

Die Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters gibt mit Jod oder Brom den Ester einer Pentamethylentetracarbonsäure:



Die freie Säure spaltet bei 200—220° 2  $CO_2$  ab, und man bekommt so eine trans-Pentamethylendicarbonsäure,  $CO_2H \cdot \overline{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overline{CH} \cdot CO_2H$ . Dieselbe krystallisirt aus Wasser in warzenähnlichen Massen, Smp. 160°; bei 140° spaltet sie mit Acetylchlorid Wasser ab und bildet ein Anhydrid, Smp. 73°; dieses gibt unter Wasseraufnahme die cis-Pentamethylendicarbonsäure, Smp. 140°.

Eine Hydroxypentamethylencarbonsäure,  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)$ , wurde aus Tetramethylenbromid und Dinatriummalonester sowie durch CNH-addition aus Ketopentamethylen gewonnen und bildet Nadelchen vom Smp. 103° (B. 26, 708; 27, 1228.) Auch Ketopentamethylencarbonsäuren wurden beschrieben, vgl. B. 26, 373.

**Pentamethylen**,  $\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CH}_2$ , aus Jodpentamethylen und alkoholischem Kali, Siedep. 45°; gibt ein Dibromid  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$  (B. 26, R. 708.).

$\alpha$ -Methylpentamethylen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , aus  $\beta$ -Hydroxymethylpentamethylen durch Wasserentziehung mit Chlorzink, Sdp. 71°.

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Ketopentamethylen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ , Sdp. 157°, im Holzöl. Oxydation gibt  $\alpha$ -Methylglutarsäure.

**Cyclopentadien**,  $\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{CH} = \text{CH} \end{matrix} \text{CH}_2$ , findet sich in den Destillationsvorläufen des Rohbenzols und der comprimierten Oelgase. Diese Vorläufe polymerisiren sich rasch (ähnlich wie das Isopren  $\text{C}_5\text{H}_8$  aus Kautschuk, S. 87 und Styrol) und liefern dann beim Fractioniren (im luftverdünnten Raume) eine zwischen 160–175° siedende Fraction, die beim Kochen in einer Metallblase wieder zerfällt, indem Cyclopentadien stromweise entweicht; Sdp. 41° unter 760 mm;  $D_{15,6} = 0.8047$ . In Wasser unlöslich, mit Alkohol, Aether, Benzol mischbar. Aeusserst reactionsfähig. Conc. Schwefel- oder Salpetersäure wirken explosionsartig, verdünnte Säuren verharzen. Addirt  $\text{ClH}$ ,  $2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2$  unbeständige Krystalle, Smp. 45°),  $2\text{Br}_2$  etc. Seine spontane Polymerisationsfähigkeit zu dem bei 170° unter Rückzerfall siedenden  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  s. o. (B. 29, 552.)

## Hexamethylderivate.

### Gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Das Hexamethylen und seine Homologen sind als die höchstmögliche Sättigungsstufe geschlossener Ringe in ihrem Gesamtverhalten den Paraffinen äusserst ähnlich und differiren wesentlich von den isomeren Olefinen, die eine offene Kette und noch eine, Addition äusserst leicht gestattende Doppelbindung besitzen. Den Paraffinen gleichen die „alicyclischen“ oder „hydroaromatischen“ Hexahydride nicht nur in chemischer Hinsicht, sondern auch durch ihren Siedepunkt, ihre Unlöslichkeit in Schwefelsäure etc., unterscheiden sich jedoch durch ihr höheres specifisches Gewicht. In Folge der ringförmig geschlossenen Structur ihres Molecüls gehen diese Körper durch Abspaltung von Wasserstoff (beim Erhitzen mit Schwefel, Bromirung etc.) mehr oder weniger leicht wieder in Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  resp. Homologe oder Substitutionsproducte desselben über; demgemäss liefern sie mit rauchender Schwefelsäure Sulfoderivate, meist weniger glatt mit Salpetersäure Nitroderivate des Benzols und seiner Homologen; Oxydationsmittel führen häufig, unter gleichzeitiger Eliminirung des Additionswasserstoffs zu den gewöhnlichen Benzolcarbonsäuren. Die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  des kaukasischen Petrols, die „Naphtene“, sind vielleicht identisch mit den Hexamethylenhomologen.

**Hexamethylen** (Cyclohexan),  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , Constitution s. S. 391. Ist durch seine Bildungsweisen aufs engste mit Substanzen der Fettreihe verknüpft. Wurde durch Reduction aus Keto-hexamethylen (aus n-pimelinsäurem Kalk), durch den Alkohol und das Jodid hindurch dargestellt.

Es entsteht ferner aus Hexamethylenbromid  $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$  durch Natrium (S. 393). Das Hexamethylen siedet bei  $79^\circ$ ; seine allseitige Untersuchung steht noch aus (vgl. B. 27, 217; 28, 1022.). Das chemische Verhalten des Kohlenwasserstoffs ist ganz dasjenige eines gesättigten (paraffinartig). — Einem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , dem „Hexahydrobenzol“ der aus Benzol mit Jodwasserstoff 1.99 bei  $280^\circ$  entsteht und schon bei  $70^\circ$  siedet, wurde längere Zeit die Constitution des Hexamethylens zugeschrieben; nach neueren Angaben liegt jedoch hier vielleicht das, in der hohen Temperatur durch Umlagerung entstandene Methylpentamethylen (S. 398) vor (B. 28, 1024.).

Wie dem auch sei, so entspricht doch die ältere Auffassung, welche das paraffinähnliche Hexamethylen und die von ihm abstammenden Derivate oder zu ihm in nahen genetischen Beziehungen stehenden Substanzen vorzugsweise als „Benzolabkömmlinge“ betrachtet, bloss weil sie einen Ring enthalten, dem heutigen Stande der Kenntnisse nicht mehr (vgl. Tiemann und Semmler, B. 29, 119.).

Das Hexamethylen  $(\text{CH}_2)_6$  besitzt ringförmige Bindung der sechs Methylengruppen. Die Configuration des Hexamethylenrings ist nach dem Kohlenstofftetraedermodell so denkbar, dass die sechs Kohlenstoffatome in einer Ebene und je sechs Wasserstoffatome in zwei, von jener ersten gleichweit entfernten parallelen Ebenen liegen, ferner jedes Wasserstoffatom den übrigen 12 Atomen gegenüber dieselbe Stellung einnimmt. Hieraus erklärt sich nach v. Baeyer die Existenz von isomeren Substitutionsproducten des Hexamethylens: von je zwei isomeren Hexahydromellithsäuren, Hexahydroterephthalsäuren etc. (s. d.) dadurch, dass die in das Hexamethylen eintretenden Substituenten nur in die eine (z. B. die obere) oder in beide Wasserstoffebenen eintreten; cis- und trans-Isomerie. In diesen und zahlreichen anderen Fällen sind also zur Erklärung der Existenz isomerer Benzolderivate räumliche Vorstellungen erforderlich. Die Nothwendigkeit, sich solche räumliche Vorstellungen zu bilden, ergibt sich z. B. aus der Existenz von 2 isomeren Benzolhexachloriden,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_6$ , (Mitscherlich 1835 und Meunier 1884).

**Benzolhexachloride,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_6$ .** Ihre Isomerie wie diejenige anderer Substitutionsproducte des Hexamethylens  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , wird durch verschiedene räumliche Configuration erklärt.

$\alpha$ - oder trans-Benzolhexachlorid. Chlor wird im Sonnenlicht auf die Oberfläche von Benzol geleitet, das sich in grossen Kolben befindet. Das so entstehende  $\alpha$ -Benzolhexachlorid ist die unbeständigere Modification und krystallisirt in schieferrhombischen Prismen von Smp.  $157^\circ$ . Zum Sieden erhitzt, zerfällt es in 1.2.4-Trichlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ , Smp.  $17^\circ$ , und  $\text{HCl}$ ; ebenso wird es leicht durch alkoholisches Kali zerlegt.

$\beta$ - oder cis-Benzolhexachlorid (Meunier 1884; C. R. 98, 436 und 1268; vgl. B. 17, 2256.). Leitet man in siedendes Benzol (unter Rückfluss) im Sonnenlichte Chlorgas, bis die Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf ca.  $135^\circ$  gestiegen ist, so erhält man neben dem  $\alpha$ - auch das beständigere  $\beta$ -Benzolhexachlorid. Durch 25–30-stündiges Kochen mit (3 Thln.) Cyankalium und Weingeist zerstört man die im rohen Hexachlorid (4 Thln.) enthaltene  $\alpha$ -Modification (gibt  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ ); das  $\beta$ -Benzolhexachlorid wird durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es bildet Octaeder, die erst bei  $310^\circ$  schmelzen und sich dann sofort verflüchtigen. Beständiger, wie die  $\alpha$ -Modification, geht es auch beim Destilliren (langsam) oder mit alkoholischem Kali auch in das gewöhnliche Trichlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ , Smp.  $17^\circ$ , über. Dampfdr. gef. 9.3 bez.  $10.0$ .

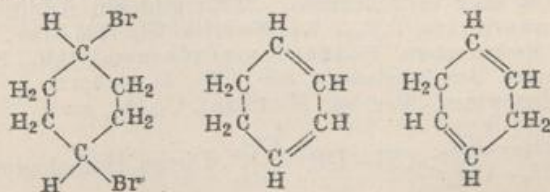
**Monochlorbenzolhexachloride,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_7$ .** Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modificationen entstehen neben einander, wenn man mit verdünnter Natronlauge überschichtetes Chlorbenzol mit einem Chlorstrom behandelt.  $\alpha$ -Chlorbenzolhexachlorid schmilzt bei  $146^\circ$  und ist, ob-

wohl nicht leicht, sublimierbar.  $\beta$ -Chlorbenzolhexachlorid schmilzt bei  $260^\circ$  und ist bei vorsichtigem Erhitzen gleichfalls unzersetzt sublimierbar. Beide Chloride gehen (mit alkohol. Kali etc.) in 1, 3, 4, 5-Tetrachlorbenzol über.

**Benzolhexabromid**,  $C_6H_6Br_6$ . Aus Benzol (kalt oder siedend) und Brom im Sonnenlicht (neben viel  $C_6H_5Br$ ). Schiefe rhombische Prismen, isomorph mit  $\alpha$ - $C_6H_6Cl_6$ . Smp.  $212^\circ$ . Gibt mit alkoholischem Kali  $\alpha$ -Tribrombenzol.

**Tetrahydrobenzol**,  $C_6H_{10}$ . Das Hexahydrophenol,  $C_6H_{11}\cdot OH$ , gibt mit Bromwasserstoff das entsprechende Bromid, Sdp.  $162-163^\circ$  ( $714\text{ mm}$ ), welches beim Erhitzen mit Chinolin in Tetrahydrobenzol übergeht. Lauchartig riechende Flüssigkeit, Sdp. ca.  $82^\circ$ . Gibt ein Dibromid, ferner ein Nitrosochlorid vom Smp.  $152^\circ$  (v. Baeyer 1893).

**Dihydrobenzol**,  $C_6H_8$ . Die geometrisch isomeren Chinite  $C_6H_8(OH)_2$  liefern mit Bromwasserstoff ein Gemenge von Cis- und Trans-Paradibromhexamethylen,  $C_6H_{10}Br_2$  von denen das letztere schöne Krystalle bildet. Beide Dibromhexamethylene geben beim Erhitzen mit Chinolin unter Austritt von  $2HBr$  Dihydrobenzol (v. Baeyer 1892). Dasselbe ist eine benzolähnliche Flüssigkeit von lauchartigem Geruch; es siedet bei  $84-86^\circ$ . Mit  $2BrH$  vereinigt es sich zu einem gesättigten Dibromid; mit Brom liefert es ein sehr schön krystallisirendes Tetrabromid  $C_6H_8Br_4$ , Smp.  $185^\circ$ . Concentrirte  $SO_4H_2$  löst das Dihydrobenzol mit rother Farbe; alkohol.  $SO_4H_2$  färbt sich blau. Dihydrobenzol kann seiner Entstehung nach 2 Formeln haben:



Seine Eigenschaften machen es höchst wahrscheinlich, dass dieser Körper als einer der einfachsten Repräsentanten der ganzen Gruppe der Terpene betrachtet werden muss.

**Methylhexamethylen** (Hexahydrotoluol),  $C_6H_{11}\cdot CH_3$ . Durch Reduction des siebenwerthigen Alkohols Perseit mit Jodwasserstoff; aus Suberon durch den Alkohol und das Jodid; im kaukasischen Petrol; im Harzöl. Sdp.  $100-101^\circ$ .  $D_0 = 0.774$ . Gibt mit Brom und  $AlBr_3$  Pentabromtoluol.

**Tetrahydrotoluol**,  $C_6H_9\cdot CH_3$ . Durch trockene Destillation von Colophon oder Fichtenharz. Wird wie andere ringförmige Kohlenwasserstoffe der Terpengruppe durch Schwefelsäure zum Theil völlig hydriert, vielleicht durch das, bei Oxydation eines anderen Theils freiwerdende  $SO_2$ . Dihydrotoluol,  $C_6H_7\cdot CH_3$ . Aus Toluol und  $PH_4J$ . Sdp.  $105-108^\circ$ .

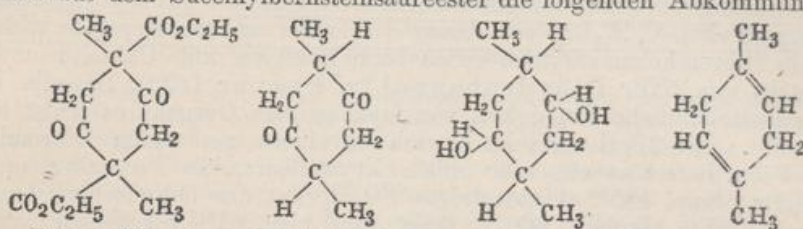
**1,3-Dimethylhexamethylen** (Hexahydrometaxylo),  $C_6H_{10}(CH_3)_2$ . Im kaukasischen Petrol (Oktonaphten). Vermittelt Reduction von Dimethylketoexamethylen (aus  $\alpha\alpha_1$ -dimethylpimelinsäurem Kalk); Siedepunkt  $119.5^\circ$ ;  $D_{19/4} = 0.7688$ . Auch aus Metaxylo mit  $JH$ . Gibt mit Salpetersäure Trinitrometaxylo, Smp.  $175^\circ$ ; mit Brom und  $AlBr_3$  entsteht Tetrabrommetaxylo (B. 28, 781). Auf ganz analoge Weise lässt sich auch 1,3-Diäthylhexamethylen darstellen; Sdp.  $169-171^\circ$ ;  $D_{22/4} = 0.7957$ . (B. 28, 1344.)

**Tetrahydrometaxylo**  $C_6H_8(CH_3)_2$ . Aus Camphersäure mit  $JH$ ; ebenso aus Derivaten dieser Säure. Sdp.  $119^\circ$ ;  $D_0 = 0.814$ . Gibt Trinitrometaxylo.

**Dihydroxylol, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.**

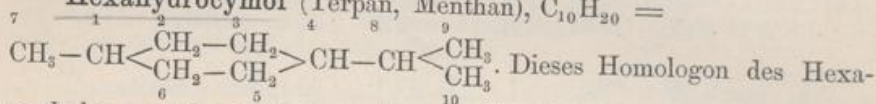
Eines der theoretisch möglichen Dihydroorthoxylol (Cantharen) wurde aus Cantharidin u. a. durch successive Anwendung von Jodwasserstoff und concentrirter Kalilauge gewonnen; es siedet bei 134°, riecht terpenartig, absorbiert den Sauerstoff und wird von verdünnter Salpetersäure zu Orthotoluyll- resp. Phtalsäure oxydirt. Dihydro-metaxylol, CH<sub>3</sub>·C : CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>) : CH. Entsteht aus Methylheptenon (S. 168) durch Chlorzink, unter Wasserabspaltung und Ringschliessung. Sdp. 132–134°; D<sub>20</sub> = 0.8275.

Ein **Dihydroparaxylol**, wahrscheinlich Δ 1.4, ist nach einer allgemein anwendbaren Methode (v. Baeyer, B. 25, 2122) aus Succinylbernsteinsäureester (s. d.) erhalten worden, indem man aus letzterem ein Paradimethylderivat gewinnt, das durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> und ein geeignetes Reduktionsverfahren den Kohlenwasserstoff liefert. Man erhält aus dem Succinylbernsteinsäureester die folgenden Abkömmlinge:



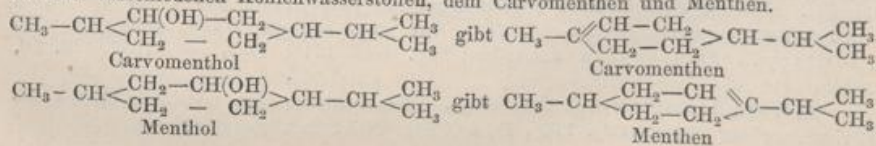
Dieses Dihydroparaxylol siedet bei 133–134° (720 mm), riecht terpenartig und ist sehr veränderlich. Brom gibt ein Additionsproduct.

Hexahydromesitylen, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Aus Mesitylen. Sdp. 135–138°. Gibt Trinitromesitylen; ferner Mesitylensäure. Hexahydro-pseudocumol, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Im kaukasischen Petrol (Nononaphten). Aus Pseudocumol. Sdp. 135°. D<sub>0</sub> = 7812.

**Hexahydrocymol (Terpan, Menthan), C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> =**

Dieses Homologon des Hexamethylens wurde durch Reduction des Menthols mittelst Jodwasserstoff und Phosphor gewonnen, oder mittelst Schwefelsäure (wobei ein Theil des Menthols dehydrogenisirt und in Cymolsulfosäure übergeführt wird, B. 27, 1638); auch durch Reduction von Terpenhydrat. Siedepunkt 169°; D<sub>0</sub> = 0.8067.

**Tetrahydrocymole, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>.** 1. Carvomenthen, Sdp. 175–176°; addirt Br<sub>2</sub>. 2. Menthen, Sdp. 167–168°, D<sub>20</sub> = 0.81. — Das Carvon, ein Keton C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, lagert sich leicht in Carvacrol, 1, 2, 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)(OH)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), um; es hat daher den Keton-sauerstoff auch in Orthostellung zur Methylgruppe; dasselbe gilt ferner für das von ihm durch vollständige Reduction mittelst Natrium sich ableitende Carvomenthol, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>·OH, welches somit als Terpanol mit OH in 2 (oder 6, das gleichwerthig ist) erscheint. Andererseits erweist das mit Carvomenthol isomere Menthol C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>·OH, sich als Oxyhexahydrocymol und als ein secundärer Alkohol, der leicht zu einem Keton oxydirbar ist: Menthol muss daher, unterschiedlich vom Carvomenthol, die OH-gruppe in 3 (resp. 5) haben. Entzieht man dem Carvomenthol nun Wasser, so gelangt man zu zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen, dem Carvomenthen und Menthen.



**Dihydrocymol** oder **Methyl-isopropyl-dihydrobenzol**,  $C_{10}H_{16} = C_6H_5(CH_3)(C_3H_7)$ , Sdp.  $174^\circ$ , wurde nach der oben beschriebenen Methode aus Methyl-isopropyl-succinylbernsteinsäureestern (Sdp.  $195-200^\circ$  unter  $15\text{ mm}$ ) gewonnen — erste Synthese eines Terpens (v. Baeyer 1893). Es besitzt vollständig die wesentlichen Eigenschaften der Terpene, und ist vermuthlich mit einem derselben identisch. (B. 26, 232 ff.)

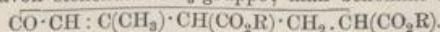
Weitere Synthesen in der Terpengruppe.

An die v. Baeyer'schen Synthesen schliessen sich einige andere an.

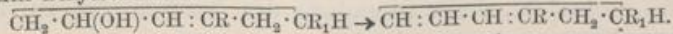
2. Der Synthese, wie dem Abbau ihres Molecüls leicht zugänglich sind die olefinischen oder aliphatischen Terpene. Die grosse Bedeutung, welche dem Vorhandensein einer aliphatischen Terpengruppe „mit offenen Ringen“ im Interesse einer Wiederverschmelzung der seit 30 Jahren durch eine negirende Speculation künstlich in die Fettsäure- und die aromatischen Verbindungen gespaltenen Kohlenstoffchemie zukommt, wurde bereits S. 87, 115, 395 hervorgehoben. In diese Terpengruppe mit offenen Ringen zählt man bis jetzt Kohlenwasserstoffe:  $C_{10}H_{16}$ , Myrcen und Anhydrogeraniol,  $C_{10}H_{16}$ , Linaloolen (S. 87); Alkohole:  $C_{10}H_{17}OH$ , Linalool und Geraniol (S. 115); Aldehyde: Citronellal und Geraniol (S. 126); etc. Wasserentziehung (durch verdünnte Schwefelsäure) verwandelt Linalool in Terpinen und Dipenten. Citronellal wird zu *Pulegon condensirt* u. s. f. Es sind das Vorgänge, wie sie auch in der Natur vorkommen und daher äusserst wichtig.

3. Derivate eines Tetrahydroketobenzols ( $\Delta_2$ -Keto-R-Hexen),

$CO \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ , lassen sich gewinnen durch Condensation von 2 Mol. Acetessigester mit Methylenjodid etc., bequemer mit Aldehyden (in Gegenwart kleiner Mengen Diaethylamin, Piperidin). Hierbei werden die Acetessigesterreste zuerst durch die Methylengruppe (von  $CH_2J_2$ ,  $CH_2O$ , oder Aethyliden- und Isobutyridengruppe der betr. Aldehyde) verknüpft zu 1,5-Diketonen, wie Diacetylglutarsäureester = Methylendiacetessigester:  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2R) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2R) \cdot CO \cdot CH_3$  (ev. mit  $CH(CH_3)$ ,  $CH(i-C_3H_7)$  an Stelle der mittleren  $CH_2$ -gruppe). In diesen Körpern erfolgt nun äusserst leicht (z. B. durch  $ClH$  in ätherischer Lösung) Wasserabspaltung zwischen einer  $CO$ -gruppe und einer an sechster Stelle davon stehenden  $CH_3$ -gruppe; man bekommt so:



Durch Verseifen dieses Esters und Kochen der freien Säure mit verdünnter Schwefelsäure erhält man das 3-Methyl- $\Delta_2$ -Keto-R-hexen,  $CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ , Sdp.  $200^\circ$ ; das Bromadditionsproduct zerfällt in 2 BrH und m-Kresol. — Vom Isobutyridendiacetessigester kommt man so zu einem Isomeren des Camphers, (Alkyle in Metastellung)  $CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2$ , Sdp.  $244^\circ$ . Das Dibromid dieses Körpers gibt unter Austritt von 2 BrH symmetrisches Carvaerol. — Diese Synthese führt somit in einer Anzahl von Fällen, die ganz beliebig vermehrt werden können, von den aliphatischen Verbindungen, durch hydrocyclische Substanzen hindurch zu eigentlichen Benzolderivaten, ohne dass hierbei eine der Zwischenreactionen minder glatt und leicht verlief, wie die anderen. — Aus den obigen Ketoverbindungen erhält man Alkohole und durch weiteren Wasseraustritt Dihydrobenzole:



Ferner lassen sich gesättigte Ringalkohole und Ketone gewinnen; aus ersteren durch Wasseraustritt Tetrahydrobenzole, durch Reduction Hexahydrobenzole der Metareihe. (B. 26, 876; 26, 1085; 27, R. 659; u. a. a. O.)

4. Synthesen innerhalb der Terpengruppe s. B. 29, 1595; 2955; u. a. a. O.

### Terpene.

In den ätherischen oder flüchtigen, eigenthümlich und oft wohlriechenden Oelen vieler Pflanzen, namentlich der Coniferen (Pinus und Abiesarten) und der Citrusarten findet man die eigentlichen, mit Ausnahme des Camphers durchweg flüssigen und häufig als Gemische von

Dihydrocymol oder Methyl-isopropyl-dihydrobenzol,  $C_{10}H_{16} = C_6H_5(CH_3)(C_3H_7)$ , Sdp.  $174^\circ$ , wurde nach der oben beschriebenen Methode aus Methyl-isopropyl-succinylbernsteinsäureestern (Sdp.  $195-200^\circ$  unter  $15\text{ mm}$ ) gewonnen — erste Synthese eines Terpens der Terpene.

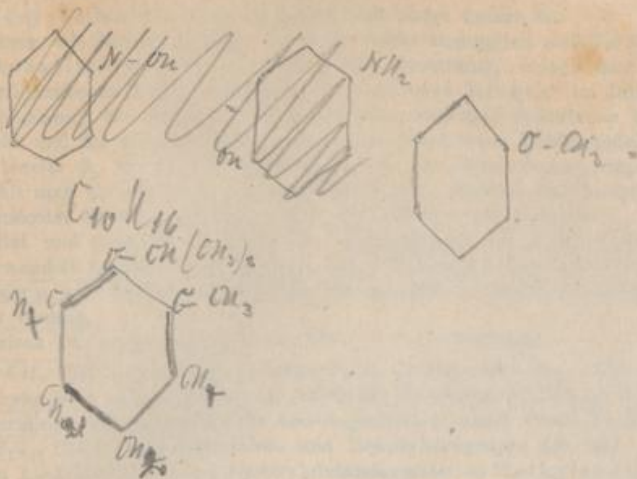
Weiß  
An d  
2. D  
nischen  
handesein  
einer Wied  
lich in die  
zukommt,  
offenen Ri  
ranol,  $C_{10}$   
Aldehyde:  
Schwefelsä  
Pulegon  
und daher  
3. D

$CO \cdot CH : C$   
essigester  
Diäthylar  
lengruppe  
hyde) ver  
essigester  
an Stelle  
durch  $CH$   
an sechst

Durch V  
erhält ma  
das Brom  
essigester  
 $CO \cdot CH :$   
unter Aus  
einer An  
Verbindu  
ohne das  
anderen.  
Wassera

Ferner l  
Wassera  
(B. 26,  
4.

In  
riechenden Oelen vieler  
Abiesarten) und der Citrusarten findet man die eigentlichen, mit Aus  
nahme des Camphens durchweg flüssigen und häufig als Gemische von



Dihydrocymol oder Methyl-isopropyl-dihydrobenzol,  $C_{10}H_{16} = C_9H_8(CH_3)(C_3H_7)$ , Sdp.  $174^\circ$ , wurde nach der oben beschriebenen Methode aus Methyl-isopropyl-succinylbernsteinsäureestern (Sdp.  $195-200^\circ$ ),

(v. B  
der Te

v  
A  
2

nisch  
handen  
einer  
lich in  
zukom  
offenen  
raniol,  
Aldehy  
Schwe  
Pule  
und d

CO·C  
essige  
Diact  
lengru  
hyde)  
essig  
an St  
durch  
an se

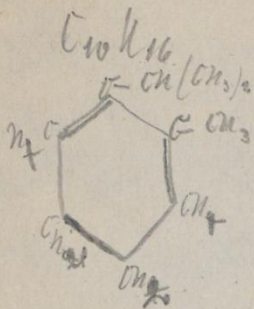
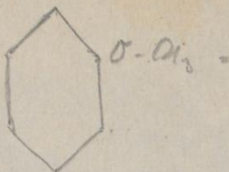
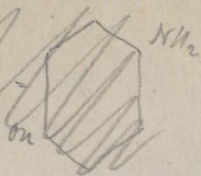
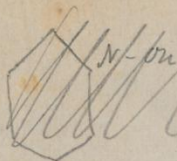
Durc  
erhäl  
das l  
essig  
CO·C  
unte  
einer  
Verl  
ohne  
ande  
Wai

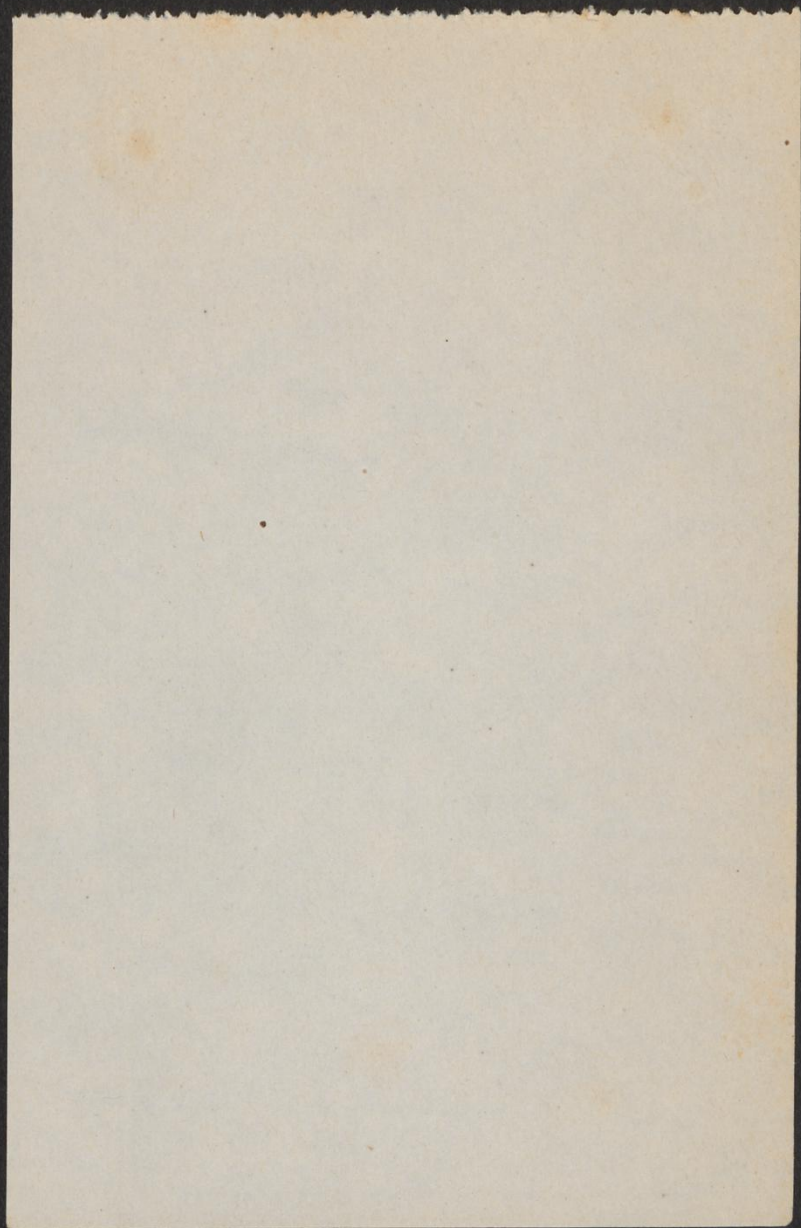
Ferr  
Wa  
(B.

riechenden Oelen vieler Pflanzen, namentlich der (Cymol- und Abiesarten) und der Citrusarten findet man die eigentlichen, mit Ausnahme des Camphens durchweg flüssigen und häufig als Gemische von

1  
)  
i  
-  
e  
t-  
ie  
it  
e-  
)  
te  
zu  
en  
at-  
en  
ty-  
le-  
et-  
I,  
B.  
ner  
ure  
0°;  
cet-  
ing)  
gibt  
t in  
chen  
iten,  
die  
eren  
urch  
eihe.  
a. O.







Isomeren auftretenden, zwischen 155—180° siedenden Terpene  $C_{10}H_{16}$ , neben Kohlenwasserstoffen  $(C_5H_8)_n$ ; andere meist feste, sauerstoffhaltige Bestandtheile der ätherischen Oele stehen zu diesen Terpenen in sehr naher Beziehung, haben die Formel  $C_{10}H_{16}O$  oder  $C_{10}H_{18}O$  und werden unter der Benennung Campher zusammengefasst. Die Terpene und Campher sind seit 1884 durch die weit ausgedehnten Forschungen Wallach's (B. 24, 1525) erschlossen worden; seit etwa 1893 beschäftigen sich in intensivster und erfolgreicher Weise auch A. v. Baeyer sowie F. Tiemann (sowie Mitarbeiter) mit den wissenschaftlichen und praktischen Problemen dieses Gebiets. Dabei handelt es sich in den meisten Fällen naturgemäss nicht nur um die Structurformel dieser meist optisch activen Substanzen, sondern auch um die Lage der doppelten oder diagonalen Bindungen, und um räumliche (cis- und trans-) Isomerieen. Von immer wachsendem Interesse wird die ganze Gruppe aber auch dadurch, dass man mehr und mehr in den einzelnen Fällen die aliphatischen Verbindungen, aus denen ein Terpen sich aufbauen lässt, wie auch die aromatischen Verbindungen (Cymol, Carvacrol), in die es übergehen kann, zu studiren beginnt.

Viele Terpene und Campher sind durch genetische Beziehungen mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff, dem Cymol oder p-Methylisopropylbenzol  $C_{10}H_{14}$  verknüpft. Die Terpene gehen beim Erwärmen mit Jod, unter Verlust von 2H, in das Cymol über; der Campher liefert denselben aromatischen Kohlenwasserstoff unter Wasseraustritt, wenn man ihn mit  $P_2O_5$  destillirt.

Man betrachtet derartige Terpene, wenn nicht als Wasserstoffadditionsproducte des Cymols, doch als mit letzteren nahe verwandt. Solche Substanzen können verschieden constituirt sein; sie enthalten oft noch zwei Aethylenbindungen und liefern dann Additionsproducte mit 4 Br oder mit 2 ClH; andere verbinden sich dagegen nur mit 2 Br oder mit ClH und enthalten anscheinend nur zwei leicht zu sättigende (freie) Affinitäten; wieder andere zeigen gar keine Additionsfähigkeit mehr.

Diese Fähigkeit zur Aufnahme verschiedener Elemente tritt auch zu Tage in der Absorption des Luftsauerstoffs durch die Terpene, die unter Verharzung und Bildung von Säuren besonders rasch im Sonnenlichte erfolgt und das Studium dieser Körper gleichfalls sehr erschwert hat. Diese Sauerstoffabsorption aus der Luft wurde bereits 1876 auch an künstlichen Kohlenwasserstoffen, dem Tetrahydrometaxylol und Naphthalinhydrüren, constatirt, (s. B. 9, 1607.). Es beruht auf diesem Festwerden, wie man es schon an dem aus Einschnitten von Nadelhölzern ausfliessenden Saft beobachtet, die Verwendung des Terpentins zu Lacken und Firnissen.

Manche Terpene verbinden sich leicht mit fertigem Nitrosylchlorid, NOCl, oder bequemer in starkgekühlter Eisessiglösung mit dem aus Aethyl- oder Amylnitrit und Salzsäure entstehenden NOCl zu eigenthümlichen Nitroschloriden  $C_{10}H_{16} \cdot (NO)(Cl)$ ; mit salpetriger Säure vereinigen sich einzelne zu Nitrositen,  $C_{10}H_{16} \cdot (NO)(ONO)$ ; vermischt man ein Terpen in Eisessiglösung mit Aethylnitrit und Salpetersäure (statt wie vorstehend mit Salzsäure), dann erhält man ein Nitrosat  $C_{10}H_{16}(NO)(ONO_2)$ ; krystallinische, sehr schwer lösliche Nitroschloride oder Nitrosate bekommt man auch aus den ungesättigten Hydrochloriden  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$  der Terpene mit 2 Aethylenbindungen, also Körper wie  $C_{10}H_{16} \cdot HCl \cdot (NO)(Cl)$  oder  $C_{10}H_{16} \cdot HCl \cdot (NO)(ONO_2)$ . Alle diese Substanzen sind für die Charakterisirung einzelner Terpene von Wichtigkeit geworden. Letzteres ist

auch besonders der Fall mit den Nitrolaminen, die aus den vorstehenden Substanzen sehr leicht durch Umsetzung mit organischen Basen, wie Benzylamin und Piperidin, erhalten werden, und sich durch Krystallisationsfähigkeit und sonstige, scharf ausgeprägte Eigenschaften auszeichnen: so hat man isomere Nitrol-Benzylamine,  $C_{10}H_{16}(NO)(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)$ , oder isomere Nitrol-Piperidide,  $C_{10}H_{16}(NO)(NC_5H_{10})$ , von sehr abweichendem Verhalten.

Die frühere, vermeintlich sehr grosse Zahl isomerer Terpene ist durch die Untersuchungen Wallach's (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 227 ff.) auf eine weit geringere, durch Verhalten und Constitution sicher von einander verschiedener zurückgeführt worden; dieselben existiren jedoch vielfach in stereoisomeren Modificationen, indem sie bald rechts-, bald ebenso stark linksdrehend auftreten, oder auch optisch inactiv sind. Die meisten activen Terpene lassen sich durch Erhitzen auf höhere Temperatur oder durch Einfluss von Mineralsäuren leicht inactiviren. Hervorzuheben ist noch die Fähigkeit vieler von diesen Kohlenwasserstoffen, unter gewissen Bedingungen, z. B. durch Erhitzen mit Säuren, in beständigere Isomere überzugehen. Andere wieder haben die Fähigkeit, sich zu polymerisiren, wodurch Körper von der Zusammensetzung der Diterpene  $C_{20}H_{32}$  etc. entstehen.

#### Beschreibung der wichtigeren Terpene.

Ihrem Verhalten nach zerfallen die Terpene in 3 Gruppen:

1. Solche, die nur 1 Mol.  $ClH$  aufnehmen, solange keine tiefergehende Aenderung (Isomerisation) erfolgt; Pinen, Camphen, Fenchen.
2. Mit 2. Mol.  $ClH$  oder 4 Br verbinden sich: Limonen oder Dipenten, Sylvestren, Terpinolen; salpetrige Säure wird von diesen Terpenen nicht addirt.
3. Salpetrige Säure bildet Nitrosite mit Phellandren und Terpinen, die sich dagegen mit  $ClH$  und  $Br_2$  nicht vereinigen.

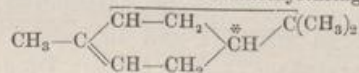
Uebersichts-Tabelle für die Terpene.

Terpen $C_{10}H_{16}$	Spec. Gew.	Sdp.	Hydrochloride	Bromide	Nitrolbenzylamine Nitrosite
1 Pinen	flüssig $D_{20} = 0.858$	160°	$C_{10}H_{16} \cdot HCl$ Smp. 125°	$C_{10}H_{16}Br_2$ Smp. 170°	$C_{10}H_{16} \begin{cases} \text{NO} \\ \text{NHCH}_2C_6H_5 \end{cases}$ Smp. 122°
2 Camphen	Smp. 49° $D_{20} = 0.850$	160—161°	$C_{10}H_{16} \cdot HCl$ fest	—	—
3 Fenchen	flüssig $D_{20} = 0.864$	158—160°	$C_{10}H_{16} \cdot HCl$	$C_{10}H_{16}Br_2$ flüssig	—
4 ± Limonen	flüssig $D_{20} = 0.846$	175—176°	$C_{10}H_{16} \cdot HCl$ flüssig	$C_{10}H_{16}Br_4$ Smp. 104°	$C_{10}H_{16} \begin{cases} \text{NO} \\ \text{NHCH}_2C_6H_5 \end{cases}$ Smp. 93°
5 Dipenten			$C_{10}H_{16} \cdot HCl$ flüssig	$C_{10}H_{16}Br_4$ Smp. 124°	$C_{10}H_{16} \begin{cases} \text{NO} \\ \text{NHCH}_2C_6H_5 \end{cases}$ Smp. 109°
6 Sylvestren	$D_{20} = 0.848$	176°	$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ Smp. 50°	$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ Smp. 72°	$C_{10}H_{16} \begin{cases} \text{NO} \\ \text{NHCH}_2C_6H_5 \end{cases}$ Smp. 71°
7 Terpinolen	—	ca. 185°	—	$C_{10}H_{16}Br_4$ Smp. 116°	—
8 Phellandren	—	ca. 170°	—	—	$C_{10}H_{16} \begin{cases} \text{NO} \\ \text{ONO} \end{cases}$ Smp. 102°
9 Terpinen	—	ca. 180°	—	—	$C_{10}H_{16} \begin{cases} \text{NO} \\ \text{ONO} \end{cases}$ Smp. 155°

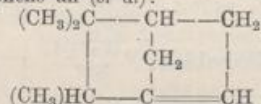
**Pinen**,  $C_{10}H_{16}$ , Rechts- und Links-, sowie inactives. Wesentlicher Bestandtheil des ätherischen Oels der meisten Nadelhölzer (insbesondere Pinusarten) und der aus diesen gewonnenen gewöhnlichen Terpentinölsorten; auch in vielen anderen ätherischen Ölen enthalten, so in demjenigen von Eucalyptus globulus, dem Salbeiöl, dem Wachholderbeeröl. Aus dem aus den Nadelhölzern ausfliessenden Terpentin gewinnt man das Terpentinöl durch Destillation mit Wasserdampf, während das darin gelöst gewesene Harz, das Colophonium, zurückbleibt. Die stereoisomeren Modificationen des Pinens erscheinen als in Wasser fast unlösliche, mit Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeiten, die farblos und stark lichtbrechend sind und einen charakteristischen Geruch haben. Der Siedepunkt liegt bei etwa  $160^{\circ}$ , das spec. Gewicht ist  $D_{20} = 0.858$ .

Rechtsdrehendes Pinen findet sich im amerikanischen, russischen und deutschen Terpentinöl, linksdrehendes Pinen im französischen (Pinus maritima) und venetianischen (Larix europaea). Annähernd rein lassen sich diese activen Pinene durch fractionirte Destillation gewinnen, und gehen durch Zersetzung des gereinigten Nitrosochlorids (s. u.) in ganz reines inactives Pinen über.

Aus den Oxydationsproducten des Pinens, der  $\alpha$ -Pinonsäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ , Tafeln vom Smp.  $103-105^{\circ}$ , und der Pinoylameisensäure,  $C_{10}H_{14}O_5$ , Smp.  $78-80^{\circ}$ , sowie dem Abbau beider Säuren bis zur Norpinsäure,  $CO_2H \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot CO_2H$ , schliesst v. Baeyer (B. 29, 22, 326, 1907, 2775) auf die vorzugsweise Brauchbarkeit der von G. Wagner, zugleich mit anderen Formeln für die Terpengruppe, namentlich für das Terpeneol, aufgestellten Pinenformel mit Tetramethylenring (B. 27, 1652, 2270):



Eine grössere Arbeit über denselben Gegenstand wurde neuesterding von F. Tiemann (B. 29, 3027) veröffentlicht. Die von demselben aufgestellte und durch ein reiches experimentelles Material vertheidigte Campherformel schliesst sich seinen Formeln des Camphers und Camphens an (s. u.):



Schwefel, Phosphor, Harze, Kautschuk etc. lösen sich im Terpentinöl auf; an der Luft absorbirt dasselbe Sauerstoff unter Verharzung; es dient daher zur Herstellung von Oelfarben, Lacken, Firnissen u. s. w.

An die eine Doppelbindung des Pinens lagern sich Halogene an, Erhitzen spaltet  $2 \text{BrH}$  etc. ab und verwandelt das Pinen in Cymol. Oxydationsmittel wirken lebhaft ein: verdünnte Salpetersäure liefert Terebinsäure (S. 224), Pyrocinchonsäure (S. 209), u. a. Säuren; Chrommischung Terebinsäure und die lactonartige Terpenylsäure (S. 225); angesäuertes Permanganat führt in  $\alpha$ -Pinonsäure, eine Ketonsäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ , über (B. 29, 326.). Pinenhydrochlorid,  $C_{10}H_{16} \cdot \text{HCl}$ , Smp.  $125^{\circ}$ , Sdp.  $208^{\circ}$ , entsteht beim Einleiten von trockenem HCl in Pinen und bildet eine campherähnliche Masse („künstlicher Campher“). Pinenhydrobromid,  $C_{10}H_{16} \cdot \text{HBr}$ , Smp.  $90^{\circ}$ . Schütteln des Pinens mit wässriger Salzsäure verwandelt dasselbe in das Dihydrochlorid,  $C_{10}H_{16} \cdot 2\text{HCl}$  des Dipentens (durch Umwandlung des zuerst entstandenen Terpenhydrats (s. d.).

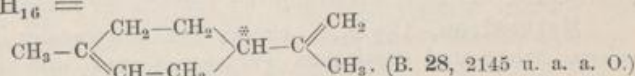
Pinennitrosochlorid,  $C_{10}H_{16}(\text{NO})\text{Cl}$ , bei  $103^{\circ}$  schmelzende Krystalle, die mit Anilin reines inactives Pinen geben; mit Benzylamin entsteht ein Nitrolamin  $C_{10}O_{16}(\text{NO}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Smp.  $122^{\circ}$ ; Basen verwandeln das Nitrosochlorid in Nitrosoterpene,  $C_{10}H_{15}\text{NO}$ , Smp.  $132^{\circ}$ .

**Camphen**,  $C_{10}H_{16}$ , als Rechts-, Links- und inactives bekannt. Ueber Constitution s. u. bei Campher. In manchen ätherischen Oelen neuerdings, meist durch Ueberführung in Isorneol, nachgewiesen. Camphen erhält man aus Pinen mit concentrirter Schwefelsäure; aus Pinenhydrochlorid mit alkohol. Kali bei  $180^{\circ}$ ; aus Borneol oder Isorneol durch Wasserabspaltung; beste Darstellung durch Erhitzen von Bornylchlorid mit Anilin — gibt inactives Camphen; das linksdrehende Hydrochlorid des Linkspinen liefert Linkscamphen; amerikanisches Terpentingöl Rechtscamphen.

Die Camphene sind krystallinisch, schmelzen bei  $48-49^{\circ}$  und sieden bei  $160-161^{\circ}$ . Oxydation mit Chromsäuremischung führt sie in Campher über.

**Fenchon**,  $C_{10}H_{16}$ . Bisher nicht in ätherischen Oelen gefunden. Wurde von Wallach aus dem flüssigen Fenchon  $C_{10}H_{16}O$  (aus Fenchelölen), durch Fenchylalkohol (isomer mit Borneol) oder Fenchylchlorid  $C_{10}H_{17}Cl$  hindurch dargestellt. Bei  $158-160^{\circ}$  siedendes, flüssiges Terpen,  $D_{20} = 0.864$ . Die zahlreichen Derivate (nach S. 404) des Fenchens gleichen vollkommen denen des Camphens. Vgl. B. 24, 1557.

**Limonen**,  $C_{10}H_{16} =$



Eines der verbreitetsten Terpene, dessen eine Modification, das Rechtslimonen (Citren, Hesperiden) sich im ätherischen Oele der Aurantien findet: am reichlichsten im Oel der Pomeranzenschalen, ferner im Citronenöl und Bergamottöl; auch im Kümmelöl, Dillöl, Erigeronöl. Das Linkslimonen tritt im Fichtennadelöl neben Linkspinen auf, wovon es durch fractionirte Destillation getrennt werden kann. Die Limonene sind citronartig riechende Flüssigkeiten vom Sdp.  $176^{\circ}$  und dem spec. Gew. 0.846 bei  $20^{\circ}$ .

Wie die beiden activen Modificationen des Limonens sind auch deren Abkömmlinge nur durch ihr abweichendes Drehungsvermögen zu unterscheiden. Beide Tetrabromide  $C_{10}H_{16}Br_4$  schmelzen bei  $104^{\circ}$ . Die beiden activen Limonennitroschloride  $C_{10}H_{16}(NO)Cl$  entstehen in je einer  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Modification, Schmelzpunkte je  $103^{\circ}$ , resp.  $100^{\circ}$ . Aus dem linksdrehenden Nitroschlorid erhält man beim Erwärmen mit Alkohol Rechtsnitrosolimonen,  $C_{10}H_{15}(NO)$ , Smp.  $72^{\circ}$ , identisch mit Rechtscarvoxim (aus Carvol und Hydroxylamin)  $C_{10}H_{14}(NOH)$ ; ebenso erhält man aus rechtsdrehendem Nitroschlorid gleichfalls bei  $72^{\circ}$  schmelzendes Linkscarvoxim, wodurch die Limonene mit den Carvonen verknüpft sind.

Das mit 2 Mol. wässriger HCl entstehende Dihydrochlorid  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  ist ein Derivat des inactiven Limonens oder Dipentens; während aber die inactiven Pinen-, Camphen- und Phellandrenverbindungen von den activen nur durch den Mangel des Drehungsvermögens zu unterscheiden sind, ist der durch geeignete Mischung zweier entgegengesetzt drehender Limonenverbindungen entstehende inactive Körper so verschieden von den activen Verbindungen, dass man diese inactive Gruppe früher als die des Dipentens, als eines besonderen Kohlenwasserstoffs, bezeichnet hat.

**Inactives Limonen od. Dipenten (Cinen)**,  $(d + l) C_{10}H_{16}$ . Beim Mischen von Rechts- und Linkslimonen, sowie aus seinem Dihydrochlorid (s. o.). In ätherischen Oelen weit verbreitet. In Folge seiner Beständigkeit entsteht dieses Terpen beim Erhitzen von Pinen, Camphen, Limonen auf  $250-300^{\circ}$ ; ebenso bildet es sich in dem, unter Ueber-

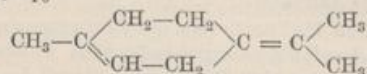
hitzung isolirten russischen und schwedischen Terpentinöl. Aus Isopren  $C_5H_8$  erhält man es durch Polymerisation, und daher auch, neben Isopren, bei der trockenen Destillation des Kautschuks. Aus Terpinhydrat, Terpeneol und Cineol durch Wasserabspaltung. Aus Linalool, einem ungesättigten Alkohol mit offenem Ring (S. 115), entstehen bei Einwirkung von Ameisensäure Dipenten und Terpinen (s. u.), unter Wasserabspaltung und Ringschliessung.

Das optisch inactive Limonen bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp.  $178^\circ$ .  $D_{20} = 0.846$ . Alkoholische Salzsäure wandelt es in das isomere Terpinen um.

Seine Verbindungen entstehen zwar alle auch durch Mischen der beiden entgegengesetzten Limonenderivate, sind aber von diesen völlig verschieden. Dipententetramid,  $C_{10}H_{16}Br_4$ , Smp.  $125^\circ$ . Dipentendihydrochlorid,  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ , aus Dipenten und aus Limonen (s. o.), sowie aus Pinen und HCl in Gegenwart von Feuchtigkeit; rhombische Tafeln, Smp.  $50^\circ$ ; — gehört der Transreihe an; Cisdipentendihydrochlorid schmilzt bei ca.  $25^\circ$ . — Dipentendihydrobromid,  $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$ , Smp.  $64^\circ$  (trans-; die cis-Form schmilzt bei ca.  $39^\circ$ ). Dipentennitroschlorid,  $C_{10}H_{16}(NO)Cl$ , inactiv, Smp.  $104^\circ$ , geht mit alkohol. Kali in inactives Nitrosodipenten,  $C_{10}H_{16}(NO)$  Smp.  $93^\circ$ , über, welches mit inactivem Carvoxim identisch ist. Das Nitrobenzylamin (s. Tab.) des Dipentens schmilzt bei  $109^\circ$  (die der Limonene bei  $93^\circ$ ).

**Sylvestren**,  $C_{10}H_{16}$ . Dieses rechtsdrehende Terpen kommt im schwedischen und russischen Terpentinöl vor und lässt sich rein darstellen, indem man sein Dihydrochlorid durch Erwärmen mit Anilin zersetzt. Sdp.  $176^\circ$ .  $D_{20} = 0.848$ . Seine Lösung in Essigsäureanhydrid färbt sich mit Vitriolöl oder rauchender Salpetersäure blau. Das Dihydrochlorid,  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ , Smp.  $72^\circ$ , lässt sich durch fractionirte Krystallisation aus Aether reingewinnen. Das aus Caron synthetisch gewonnene Carvestren, Sdp.  $178^\circ$ , zeigt dieselbe Blaufärbung wie Sylvestren, und scheint dessen inactive Modification zu sein (B. 27, 3490.).

**Terpinolen**,  $C_{10}H_{16} =$



Noch nicht in der Natur gefunden. Entsteht durch Kochen von Terpinhydrat, Terpeneol u. s. w. mit verdünnter Schwefelsäure. Sdp. ca.  $185^\circ$ ; unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig; optisch inactiv. Sein Tetrabromid schmilzt bei  $116^\circ$ . Sein Dihydrochlorid scheint identisch mit dem des Dipentens zu sein.

**Phellandren**,  $C_{10}H_{16}$ . Dieses Terpen, Sdp.  $171-172^\circ$ , welches sich weder mit  $Br_2$  noch mit  $ClH$  vereinigt, scheint ziemlich verbreitet zu sein: das Rechtsphellandren findet sich u. a. neben Anethol im Fenchelöl, sowie im Oel der Samen des Wasserfenchels (Phellandrium aquaticum); das Linksphellandren wurde im australischen Eucalyptusöl beobachtet, ferner neben der Rechtsmodification im Elemöl. Die Nitrosite  $C_{10}H_{16}N_2O_3$  beider Modificationen schmelzen bei  $102^\circ$ ; durch ihre Mischung erhält man ein inactives Nitrosit.

**Terpinen**,  $C_{10}H_{16}$ . Wurde im Cardamomenöl aufgefunden und hat Interesse als gegen verdünnte Mineralsäuren indifferentes Umwandlungsproduct anderer Terpene. Aus Linalool (S. 115) neben Dipenten (s. d.). Sdp. ca.  $180^\circ$ ; Spec. Gew.  $0.855$ ; optisch inactiv. Es ist beständiger,

als die anderen Terpene, und lässt sich daher in keines derselben mehr überführen. Mit  $\text{Br}_2$  und  $\text{ClH}$  verbindet es sich nicht, bildet dagegen ein charakteristisches Nitrosit, Smp.  $155^\circ$ .

Die **Sesquiterpene**,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ , sind bei ca.  $270^\circ$  siedende, in ätherischen Oelen (Calmusöl, Ingweröl, Hanföl, Lorbeeröl u. s. w.) sehr verbreitete Substanzen. Cadinen, im Ol. Cadinum, Cubebenöl, Patchouliöl, Galbanumöl etc., siedet bei  $274\text{--}275^\circ$ ;  $D_{16} = 0.921$ ; es bildet ein Dihydrochlorid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24} \cdot 2\text{HCl}$ , Smp.  $117\text{--}118^\circ$ ; Dihydrobromid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24} \cdot 2\text{HBr}$ , Smp.  $125^\circ$ . Caryophyllen siedet bei etwa  $260^\circ$ ; Cloven bei  $261\text{--}263^\circ$ ; Humulen bei  $266^\circ$ ; Leden bei  $255^\circ$ ; u. s. f.

Auch **Diterpene**  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$  sind bekannt: Colophen, bei der Destillation des Colophoniums, aus Pinen mit Vitriolöl; Oel, Sdp.  $320^\circ$ . Ferner: Metaterebenten, Diterpilen, Diterpen etc.

Als Triterpen,  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$ , wurde das Amyrin aus Elemiharz beschrieben, das sich in 2 gut krystallisirende Modificationen zerlegen lässt:  $\alpha$ -, Smp.  $181^\circ$ ;  $\beta$ -, Smp.  $193^\circ$ .

**Kautschuk**,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x$ . Ist der eingetrocknete weisse, amorphe Milchsaft zahlreicher tropischer Pflanzen, namentlich von Artocarpeen, Euphorbiaceen (Süd-Amerika) Apocynen (Indischer Archipel, Afrika).

Reinen Kautschuk erhält man, indem man die Verunreinigungen mit Wasser, mit Alkohol und mit Aether möglichst entfernt, den Rückstand in Chloroform löst und durch Alkohol wieder ausfällt. Seine Zusammensetzung ist dann  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x$ , und die Polymerie mit den Terpenen ergibt sich auch daraus, dass er bei der Destillation Dipenten und Isopren liefert. Den Terpenen gleicht der Kautschuk auch darin, dass er an der Luft Sauerstoff absorbiert, wodurch er spröde wird. Kautschuk löst sich auch in Benzol, Terpentinöl und besonders in einem Gemisch von 100 Thl.  $\text{CS}_2$  mit 6–8 Th. absoluten Alkohols. Man vulkanisirt den rohen Kautschuk, indem man ihn z. B. wiederholt mit Schwefelblumen durchknetet und sodann auf eine bestimmte Temperatur erwärmt: hierdurch wird der Kautschuk für weitere Temperaturgrenzen elastisch und nahezu unlöslich in seinen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Manche Artikel enthalten noch Bleiglätte, Zinkweiss oder („Hartgummi“) Thon, Kreide etc. Schwarz färbt man mit Kienruss, roth mit Schwefelantimon.

Die Guttapercha, aus dem Milchsaft der Sapotaceen (besonders der indischen Isonandria gutta), enthält neben  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x$  noch sauerstoffhaltige Substanzen.

**Harze** sind glasartige, amorphe Substanzen von muscheligem Bruch; unlöslich in Wasser und Säuren lösen sie sich in Alkohol und theilweise auch in Alkalien (unter Bildung von Salzen, den „Harzseifen“), wonach man in ihnen meistens „Harzsäuren“ oder ein Gemenge von solchen anzunehmen hat. Die Harze gehören zu den gewöhnlichsten Pflanzenstoffen und sind in der Natur häufig mit Terpenen und ätherischen Oelen gemengt (Balsame), von denen man sie durch Destillation mit Wasserdampf trennt. — Sie entstehen aus vielen organischen Substanzen, besonders aber aus den Terpenen durch Oxydation an der Luft (durch Verharzen), mitunter aber auch durch chemische Agentien, wie alkoholisches Kali; ausser bei Terpenen, beobachtet man Verharzen durch dieses Agens namentlich auch bei Aldehyden. Diejenigen Harze, welche den aromatischen Verbindungen nahe stehen, geben bei der Destillation mit Zinkstaub Benzol oder Homologe, Naphtalin etc; bei der Kalischmelze Resorcin, Phloroglucin, Protocatechusäure etc.

Das Colophonium des Terpentins (S. 406) besteht wesentlich aus Abietinsäure, vielleicht  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , die aus heissem Alkohol in Blättchen (Smp. ca.  $165^\circ$ ) krystallisirt. (B. 28, R. 291.) — Das Galipotharz von Pinus maritima liefert eine ähnliche Säure, die Pimarsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . — Zu den Terpenen in näherer Beziehung stehen auch Canadabalsam, Copaivabalsam, Copal, Dammar, Mastix und Sandarak. Ein fossiles Harz ist der Bernstein, der bei der trockenen Destillation neben Bernsteinsäure und Essigsäure ein aus Terpenen bestehendes Oel liefert.



## Keton- und alkoholartige Derivate des Hexamethylens.

**Ketohexamethylen**,  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}}$ . Dieses Ringketon wurde zuerst durch Destillation von n-pimelinsäurem Kalk dargestellt (S. 201 und 394), und lässt sich auch durch Oxydation von Oxyhexamethylen gewinnen, in das es durch Reduction wieder übergeht (B. 26, R. 709; 27, R. 117.). Es bildet ein bei 155° siedendes, pfefferminzähnlich riechendes Oel. Salpetersäure spaltet zu Adipinsäure.

**Hexahydrophenol** (Oxyhexamethylen)  $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{OH})$ . Chinit aus Succinylbernsteinsäure (s. u.) liefert bei der Behandlung mit verdünnter Jodwasserstoffsäure ein Jodhydrin,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{J}(\text{OH})$ , als farbloses Oel; dieses wird durch Zinkstaub und Eisessig sehr leicht zu Oxyhexamethylen reducirt. Letzteres siedet unter 720 mm bei 157 bis 159°, erstarrt zu einer blättrigen Krystallmasse, Smp. 15°, und riecht wie Fuselöl. Es löst sich in Wasser weit mehr, als die entsprechenden Alkohole der Fettreihe. Ist die Muttersubstanz des Menthols (s. u.) (v. Baeyer 1893).

$\alpha_1$ -Dimethylketohexamethylen,  $\text{CH}_3 \cdot \overline{\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}) \cdot \text{CH}_3}$ , Sdp. 173°, aus  $\alpha_1$ -dimethylpimelinsäurem Kalk.  $\alpha_1$ -Diäthylketohexamethylen, Sdp. 205 bis 207°, aus diäthylpimelinsäurem Salz.

$\alpha_1$ -Dimethyloxyhexamethylen,  $\text{C}_6\text{H}_9(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$ , Sdp. 174.5°, und  $\alpha_1$ -Diäthylloxyhexamethylen, Smp. 77°, Sdp. 210°, wurden durch Reduction der vorstehenden synthetischen Ringketone gewonnen (B. 28, 781 u. 1342).

**Tetrahydro-Chinon**, (Chinontetrahydrür, p-Diketohexamethylen),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 = \overline{\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2}$ . Wurde zuerst von Herrmann durch trockene Destillation von Succinylbernsteinsäure (s. u.) dargestellt; lässt sich leicht durch Verseifen von deren Ester mit verdünnter Schwefelsäure gewinnen. Leicht lösliche, glänzende flache Prismen, die bei 78° schmelzen und sich schon gegen 100° verflüchtigen.

Gibt mit Brom sofort Bromanil und reducirt alkalische Kupferlösung, sowie ammoniakalische Silberlösung ohne Erwärmen. Sein Dioxim,  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{NOH})_2$  bildet in Wasser ziemlich lösliche kleine Krystalle und schmilzt gegen 200° unter geringer Zersetzung; Natrium in alkoholischer Lösung reducirt das Dioxim zu p-Diamidohexamethylen  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$ , ammoniakalisch riechende Base, die mit Kohlendioxyd ein Carbonat, mit salpetriger Säure ein beständiges Nitrit liefert. Auch gegen Phenylhydrazin verhält sich das p-Diketohexamethylen wie ein wahres Diketon. Mit CNH entsteht ein Cyanhydrin  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_2$ .

**Chinit** (Hexahydro-Hydrochinon, trans-para-Dioxyhexamethylen),  $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_2$ . Durch Reduction des p-Diketohexamethylens mit Natriumamalgam, unter Durchleiten eines starken Kohlendioxydstroms (zum Neutralisiren), erhält man den Chinit (v. Baeyer 1892.). Derselbe hat ganz das Aussehen und das Verhalten eines Zuckers der Mannitgruppe; er löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt er in Krusten, Smp. 143–145°. Geschmack anfangs süß, dann bitter. Sein Diacetylderivat krystallisirt sehr schön und schmilzt bei 105–106°.

Beim Behandeln der aus Chinit mit BrH oder JH entstehenden krystallisirenden Bromide oder Jodide mit alkoholischem Kali entsteht Dihydrobenzol, auch Tetrahydrobenzol und Hexahydrobenzol sind vom Chinit aus erreichbar (vgl. S. 401.).

**Dihydroresorcin** (m-Diketohexamethylen oder m-Oxyketotetrahydrobenzol),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 = \overline{\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2}$  oder  $\overline{\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2}$ . Durch Reduction einer siedenden Resorcinlösung vermittelt HgNa, unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$ .

Prismen vom Smp. 104—106° (unter Zersetzung). Reagirt mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und 2 CNH wie ein Diketon (s. o. erste Formel); ausserdem aber reagirt es sauer, zersetzt Carbonate, gibt Salze wie  $C_6H_7O_2Ag$  (und von diesen sich ableitende Aether), entsprechend der pseudomeren zweiten Formel. Permanganat spaltet in Glutarsäure und  $CO_2$ . Das Dioxim  $C_6H_8(NO_2)_2$  schmilzt wasserfrei bei ca. 154°; das m-Diamidohexamethylen  $C_6H_{10}(NH_2)_2$  siedet bei 193°.

**Phloroglucin**,  $C_6H_6O_3$ , fungirt nach den Untersuchungen v. Baeyer's nicht nur als Trioxybenzol, sondern auch als symm. Triketohexamethylen nach der Formel  $CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$ . Sein Verhalten wird bei den Trioxybenzolen näher besprochen werden. Erwähnt sei hier nur die Reducirbarkeit zu:

**Phloroglucit** (symm. Trioxyhexamethylen),  $C_6H_6(OH)_3$ , durch Reduction des Phloroglucins mit  $HgNa$ ; krystallisirt in würfelförmigen Rhomboëdern mit  $2 H_2O$ ; wasserfrei, Smp. 185° (B. 27, 358.).

**Quercit**,  $C_6H_{12}O_5 = C_6H_7(OH)_5$ . Ist ein Pentoxy-hexamethylen. Aus den Eicheln durch Extraction mit Wasser etc. Süß schmeckende monocline Prismen; Smp. 225°. Durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff erhält man als Endproduct Pentaquercylochlorid,  $C_5H_7Cl_5$ ; Smp. 102°. Reduction mit Jodwasserstoffsäure liefert Hydrochinon, Jodphenol, Phenol und Benzol. Oxydation mit  $NO_3H$  gibt Schleimsäure und Trioxyglutarsäure.

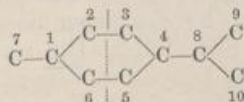
(d + l) **Inosit** (Hexaoxyhexamethylen),  $C_6H_6(OH)_6 + 2 H_2O$ . Findet sich im Muskelfleisch und in anderen thierischen Flüssigkeiten; kommt auch in vielen Pflanzen vor, in unreifen Bohnen und Erbsen, Nussblättern und Kartoffelsprossen etc. Er bildet monocline Krystalle, schmilzt wasserfrei bei 224° und lässt sich im stark luftverdünnten Raume unter geringer Zersetzung destilliren. Mit Jodwasserstoffsäure gibt er Trijodphenol und Benzol; mit Salpetersäure Tetraoxychinon und Dioxydichinon. **Dambonit**,  $C_6H_6(OH)_4(OCH_3)_2 + 3 H_2O$ , ist der im Kautschuk von Gabon auftretende Dimethyläther des (d + l) Inosits. Hexaacetylinosit  $C_6H_6(C_2H_3O)_6$ , Smp. 212°.

**Pinit**,  $C_6H_6(OH)_5(OCH_3)$ , im Harz von *Pinus lambertiana*. Krystallisirt auf Alkoholzusatz aus seiner syrupösen Lösung in Krusten, Smp. 186°. Wird durch Salpetersäure zu Rhodizonsäure oxydirt. Jodwasserstoff spaltet in Jodmethyl, und rechtsdrehenden d-Inosit,  $C_6H_{12}O_6$ , aus Alkohol wasserfreie Krystalle, Smp. 247—248°.

**Quebrachit**,  $C_6H_6(OH)_5(OCH_3)$  in der Quebrachorinde. Löst sich in 1.7 Thl. Wasser, reichlich in heissem Alkohol, Smp. 186—187°. Gibt mit Salpetersäure Rhodizonsäure. Jodwasserstoff liefert, neben Jodmethyl, linksdrehenden l-Inosit,  $C_6H_{12}O_6$ , Smp. 238°, im Vacuum bei ca. 250° flüchtig.

### Derivate des Hexahydrocymols.

Vom Hexahydro-p-cymol (Terpan oder Menthan) leiten sich 7 stellungsisomere Alkohole ab, die ausserdem noch in enantiomorphen und cistransisomeren Formen denkbar sind. Nach v. Baeyer sind die 4 durch Hydroxylierung des Sechserings entstehenden Terpanole bekannt (B. 26, 2268.).



Bezeichnet man die links von der punktirten Linie gelegene Hälfte des Schemas als Carvolseite, die rechts als Mentholseite, so hat man folgende Nomenclatur für die 7 Alkohole.

Primäre. Prim. Carvomenthol (7) unbek. Prim. Menthol (9) oder (10) unbek.

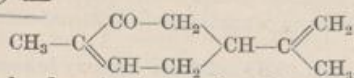
Secundäre. Carvomenthol (2). Menthol (3).

Tertiäre. Tert. Carvomenthol (1). Tert. Menthol (4). Isomenthol (8).

Die primären Alkohole sind noch nicht bekannt; von den secundären Alkoholen leiten sich Ketone, das Carvomenthon und Menthon ab; die tertiären sind dagegen nicht zu correspondirenden Ketonen oxydirbar.

Einen wesentlichen Fortschritt hat die Kenntniss dieser Substanzen dadurch gemacht, dass man auch die Möglichkeit einer Stellung sowohl der Hydroxyle, wie auch der Aethylengruppen im Isopropyl,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ , erkannte.

Carvon  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} =$

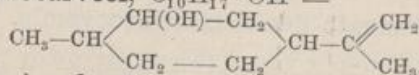


In den über  $200^\circ$  siedenden Antheilen des Kümmelöls (Ausgangsmaterial) und Dillöls findet sich das schon seit längerer Zeit bekannte Rechts-Carvon, während das stereoisomere Links-Carvon im Krauseminzöl und Kuromojöl vorkommt; das optisch inactive Carvon entsteht durch Vermischen der activen Formen und verhält sich zu diesen, wie die inactive Traubensäure zu den Weinsäuren, oder wie das inactive Dipenten zu den beiden Limonenen. Letztere stehen in nahen Beziehungen zu den Carvonen, da u. a. die Carvoxime sowohl aus letzteren vermittelt Hydroxylamin, wie auch aus den Limonennitrosochloriden durch alkoholisches Kali gewonnen werden können (S. 407). Die Carvone sieden bei  $225^\circ$ , haben  $D_0 = 0.96$  und  $[\alpha]_D = \pm 62^\circ$ .

Die obige Constitutionsformel der Carvone, mit benachbarter Stellung der Carbonylgruppe zur  $\text{C-CH}_3$ -gruppe (und wahrscheinlicher Lage der einen Doppelbindung im Propylenrest) stützt sich auf die unter Rückbildung des normalen Benzolrings leicht erfolgende Umlagerung der Carvone (vermittelt Kalihydrat, glasiger Phosphorsäure, oder durch das Hydrochlorid) in das isomere Carvacrol, ein Oxyeymol 1, 2, 4- $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(i\text{-C}_3\text{H}_7)$ .

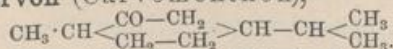
Carvonhydrochlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14} \cdot \text{HCl}$ , nichtflüchtiges Oel, gibt mit 2 Pct. Chlorzink und etwas Eisessig beim Erwärmen auf  $100\text{--}120^\circ$  glatt Carvacrol (s. o.). Schwefelwasserstoffcarvon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{OH})(\text{SH})$ , Smp.  $187^\circ$ , dient besonders zur Reinigung des Linkscarvons, d-Carvoxim u. l-Carvoxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NOH}$ , Smp.  $72^\circ$ ,  $[\alpha]_D = \pm 39.5^\circ$ , auch aus den Limonenen (s. o. und S. 407); (d + l) Carvoxim, Smp.  $93^\circ$ , auch aus Dipennitrosochlorid. Wie sich Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol umlagert, gehen auch die Carvoxime in Amidothymol über.

d- u. l-Dihydrocarveol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{OH} =$



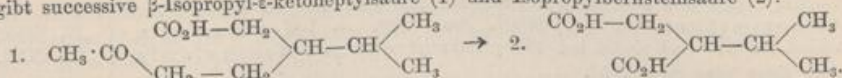
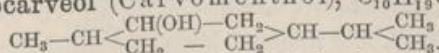
Wird durch Reduction des Carvons in alkoholischer Lösung vermittelt Natrium erhalten und bildet ein, den isomeren Terpeneolen ähnlich riechendes Oel vom Sdp.  $225^\circ$ ;  $D_{20} = 0.927$ .

d- u. l-Dihydrocarvon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , aus den Dihydrocarveolen durch Oxydation mit Chromsäure, ist das jenen Secundäralkoholen correspondirende Keton; Oel vom Sdp.  $221^\circ$ ;  $D_{19} = 0.928$ . Durch Schwefelsäure erfolgt Umlagerung des Dihydrocarvons in ein isomeres Ketomenthen, das Carvenon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , Sdp.  $232^\circ$ . Ein weiteres isomeres Keton, das Caron,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , entsteht aus Dihydrocarvonhydrobromid mit alkoholischem Kali unter Eiskühlung; es siedet bei  $210^\circ$  unter Umlagerung in Carvenon.

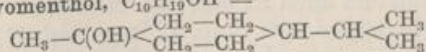
**Tetrahydrocarvon (Carvomenthon),**

Wurde zuerst durch Oxydation von Tetrahydrocarveol (Carvomenthol s. u.) erhalten, während sich aus Phellandrennitrit mittelst Reduction beide activen Modificationen gewinnen lassen. Tetrahydrocarvon erinnert im Geruch an Carvon und siedet bei 223°;  $D_{20} = 0.904$ .

Reduction des Ketons regenerirt das Carvomenthol. Oxydation mit Permanganat gibt successive  $\beta$ -Isopropyl- $\epsilon$ -ketoheptylsäure (1) und Isopropylbernsteinsäure (2):

**Tetrahydrocarveol (Carvomenthol),  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH} =$** 

Man erhält dieses Isomere des Menthols durch vollständige Reduction des Carvons oder des Carvenons. Es bildet ein nach Orangenblüten riechendes Oel vom Sdp. 220°;  $D_{23} = 0.901$ . Durch starke Abkühlung erstarrt es glasartig. Directe oder indirecte (durchs Bromid) Wasserentziehung liefern Carvomenthon  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , Sdp. 176°.

**Tertiäres Carvomenthol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH} =$** 

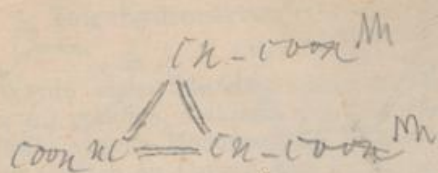
Aus Tetrahydrocarveol, indem man an Carvomenthon  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  wieder Wasser anlagert; Sdp. 96–100° unter 17 mm (B. 26, 2270.).

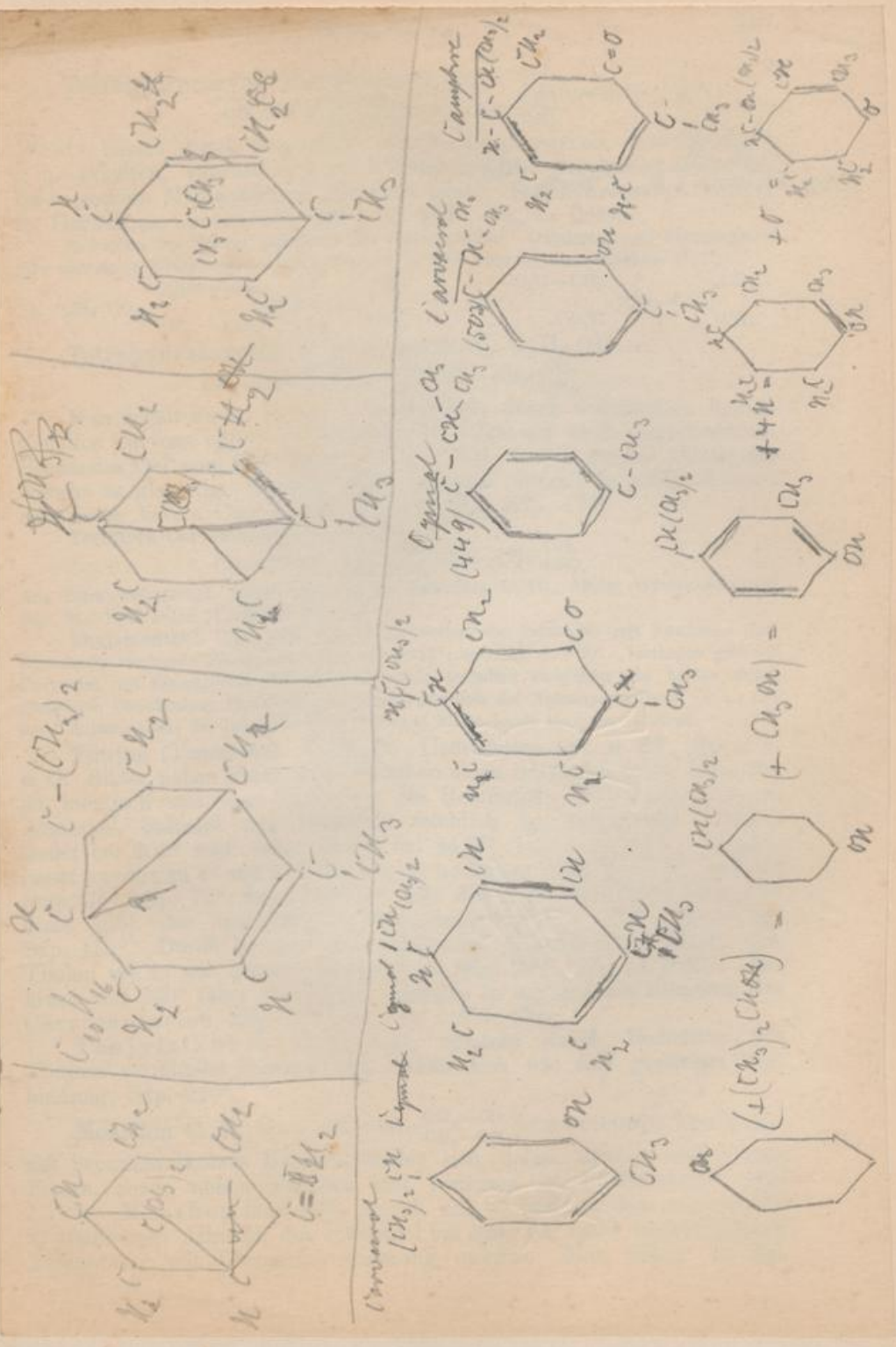
**Thujamenthol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$ .** Durch Reduction von Isothujon mit Natrium. Terpeneolartig riechende Flüssigkeit; Sdp. 211–213°; spec. Gew. 0.901. Isothujon gibt wie Carvenon mit Eisenchlorid dasselbe Carvaerol; trotzdem entstehen aus beiden durch Reduction verschiedene Hexahydrooxycymole, nämlich das Tetrahydrocarveol (s. o.) und das Thujamenthol; die Isomerie dieser letzteren bleibt somit noch zu erklären.

**Thujon (Tanaceton),  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ .** Constitution vgl. B. 27, 898 u. a. a. O. Bildet neben Pinen und l-Fenchon einen Bestandtheil des Thujaöls; ist identisch mit dem Tanaceton des Reinfarnöls, und findet sich im Absinthöl, Salbeiöl und besonders reichlich im Artemisiaöl. Thujon siedet bei 203° und unter 13 mm bei 84.5°;  $D_{20} = 0.9126$ . Permanganat oxydirt zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujaketonsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Smp. 75° resp. 79°; beim Erhitzen geht die  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Säure über, und diese gibt das ungesättigte Methylheptylenketon,  $\text{C}_7\text{H}_{12} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , Sdp. 185°. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lagert sich Thujon um in das isomere Isothujon Sdp. 232°,  $D_{20} = 0.927$ . Erhitzen auf 280° führt das Thujon dagegen in ein anderes Isomeres, das Carvotanacetone, Sdp. 228°,  $D_{17} = 0.937$ , über.

Thujylalkohol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ , entsteht durch Reduction des Thujons mittelst Natrium und verhält sich wie eine gesättigte Verbindung; Sdp. 210°.

**Menthon  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = \text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .** Das Keton des Secundäralkohols Menthol, findet sich neben diesem und seinen Estern, sowie neben Menthen und Limonen im Pfefferminzöl. Das Links-Menthon lässt sich jedoch nur so isoliren, dass man seinen krystallisirten Alkohol, das l-Menthol bei einer 55° nicht übersteigenden Temperatur mit Chromsäuremischung oxydirt. Man erhält so das



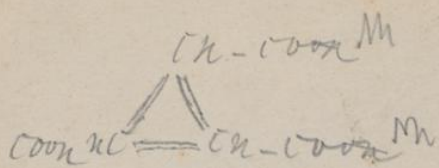


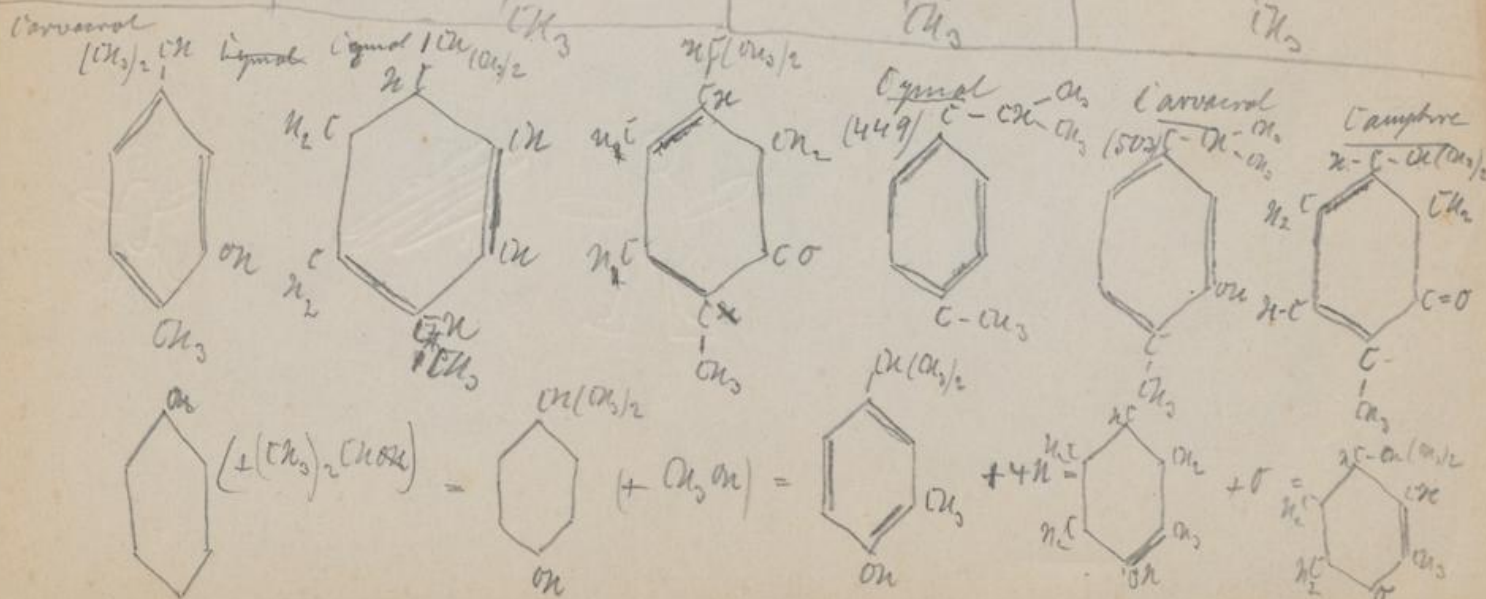
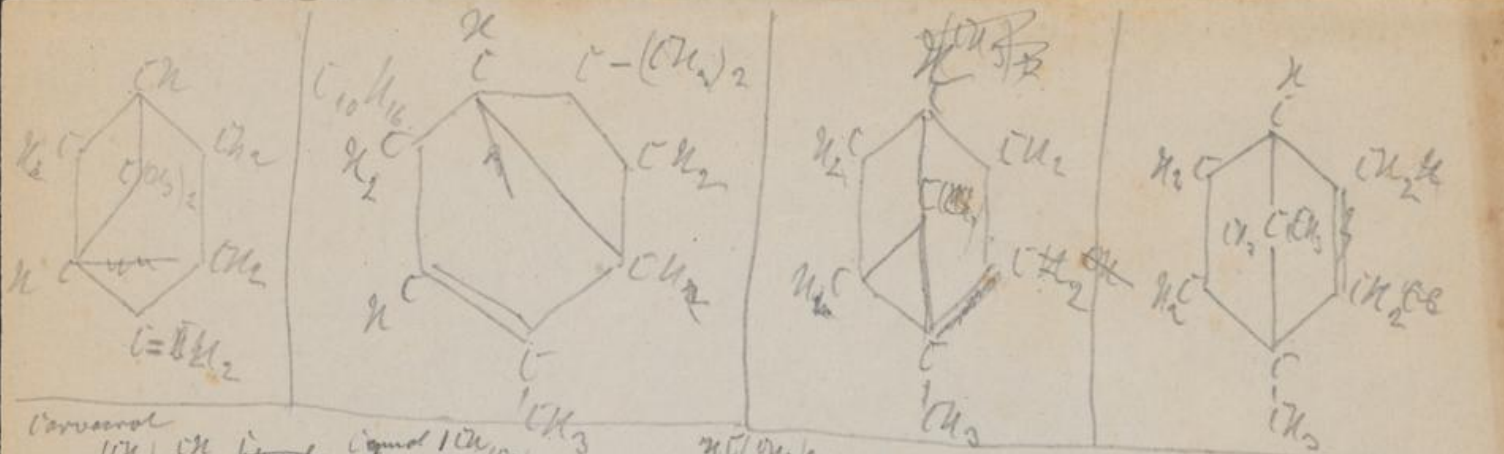
en  
b;  
ar.  
en  
ohl  
te.

al)  
ts-  
zöl  
ch  
rie  
ve  
ie-  
en  
en  
ne

yl-  
im  
cht  
re,  
+  
r-  
l-  
es  
o,  
is  
en

st  
r  
h  
r  
s  
-  
1

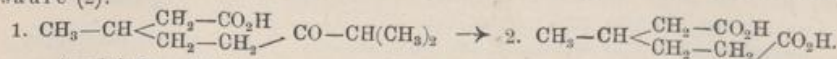




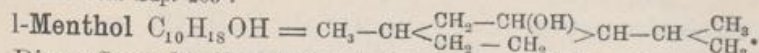


l-Menthon als ein bei 207° siedendes Oel;  $D_{20} = 0.896$ ,  $[\alpha]_D = -28^\circ$ . Rechts-Menthon bekommt man bei der Einwirkung von Säuren auf l-Menthon.

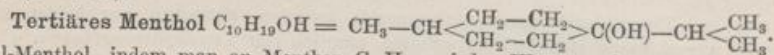
Reduction mit Natrium führt das Menthon wieder in Menthol über. Oxydation mit Permanganat führt successive zu Oxymenthylsäure (1) und  $\beta$ -Methyladipinsäure (2):



Amylnitrit und Salzsäure verwandeln Menthon in das Oxim der Säure 1., die Menthoximsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 \cdot \text{NOH}$ , Smp. 98°. — l-Menthonoxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NOH}$ , schmilzt bei 59° und siedet bei 251°; reducirt gibt es l-Menthylamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{NH}_2$ , starke Base vom Sdp. 205°.



Dieser Secundäralkohol findet sich als wesentlichster Bestandtheil des Pfefferminzöls (aus dem Kraut von *Mentha piperita* und daher früher auch Menthaeampher genannt). Nach dem Abdestilliren der beigemengten Terpene und des Menthens ist ihm noch das ölförmige Keton „Menthon“ beigemengt, von dem man das Menthol durch Krystallisirenlassen in der Kälte und Auspressen befreit, oder das man zur Erhöhung der Ausbeute vermittelst Natrium auch zu Menthol reducirt. l-Menthol bildet wasserhelle glänzende Säulen vom Smp. 42° und Sdp. 213°;  $[\alpha]_D = -59^\circ$ . Vollständige Reduction verwandelt in Hexahydrocymol  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ; Wasserentziehung in Menthen  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , Sdp. 167.5°; Oxydation in das correspondirende Keton Menthon  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , welches eventuell weiter gespalten wird (s. oben).



Aus l-Menthol, indem man an Menthen  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  wieder Wasser anlagert; Sdp. ca. 100° unter 20 mm (B. 26, 2270.).

**Pulegon**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Sdp. 221°. Ist der Hauptbestandtheil des Poleiöls (aus *Mentha pulegium*) und lässt sich durch Vacuumdestillation, weniger bequem durch die Bisulfitverbindung hindurch reinigen. Durch Wasserstoffanlagerung wird es in Menthol übergeführt; andererseits zerfällt es durch Oxydation in  $\beta$ -Methyladipinsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und Aceton; beim Erhitzen mit Wasser in das Methylhexanon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ , Sdp. 169°, und Aceton; welche Umsetzungen sich aus der obigen Constitutionsformel erklären. Künstlich lässt sich das Methylhexanon wieder mit Aceton condensiren, wobei dann aber ein Isomeres des Pulegons entsteht, wahrscheinlich  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Sdp. 214°; gibt einen Alkohol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{OH}$ , Sdp. 215°, der mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  ein Orthoterpen,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , Sdp. 173°, liefert (B. 29, 2955).

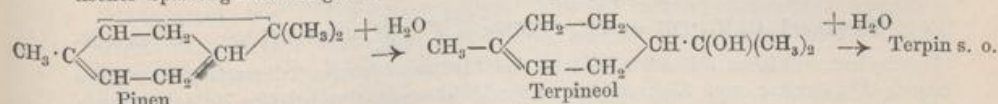
**Terpin**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2 = \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{HO} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}-\text{C}(\text{OH}) \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ . Cis-Terpin krystallisirt mit  $1\text{H}_2\text{O}$  als Terpinhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; dieses entsteht, wenn Pinen oder Limonen und Dipenten 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aufnehmen. Dieses ist z. B. bei Einwirkung von weingeistiger oder methylalkoholischer Salpetersäure auf Terpentinöl der Fall; oder beim Stehenlassen von Limonenchlorhydrat mit Wasser, sowie von Dipentendichlorhydrat mit Weingeist. Aus dem schwerlöslichen Terpinhydrat,

Smp. 117°, resultirt nach Entfernung des 1 Mol. Wassers Cisterpin. Das Cisterpin entspricht dem Cisdipentendibromhydrat Smp. 39°, welches daher in Eisessiglösung durch essigsäures Silber in das leicht verseifbare Diacetat des Cisterpins übergeht. Wasserfreies Cisterpin schmilzt gegen 105° und siedet bei 258°. — Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht Terpinhydrat unter Austritt von 2 H<sub>2</sub>O in Terpeneol (s. d.) über.

Das Terpinhydrat hat wahrscheinlich eine offene Kette und bildet bei Wasseraustritt unter Ringschliessung Cisterpin. Von besonderem Interesse ist die nahezu quantitative Umwandlung des Linalools (S. 115) in Terpinhydrat durch anhaltendes Schütteln mit fünfprocentiger Schwefelsäure:

$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}:\text{CH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  gibt  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  oder eine ähnliche Formel für das Terpinhydrat, wobei jedoch die Vorstellung, die man sich über das ebenfalls leicht in Terpinhydrat übergehende Pinen macht, zu berücksichtigen ist (B. 28, 2138).

Pinen (S. 406) geht nach G. Wagner (vgl. B. 29, 2776) unter partieller hydrolytischer Spaltung nach folgendem Schema in Terpin (resp. Hydrat) über:



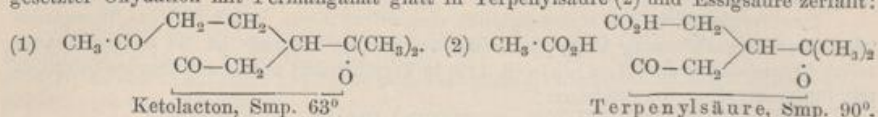
Die beiden Hydroxyle des Terpins nehmen eine tertiäre Stellung ein, da ein Ketonalkohol, Diketon etc. selbst bei vorsichtigster Oxydation nicht entstehen. Die Stellung (8) der einen OH-gruppe folgt aus der Oxydationsspaltung des Terpins zu Terebinsäure; denn diese ist eine Lactonsäure  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ .

Transsterpin entspricht dem bei 64° schmelzenden Trans-dipentendibromhydrat, und wird aus diesem vermittelt essigsäuren Silbers dargestellt. Es schmilzt ohne Wasserabgabe bei 158° und siedet bei 265°; vielleicht in Folge der Trans-Stellung geht ihm die Fähigkeit der Hydratbildung ab.

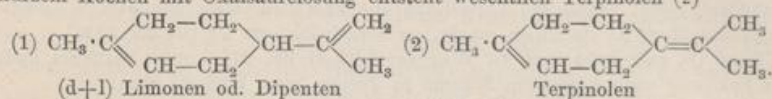
**Cineol**, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Gehört zu den in terpenhaltigen, ätherischen Oelen am häufigsten vorkommenden Substanzen; es bildet einen Hauptbestandtheil des Ol. Cinae, Ol. Eucalypt. globul., Ol. Cajeputi u. s. w. Es entsteht neben Terpenen und Terpeneol, beim Kochen von Terpinhydrat mit verdünnten Säuren. Der Siedepunkt des flüssigen Cineols liegt bei 176°; D<sub>15</sub> = 0.930. Wasserabspaltung führt das Cineol in Dipenten über; Einleiten von ClH oder BrH in die essigsäure Lösung erzeugt Dipentendichlorhydrat oder Dipentendibromhydrat. Man betrachtet demgemäss das Cineol als ein inneres Anhydrid des Terpins, dessen Sauerstoffatom sich in einer äthylenoxydartigen Bindung befindet. Oxydation verwandelt in eine zweibasische Säure, die Cineolsäure, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, gut ausgebildete Krystalle vom Smp. 197°.

**Terpeneol** C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>OH =  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  Terpinol vom Smp. 35° entsteht aus Terpinhydrat unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Der Körper ist von Interesse, weil man von ihm durch einfache Wasserentziehung zu den isomeren Terpenen, Terpinolen, Dipenten und Terpinen gelangen kann.

Addirt man  $\text{Br}_2$  an die Doppelbindung und ersetzt auch die Hydroxylgruppe durch Br, dann erhält man ein 1,2,8-Tribromterpan, das sich durch Natriummethylat zunächst in Carveolmethyläther und weiter durch Oxydation in Carvon überführen lässt. — Ausserdem wurde gezeigt (B. 28. 1773 u. 1779), dass Oxydation mit Permanganat zunächst ein Trioxyhexahydrocymol (1, 2, 8-Trioxyterpan),  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}(\text{OH})_3$ , Smp.  $122^\circ$ , liefert, das unter Abspaltung von  $3\text{H}_2\text{O}$  in Cymol übergeht. Oxydirende Spaltung des Terpeneols mit Chromsäure liefert weiter ein Ketolacton  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (1), Smp.  $63^\circ$ , welches bei fortgesetzter Oxydation mit Permanganat glatt in Terpenylsäure (2) und Essigsäure zerfällt:



Erhitzt man Terpeneol mit Kaliumbisulfat auf  $180^\circ$ , dann geht es in Dipenten (1) über; bei kurzem Kochen mit Oxalsäurelösung entsteht wesentlich Terpinolen (2)



Terpeneol  $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{OH} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Dipentendibromhydrat, mit Brom behandelt, gibt ein bei  $110^\circ$  schmelzendes Tribromterpan, welches durch Einwirkung von Zinkstaub in Eisessiglösung in das bei  $69-70^\circ$  schmelzende Terpeneol übergeführt wird. Dieses Terpeneol gibt ein blaues Nitrosochlorid, woraus man auf eine tertiär-tertiäre Doppelbindung schliessen darf; die Hydroxylgruppe muss ferner in einer Stellung stehen, die einen Uebergang des Körpers in Dipentendibromhydrat ermöglicht. Diesen Anforderungen genügt nur die obige Formel.

**Pinol**, (d+1)-Sobreron,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , entsteht neben Pinennitrosochlorid (S. 406); es bildet ein optisch inactives, bei  $184^\circ$  siedendes Oel von eigenthümlichem, an Campher und Cineol erinnernder Geruch. Es kann als ein ungesättigtes Oxyd betrachtet werden, das durch Anlagerung der Elemente des Wassers in Pinolhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{OH})_2$  übergeht. Letzteres ist in zwei entgegengesetzt activen Formen vom Smp.  $150^\circ$ , und in einer inactiven Form bekannt.

Zweiatomige Alkohole der Gruppe sind ferner der flüssige Pinenglycol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{OH})_2$  aus Pinen und Permanganat, und Pinolglycol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}(\text{OH})_2$ , Smp.  $125^\circ$ , aus Pinoldibromid mit Blei- oder Silberoxyd.

**Trioxyhexahydrocymole**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}(\text{OH})_3$ , wurden aus Alkoholen  $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{OH}$  (Menthenalkohole mit einer Aethylenbindung) durch Oxydation mit Permanganat gewonnen (wie Glycerin aus Allylalkohol). 1) Aus dem bei  $35^\circ$  schmelzenden Terpeneol (S. 415). 2) Aus dem bei  $69^\circ$  schmelzenden Terpeneol (s. oben). 3) Aus Dihydrocarveol (S. 412). Die Constitution dieser Terpantriole ergibt sich aus der ihres Ausgangsmaterials.

**Tetraoxyhexahydrocymol**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{OH})_4$ . Ein derartiger Körper, der Limonetrinitrit, wurde durch Oxydation des Limonens mit Permanganat gewonnen. Smp.  $192$ .

### Gruppe des gewöhnlichen Camphers.

**Gew. Campher, Japancampher, Rechts-Campher**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ . Wird in China und Japan durch Destillation des zerkleinerten Holzes von *Laurus camphora* mit Wasserdampf gewonnen und durch Sublimation gereinigt. Bei der Oxydation des Camphens mit Chromsäuremischung und des d-Borneols durch Salpetersäure. Farblose, durchscheinende hexagonale Krystalle; sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Smp. 175°; Sdp. 204°;  $D_{10} = 0.992$ ;  $[\alpha]_D = 44.22^\circ$ . Kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol etc. löslich. Auf einer Wasseroberfläche rotieren kleine Campherstücke bis zu ihrem Verschwinden.

Der Campher  $C_{10}H_{16}O$  geht durch Wasserstoffaustritt (Erhitzen mit 0.2 Jod am Rückflusskühler) in Carvacrol (Oxycymol) über; bei Wasserentziehung (vermittelt  $P_2O_5$ ) liefert er p-Cymol; Reduction durch Natrium in alkoholischer Lösung führt zu Borneol und Isoborneol  $C_{10}H_{18}O$ . Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird er zu gewöhnlicher d-Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt. Näheres über den Stand der jetzt vielfach erörterten Constitutionsfrage des Camphers s. unten.

**Matricariacampher**, Links-Campher, kommt im Oel von Matricaria Parthenium vor und entsteht durch Oxydation von Linkscamphen; sein Drehungsvermögen ist geradezu entgegengesetzt demjenigen des Rechtscamphers, mit dem er in sämtlichen übrigen Eigenschaften übereinstimmt. Seine Derivate sind linksdrehend; so gibt er beispielsweise bei der Oxydation l-Camphersäure.

Inactiver Campher, Smp. 178.5°, wurde künstlich erhalten durch Vermischen von Rechts- und Links-Campher, sowie durch Oxydation von (d+l) Camphen oder (d+l) Borneol.

**Borneocampher**, Borneol,  $C_{10}H_{17}OH$ , der durch Reduction des gewöhnlichen Camphers mit Natrium in alkoholischer Lösung (neben 20 Pct. Isoborneol s. u.) entstehende Secundäralkohol („Camphol“). Findet sich in der Natur in allen 3 Formen: hauptsächlich als Rechts-Borneol in den Stämmen von Dryobalanops camphora (Borneo, Sumatra), dem Campher ähnliche, aber auch nach Pfeffer riechende Krystalle vom Smp. 204° und Sdp. 212°. Links-Borneol kommt in Gestalt von Fettsäureestern in manchen Nadelhölzern vor. Inactives Borneol tritt u. a. im Baldrian- und Salbeiöl auf. Oxydation führt das Borneol wieder in Campher, energische Wasserabspaltung dagegen in Camphen über.

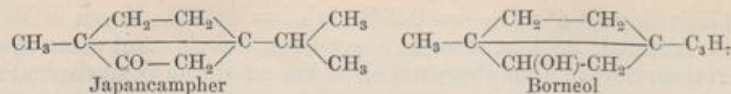
Borneol verhält sich durchaus wie ein secundärer Alkohol; gibt Aether und Ester, sowie ein Chlorid, das Bornylechlorid,  $C_{10}H_{17}Cl$ , Smp. 157°, das beim Erhitzen mit Anilin Camphen liefert.

**Isoborneol**,  $C_{10}H_{17}OH$ , entsteht bei der Reduction des Camphers neben Borneol, und enthält daher die OH-gruppe in gleicher Stellung wie das letztere. Das Acetat entsteht aus Camphen beim Erhitzen mit Eisessig und etwas 50-procentiger Schwefelsäure auf 60°, und gibt nach der Verseifung ebenfalls Isoborneol. Smp. 212°, äusserst flüchtig und sublimirbar. Die Rückbildung von Camphen unter Wasserabspaltung erfolgt beim Isoborneol viel leichter, wie beim Borneol.

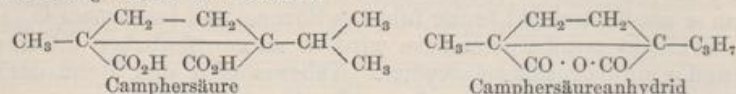
#### Constitution des Camphers.

Die Frage über die Constitution des Camphers und seiner Derivate ist noch nicht zu einem alle näher beteiligten Forscher befriedigenden Abschluss gelangt.

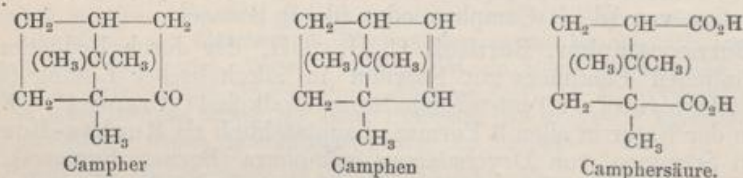
Der gew. Campher geht durch Wasserstoffentziehung vermittelt Jod in Carvacrol (Oxycymol) über; Destilliren mit Phosphorpentoxyd liefert unter Wasserabspaltung Cymol (p-Methylisopropylbenzol); Natrium reducirt zu Borneol. Eine ältere von Kekulé (1873) aufgestellte Formel, die den Campher als Ketotetrahydrocymol betrachtete, enthielt einen Sechsering und eine Aethylenbindung; da sie für das Camphersäureanhydrid einen wenig wahrscheinlichen Siebenering annahm, und die mangelnde Additionsfähigkeit des Camphers nicht berücksichtigte, wurde sie 1883 von Kanonnikoff durch eine bis vor kurzem ziemlich allgemein anerkannte mit Diagonalbindung ersetzt:



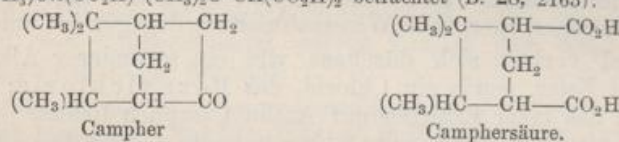
Die durch Oxydation des Camphers entstehende Camphersäure wäre dann zugleich ein Tetramethylderivat und eine vierfache substituierte Bernsteinsäure, und ihre Anhydridbildung leichter zu verstehen:



Die Camphersäure wird jedoch weiter oxydirt zur Camphoronsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{CO}_2\text{H})_3$ , welche Bredt (B. 26, 3049) als eine  $\alpha\beta$ -Trimethylcarballylsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot (\text{CH}_3)\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$ , auffasst. Um die Entstehung dieser und anderer, theils intermediärer, theils weitergehender Spaltungsproducte, worunter sich namentlich die Trimethylbernsteinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot (\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$ , befindet, zu erklären, wird eine kleine Aenderung der Kanonnikoffschen Formel nöthig: man muss die Diagonalbindung von dem tertiären Kohlenstoffatom neben der  $\text{CH}_3$ -gruppe bis zum ersten C-atom der Isopropylgruppe ausdehnen, welches dann das zweite tertiäre C-atom wird. Diese an und für sich geringe Aenderung gibt den Formeln ein ziemlich abweichendes Aussehen:



Der Campher erscheint hiernach als die Vereinigung zweier Fünfferringe mit drei gemeinschaftlichen Gliedern. Eine ähnliche, durch die Stellung der Radicale abweichende Formel wurde von Tiemann (B. 28, 1079) aufgestellt, welcher die Camphoronsäure als  $(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  betrachtet (B. 28, 2163):



Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Camphers sind direct aus demselben darstellbar. Mit  $\text{PCl}_5$  erhält man ein Dichlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ , Smp. 155°.

**Campheroxim**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NOH})$ , aus dem ketonartigen Campher mit Hydroxylamin; Smp. 118°; Sdp. 250°. Wasserabspaltung gibt die Nitrile  $\text{C}_9\text{H}_{15} \cdot \text{CN}$  der Campholensäuren  $\text{C}_9\text{H}_{15} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**Isonitrosocampher**,  $\text{C}_9\text{H}_{14} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH})$ , aus Campher mit Amylnitrit und Natriumäthylat; Smp. 153°; lässt sich durch verdünnte Säuren in das chinonartige **Campherchinon**,  $\text{C}_9\text{H}_{14} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}$ , gelbe, leicht flüchtige Nadeln vom Smp. 198°, umwandeln; weitere Einwirkung von Hydroxylamin gibt Campherdioxime.

**Amidocampher**,  $\text{C}_9\text{H}_{14} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2$ , durch Reduction des Isonitrosocamphers; paraffinähnliche Masse vom Sdp. 244°. — **Isoaminocampher**, Smp. 39°, Sdp. 255°, entsteht aus den Amidn oder Nitrilen der Campholensäuren durch starke Mineralsäuren.

#### Oxydationsproducte des Camphers.

Von Interesse sind die in neuerer Zeit vielfach studirten Oxydations- und Spaltungsproducte des Camphers, deren Zusammenstellung man B. 28, 1088 ff. u. a. a. O. findet.

**Campholsäure**,  $C_8H_{14}(CH_3)(CO_2H)$ , entsteht durch Aufspaltung der  $\cdot CH_2 \cdot CO$ -gruppe des Camphers (die in  $CH_3$  und  $CO_2H$  übergeht) mittelst alkoholischen Kalis, oder indem man in die Lösung von Campher in siedendem Xylol Kalium einträgt, die ausgeschiedene Masse in Wasser löst und ansäuert. Die bei  $95^\circ$  schmelzende Säure wird von starker Salpetersäure zu Camphersäure oxydirt.

**d-Camphersäure** (gew. Camphersäure),  $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ . Die neueren Ansichten über die Constitution dieser Dicarbonsäure wurden S. 418 dargestellt. Sie lässt sich leicht durch Oxydation von d-Campher durch Salpetersäure gewinnen und krystallisirt in monoclinen Prismen, löslich in 10 Th. kochenden und 160 Th. Wasser von  $12^\circ$ . Sie schmilzt bei  $187^\circ$  und verwandelt sich dann unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid,  $C_{10}H_{14}O_3$ , Smp.  $221^\circ$ , Sdp. ca.  $270^\circ$ . Sie ist rechtsdrehend. Ihre Salze sind meist leicht löslich; der Aethylester,  $C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$ , siedet bei  $287^\circ$ .

**l-Camphersäure**, Smp.  $197^\circ$ , linksdrehend, entsteht durch Oxydation von l-Campher (Matricariacampher) und gleicht durchaus der d-Form. (d + l) Camphersäure, Smp.  $204^\circ$ , inactiv, aus molecularen Mengen der Componenten.

Die gewöhnliche anhydridbildende oder d-cis-Camphersäure wird durch Erhitzen mit Säuren oder durch Schmelzen mit Kalihydrat theilweise in die l-cis-trans-Camphersäure (l-Isocamphersäure) umgelagert; dieselbe schmilzt bei  $172^\circ$ , ist linksdrehend und unter den üblichen Bedingungen nicht mehr zur Anhydridbildung befähigt. Aus l-Camphersäure erhält man ebenso die d-cis-trans-Camphersäure, die rechtsdrehend ist.

(d + l) Isocamphersäure, Smp.  $191^\circ$ , ist die inactive, racemische Form, welche beim Vermischen der beiden cis-trans-Camphersäuren (Isocamphersäuren) entsteht.

Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt die gew. Camphersäure in Camphansäure und Isopropylbernsteinsäure, ebenso führt die oxydirende Spaltung durch Brom und Wasser zu Camphansäure; Erhitzen mit Salpetersäure liefert die sog. Camphoronsäure (Constitution s. o.), mit Chromsäure erhält man eben dieselbe, sowie Trimethylbernsteinsäure, letztere freilich in nur geringen Mengen.

**Camphansäure**,  $C_8H_{13}(CO_2H) \cdot CO \cdot O$ , einbasische Lactonsäure, die aus Monobromcamphersäureanhydrid,  $C_{10}H_{11}BrO_3$  (Sdp.  $215^\circ$ ), durch Kochen mit Wasser erhalten wird und bei  $201^\circ$  schmilzt. Erhitzen spaltet aus der Camphansäure  $CO_2$  ab und führt in Campholacton,  $C_8H_{14} \cdot CO \cdot O$ , Smp.  $50^\circ$ , über, welches durch Umlagerung eine einbasische Carbonsäure, die Lauronolsäure,  $C_8H_{13} \cdot CO_2H$ , bildet.

An anderer Stelle, wie bei Bildung von Campholsäure und Camphersäure erfolgt die Spaltung des Camphers bei der Darstellung der isomeren **Campholensäuren**,  $C_8H_{13} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , indem hier die  $\cdot CH_2 \cdot CO$ -gruppe nicht zerrissen wird, sondern in die Gruppe  $\cdot CH_2 \cdot CO(OH)$  übergeht. Campheroxim  $C_{10}H_{16}(NOH)$  gibt mit verdünnter Schwefelsäure das Nitril  $C_9H_{15} \cdot CN$  der  $\alpha$ -Campholensäure,  $C_8H_{13} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , Sdp.  $260^\circ$ , optisch activ; während sich das Oxim mit Jodwasserstoffsäure umwandelt in das isomere Nitril der  $\beta$ -Campholensäure, Smp.  $52^\circ$ , Sdp.  $245^\circ$ , optisch inactiv. (B. 28, 1088; 2173; u. a. a. O.)

Homologe der Camphersäure in ab- und aufsteigendem Sinne sind:

**Pyrocamphersäure** (Apocamphersäure),  $C_7H_{12}(CO_2H)_2$ . Beim Erwärmen von Camphen mit nicht zu starker Salpetersäure erfolgt Umwandlung der  $CH_3$ -gruppe in  $CO_2H$ , und ausserdem die vom Campher zur gew. Camphersäure führende Bildung von  $2 CO_2H$ : so entsteht die dreibasische Camphosäure,  $C_7H_{11}(CO_2H)_3$ , die unter Zersetzung bei  $185^\circ$  schmilzt; indem  $CO_2$  und  $H_2O$  austreten, destillirt bei etwa  $300^\circ$  das Anhydrid der Apocamphersäure,  $C_7H_{12} \cdot C_2O_3$ , Smp.  $179^\circ$ . Dieses lässt sich leicht in die bei  $209^\circ$  schmelzende Pyro- oder Apocamphersäure überführen, die als Camphersäure aufgefasst werden kann, deren  $CH_3$ -gruppe durch H ersetzt ist. (B. 24, R. 948.)

**d-Homocamphersäure**,  $C_8H_{14}(CO_2H)(CH_2 \cdot CO_2H)$ . Durch Einleiten von Cyan in „Natriumcampher“ erhält man d-Cyanampher,  $C_8H_{14} \cdot CO \cdot CH(CN)$ , Smp.  $127^\circ$ , der durch Kochen mit Kalilauge in Homocamphersäure, Smp.  $234^\circ$ , übergeht. Destillation des Kalksalzes dieser Säure in einem Kohlendioxidstrome führt wieder zum gewöhnlichen d-Campher.

### Fenchon.

**Fenchon**,  $C_{10}H_{16}O$ . Dieses von Wallach entdeckte gesättigte Keton ist in allen seinen chemischen Eigenschaften dem Campher sehr ähnlich, und findet sich in einer rechtsdrehenden Modification im Fenchelöl, während die linksdrehende einen der Bestandtheile des Thujaöls bildet. Die Befreiung beider Modificationen von Beimengungen beruht auf ihrer Beständigkeit gegen Oxydationsmittel; in ihren Eigenschaften stimmen sie bis auf das entgegengesetzte Drehungsvermögen,  $[\alpha]_D = \pm 72^\circ$ , vollkommen überein. Smp.  $+5^\circ$ ; Sdp.  $193^\circ$ ;  $D_{19} = 0.9465$ . In concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure löst sich Fenchon unverändert auf. Durch Reduction vermittelt Natrium erhält man d- und l-Fenchylalkohol,  $C_{10}H_{17} \cdot OH$ ; durch Destillation mit  $P_2O_5$  geht Fenchon in Metacymol  $C_{10}H_{14}$  über (während Campher ebenso p-Cymol liefert). Permanganat oxydirt zu Dimethylmalonsäure, Oxalsäure und Essigsäure.

Fenchonoxim,  $C_{10}H_{16}NOH$ , schmilzt bei  $161^\circ$  und geht unter Wasseraustritt über in das bei  $218^\circ$  siedende Oximanhydrid=Fenchonitril  $C_9H_{15} \cdot CN$ , durch dessen Verseifung man die ölförmige, bei  $260^\circ$  siedende Fencholensäure  $C_9H_{15} \cdot CO_2H$  erhält. Energische Reduction führt letztere in das gesättigte, bei  $141^\circ$  siedende Dihydrofencholen  $C_9H_{16}$  über;  $D_{20} = 0.79$ .

**Fenchylalkohol**,  $C_{10}H_{17} \cdot OH$ . Entsteht durch Reduction des Fenchons mit Natrium, wobei man aus d-Fenchon linksdrehenden Fenchylalkohol,  $[\alpha]_D = -10.3^\circ$ , und aus l-Fenchon ebensoviel rechtsdrehenden Fenchylalkohol erhält. Smp.  $45^\circ$ ; Sdp.  $201^\circ$ ;  $D_{50} = 0.933$ . Durch Mischen beider Formen resultirt der inactive Alkohol vom Smp.  $35^\circ$ . Das mit Hilfe von  $PCl_5$  gewonnene Fenchylchlorid  $C_{10}H_{17}Cl$ , Sdp.  $85^\circ$  unter  $14 \text{ mm}$ , gibt beim Erhitzen mit Anilin Fenchon.

Aus dem Reductionsproduct des Fenchonitrils, dem Fencholenamin, erhält man Fencholenalkohol  $C_{10}H_{17} \cdot OH$ , und auf ähnliche Weise den vielleicht damit identischen Isofencholenalkohol, Sdp.  $218^\circ$ , der durch verdünnte Schwefelsäure in das dem Cineol ähnliche Fenchonol,  $C_{10}H_{18}O$ , Sdp.  $184^\circ$ , umgelagert wird.

Grosse Aehnlichkeit mit den Terpenen, jedoch ganz andere Zusammensetzung haben das Iren,  $C_{15}H_{24}$ , und das isomere, künstliche Ionon. Verwandt mit ihnen sind zwei Ketone, das Iren,  $C_{15}H_{20}O$ , der duftende Bestandtheil der Iriswurzel, und das, ebenfalls Veilchenaroma besitzende isomere künstliche Ionon, ein werthvoller Riechstoff. Ionon wird gewonnen, indem man zunächst durch Condensation von Citral und Aceton Pseudoionon,  $C_{15}H_{20}O$ , herstellt und durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Ionon umlagert (B. 26, 2699; 27, R. 319 u. 768.)

### Hydrocyklische Carbonsäuren mit sechs Kohlenstoffatomen im Ring.

Von länger bekannten und verbreiteten Verbindungen gehört hierher namentlich eine Oxysäure, die Chinasäure; in seiner ganzen Ausdehnung wurde dieses Gebiet jedoch erst erschlossen durch die umfassenden Untersuchungen v. Baeyer's.

(Ann. Chem. Pharm. 245, 103; 251, 257; 256, 1; 258, 1 u. 145; 266, 169; 269, 145).

Die allgemeinste Methode, die man für die Darstellung der hydrocyklischen Carbonsäuren kennt, beruht auf der Reduction der aromatischen Säuren (Benzoësäure, Phtalsäure, Terephtalsäure) durch Natriumamalgam. Wie man aus dem Nachfolgenden ersieht, ist es für das Resultat von Bedeutung, ob man in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung arbeitet und ob abgekühlt oder erwärmt wird. — Von Interesse sind auch die neueren Synthesen (s. u.) der beiden stereoisomeren Hexahydroisophtal- und terephtalsäuren (Perkin 1891).

Für die Erklärung der Uebergänge von den aromatischen Carbonsäuren zu den hydrocyklischen Carbonsäuren erscheint nach v. Baeyer am geeignetsten die Diagonalformel des Benzols von Claus, mit der Einschränkung, dass Parabindungen nur solange existiren, als der Benzolkern intact bleibt. Dieser Benzolformel ist ferner, für die Erklärung der Existenz von fumaroïden und maleïnoïden Isomeren von gleicher Structur, die Bedeutung einer räumlichen Formel beizulegen; im Benzol selbst befinden sich die sechs Kohlenstoffatome in ein und derselben Ebene, und auch die sechs Wasserstoffatome liegen in derselben Ebene; im Hexamethylen  $C_6H_{12}$  dagegen liegen je sechs Wasserstoffatome in besonderen Ebenen parallel zu der Kohlenstoffebene, zur Hälfte über und zur anderen Hälfte unter dieser. Vgl. hierzu S. 63 u. 400.

Was die Nomenclatur anbelangt, so sind 1. dieselben drei Arten von Stellungsisomeren vorhanden, wie in der Benzolreihe (s. d.), und werden wie dort mit Ortho-, Meta- und Para- bezeichnet; auch der Eintritt von Substituenten kann ganz wie bei den aromatischen Substanzen am „Kern“, oder aber in der „Seitenkette“ geschehen, und so Isomeren veranlassen. 2. Die doppelte Bindung, deren wechselnde Stellung zwischen den sechs Kohlenstoffatomen des Kerns ein Hauptgrund der Isomeren ist, und die durch den grossen griechischen Buchstaben  $\Delta$  angegeben wird, bezeichnet man mit der Zahl desjenigen Kohlenstoffatoms, von welchem dieselbe ausgeht, wenn man im Benzolring sich im Sinne der gewählten Nummerirung herumbewegt; aus der Bezeichnung  $\Delta^1$  oder  $\Delta^5$  ersieht man hiernach das Vorhandensein einer Doppelbindung, aus  $\Delta^{1,5}$  dasjenige von zweien. 3. Die Isomerie der fumaroïden und maleïnoïden Formen wird durch trans (früher „cistrans“) resp. cis ausgedrückt; sie beruht nach den heutigen Ansichten darauf, dass bei der trans-Verbindung die Substituenten z. B. die beiden Carboxylgruppen der Hexahydrophthalsäure räumlich gedacht, auf die beiden Wasserstoffebenen vertheilt sind, während die Substituenten bei cis-Verbindungen sich auf derselben Seite des Kohlenstoffringes befinden.

### Hydrobenzoësäuren.

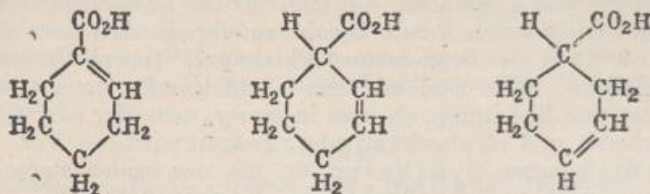
**Dihydrobenzoësäure**,  $C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Durch Zutropfenlassen einer alkohol. Lösung von  $\Delta^{1,4}$  Dihydrobenzaldehyd (s. u.) zu 5 Th. frischgefällten und in Ammoniak wieder gelösten Silberoxyds (mit etwas NaOH versetzt) bei 60–70°; nach dem Erkalten Salzsäurezusatz und Ausziehen mit Aether. Farblose, in Wasser weit schwerer als Benzoësäure lösliche Kryställchen, Smp. 94–95°. Mit Wasserdampf flüchtig und von zimmtartigem Geruch. Geht beim Erhitzen unter Abspaltung von 2 H in Benzoësäure über. Schwache einbasische Säure. Aus dem  $\Delta^2$  Tetrahydrobenzoësäuredibromid entsteht eine isomere Dihydrobenzoësäure, Smp. 73°.



Dihydrobenzaldehyd,  $C_6H_7 \cdot CHO$ . Man erwärmt bromwasserstoffsäures Anhydroecgonindibromid (2 Th.) mit einer Lösung von Natriumcarbonat (1 Th.) auf  $60^\circ$  und destillirt im Dampfstrom über. Farbloses, am Licht dunkel werdendes Oel, von stechendem stark angreifendem Geruch. Sdp.  $121-122^\circ$  (120 mm) (B. 26, 451).

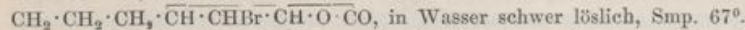
Dihydrobenzamid,  $C_6H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . Durch Reduction von Benzamid vermittelt Natriumamalgam in weingeistiger Lösung. Glänzende Blättchen. Smp.  $153^\circ$ . Ein isomeres Amid vom Smp.  $105^\circ$  entsteht aus obiger Dihydroensäure.

**Tetrahydrobenzoë Säuren**,  $C_6H_9 \cdot CO_2H$ . Theoretisch möglich sind 3 Formen:



$\Delta^1$  Tetrahydrobenzoë Säure     $\Delta^2$  Tetrahydrobenzoë Säure     $\Delta^3$  Tetrahydrobenzoë Säure

$\Delta^2$  Tetrahydrobenzoë Säure (Benzoleinsäure von Herrmann). Bei der Reduction von Benzoë Säure durch HgNa in alkalischer Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd (vgl. B. 24, 1866). In Wasser untersinkendes, baldrianartig riechendes Oel, im  $CO_2$ -strome bei  $235^\circ$  siedend. Methylester, Oel vom Sdp.  $189^\circ$ . Tetrahydrobenzamid,  $C_6H_9 \cdot CO \cdot NH_2$  quadratische Blätter, Smp.  $144^\circ$ . Dibromid,  $C_6H_9Br_2 \cdot CO_2H$ , gut krystallisirend, Smp.  $166^\circ$ ; gibt beim Erwärmen mit Soda ein festes Monobromlacton der  $\gamma$ -Oxyhexahydrobenzoë Säure, von der Formel



$\Delta^1$  Tetrahydrobenzoë Säure, durch Einkochen mit starker Natronlauge aus der  $\Delta^2$  Säure; entsteht ausserdem mit alkoholischem Kali aus der  $\alpha$ -Bromhexahydrobenzoë Säure (s. u.). Die Säure ist, im Unterschied von der  $\Delta^2$  Säure, luftbeständig; sie bildet grosse Rhomboëder, Smp.  $29^\circ$ ; siedet bei  $240-243^\circ$  (760 mm), und ist mit Wasserdampf flüchtig. Calciumsalz,  $(C_7H_9O_2)_2Ca + H_2O$ . Methylester, Sdp.  $194^\circ$ ;  $D_4 = 1.0561$ . Amid, Octaeder vom Smp.  $127-128^\circ$ . Dibromid, Smp.  $142^\circ$ .

$\Delta^3$  Tetrahydrobenzaldehyd (Tropylen)  $C_6H_9 \cdot CHO$ , entsteht beim Erwärmen der salzsauren Lösung von  $\beta$ -Methyltropidin. Oelförmiger, bittermandelölartig riechender Aldehyd, Sdp.  $186-188^\circ$ . (B. 24, 3123).

**Hexahydrobenzoë Säure**,  $C_6H_{11} \cdot CO_2H$ . Synthetisch aus Pentamethylenbromid  $Br \cdot (CH_2)_5 \cdot Br$  (aus Pentamethylen-diamin) und Natriummalonsäureester, unter  $CO_2$ -abspaltung aus der zunächst gebildeten Dicarbonsäure. Durch Reduction aus dem Hydrobromid der  $\Delta^2$  Tetrahydrobenzoë Säure, sowie direct aus Benzoë Säure. Die Hexahydrobenzoë Säure siedet bei  $233^\circ$  und erstarrt zu einer harten blättrigen Krystallmasse, Smp.  $29.5^\circ$ .

Calciumsalz  $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$ , lange Prismen. Silbersalz,  $C_7H_{11}O_2Ag$ , käsiger Niederschlag. Methylester  $C_7H_{11}O_2CH_3$ , Oel vom Sdp.  $180^\circ$ ;  $D_4 = 1.014$ . Aethylester, Oel vom Sdp.  $195^\circ$ . Amid,  $C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ , fettglänzende Prismen, Smp.  $184^\circ$ .

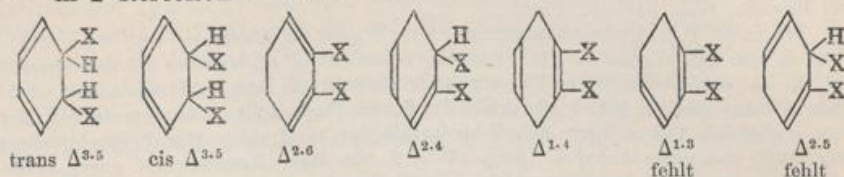
$\alpha$ -Bromhexahydrobenzoë Säure,  $C_6H_{10}Br \cdot CO_2H$ ; das Br-atom an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom; durch Bromirung des Säurechlorids in Gegenwart von  $POCl_3$ . Glänzende sechsseit. Blätter vom Smp.  $63^\circ$ .

Durch Reduction der Toluylsäuren entstehen Hexahydrotoluylsäuren  $C_7H_{13} \cdot CO_2H$ : o-, Smp.  $52^\circ$ , Sdp.  $243^\circ$ ; m-, dickes Oel, Sdp.  $245^\circ$ ; p-, Smp.  $111^\circ$ , Sdp.  $245^\circ$ , auch in einer gleichsiedenden flüssigen Modification (trans- und cis-).  $\beta$ -Bromhexahydrobenzoë Säure aus  $\Delta^1$  Tetrahydrobenzoë Säure mit  $BrH$ . Smp.  $109^\circ$ .

## Hydrophthalsäuren.

Nach den von v. Baeyer aufgestellten Principien gibt es 11 stellungs- isomere und zu 4 derselben auch noch je 1 stereoisomere Hydro- phthalsäure. Von diesen 15 Säuren sind durch denselben Forscher 11 dargestellt worden. (B. 23, R. 577; Ann. 269, 45.). Für 10 von diesen Säuren sind die schön krystallisirenden Anhydride bekannt. —

Es sind 6 structurisomere Dihydrophthalsäuren möglich, wovon  $\Delta^{3,5}$  in 2 stereoisomeren Formen:



**Trans  $\Delta^{3,5}$  Dihydrophthalsäure**,  $C_6H_6(CO_2H)_2$ , entsteht bei der Reduction der Phthalsäure in Gegenwart von Essigsäure, indem sich die zuerst hinzutretenden Wasser- stoffatome möglichst in die Nähe der Carboxylgruppe (X) begeben. Dieses primäre Reduktionsproduct bildet schwerlösliche Blättchen oder Prismen, Smp.  $210^\circ$ ; löslich in 610 Th. kalten und in 15–17 Th. kochenden Wassers. Ihr Anhydrid konnte, einzig von allen Hydrophthalsäuren, noch nicht erhalten werden.

**Cis  $\Delta^{3,5}$  Dihydrophthalsäure**. Durch kurzes Kochen der vorigen mit Essigsäure- anhydrid erhält man das Anhydrid (Smp.  $99-100^\circ$ ) der Cis  $\Delta^{3,5}$ , und durch Auflösen in Wasser diese selbst, vom Smp.  $173-175^\circ$  und als maleinöide Form bereits in 93 Th. Wasser von  $10^\circ$  löslich, aber von ganz denselben chemischen Eigenschaften.

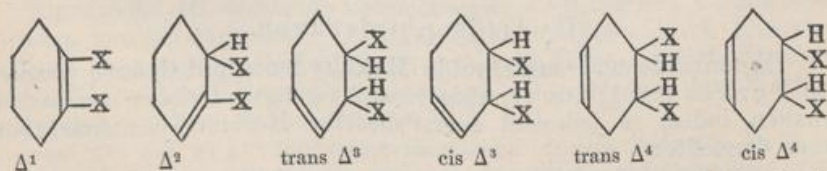
**$\Delta^{2,6}$  Dihydrophthalsäure** entsteht aus beiden stereoisomeren  $\Delta^{3,5}$  durch kurzes Kochen mit Natronlauge oder 9stdgs. Kochen mit Wasser. Sie bildet sich auch, wenn man neutrales phthalsäures Natron reducirt (ohne  $CO_2$  durchleiten oder Essigsäurezusatz). Smp.  $215^\circ$ . Ihr Anhydrid schmilzt bei  $83-84^\circ$ . Addirt 2  $Br_2$  und 2  $BrH$ .

Das zwischen  $\Delta^{3,5}$  und  $\Delta^{2,6}$  intermediäre Umlagerungsproduct,  $\Delta^{2,5}$  konnte, offenbar weil zu labil, bisher nicht erhalten werden.

**$\Delta^{2,4}$  Dihydrophthalsäure** gewinnt man aus dem Dihydrobromid der  $\Delta^{2,6}$  mit alkoholischem Kali; kurze Prismen, Smp.  $179-180^\circ$ . Anhydrid: Smp.  $103^\circ$ .

**$\Delta^{1,4}$  Dihydrophthalsäure**. Ihr Anhydrid entsteht beim Erhitzen des Anhydrids von  $\Delta^{2,4}$ . Smp. der Säure:  $153^\circ$ ; bei  $6^\circ$  in 60 Th. Wasser löslich. Anhydrid: Smp.  $134-135^\circ$ .

Es sind 4 structurisomere Tetrahydrophthalsäuren möglich und zu 2 derselben noch je eine stereoisomere Form:



**$\Delta^2$  Tetrahydrophthalsäure**. Ist das Hauptproduct (neben  $\Delta^4$ , s. u.) beim Kochen von Phthalsäure oder  $\Delta^{2,6}$  Dihydrophthalsäure mit Natriumamalgam, von welchem sie nur sehr langsam weiter reducirt wird; auch gegen kochende Natronlauge beständig. Smp.  $215^\circ$ . Bei ca.  $10^\circ$  in 114 Th. Wasser löslich. Gibt mit Acetylchlorid ein Anhydrid, Smp.  $78-79^\circ$ , welches sich beim Erhitzen in das isomere Anhydrid der  $\Delta^1$  Säure um- lagert. Die Stellung der Doppelbindung ergibt sich aus dem Vergleich der Tetrahydrophthal- säuren mit der Citra- und Itaconsäure. Dimethylester, flüssig, gibt ein Bromid vom Smp.  $74^\circ$ .

$\Delta^1$  Tetrahydrophthalsäure. Wurde zuerst durch trockene Destillation der Hydroxyromellithsäure (s. u.) erhalten. Smp. 120°, unter Bildung des Anhydrids, Smp. 74°. Sie zeigt grosse Aehnlichkeit mit der Maleinsäure; ebenso die Abkömmlinge mit denen der Weinsäure.

Die  $\Delta^1$  Tetrahydrophthalsäure liefert mit  $MnO_4K$  einzig von den Isomeren und in Folge der Stellung ihrer Doppelbindung — Adipinsäure  $CO_2H(CH_2)_6CO_2H$ . Einkochen mit Natronlauge bewirkt keine Veränderung; Einkochen mit Kalilauge dagegen führt die  $\Delta^1$  in die  $\Delta^2$  Säure über — eine Umlagerung, welche dem Uebergang der Citraconsäure in Itaconsäure beim Erhitzen mit Wasser entspricht. Der Dimethylester gibt zwei Bromide, Smp. 84° und 124°.

**Trans  $\Delta^4$  Tetrahydrophthalsäure.** Aus Wasser in Blättchen vom Smp. 218°; bei 6° in 690 Th. Wasser löslich. Entsteht neben  $\Delta^2$  (s. o.) von der sie sich trennen lässt, da sie durch Acetylchlorid in der Kälte nicht in ein Anhydrid verwandelt wird; in der Wärme gibt sie jedoch ein Anhydrid von Smp. 140°. Die Constitution der Säure ergibt sich 1. aus ihrer Aehnlichkeit mit der fumaroiden Hexahydrophthalsäure (Smp. 215°) und deren Anhydrid (Smp. 140°); 2. aus ihrer Beständigkeit gegen heisse Natronlauge, wodurch eine Säure  $\Delta^1$  in  $\Delta^4$  sollte umgelagert werden (nach den bei den Hydroterephthalsäuren gemachten Erfahrungen). Dimethylester, Smp. 39–40°; sein Dibromid schmilzt bei 116–117°.

**Cis  $\Delta^4$  Tetrahydrophthalsäure.** Das beim längeren Erhitzen des festen Anhydrids der  $\Delta^4$ Säure entstehende Anhydrid (Smp. 58–59°) wird mit Wasser behandelt. Leicht lösliche Nadeln vom Smp. 174°. Kochen mit Natronlauge verwandelt in ein Gemisch von  $\Delta^1$  und  $\Delta^2$ .

Es sind zwei geometrisch-isomere Hexahydrophthalsäuren bekannt.

**Fumaroide und maleinoide Hexahydrophthalsäure.** Ihre Bromsubstitutionsproducte entstehen aus den Di- und Tetrahydrophthalsäuren mit  $BrH$ . Reduction der  $\Delta^1$  Tetrahydrophthalsäure gibt ein Gemenge der fumaroiden und der maleinoiden Säure. Das Anhydrid der fumaroiden Säure geht beim Erhitzen in das Anhydrid der maleinoiden über; umgekehrt verwandelt sich die maleinoide Säure durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in fumaroide.

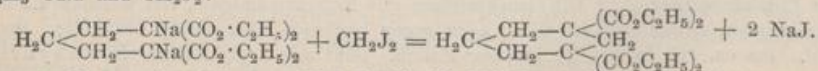
Die fumaroide (oder trans-) Hexahydrophthalsäure löst sich in 434 Th. Wasser von 20°; Smp. 221°; Smp. des Anhydrids: 140°.

Die maleinoide (oder cis-) Hexahydrophthalsäure ist in Wasser leichter löslich; sie schmilzt bei 192° unter sofortiger Umwandlung in's Anhydrid, Smp. 32°.

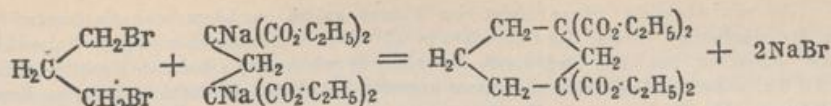
### Hydroisophtalsäuren.

**Fumaroide und maleinoide Hexahydroisophtalsäure** wurden von Perkin (1891) aus verschiedenen Ausgangsmaterialien synthetisch erhalten, indem er jedesmal zuerst dieselbe Hexamethylentetracarbonsäure darstellte:

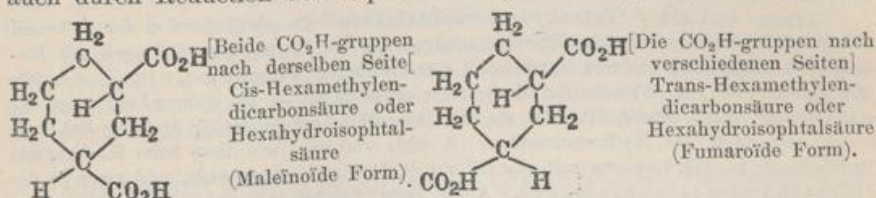
1. Sechsstündiges Erwärmen auf 50–100° von Pentantetracarbonsäureester, 2 Mol.  $C_2H_5 \cdot ONa$  und  $CH_2J_2$ :



2. Man stellt sich aus Methylenechlorid  $CH_2Cl_2$  und Natriummalonsäureester  $NaHC(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  [2 Mol.] Propan-tetracarbonsäureäthylester (Sdp. 234–236° unter 80 mm) dar, und erwärmt diesen (Anfangs vorsichtig) mit Trimethylenbromid und in Alkohol gelöstem Natrium:



Der Hexamethylentetracarbonsäureester  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$  bildet ein dickes, farbloses Oel, Sdp. 243—245° unter 50 mm. Die durch Verseifung mit alkohol. Kali erhaltene freie Hexamethylentetracarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CO}_2\text{H})_4$ , krystallisiert aus Aether in farblosen glänzenden Prismen; sie löst sich leicht in heissem, mässig in kaltem Wasser auf. Erhitzt man sie auf 218—220°, dann entweicht  $\text{CO}_2$  und es entsteht ein Gemenge von cis- und trans-Hexamethylen-dicarbon-säure (maleinöider und fumaröider Hexahydroisophtalsäure); man trennt mit Hilfe der verschiedenen löslichen Kalksalze. Die Säuren lassen sich auch durch Reduction der Isophtalsäure gewinnen (B. 26, R. 721.).



**Cis-Hexamethylen-1,3-dicarbon-säure** (maleinöide Form),  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Schöne farblose Krystalle, Smp. 161—163°. In heissem Wasser, Benzol und Alkohol löst sie sich leicht. Ihr Kalksalz ist in Wasser schwer löslich. Geht durch Kochen mit Acetylchlorid in ein Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$  (Smp. 187—189°, destillierbar) über, welches mit Wasser die Säure regeneriert. Erhitzen auf 180° mit conc. Salzsäure verwandelt die cis-Säure theilweise, unter Herstellung eines Gleichgewichtszustandes, in trans-Säure.

**Trans-Hexamethylen-1,3-dicarbon-säure** (fumaröide Form),  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Wird mit Hilfe ihres in Wasser leicht löslichen Kalksalzes von der cis-Säure getrennt. Die Krystalle schmelzen bei ungef. 118—120°; sie werden von Lösungsmitteln etwas leichter aufgenommen, als die isomere Säure. Durch Erwärmen mit Acetylchlorid liefert sie das oben genannte Anhydrid der cis-Säure, die darum, trotz ihres höheren Schmelzpunktes vorläufig als maleinöide Form anzusehen ist. Erhitzen mit conc. Salzsäure verwandelt die trans-Säure zum Theil in cis-Säure.

### Hydroterephthalsäuren.

Sämmtliche 10 durch die Betrachtungen v. Baeyers vorgesehene Isomeren wurden dargestellt. Die Terephtalsäure kann durch Natrium-amalgam successive in die Dihydrosäure (in der Kälte), Tetrahydrosäure (in der Wärme) und Hexahydrosäure (nur schwierig in der Wärme) übergeführt werden. Nomenclatur s. o. S. 421.

**trans  $\Delta^{2,5}$  und cis  $\Delta^{2,5}$  Dihydroterephthalsäure.** Directe Reduction der Terephtalsäure mit Natriumamalgam unter Abkühlen, Umschütteln und Durchleiten eines Kohlendioxidstroms führt zu einem Gemisch der beiden Stereoisomeren; dieselben werden in der Kälte von Natriumamalgam nicht weiter angegriffen, da in ihnen die Doppelbindungen nicht in directer Nähe der Carboxylgruppen stehen.

Die fumaröide Säure schmilzt oberhalb 270° unter Zersetzung; sie löst sich in 310 Th. kalten, leicht in heissem Wasser; sie addirt Brom auch in freiem Zustande; ihr Methylester, Smp. 77°, geht schon auf dem Wasserbade durch mehrstündiges Erwärmen an der Luft in Terephtalsäureester, Smp. 140°, über. Die freie Säure wird in Soda-lösung unterschiedlich von ihren Isomeren durch  $\text{MnO}_4\text{K}$  zu Terephtalsäure oxydirt.

Die maleinoide Säure bleibt im Filtrat gelöst, nachdem man die fumaroide aus der alkalischen Lösung des Gemisches (s. o.) beider Säuren durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt hat, und wird durch Ausschütteln mit Aether erhalten; sie bildet eine in 10 Th. kalten und in heissem Wasser äusserst leicht lösliche farblose blättrige Krystallmasse. Ihr Methylester ist flüssig.

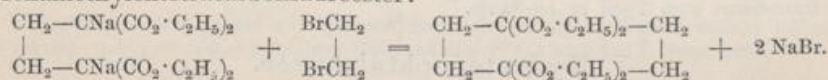
Die  $\Delta^{2,5}$  Dihydrosäure geht durch Kochen ihrer wässrigen Lösung unter Umlagerung in  $\Delta^{1,5}$  Säure (lösl. in 2400 Thl. kaltem Wasser; Methylester Smp. ca.  $40^\circ$ ) über; beim Kochen mit Natronlauge lagert sie sich zweimal um, und gibt die stabilste dieser Isomeren, die  $\Delta^{1,4}$  Säure, (lösl. in 17000 Thl. kalten Wassers; Methylester Smp. ca.  $130^\circ$ ) welche durch einen zur Reinigung benutzbaren Methyläther (monosymmetrische Tafeln, Smp.  $130^\circ$ ) charakterisirt ist; das Dihydrobromid (Smp.  $166^\circ$ ) ist ein Parasubstitutionsproduct, da Br in die  $\beta$ -Stellung tritt.

Die  $\Delta^{1,3}$  Dihydroterephthalsäure (lösl. in 1900 Thl. kaltem Wasser; Methylester Smp.  $85^\circ$ ) entsteht aus  $\Delta^2$  Tetrahydrosäuredibromid und alkoholischem Kali; sie gibt mit  $2\text{BrH}$  eine Dibromhexahydrosäure mit Orthostellung der beiden Bromatome, denn Eisessig und Zinkstaub reduciren zu  $\Delta^2$ .

**Trans- und cis- $\Delta^2$ Tetrahydroterephthalsäure.** Durch Reduction der  $\Delta^{1,3}$  und der  $\Delta^{1,5}$  Dihydrosäure mittelst Natriumamalgam in der Kälte; aus  $\Delta^{1,3}$  auch mit Eisessig und Zinkstaub; sie tritt immer in 2 stereoisomeren Formen auf. Die Fumaroide löst sich in 600 Thl. Wasser; ihr Methylester schmilzt bei  $+3^\circ$ , während derjenige der maleinoiden Säure flüssig ist. Da sie die Doppelbindung in der  $\beta\gamma$  Stellung hat, entspricht sie ganz der Hydromuconsäure (S. 209) und geht wie diese beim Kochen mit Natronlauge in ihr Isomeres mit  $\alpha\beta$ -Stellung der Doppelbindung über, und zwar in die  $\Delta^1$  Tetrahydroterephthalsäure. Auch beim Erwärmen von Terephthalsäure oder von  $\Delta^{1,4}$  Säure mit Natriumamalgam. In 4000 Thl. kalten Wassers löslich; der Methylester schmilzt bei  $39^\circ$ . Sie liefert mit  $\text{BrH}$  eine  $\beta$ -Monobromhexahydrosäure; da nun diese und die durch directe Substitution aus der Hexahydrosäure gebildete isomere  $\alpha$ -Monobromsäure mit alkoholischem Kali dieselbe  $\Delta^1$  Tetrahydrosäure liefern, so liegt deren Doppelbindung zwischen dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatom.

**trans- und cis-Hexahydroterephthalsäure** entstehen durch Reduction der Monobromhexahydrosäuren und aus denjenigen Dibromsäuren, welche die beiden Bromatome nicht in der Orthostellung haben.

Aethylenbromid gibt mit der Dinatriumverbindung des Butantetracarbonsäureesters (aus Aethylenbromid und 2 Mol. Natriummalonester) Hexamethylentetracarbonsäureester:



Die aus diesem Ester durch Verseiten mit einer Mischung von Eisessig und Schwefelsäure gewonnene Hexamethylentetracarbonsäure, Smp.  $152-153^\circ$ , zerfällt bei  $200-220^\circ$  unter Austritt von  $2\text{CO}_2$  in viel trans-Säure, neben wenig cis-Säure (Perkin).

Die trans- oder fumaroide Säure löst sich in 1162 Thl. Wasser von  $16.5^\circ$ , und in 75 Thl. siedenden Wassers; sie schmilzt gegen  $300^\circ$  und sublimirt; ihr Methylester schmilzt bei  $+71^\circ$ . Die cis- oder maleinoide Säure ist in heissem Wasser äusserst leicht, in kaltem schwer löslich. Ihr Methylester ist flüssig. Smp.  $161-162^\circ$ . Sie geht durch dreistündiges Erwärmen mit Salzsäure in die trans-Form über.

Hydropyromellithsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Syrup, und Isohydropyromellithsäure, Nadeln, entstehen aus Pyromellithsäure und Natriumamalgam. Methylester Smp.  $156^\circ$ .

Hydromellithsäure  $C_6H_6(CO_2H)_6$ , aus mellithsaurem Ammoniak und Natriumamalgam. Hygroskopische, schwer krystallisierende sechsbasische Säure. Geht mit conc. Salzsäure bei  $180^\circ$  in die fumaroide Modification, die Isohydromellithsäure, über. Letztere bildet in Wasser leicht lösliche, aber aus ihrer Lösung durch Salzsäure abscheidbare grosse Prismen.

Erhitzen mit conc.  $SO_4H_2$  spaltet aus diesen höherbasischen Säuren  $CO_2$  und  $H_2$  ab.

## Oxysäuren.

$\alpha$ -Oxyhexahydrobenzoësäure,  $\overline{CH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot C(OH)(CO_2H)}$ , aus Ketohexamethylen mit CNH, schmilzt bei  $106^\circ$ . —  $\beta$ -Oxyhexahydrobenzoësäure (Hexahydro-salicylsäure),  $\overline{CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H)}$ , Smp.  $111^\circ$ , u. a. durch Reduction von  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonester (B. 27, 2472 ff.).

Shikimisäure, Trioxytetrahydrobenzoësäure,  $C_6H_6(OH)_3 \cdot CO_2H$ . Findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum* (jap. Shikimi) und den chinesischen Sternanisfrüchten. Feine Nadeln, Smp.  $184^\circ$ . In 5.5 Th. Wasser und 20 Th. Alkohol lösliche einbasische Säure. Stark linksdrehend. Addirt 2H und 2Br.

Dihydroshikimisäure,  $C_7H_{12}O_5$ , eine Trioxyhexahydrobenzoësäure, aus der vorigen mit HgNa, schmilzt bei  $175^\circ$ . Dibromshikimisäure,  $C_7H_{10}Br_2O_5$ , schmilzt bei ca.  $188^\circ$  und liefert mit Barytwasser Dioxidihydroshikimisäure,  $C_7H_{12}O_7$  (Pentaoxyhexahydrobenzoësäure), in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, zersetzt sich bei  $156^\circ$ .

Chinasäure, Tetraoxyhexahydrobenzoësäure,  $C_6H_7(OH)_4 \cdot CO_2H$ . Findet sich in den Chinarinden (an Kalk gebunden), in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut, im Wiesenheu etc. Zur Darstellung wird der wässrige Auszug der Chinarinden mit Kalk gefällt und das Filtrat, eine Lösung von chinasaurem Kalk, eingedampft. Die Chinasäure bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Prismen; Smp.  $161.5^\circ$ . Stärkeres Erhitzen zersetzt in Benzoësäure und Phenole. 2JH reducirt zu Benzoësäure:  $PCl_5$  gibt  $C_6H_4Cl \cdot COCl$ . In wässriger Lösung linksdrehend.

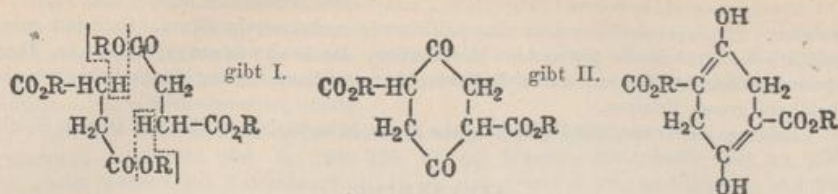
Calciumsalz,  $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10 H_2O$ , rhombische Blättchen, in 6 Th. Wasser von  $16^\circ$  löslich. Silbersalz,  $C_7H_{11}O_6Ag$ , Krystallwarzen. Aethylester,  $C_7H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$ , zähflüssige Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol; gibt mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung  $C_6H_7(O \cdot C_2H_3O)_4 \cdot CO_2H$ , aus Aether grosse Krystalle, Smp.  $135^\circ$ .

Chinid,  $C_7H_{10}O_5$ , aus Chinasäure bei  $220-240^\circ$ . Optisch inactiv und neutral. Smp.  $198^\circ$ . Liefert bei Wasseraufnahme eine krystallisierende, inactive Chinasäure.

Tetrahydroxyterephthalsäure,  $C_6H_7(OH)(CO_2H)_2$ . Nitroterephthalsäure wird in Oxyterephthalsäure  $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$  übergeführt und diese in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam reducirt. Die Tetrahydroxyterephthalsäure (Methylester Smp.  $75-77^\circ$ ) bildet lockere Krystallkrusten, die bei  $115-120^\circ$   $CO_2$  abspalten u. in  $\gamma$ -Ketoexamethylencarbonester  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CO-CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$  übergehen, eine syrupförmige Säure, die Oxim (Smp.  $170^\circ$ ) und Hydrazon (Smp.  $125^\circ$ ) liefert; ihr Cyanhydrin schmilzt gegen  $140^\circ$  und gibt durch Verseifung eine zweibasische Oxysäure des Hexamethylens.

Eine dihydroxylierte Hexahydro-isophtalsäure (A. 278, 49) vom Smp.  $217^\circ$  wurde aus Dihydroresorcin durch CNH-addition gewonnen; eine  $\alpha, \alpha_1$ -Dioxyhexahydroterephthalsäure ebenso aus p-Diketohexamethylen u. 2CNH.

Succinylbernsteinsäureester,  $C_6H_6O_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ , verhält sich häufig wie ein Paradiketoderivat des Hexamethylens (Formel I), reagirt jedoch häufig wie ein Phenol und muss dann als ein Dioxidihydroterephthalsäureester (II) betrachtet werden. Er entsteht durch Condensation von 2 Mol. Bernsteinsäureester durch Natriumäthylat:



2 Mol. Bernsteinsäureester

p-Diketohexamethylen-  
dicarbonsäurep-Dioxydihydroterephthal-  
säure

Ueber die Constitution vgl. B. 22, 2168; 24, 2687 ff. — Der Succinylbernsteinsäureester entsteht auch aus Dioxyterephthalsäureester durch Reduction mit Zn u. ClH.

Der Succinylbernsteinsäurediäthylester krystallisirt in farblosen, flachen Nadeln oder in hellgrünen triklinen Prismen und schmilzt bei 126—127°. In kaltem Wasser ist er nahezu unlöslich; von Aether bedarf er bei gewöhnlicher Temperatur zu seiner Lösung etwa 60 Th.; in Alkohol ist er leicht löslich; er verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure und wird daher von verdünnter Natronlauge mit tiefgelber Farbe aufgenommen.

Durch Verseifen des Aethylesters mit verdünnter Natronlauge in der Kälte und Ansäuern erhält man die freie Succinylbernsteinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ , schwerlösliche feine Nadeln, leicht zersetzlich und in Lösung schon durch den Luftsauerstoff zu Dioxyterephthalsäure oxydirbar. Mit Chlor gibt der Ester den

p-Dichlorchinondicarbonsäureester,  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , gelbgrüne Krystalle, Smp. 195°, geben durch Reduction etc. successive die folgenden Körper:  
 $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{H}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_5)_2$ , —  $\text{C}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , —  $\text{C}_6(\text{OH})_4(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Smp. 178°.

Phloroglucintricarbonsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$  — der sich entweder von einem symm. Triketohexamethylen oder vom symm. Trioxybenzol (vgl. Phloroglucin) ableitet — entsteht durch Erhitzen (auf 140°) aus 3 Mol. Natriummalonsäureester  $\text{CHNa}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , neben 3 Mol. Natriumalkoholat  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$ . Der Ester krystallisirt aus Weingeist in glänzenden gelblichen Nadeln, Smp. 104°; in Wasser ist er unlöslich. Mit Hydroxylamin liefert er, als Triketoderivat, ein Trioxim  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NOH})_3(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Auch ein Chinontetrahydrotetracarbonsäureester,  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{CHR}-\text{CHR} \\ | \quad | \\ \text{CHR}-\text{CHR} \end{array} \text{CO}$ , wurde durch Reduction von Hydrochinontetracarbonsäureester erhalten; Smp. 142°.

### Heptamethylanderivate.

Die Kohlenstoffatome zeigen nur eine geringe Befähigung zur Bildung sieben-gliedriger Ringe, vielmehr gehen solche, wenn vorhanden, leicht wieder in sechs-gliedrige über.

Suberon (Ketoheptamethylen),  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ . Darstellung aus korksaurem Kalk s. S. 201 und 394. Es ist ein pfeffermünzähnlich riechendes, bei 180° siedendes Oel. Die Configuration des Suberons muss durch die Oxydation zu normaler Pimelinsäure als erwiesen gelten. Reduction verwandelt es in Suberylalkohol,  $\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH})$ , bei 185° siedendes Oel. Dessen Jodid  $\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHJ}$  geht zwar beim starken Erhitzen mit JH in Hexahydrotoluol über, gibt aber bei der Reduction mit Zink und Salzsäure das Heptamethylen (Suberan, Cycloheptan),  $\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_2$ , Sdp. 118°, welches durch Brom und  $\text{AlBr}_3$  in Pentabromtoluol übergeführt wird.