

Drogen mit riechenden Bestandteilen.

Bei den, durch den Geruchssinn wahrnehmbaren Substanzen ist zu unterscheiden zwischen riechenden Stoffen und Riechstoffen¹⁾. Als Riechstoffe werden diejenigen riechenden Substanzen bezeichnet, welche vermöge ihres Geruches einer Anwendung im Haushalte des Menschen fähig sind²⁾.

Das Zustandekommen des Geruches steht im Zusammenhang mit der Konstitution des Moleküles. Ohne die alleinige Ursache zu sein, sind gewisse Atomgruppen mit der Entstehung eines Geruches verknüpft. Derartige Gruppen, die als „Aromatophore“³⁾ oder „Osmophore“⁴⁾ bezeichnet wurden, sind die Hydroxyl-, Aldehyd-, Keton-, Ester-, Nitril-, Nitro- und die Azimidogruppe.

Riechende Stoffe sind im Pflanzenreiche weit verbreitet. Pflanzenfamilien, deren Vertreter sich durch Gehalt an riechenden Substanzen besonders auszeichnen, sind namentlich die Coniferae, Lauraceae, Cruciferae, Rutaceae, Myrtaceae, Umbelliferae, Labiatae.

Die Mehrzahl der riechenden Stoffe und Riechstoffe bilden Bestandteile der, als „ätherische Öle“ bezeichneten, in Pflanzen vorkommenden und durch gemeinschaftliche physikalische Eigenschaften gekennzeichneten Gemenge chemisch verschiedener Substanzen.

¹⁾ Literatur: Bornemann, Die flüchtigen Öle, Weimar 1891. Mierzinski, Die Riechstoffe, Leipzig 1894. Heusler, Die Terpene, Braunschweig 1896. Klimont, Die synthetischen und isolierten Aromatica, Leipzig 1899. Gildemeister und Hoffmann, Die aetherischen Oele, Berlin 1899. Cohn, Die Riechstoffe, Braunschweig 1904. Semmler, Die aetherischen Oele, 4 Bände, Leipzig 1906—1907. Simon, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe, Halle a. S. 1908. Knoll, Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung, Halle a. S. 1908. Bartelt, Die Terpene und Campherarten, Heidelberg 1908. Charabot, Dupont und Pillet, Les huiles essentielles et leurs principaux constituants, Paris 1899. Charabot, Les parfums artificiels, Paris 1899. Schimmel & Cie., Miltitz b. Leipzig, Geschäftsberichte. Roure-Bertrand, fils, Grasse, Wissenschaftl. und industrielle Berichte.

²⁾ Cohn, Die Riechstoffe, S. 1.

³⁾ Klimont, l. c. 238.

⁴⁾ Rupe und Majewski, B. 33 (1900) 3401.

Riechende Stoffe können in der Pflanze auch in Form von geruchlosen oder nur wenig riechenden Verbindungen (Glykoside), aus denen sie durch Hydrolyse oder durch Einwirkung von Fermenten frei gemacht werden, enthalten sein¹⁾.

Die Träger des Geruches in den ätherischen Ölen sind Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester, Ketone, Phenole, Phenoläther, Lactone und Oxyde, ferner Sulfide, Nitrile, Isosulfocyan säureester und gewisse heterocyklische Verbindungen. Sehr verbreitet in den ätherischen Ölen, aber als Riechstoffe nicht in Betracht fallend, sind Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$. Eine Anzahl derselben (Myrcen, Ocimen usw.) sind aliphatischer Natur und werden als acyklische oder olefinische Terpene oder als Terpenogene bezeichnet, die größere Zahl gehört zu den alicyclischen Verbindungen und wird unter dem Namen Terpene zusammengefaßt²⁾. Nach der Additionsfähigkeit zerfallen sie in zwei Reihen. Die eine Reihe enthält zwei Äthylenbindungen und ist monocyclisch, die andere Reihe enthält nur eine Doppelbindung und ist bicyclisch. Sie werden bezeichnet als:

Monocyclische Terpene, Monocyclene (Terpan- oder Menthangruppe):

Limonen (Dipenten), Sylvestren (Carvestren), Terpinolen, Terpinen, Phellandren u. a. umfassend.

Bicyclische Terpene, Dicyclene (Camphangruppe):

Pinen, Bornylen, Camphen, Fenchon u. a. umfassend.

Von großer Bedeutung als Riechstoffe sind eine Reihe sauerstoffhaltiger, den Terpenen nahestehender Verbindungen, wie

Olefinische Terpenalkohole (Citronellol, Geraniol, Linalool),

Olefinische Terpenaldehyde (Citronellal, Citral),

Alkohole der Terpan- oder Menthangruppe (Menthol, Terpin, Terpineol),

Ketone der Terpan- oder Menthangruppe (Menthon, Tanaceton, Pulegon, Carvon),

Alkohole der Camphangruppe (Borneol),

Ketone der Camphangruppe (Kampfer, Fenchon).

¹⁾ Über die Verteilung und Wanderung der Riechstoffe in der Pflanze s. Charabot und Laloue, Compt. rend. **144** (1907) 435, 808. Ber. von Roure-Bertrand, fils Okt. 1906. Jahresb. d. Pharm. **42** (1907) 246.

²⁾ Erweitert man den Begriff „Terpene“, indem man darunter die Gruppe von Kohlenwasserstoffen der empirischen Zusammensetzung C_5H_8 versteht, so werden unterschieden: Hemiterpene, C_5H_8 , eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$, Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, Polyterpene (C_5H_8)_x.

Im übrigen gehören die Riechstoffe der ätherischen Öle sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe an. Von heterocyklischen Verbindungen sind namentlich Indol und Skatol durch intensiven Geruch ausgezeichnet.

Die Gewinnung der ätherischen Öle geschieht durch Destillation mit Wasserdampf, durch Extraktion und in einigen Fällen durch Auspressen. Die, zur Isolierung der einzelnen Riechstoffe aus ätherischen Ölen oder aus Drogen, angewendeten Arbeitsverfahren wechseln nach der Natur der zu isolierenden Substanzen.

Zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Riechstoffe muß häufig die Methode den einzelnen Substanzen angepaßt werden. Im allgemeinen bedient man sich folgender Verfahren:

Alkohole werden durch Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat oder mit einem Gemisch von Essigsäure-Anhydrid und Pyridin verestert. Aus der, durch Verseifung der gebildeten Ester, ermittelten Verseifungszahl ergibt sich der Gehalt an ursprünglich vorhandenen Alkoholen. (Bestimmung des Menthols in *Oleum Menthae*, des Santalols in *Oleum Santali*.)

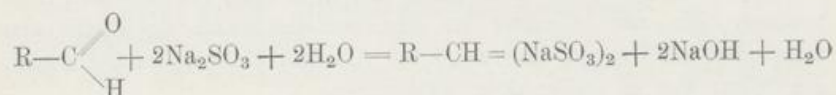
Der Gehalt an Estern wird durch Verseifung mit alkoholischer $n/2$ Kalilauge und Zurücktitrieren der nicht verbrauchten Kalilauge mit $n/2$ Schwefelsäure bestimmt (Linalylacetat in *Oleum Bergamottae* und *Oleum Lavandulae*, Methylsalicylat in *Oleum Gaultheriae*).

Zur Bestimmung von Aldehyden benützt man die Fähigkeit derselben, sich mit Natriumbisulfit zu verbinden. Aus Gemengen können Aldehyde mittels der Natriumbisulfitdoppelverbindung isoliert und, durch Zerlegung der isolierten Doppelverbindungen, Ausschütteln mit Äther usw. bestimmt werden. Auch die in Wasser leicht löslichen, aus der Reaktion eines Moleküles Aldehyd mit zwei Molekülen Bisulfit entstandenen sulfoaldehydschwefligsauren Natriumsalze lassen sich zur Bestimmung von Aldehyden verwenden. Aus der Menge der nicht in die wasserlösliche Bisulfitverbindung übergegangenen Bestandteile kann die Quantität der aldehydischen Bestandteile abgeleitet werden. (Bestimmung von Zimmtaldehyd in *Oleum Cinnamomi*¹⁾.)

¹⁾ Zur Bestimmung bedient man sich nach Schimmel & Cie. (Ber. 1890, II, 12) des „Cassia-Kölbchens“: d. i. ein Kölbchen von ungefähr 100 cm³ Inhalt, das einen ca. 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite besitzt, der in $1/10$ cm³ geteilt ist; der Nullpunkt der Skala befindet sich etwas oberhalb der Stelle, wo sich der Kolben in den Hals verjüngt. Um die Zimmtaldehydbestimmung aus-

Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

Nach einer andern Methode¹⁾ wird das, bei der Einwirkung von neutralem Natriumsulfit auf Aldehyde freiwerdende Natriumhydroxyd titrimetrisch bestimmt und hieraus der Gehalt an Aldehyd berechnet. Die dabei stattfindende Umsetzung soll nach folgender Formel verlaufen:



In manchen Fällen kann die quantitative Ermittlung von Aldehyden und auch von Ketonen mit Phenylhydrazin geschehen. Man läßt auf das aldehyd- oder ketonhaltige Öl eine bestimmte, überschüssige Menge Phenylhydrazin einwirken, trennt das entstandene Hydrazon ab und oxydiert das unveränderte Phenylhydrazin durch siedende Fehlingsche Lösung. Aus der Menge des entwickelten Stickstoffes läßt sich die Menge der Aldehyde und Ketone ableiten²⁾. Das überschüssige Phenylhydrazin kann auch mit Jod in Reaktion gebracht und das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitriert werden³⁾.

zuführen wird das Kölbchen mit 10 cm³ Zimmtöl beschickt und auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf fügt man unter fortwährendem Umschütteln käufliche, ca. 30 %ige Natriumbisulfitlösung in der Weise zu, daß man mit dem weiteren Zusatz jedesmal so lange wartet, bis die anfänglich feste Masse wieder flüssig geworden ist. Ist der vorübergehend gebildete Kristallbrei vollständig gelöst und kein Geruch nach Zimmtaldehyd mehr wahrnehmbar, so läßt man erkalten, fügt Natriumbisulfitlösung zu, bis sich die Berührungsschicht zwischen Öl und Bisulfitlösung genau auf dem Nullpunkt der Skala befindet. Die Menge des nicht gelösten Öles von 10 abgezogen ergibt den Gehalt an Zimmtaldehyd in 10 cm³ Öl.

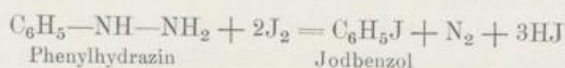
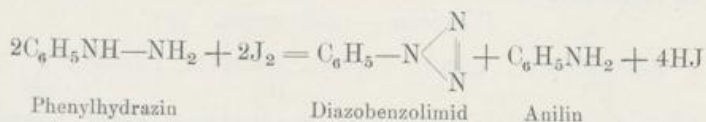
¹⁾ Sadtler, Americ. Journ. Pharm. **76** (1904) 84. Schimmel & Cie., Ber. **1904**, I, 42, II, 123; **1905**, I, 104, II, 26; **1906**, I, 126.

Die Methode soll nicht in allen Fällen brauchbare Resultate liefern. Über ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Aldehyde mit neutralem Natriumsulfit s. Burgess, The Analyst **29** (1904) 78. Schimmel & Cie., Ber. **1904**, II, 124; **1905**, I, 104.

²⁾ Benedikt und Strache, Monatsh. f. Chem. **14** (1893) 270. Das Verfahren soll brauchbare Resultate bei der Bestimmung von Benzaldehyd, Cuminaldehyd, Methylnonylketon liefern.

³⁾ Rother, Inaug.-Dissert. Dresden 1907. Schimmel & Cie., Ber. **1907**, II, 121.

Je nach dem Verhältnis von Phenylhydrazin und Jod verläuft die Reaktion nach folgenden Gleichungen ¹⁾:



Ketone können in gewissen Fällen durch Hydroxylamin in Oxime übergeführt und durch Wägung der Oxime oder durch Titration des nicht verbrauchten Hydroxylamins bestimmt werden ²⁾. (Bestimmung von Carvon in Oleum Carvi.)

Die Bestimmung von Phenolen gründet sich auf die Wasserlöslichkeit der Phenolate. Durch Schütteln mit 5 % iger Natronlauge werden die Phenole in wäßrige Lösung gebracht; aus der Menge der nicht löslichen Anteile kann der Gehalt an Phenolen berechnet werden. (Bestimmung der Phenole in Oleum Thymi, des Eugenols in Oleum Caryophylli.) Gewisse Phenole lassen sich auch in Form ihrer Benzoëssäureester, in die sie durch Behandlung mit Natronlauge und Benzoylchlorid übergeführt werden, bestimmen ³⁾. (Eugenol in Oleum Caryophylli.) Einzelne Phenole können aus alkalischer Lösung als Jodverbindungen ausgeschieden werden. Aus der zur Fällung verbrauchten Jodmenge, die durch Rücktitration des überschüssigen Jodes ermittelt wird, berechnet sich der Phenolgehalt ⁴⁾. (Bestimmung von Thymol.)

Riechstoffe, welche den Charakter von Methylestern oder Methyläthern besitzen (Estragol, Eugenol, Apiol usw.) können dadurch bestimmt werden, daß aus ihnen durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe als Jodmethyl abgespalten und dieses mit Silbernitrat umgesetzt wird. Aus der Menge Jodsilber läßt sich der Methylgehalt und daraus die Menge der vorhandenen Ester oder Äther berechnen.

¹⁾ Fischer, A. 190 (1878) 145. E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 36 (1887) 115.

²⁾ Kremers und Schreiner, Pharm. Review. 14 (1896) 76.

³⁾ Thoms, Ber. d. d. pharm. Gesellsch. 1 (1891) 278. Archiv d. Pharm. 241 (1903) 592.

⁴⁾ Messinger u. Vortmann, B. 23 (1890) 2753.

Oleum Terebinthinae.

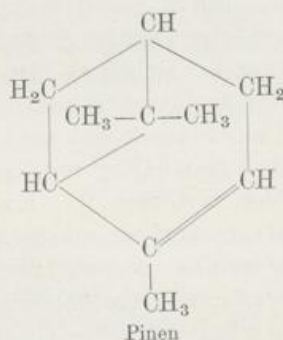
Pinus Pinaster Solander (*Pinus maritima Poiret*) Coniferae. —
Pinaceae — Abietineae.

Bestandteile: Pinen¹⁾, Nopinen, Kampfen, Fenchon²⁾.

— *Pinen*³⁾, $C_{10}H_{16}$ (α -Pinen), ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei $155,5-156^{\circ}$ (760 mm) siedet. Das spezifische Gewicht beträgt $d_{20} = 0,859$, das Brechungsvermögen $n_D = 1,4654$.

Pinen kommt in beiden optisch aktiven Modifikationen und racemisch vor. Als Grenzwerte für die Drehung sind gefunden worden $[\alpha]_D = +45,04^{\circ}$ und $[\alpha]_D = -43,36^{\circ}$ ⁴⁾.

Die Struktur des Pinen wird durch die Formel



ausgedrückt⁵⁾.

¹⁾ Das von *Pinus Pinaster* stammende, französische Terpentinöl enthält l-Pinen. Das amerikanische Terpentinöl (von *Pinus palustris Miller*, *Pinus Taeda L.*, *Pinus echinata Miller* u. a.) enthält d-Pinen, doch sind auch Öle mit l-Pinen beobachtet worden.

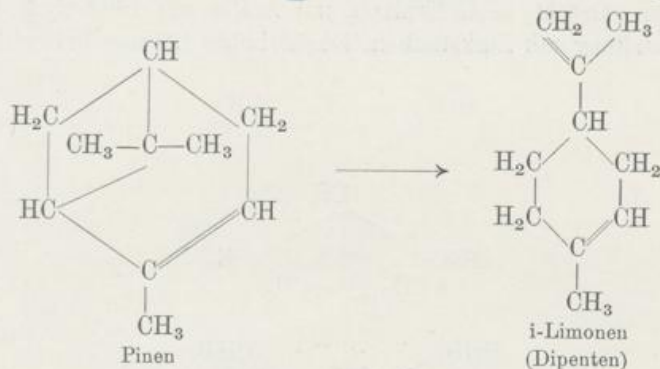
²⁾ Der Nachweis für die Anwesenheit von Kampfen und Fenchon ist indirekt erbracht worden. (Armstrong und Tilden, *B.* 12 (1879) 1753. Power und Kleber, *Pharm. Rundschau* (New-York) 12 (1894) 16. Bouchardat und Lafont, *Compt. rend.* 113 (1891) 551; 125 (1897) 111. Schimmel & Cie., *Ber.* 1897, II, 68.

³⁾ Literaturzusammenstellung siehe Semmler, *Die ätherischen Öle*, II, 151.

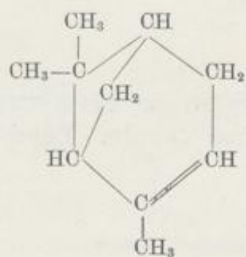
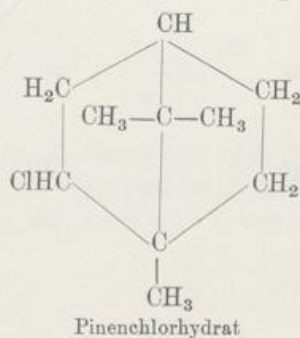
⁴⁾ Flawitzky, *Journ. f. prakt. Chemie* [2], 45 (1892) 115; *B.* 12 (1879) 2357.

⁵⁾ Die von Wagner, *B.* 27 (1894) 1651; 29 (1896) 883, 886) aufgestellte Formel wird auch in folgender Weise geschrieben:

Durch Erhitzen auf 250—275° lagert es sich, unter Aufspaltung des Viererringes um in i-Limonen (Dipenten) (s. b. Ol. Bergamott.):



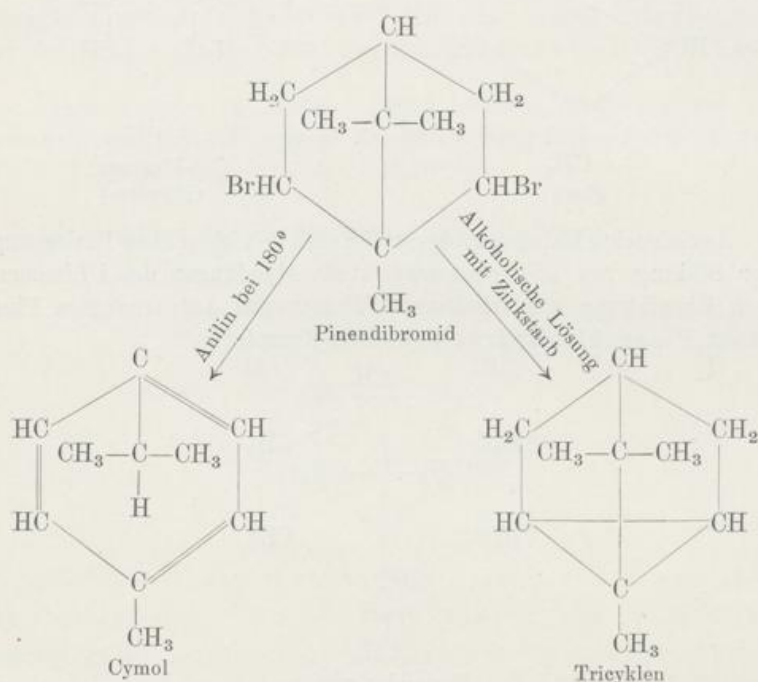
Auch feuchte Halogenwasserstoffsäuren bewirken diese Umlagerung unter Bildung von Dihalogenwasserstoffverbindungen des i-Limonens. Durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf trockenes Pinen entsteht Pinenchlorhydrat¹⁾ (künstl. Kampfer):



Das Pinen gehört zu den bicyklischen Terpenen, es leitet sich von einem Bicycloheptan ab und wird, da es aus einer Kombination eines Viererringes mit einem Sechsering besteht zu den Terpenen des Tetroceansystems gerechnet.

¹⁾ Dabei geht das Tetroceansystem in das Pentoceansystem über.

Durch Brom oder besser durch unterbromige Säure¹⁾ wird Pinen in Pinendibromid (Schmelzpunkt 169—170°) übergeführt. Aus demselben entsteht beim Erhitzen mit Anilin auf 180° Cymol, bei der Behandlung mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung Trieyklen²⁾:

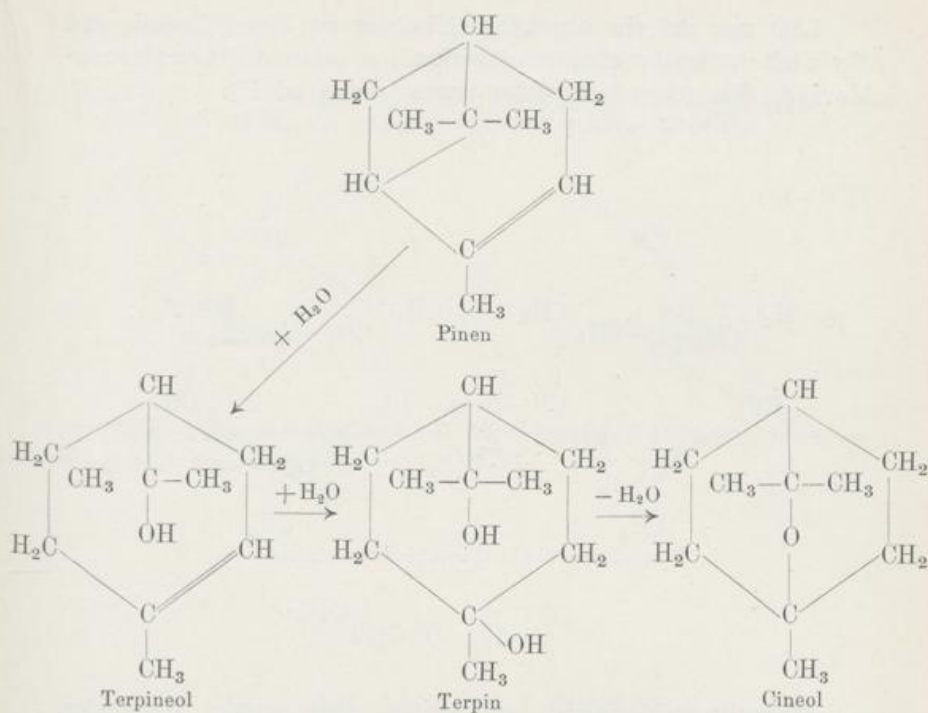


Verdünnte Säuren wirken auf Pinen wasseranlagernd ein unter Bildung von Terpeneol und Terpin. Durch Wasserabspaltung geht Terpin über in Cineol³⁾:

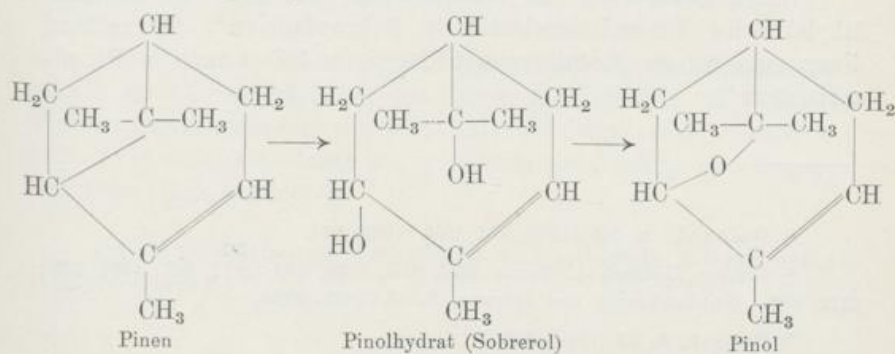
¹⁾ Wallach, A. 264 (1891) 1. Wagner und Ginzberg, B. 29 (1896) 886.

²⁾ Godlewski und Wagner, Chem. Centralbl. 1897, I, 1055.

³⁾ Wallach A. 239 (1887) 20.

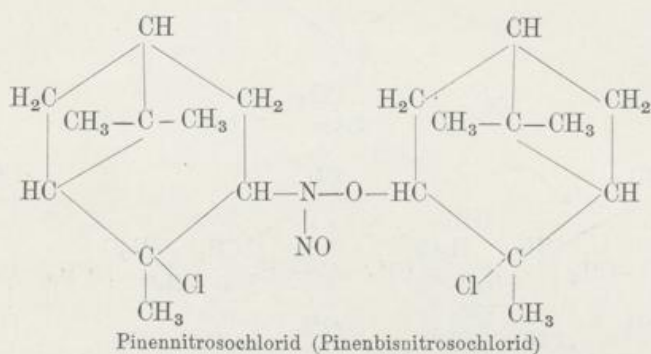


Durch Sauerstoff, in Gegenwart von Wasser entsteht Pinolhydrat (Sobrerol), das sich auch in alten Terpentinölen findet und das durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in das Anhydrid, das Pinol übergeht¹⁾:



¹⁾ Sobrero, A. 80 (1851) 108. Wallach und Otto, A. 253 (1889) 249. Wallach, A. 259 (1890) 313.

Läßt man auf eine abgekühlte Mischung von Pinen, Eisessig und Äthylnitrit rauchende Salzsäure einwirken¹⁾, so entsteht Pinennitrosochlorid²⁾, dem folgende Struktur zugeschrieben wird³⁾:



Pinennitrosochlorid ist ein weißes, zitronenartig riechendes, kristallinisches Pulver, das sich ziemlich leicht in Chloroform löst und durch Methylalkohol aus dieser Lösung wieder ausgeschieden wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 115°.

Durch Behandlung mit alkoholischem Kali oder mit Natriumäthylat wird Pinennitrosochlorid in Nitrosopinen⁴⁾ übergeführt, dieses geht bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub in Pinylin⁵⁾ über⁶⁾:

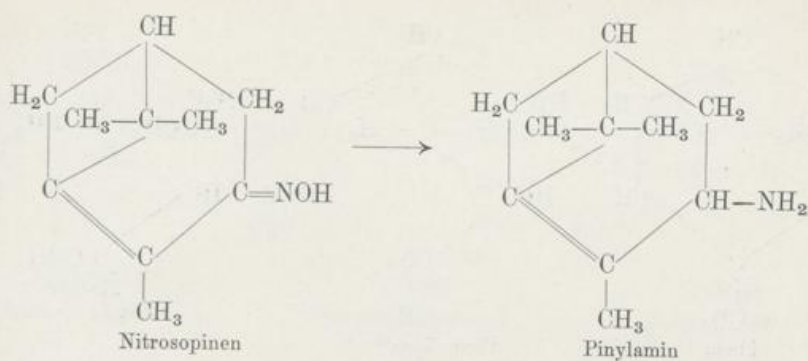
¹⁾ Wallach, A. 245 (1888) 251; 253 (1889) 251.

²⁾ Tilden, Jahresb. d. Chemie 1874, 214; 1875, 390; 1877, 427; 1878, 979; 1879, 396. Goldschmidt und Zürrer, B. 18 (1885) 2223.

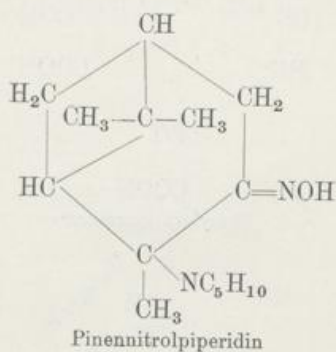
³⁾ Baeyer, B. 28 (1895) 648.

⁴⁾ Tilden, Jahresb. d. Chem. 1875, 390. Wallach und Lorentz, A, 268 (1892) 198.

⁵⁾ Wallach, A. 258 (1890) 346; A. 268 (1892) 197.



Wird Pinennitrosochlorid mit überschüssigem Piperidin erwärmt, so entsteht Pinennitrolpiperidin¹⁾

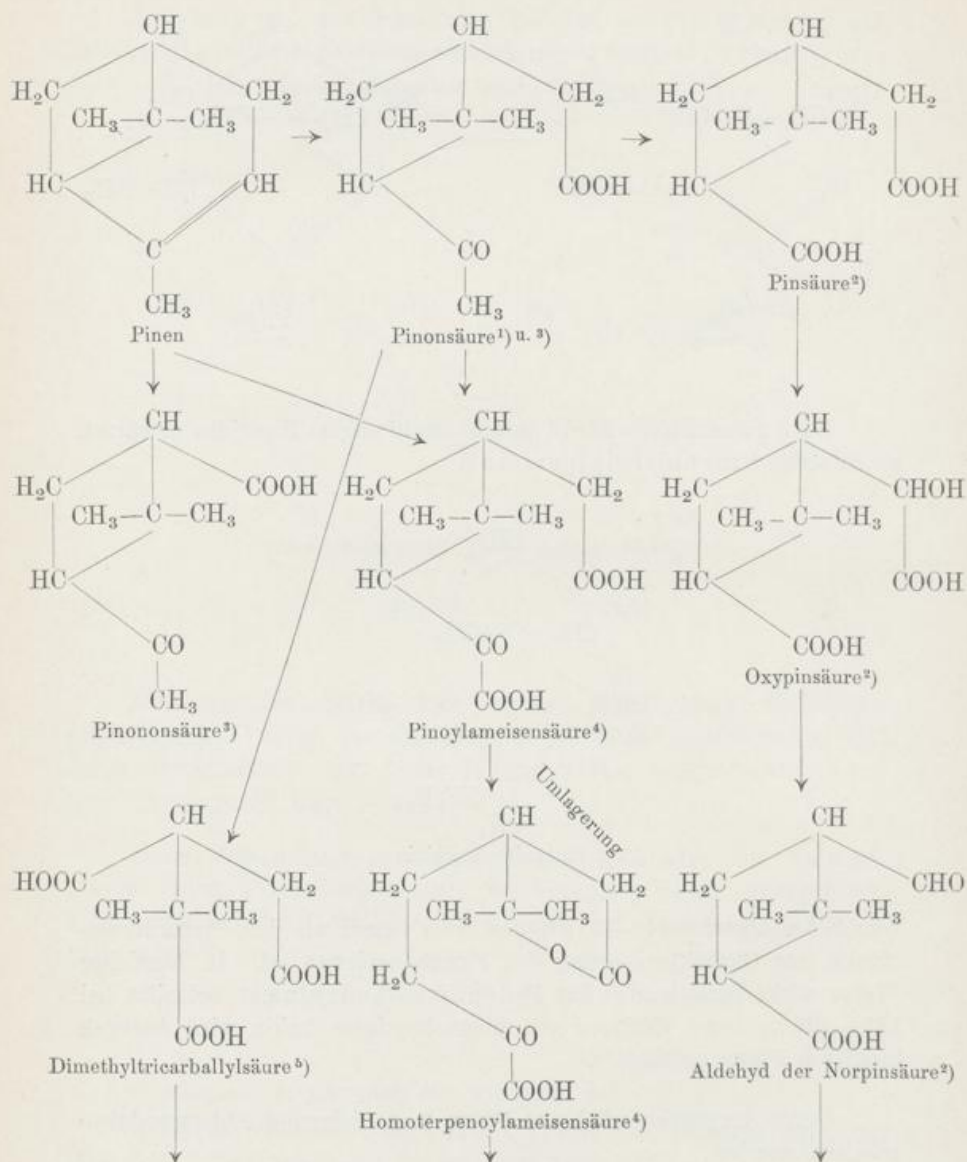


vom Schmelzpunkt 118—119°, das noch besser als das Pinennitrosochlorid zur Charakterisierung des Pinens geeignet ist. In ähnlicher Weise wirkt Benzylamin; das Pinennitrolbenzylamin schmilzt bei 122—123°. Beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin wird dagegen inaktives Pinen gebildet²⁾.

Durch Oxydation sind aus Pinen u. a. folgende Abbauprodukte erhalten worden:

¹⁾ Wallach, A. 245 (1888) 251; 252 (1889) 130. Wallach und Frühstück, A. 268 (1892) 216.

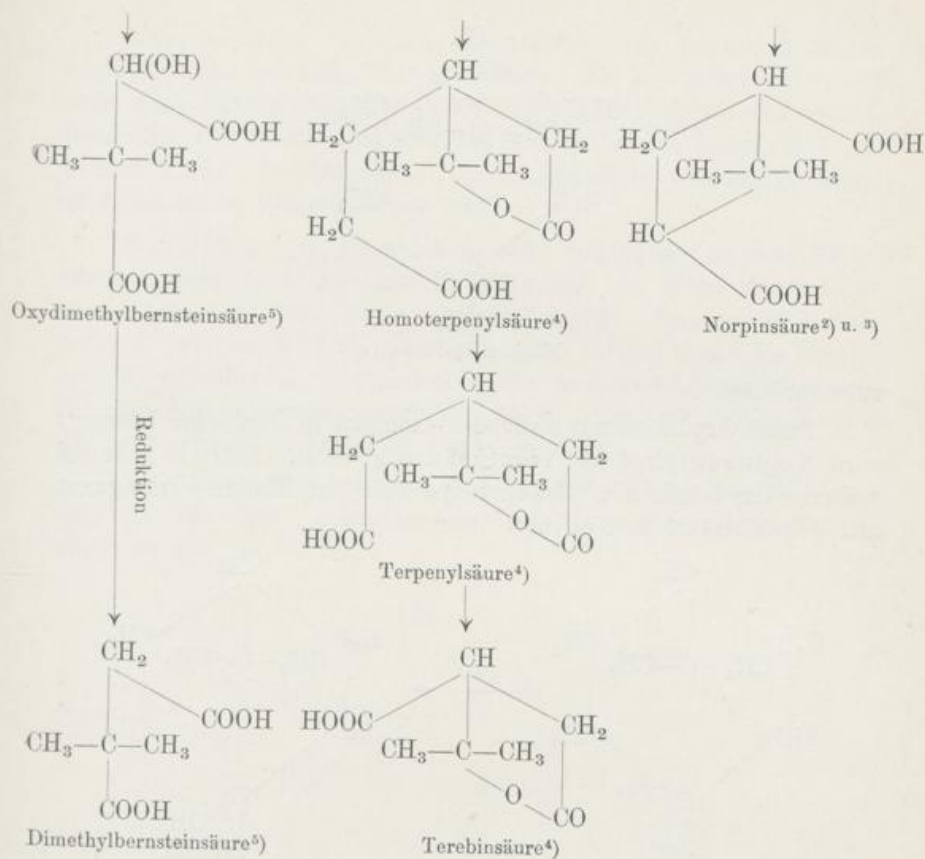
²⁾ Wallach, A. 252 (1889) 132; 258 (1890) 343.



¹⁾ Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 1344; 29 (1896) 532. v. Baeyer, B. 29 (1896) 22, 1911. Wagner und Ertchikowski, B. 29 (1896) 883.

²⁾ v. Baeyer, B. 29 (1896) 25, 328, 1908, 2787.

³⁾ Wagner, B. 29 (1896) 881.



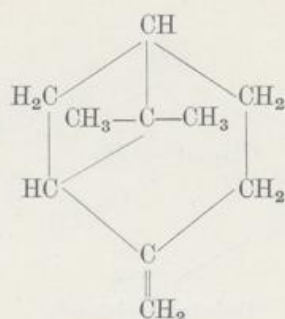
Nopinen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (β -Pinen), ist bis jetzt noch nicht rein isoliert worden, seine Anwesenheit im Terpentinöl⁶⁾ ergibt sich aus den Oxydationsprodukten, welche aus Terpentinöl bzw. Pinen erhalten werden⁷⁾. Dem Nopinen wird die Formel

⁴⁾ v. Baeyer, **B. 29** (1896) 1911, 2789.

⁵⁾ Tiemann und Semmler, **B. 28** (1895) 1349. v. Baeyer, **B. 29** (1896) 2792.

⁶⁾ Französisches Terpentinöl enthält nur wenig Prozente Nopinen, größere Mengen scheinen im amerikanischen Terpentinöl vorzukommen. Es findet sich in den, bei 160–168° siedenden Anteilen. Synthetisches Nopinen (aus Nopinon) siedet bei 163° (Wallach, **A. 363** (1908) 1).

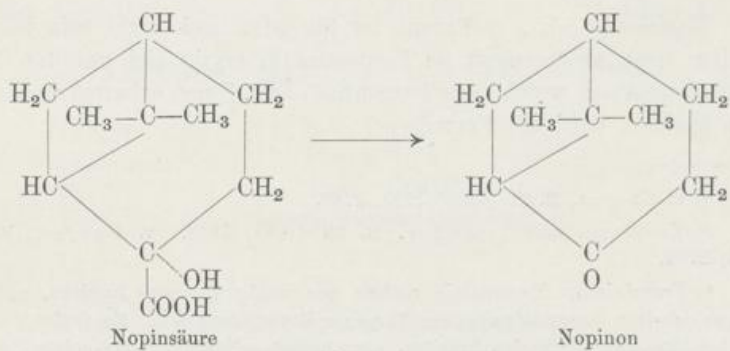
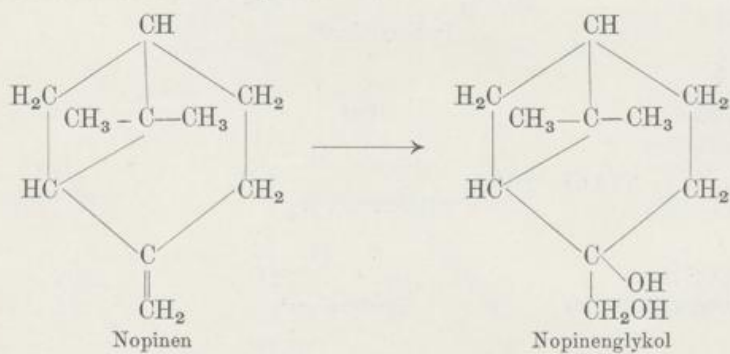
⁷⁾ v. Baeyer und Villiger, **B. 29** (1896) 22, 25, 1923.



Nopinen (β-Pinen)

zugeschrieben.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung¹⁾ wird Nopinenglykol und Nopinsäure gebildet. Letztere geht bei weiterer Oxydation mit Bleisuperoxyd oder mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure in Nopinon über:

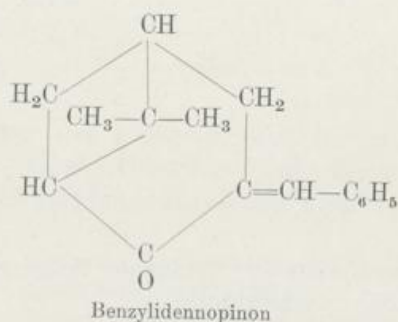


¹⁾ Wallach und Blumann, A. 356 (1907) 227.

Nopinsäure¹⁾, $C_{10}H_{16}O_3$, kristallisiert aus Benzol in langen Nadeln, welche bei $126-127^\circ$ schmelzen. Sie ist optisch aktiv und dreht nach links ($[\alpha]_D = -15,60^\circ$), gleichgültig ob sie aus rechtsdrehendem amerikanischem oder aus linksdrehendem Terpentinöl gewonnen wurde. Das Natriumsalz bildet glänzende, rechteckige Blättchen und ist in Wasser schwer löslich.

Nopinon¹⁾, $C_9H_{14}O$, siedet bei 209° und erstarrt in einer Kältemischung sehr leicht zu einer Kristallmasse, die etwas oberhalb 0° wieder schmilzt. Der Geruch ist kampferartig. Nopinon ist rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +18,48^\circ$); in alkoholischer Lösung nimmt die Rechtsdrehung erheblich zu, in ätherischer oder in Benzol-Lösung nimmt sie ab. Mit Hydroxylamin entsteht ein öliges Oxim, mit Semicarbazid²⁾ ein Semicarbazon, welches bei $188,5^\circ$ schmilzt.

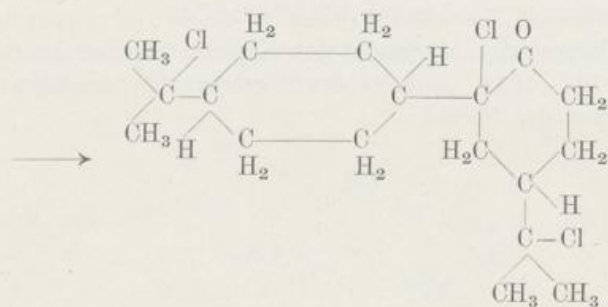
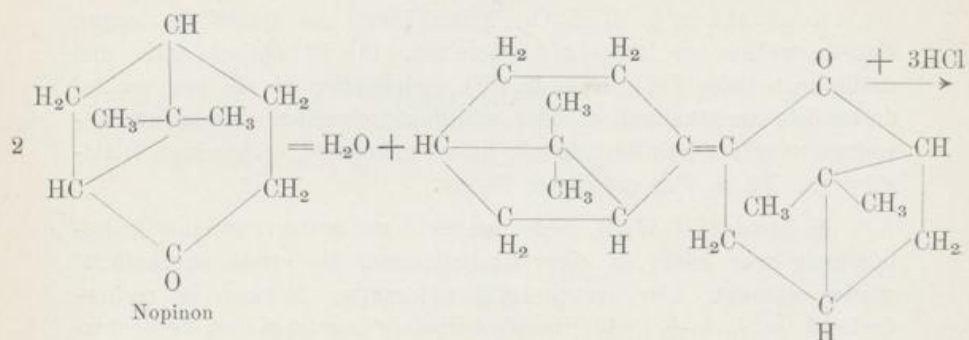
Mit Benzaldehyd verbindet sich Nopinon zu einer kristallisierenden, bei $106-107^\circ$ schmelzenden Verbindung, dem Benzyliden-nopinon von der Formel:



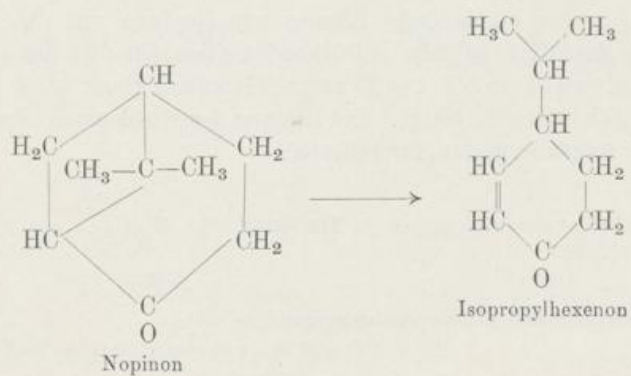
Wird eine alkoholische Lösung von Nopinon mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, so tritt Selbstkondensation ein und das gebildete Trichlorid, welches bei 148° unter Gasentwicklung sich zersetzt, scheidet sich kristallinisch ab. Die Bildung des Kondensationsproduktes läßt sich folgendermaßen formulieren:

¹⁾ Wallach und Schäfer, A. 313 (1900) 363. Wallach und Blumann, A. 356 (1907) 227.

²⁾ Semicarbazid (Carbaminsäurehydrazid) = $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$

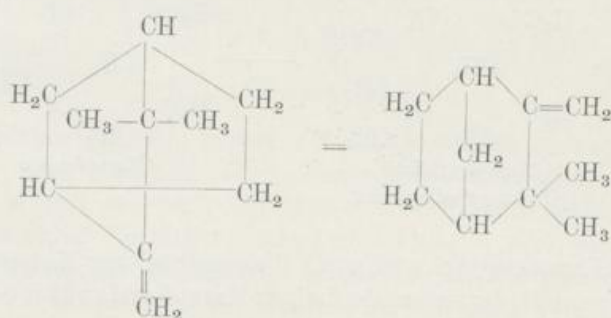


Beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lagert sich Nopinon um in Isopropylhexenon:



— *Kampfen*¹⁾, $C_{10}H_{16}$, schwankt in seinen Eigenschaften je nach dem Ausgangsmaterial, aus dem es gewonnen wird²⁾. Es stellt eine weiße, krümelig-kristallinische Masse dar, welche bei 51–52° schmilzt und deren Siedepunkt bei 158,5 bis 159,5° liegt. Es ist in beiden optisch aktiven Modifikationen bekannt, im französischen und amerikanischen Terpentingöl ist es als l-Kampfen enthalten.

Die Konstitution des Kampfens ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Dem jetzigen Stande der Kenntnisse entsprechend wird ihm die Formel



Kampfen

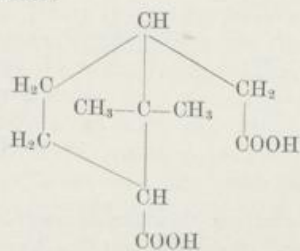
zugeschrieben.

Kampfen liefert mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren Additionsprodukte, durch Oxydation mit Permanganat entsteht Kampfenglykol, Kampfenylsäure und Kampfenil³⁾:

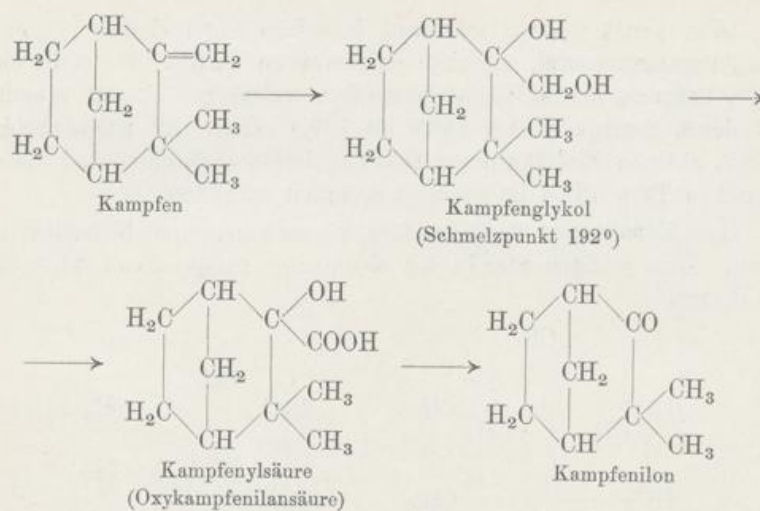
¹⁾ Literatur siehe Semmler, Die ätherischen Öle, Leipzig 1906, II, 39.

²⁾ Die Kampfene, welche aus Terpentingöl stammen, werden Terekampfene genannt, diejenigen, welche vom Borneol ausgehend dargestellt worden sind, heißen Bornekampfene. Bornekampfen schmilzt bei 53,5–54° und siedet bei 159–160°. Über isomere Kampfene vgl. Wallach und Gutmann, A. 357 (1907) 79.

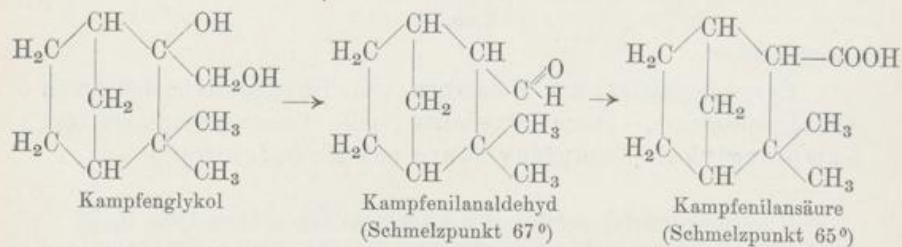
³⁾ Dabei entsteht auch Kampfenkampfersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ (Schmelzpunkt 135–136°), der von Wagner (Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 28 (1896) 64; 31 (1899) 680) die Struktur



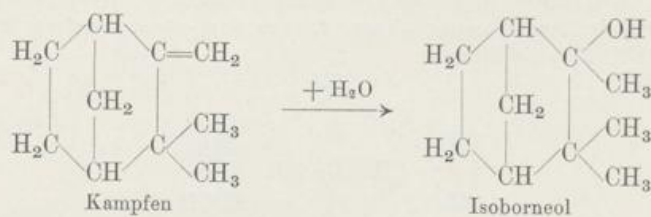
zugeschrieben wird.



Aus Kampfenglykol wird durch Wasserabspaltung Kampfenilanaldehyd gebildet, der sich an der Luft zu Kampfenilansäure oxydiert:

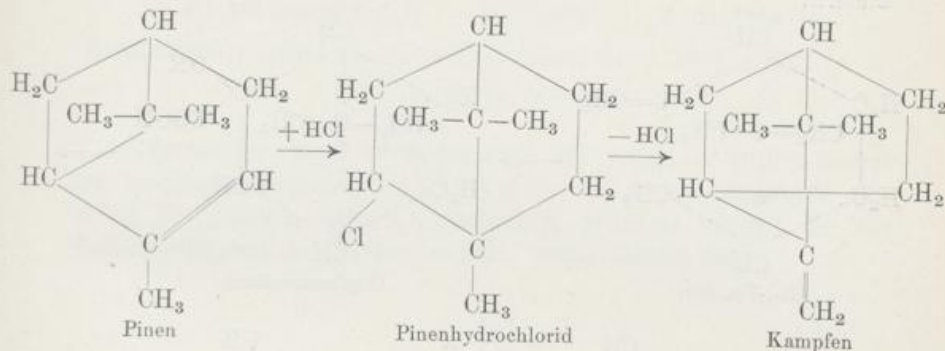


Durch Wasseranlagerung mittels Eisessig und Schwefelsäure wird Kampfen in Isorneol übergeführt¹⁾:

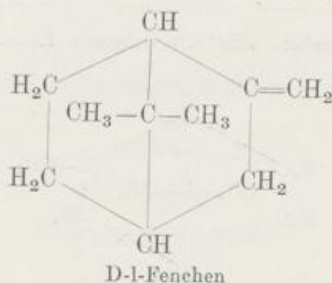


¹⁾ Diese Reaktion wird zur Charakterisierung des Kampfens in kampfenhaltigen Fraktionen benutzt. (Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. 49 (1894) 1. 6.)

Künstlich kann Kampfen aus Pinen nach folgenden Reaktionen dargestellt werden:



— *Fenchon*¹⁾, $C_{10}H_{16}$, konnte aus Naturprodukten noch nicht isoliert werden. Der Nachweis seiner Anwesenheit in ätherischen Ölen ist indirekt erbracht worden²⁾. Künstlich entsteht Fenchon aus den Fenchylchloriden durch Einwirkung von Anilin, Chinolin oder alkoholischem Kali. Fenchon ist ein flüssiges, im Geruche an Kampfen erinnerndes Terpen, das in verschiedenen isomeren Formen und in rechtsdrehenden, linksdrehenden und inaktiven Modifikationen erhalten worden ist³⁾. Für das D-l-Fenchon⁴⁾ ist die Konstitutionsformel



aufgestellt worden.

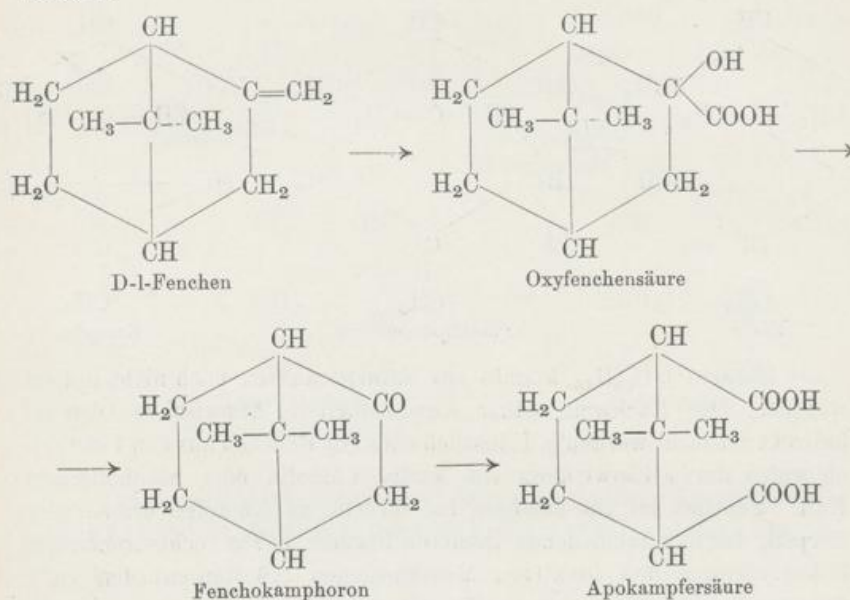
¹⁾ Wallach, A. 263 (1891) 129; A. 269 (1892) 326, 358, 369; A. 272 (1892) 102; A. 275 (1893) 157; A. 284 (1895) 324; A. 300 (1898) 294; A. 302 (1898) 371; A. 315 (1901) 273; A. 353 (1907) 209; A. 363 (1908) 1. Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] 61 (1900) 293. Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62 (1900) 1; 68 (1903) 105.

²⁾ Bouchardat und Lafont, Compt. rend. 113 (1891) 553; 125 (1897) 112. Bouchardat und Tardy, Compt. rend. 120 (1895) 1418.

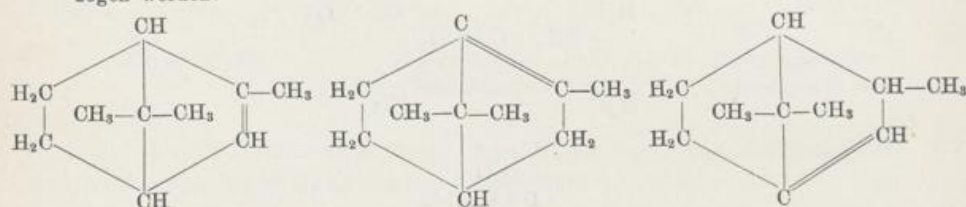
³⁾ Die Siedepunkte der verschiedenen Fenchene liegen zwischen 142—156°.

⁴⁾ Die großen Buchstaben D bzw. L bezeichnen das optische Verhalten des zur Darstellung verwandten Ausgangsmaterials.

Die Oxydation dieses Fenchens¹⁾ verläuft nach folgenden Formelbildern:

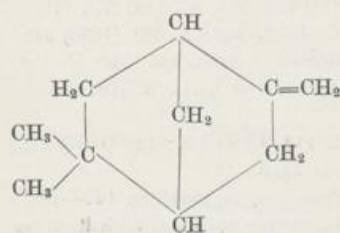


¹⁾ Für andere Fenchene sind u. a. folgende Konstitutionen in Betracht gezogen worden:



Wallach, A. 302 (1898) 386.

Kondakow und Lutschinin
Journ. f. prakt. Chem. [2] 62 (1900) 1.



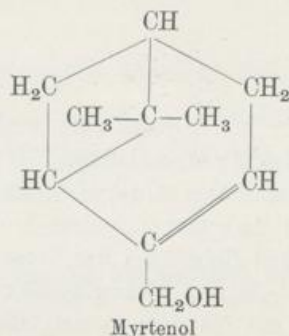
Semmler, Chem. Zeitg. 1905, 1313.

Oleum Myrti.

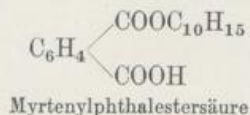
Myrtus communis L. — Myrtaceae — Myrtoideae.

Bestandteile¹⁾: Pinen (s. S. 164), Dipenten (s. S. 199), Cineol (s. b. Fol. Eucalypt.), Myrtenol.

Myrtenol, $C_{10}H_{16}O$, siedet bei 222—224° (Sdp.₉ = 101,5°), besitzt das spezifische Gewicht von 0,9763 (20°) und ist rechtsdrehend. Es ist ein bicyklischer, einfach ungesättigter, primärer Alkohol, der das Kohlenstoffskelett des Pinens enthält. Seine Formel ist:



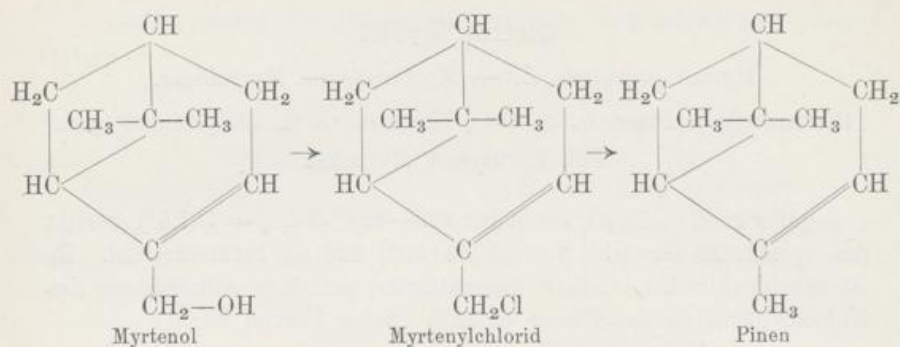
Mit Phthalsäureanhydrid bildet Myrtenol eine Phthalestersäure,



welche in harten Kristallen vom Schmelzpunkt 114—115° kristallisiert. Mit Phosphorpentachlorid entsteht Myrtenylchlorid, $C_{10}H_{15}Cl$, aus dem durch Einwirkung von Äthylalkohol und Natrium rechtsdrehendes Pinen erhalten werden kann:

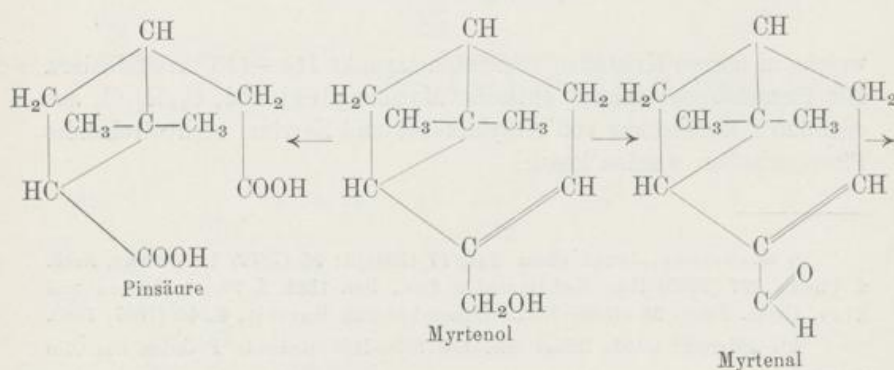
¹⁾ Gladstone, Journ. chem. Soc. **17** (1864) 1; **25** (1872) 1. Jahns, Arch. d. Pharm. **227** (1889) 174. Schimmel & Cie., Ber. **1889**, I, 28. v. Soden und Elze, Chem. Zeitg. **29** (1905) 1031. Semmler und Bartelt, B. **40** (1907) 1363.

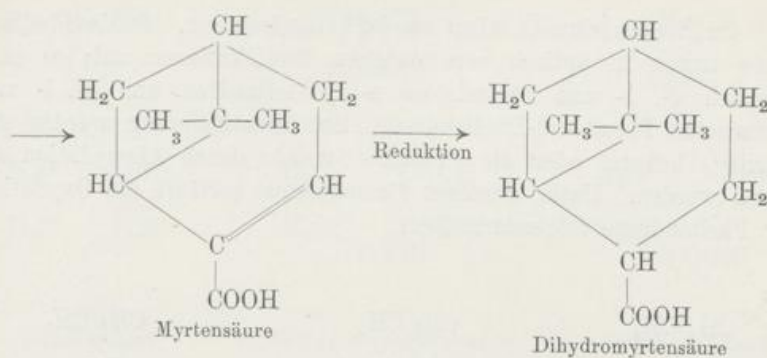
Als „Myrtol“ wurde früher die, bei 160—180° siedende Fraktion des Öles verwendet.



Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird Myrtenol in den entsprechenden Aldehyd, das Myrtenal (Sdp.₁₀ = 87—90°, d₂₀ = 0,9876), übergeführt. Das Oxim dieses Aldehydes schmilzt bei 71—72° und geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Nitril (Myrtensäurenitril) über. Dieses Nitril liefert bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Myrtensäure, C₁₀H₁₄O₂ (Schmelzpunkt 54°). Bei der Reduktion der Myrtensäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung entsteht Dihydromyrtensäure C₁₀H₁₆O₂.

Durch Kaliumpermanganat wird Myrtenol zu optisch aktiver Pinsäure, C₉H₁₄O₄, oxydiert:



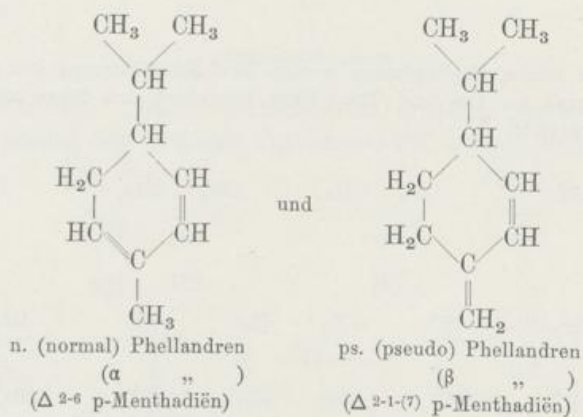


Fructus Phellandrii.

Oenanthe Phellandrium *Lamarck.* — Umbelliferae — Apioideae —
Ammineae — Seselinae.

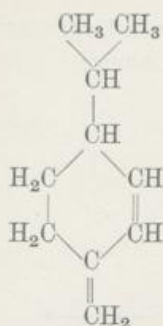
Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält: Phellandren, Phellandral,
Androl¹⁾], fettes Öl.

— Phellandren²⁾, $C_{10}H_{16}$, ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen
der Formel:

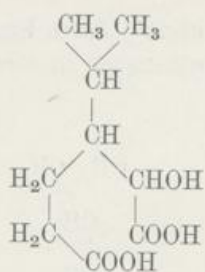


¹⁾ In den, um 230° siedenden Anteilen des Öles wurde von Schimmel & Cie. (Ber. II 1904 94) mit Phthalsäureanhydrid ein rosenartig riechender Alkohol isoliert, der ein Diphenylurethan vom Schmelzpkt. 87–90° liefert.

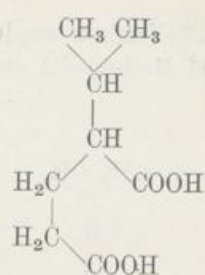
²⁾ Pesci, Jahresb. 1883 1424; 1884 547; 1885 698. Mit der Untersuchung des Phellandrens haben sich u. A. namentlich Wallach, Semmler, Schreiner befaßt. Lit. siehe bei Semmler, Die ätherischen Öle, II 434.



β-Phellandren

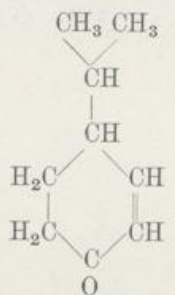


α-Oxy-β-Isopropyladipinsäure



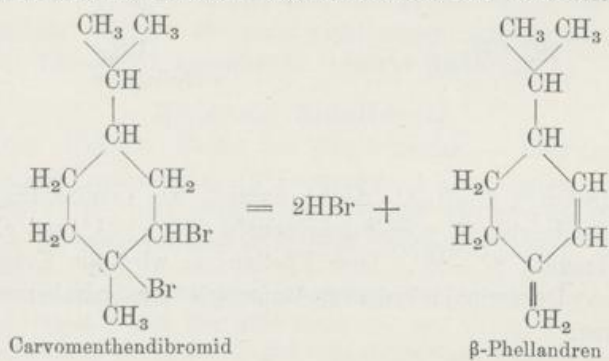
α-Isopropylglutarsäure

Bei der Oxydation mit Luft liefert β-Phellandren Isopropylhexenon¹⁾:



Isopropylhexenon

Synthetisch²⁾ wurde β-Phellandren erhalten durch Behandlung des Dibromides des tertiären Carvomenthens mit alkoholischem Kali:



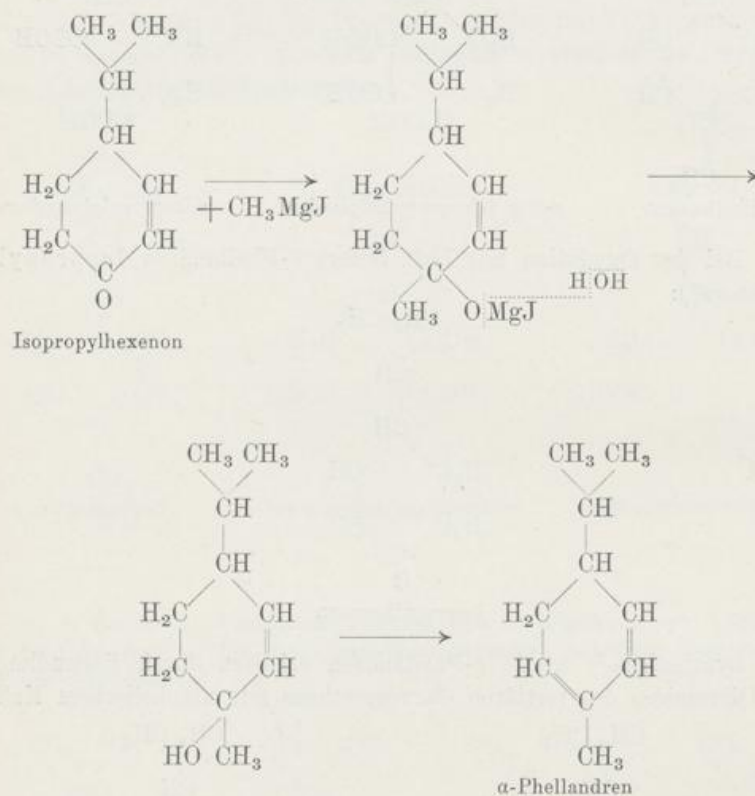
Carvomenthendibromid

β-Phellandren

¹⁾ Wallach, A. 343 (1905) 28.

²⁾ Kondakow und Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie [2] 72 (1905) 193; 75 (1907) 141; vgl. Schimmel & Cie., Ber. I 1906, 117; I 1907, 151.

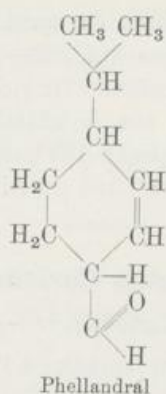
α -Phellandren wurde synthetisiert¹⁾ durch Einwirkung von Magnesium und Methyljodid auf Isopropylhexenon in ätherischer Lösung:



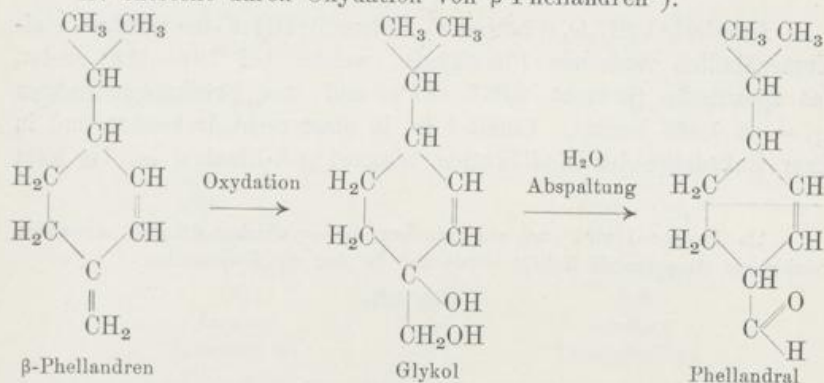
*Phellandral*²⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, riecht ähnlich wie Cuminaldehyd. Es liefert ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt $202-204^\circ$ und ein Oxim vom Schmelzpunkt $87-88^\circ$. Dem Phellandral wird die Konstitution eines Tetrahydrocuminaldehydes (p-Isopropyl-Tetrahydrobenzaldehyd) zugeschrieben:

¹⁾ Wallach, A. 359 (1908) 283.

²⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1904 II 91.



Es entsteht durch Oxydation von β -Phellandren¹⁾:



*Androl*²⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, besitzt den charakteristischen Geruch des Wasserfenchels. Es ist ein noch nicht näher untersuchter Alkohol (Siedepunkt $197-198^\circ$, spezifisches Gewicht $0,858$ (15°)).

Rhizoma Zingiberis.

Zingiber officinale, *Roscoe*. — Zingiberaceae — Zingibereae.

Bestandteile: Ätherisches Öl³⁾ [enthält: d-Kampfen (s. S. 175), Phellandren (s. S. 181), Zingiberen, Cineol (s. b. Fol. Eucalypt.), Citral (s. S. 209), Borneol (s. b. Fol. Rosmarin)], Fett, Harz⁴⁾.

¹⁾ Wallach, A. 336 (1904) 9; 340 (1905) 1.

²⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1904 II 94.

³⁾ Papousek, A. 84 (1852) 352. Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] 49 (1894) 18. Thresh, Pharm. Journ. III 12 (1881) 243. Schimmel & Cie., Ber. 1905 II 34.

⁴⁾ Nach Thresh (Pharm. Journ. 1884 208; B. 17 (1894) Ref. 613) soll der scharfe Geschmack des Ingwers auf das zähflüssige Gingerol ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}$)_x zurückzuführen sein.

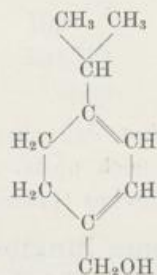
*Zingiberen*¹⁾, $C_{15}H_{24}$, bildet ein farbloses, dünnflüssiges, zur Verharzung neigendes Öl, welches bei 269—270° unter teilweiser Zersetzung siedet und das spezifische Gewicht von 0,872 (15°) besitzt. Es ist linksdrehend, bildet ein dickflüssiges Tetrabromid und ein Dihydrochlorid vom Schmelzpunkt 168°, ein Nitrosit (Schmpkt. 97°), ein Nitrosat (Schmpkt. 86—88°) und ein Nitrosochlorid (Schmpkt. 97°).

Fructus Coriandri.

Coriandrum sativum L. — Umbelliferae — Apioideae — Coriandreae.
Bestandteile²⁾: Ätherisches Öl [enthält: d-Linalool, d-Pinen (s. S. 164)],
fettes Öl.

Linalool, $C_{10}H_{18}O$, (Coriandrol, Licareol), bildet eine farblose, mai-blumenähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 197—198° siedet, das spezifische Gewicht 0,867 (20°) und das Brechungsvermögen $n_D = \text{ca. } 1,463$ besitzt. Linalool ist in einer rechtsdrehenden und in einer linksdrehenden Modifikation bekannt³⁾; i-Linalool ist bis jetzt

Als Gingerol wird auch ein primärer, monocyclischer Alkohol bezeichnet, welcher aus Gingergrasöl isoliert wurde und für den die Konstitution



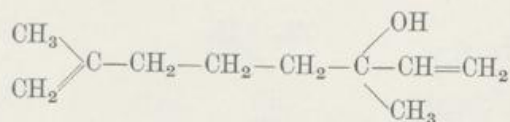
in Betracht gezogen wird (Semmler, d. ätherischen Öle III 213).

¹⁾ v. Soden und Rojahn, Pharmaceut. Zeitg. **45** (1900) 414. Schreiner und Kremers, Pharmaceutic. Archives **4** (1901) 63, 141, 161.

²⁾ Trommsdorff, Arch. d. Pharm. **52** (1835) 114. Kawalier, A. **84** (1852) 351; Journ. f. prakt. Chem. **58** (1853) 226. Grosser, B. **14** (1881) 2485. Semmler, B. **24** (1891) 206. Schimmel & Cie., Ber. 1892 I 11. Semmler und Tiemann, B. **25** (1892) 1180. Barbier, Compt. rend. **116** (1893) 1460.

³⁾ Die stärkste Drehung nach links beträgt $[\alpha]_D = -20,7$ (Linalool aus Limettöl (Gildemeister, Arch. d. Pharm. **233** (1895) 179), die stärkste Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +19^\circ 18'$ (Stephan, Journ. prakt. Chemie [2] **62** (1900) 523 f. Linalool aus süßem Pomeranzenschalenöl).

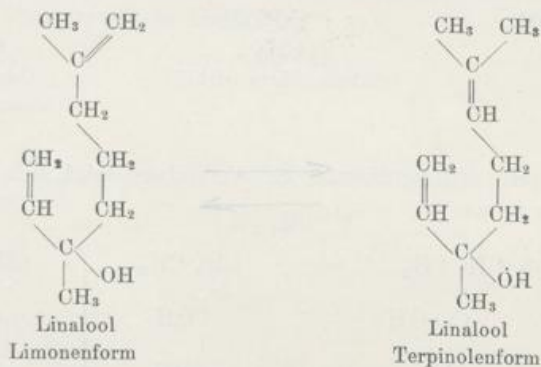
aus ätherischen Ölen nicht abgeschieden worden. Es ist ein tertiärer olefinischer Terpenalkohol von der Formel¹⁾:



Linalool

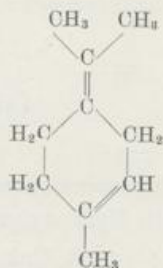
Durch verdünnte organische Säuren oder durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid²⁾ geht es leicht in Geraniol (s. S. 191) über. Es

¹⁾ Außer nach dieser, der sog. Limonenform entsprechenden Formel reagiert Linalool auch in der Terpinolenform. Die beiden Formen



kommen wahrscheinlich in der Pflanze nebeneinander vor und gehen leicht ineinander über.

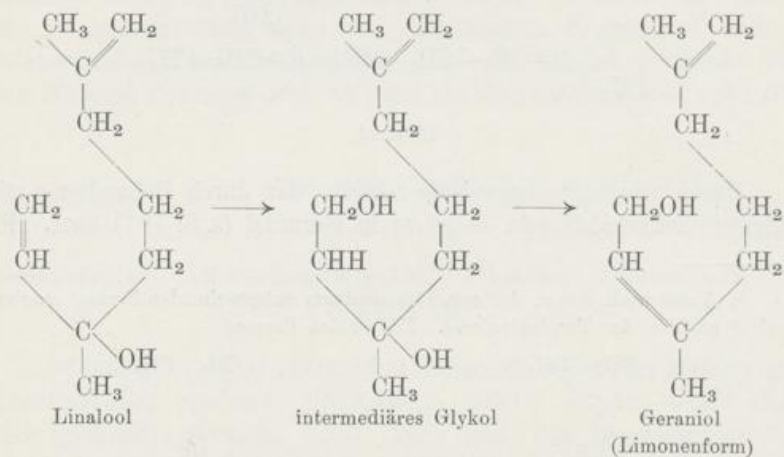
Terpinolen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.



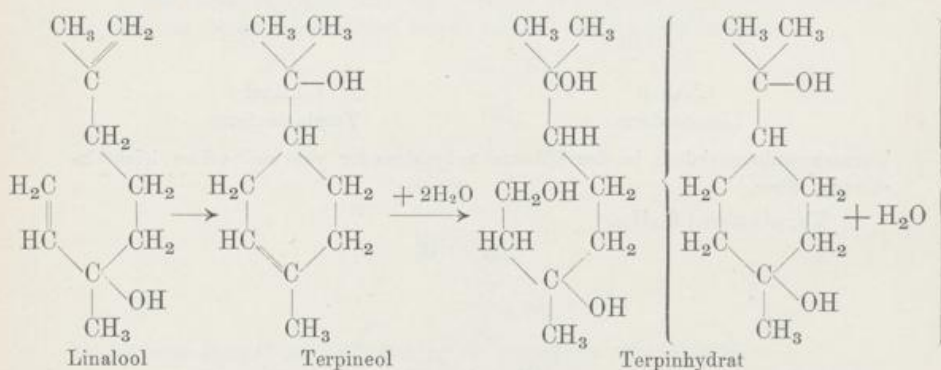
ist ein in der Natur noch nicht aufgefundenes Terpen; es entsteht aus Terpeneol durch Wasserabspaltung

²⁾ Bouchardat, Compt. rend. 116 (1893) 1253. Barbier, Compt. rend. 114 (1892) 674; 116 (1893) 1200. Bertram und Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. [2] 49 (1894) 185.

wird dabei unter Wasseranlagerung intermediär ein Glykol gebildet, das, indem sich Wasser wieder abspaltet, in Geraniol übergeht:



Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure setzt sich Linalool in Terpinhydrat um¹⁾:

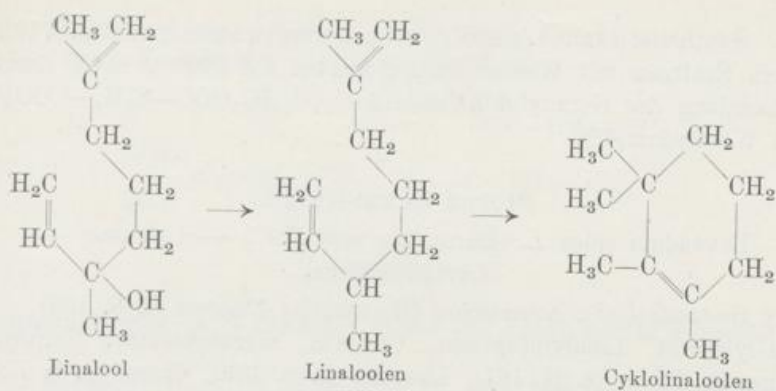


Mit Halogenen und Halogenwasserstoff entstehen zum Teil Additionsprodukte, zum Teil wird die Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt.

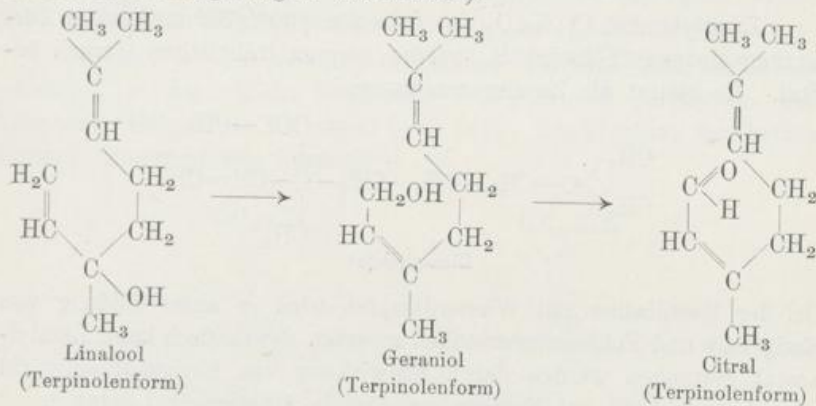
Reduktion mit Natrium oder mit Zinkstaub führt zu Linaloolen, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, das durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Cyklolinaloolen umgelagert wird²⁾:

¹⁾ Tiemann und Schmidt, B. 28 (1895) 2137.

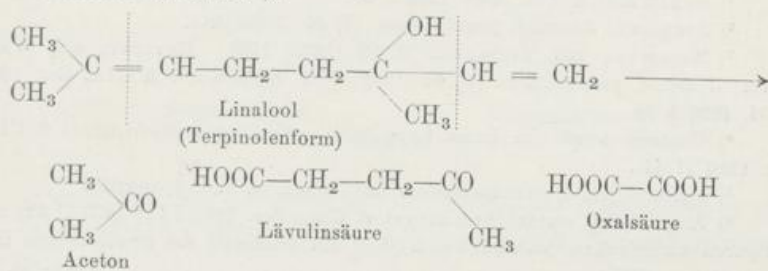
²⁾ Semmler, B. 27 (1894) 2520. Tiemann und Semmler, B. 31 (1898) 835.



Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Citral, dabei erfolgt zuerst eine Umlagerung in Geraniol¹⁾:



Bei der Oxydation mit Permanganat wird Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure gebildet²⁾:



¹⁾ Semmler und Tiemann, B. 25 (1892) 1180. Bertram und Wallach, Journ. f. prakt. Chem. [2] 45 590.

²⁾ Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2126.

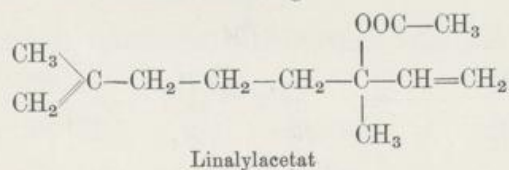
Synthetisch kann Linalool gewonnen werden aus Geraniol (s. S. 192) durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200°¹⁾, sowie durch Behandlung der Geranylphthalestersäure, C₁₀H₁₇OOC—C₆H₄—COOH, mit Wasserdampf²⁾.

Flores Lavandulae.

Lavandula spica L. (Lavandula vera D. C.) — Labiatae —
Lavanduloideae.

Bestandteile³⁾: Ätherisches Öl [enthält: Linalool (s. S. 186) Linalylacetat, Linalylpropionat, Geraniol, Geranylacetat, Geranylcapronat, Pinen (s. S. 164), Limonen (s. S. 199), Cineol (s. b. Fol. Eucalypt.), Cumarin⁴⁾ (s. b. Fab. Tonco), d-Borneol (s. b. Fol. Rosmar.), Furfurol⁵⁾, Amylalkohol⁶⁾, Aethyl-n-Amylketon.]

— Linalylacetat, C₁₂H₂₀O₂, ist eine, bei 220° (762 mm) unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche bergamottähnlichen Geruch besitzt. Es besitzt die Zusammensetzung:



Bei der Destillation mit Wasserdämpfen wird es unter Bildung von Essigsäure und Kohlenwasserstoffen zersetzt. Synthetisch kann Linalylacetat gewonnen werden durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf Natriumlinaloolat in ätherischer Lösung⁷⁾.

¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1898 I 25.

²⁾ Stephan, Journ. f. prakt. Chem. [2] 60 (1899) 244.

³⁾ Semmler und Tiemann, B. 25 (1892) 1186. Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] 45 (1892) 590, Schimmel & Cie., Ber. 1894 II 34, 1898 I 32.

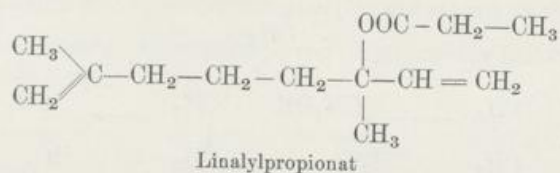
⁴⁾ Cumarin wurde im franz. Lavandelöl aufgefunden (Schimmel & Cie., Ber. 1900 II 41).

⁵⁾ Furfurol findet sich namentlich im Vorlauf (s. b. Caryophylli).

⁶⁾ Amylalkohol wurde (Schimmel & Cie., Ber. 1903 I 41; 1903 II 42) nur in Spuren aufgefunden, wahrscheinlich liegt ein Gemenge des gewöhnlichen Isoamylalkohols ($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$) mit einem andern Amylalkohol vor (s. b. Fol. Eucalypt.).

⁷⁾ Natriumlinaloolat wird dargestellt durch Erhitzen von Natrium und Linalool im Vakuum (Tiemann und Semmler, B. 31 (1898) 839).

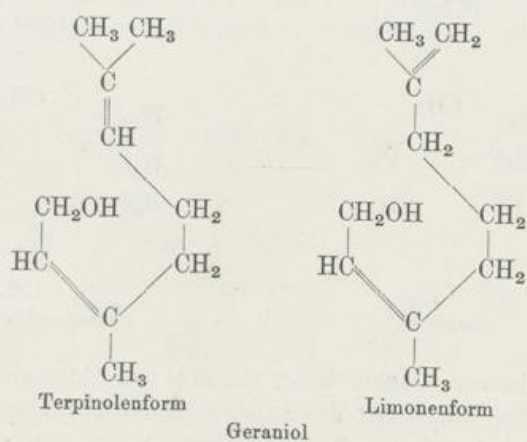
— *Linalylpropionat*, $C_{13}H_{22}O_2$, siedet unter 10—11 mm Druck bei 115°. Seine Konstitution entspricht der Formel:



Synthetisch wird es in ähnlicher Weise wie Linalylacetat dargestellt.

— *Geraniol*, $C_{10}H_{18}O$, (Lemonol) ist eine farblose, etwas ölige, rosenartig riechende Flüssigkeit, welche bei 229—230° siedet. Es ist optisch inaktiv, besitzt das spezifische Gewicht von 0,880—0,883 (15°) und ein Brechungsvermögen von $n_{D_{20}} = 1,477$.

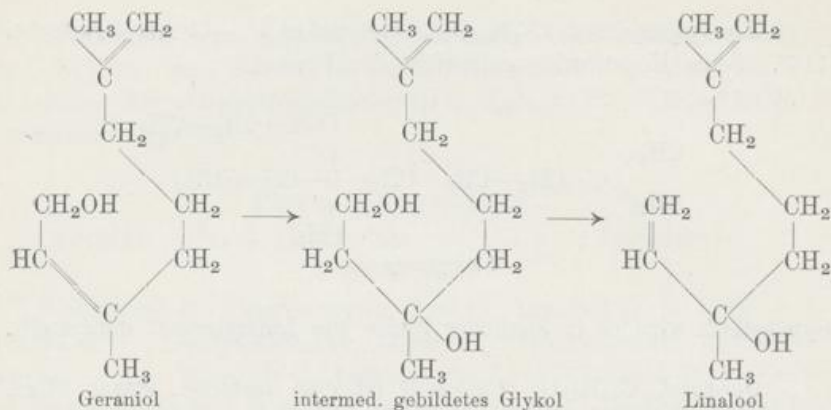
Geraniol ist ein primärer, olefinischer Terpenalkohol, der wahrscheinlich in den, leicht ineinander übergehenden Terpinolen- und Limonenmodifikationen vorkommt (s. S. 187). Die Struktur der beiden Formen entspricht den Formeln¹⁾:



Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 200° lagert es sich um in Linalool²⁾, wobei Wasseranlagerung und Wasserabspaltung erfolgt:

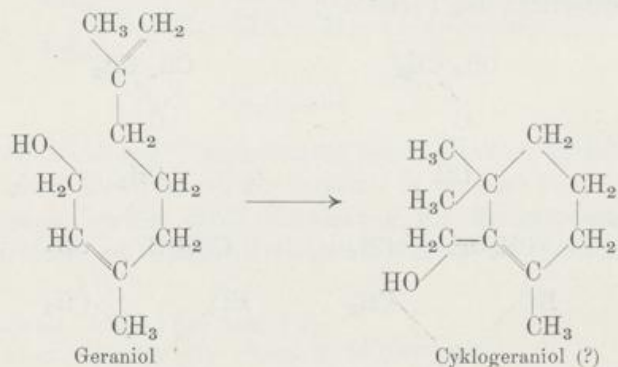
¹⁾ Vgl. Semmler, Die ätherischen Öle I 491.

²⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1898 I 25.



Mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, geht Geraniol in Terpinhydrat über¹⁾. Wahrscheinlich wird dabei das Geraniol zuerst in Linalool umgelagert (vgl. S. 188).

Konzentrierte Schwefelsäure oder Phosphorsäure bewirkt die Umlagerung von Geraniol und dessen Ester in Cyklogeraniol²⁾:



Als primärer Alkohol bildet Geraniol mit Chlorkalium oder mit Chlormagnesium (auch mit den entsprechenden Nitraten) kristallisierte Doppelverbindungen³⁾ (z. B. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}(\text{CaCl}_2)$), die sich zur Isolierung des Geraniols aus Gemischen eignen. Durch Wasser kann die Doppelverbindung zerlegt werden. Zur Isolierung und zur Charakterisierung

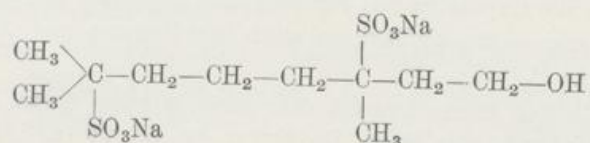
¹⁾ Tiemann und Schmidt, *B.* **28** (1895) 2137.

²⁾ Haarmann und Reimer, *Chem. Centralbl.* **1903** I 266.

³⁾ Jacobsen, *A.* **157** (1871) 232; Bertram und Gildemeister, *Journ. f. prakt. Chem.* [2] **53** (1896) 233; **56** (1897) 507. Schimmel & Cie., *Ber.* **1895** I 39.

des Geraniols eignet sich ferner das Geranyldiphenylurethan $[(C_6H_5)_2NCOOC_{10}H_{17}]$, Schmelzpunkt $82,2^\circ$ ¹⁾, welches durch Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf Geraniol bei Gegenwart von Pyridin entsteht.

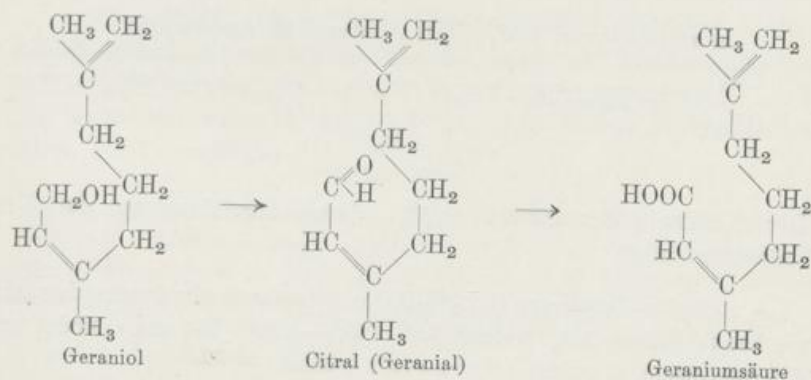
Durch längere Einwirkung von Natriumbisulfitlösung²⁾ wird Geraniol in das Salz



übergeführt. Die Verbindung bildet ein weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Halogene und Halogenwasserstoffsäuren erzeugen mit Geraniol keine einheitlichen Produkte. Die Chloride, welche durch Einwirkung von Salzsäure entstehen, liefern bei der Behandlung mit alkoholischem Kali zum Teil Linalool, zum Teil wird Geraniol zurückgebildet³⁾.

Oxydation mit Chromsäure führt zu Citral (Geranial), das durch ammoniakalisches Silberoxyd zu Geraniumsäure weiter oxydiert werden kann⁴⁾:



¹⁾ Erdmann und Huth, Journ. f. prakt. Chemie [2] 53 (1896) 42; 56 (1897) 28. Tiemann, B. 31 (1898) 830.

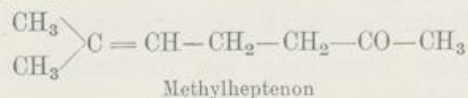
²⁾ Labbé, Bull. soc. chim. III 21 (1898) 1079.

³⁾ Tiemann und Semmler, B. 31 (1898) 832.

⁴⁾ Semmler, B. 23 (1890) 2965; 24 (1891) 201.

Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

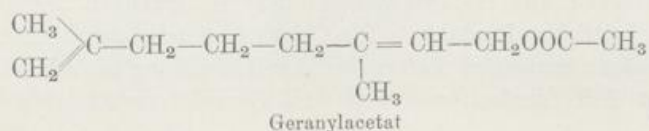
Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuremischung in der Kälte¹⁾ entsteht Methylheptenon:



Wird die Oxydation mit Permanganat begonnen und mit Chromsäuremischung weiter geführt, so wird Lävulinsäure und Aceton gebildet²⁾ (vgl. S. 189).

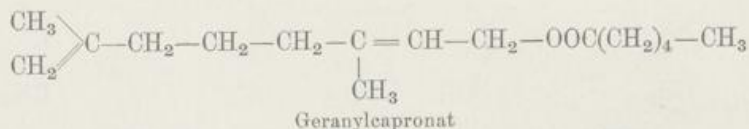
Synthetisch kann Geraniol dargestellt werden durch Isomerisation des Linalools oder durch Reduktion des Citrals (s. S. 214).

— *Geranylacetat*³⁾, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$, siedet unter 14,5 mm Druck bei 129–130,5°, das spezifische Gewicht beträgt (15°) 0,9174. Die Konstitution wird durch die Formel



ausgedrückt. Synthetisch wird der Ester gewonnen durch Kochen von Geraniol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler.

— *Geranylecapronat*³⁾, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$, entspricht der Formel



Der Nachweis des Esters erfolgt durch Identifizierung der Verseifungsprodukte.

— *Aethyl-n-Amylketon*⁴⁾, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, ist eine intensiv fruchtätherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 169,5–170° (754 mm) siedet und das spezifische Gewicht 0,8254 (15°) besitzt.

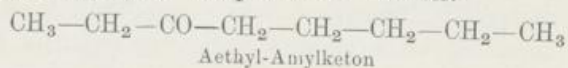
¹⁾ Tiemann und Semmler, B. 26 (1893) 2718.

²⁾ Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2130.

³⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1903 I 40.

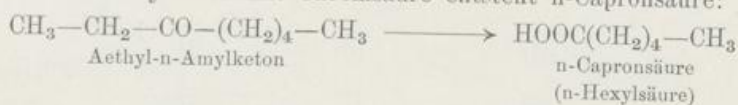
⁴⁾ Ponzio und de Gaspari, Gazz. chimic. ital. 28 II 273. Schimmel & Cie., Ber. 1903 I 42, II 42.

Aethyl-n-Amylketon entspricht der Formel:



Es liefert mit Bisulfit keine kristallinische Verbindung. Mit Semicarbazid entsteht ein kristallisierbares, bei 117—117,5° schmelzendes Semicarbazon, aus welchem durch verdünnte Schwefelsäure das Keton regeneriert werden kann.

Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht n-Caprönsäure:



Oleum Rosae.

Rosa gallica L. — *R. damascena* Miller. — Rosaceae — Rosoideae — Roseae.

Bestandteile¹⁾: Geraniol (s. S. 191), l-Citronellol, l-Linalool (s. S. 186), Nerol (s. S. 206), n-Phenyläthylalkohol, Citral (s. S. 209), n-Nonylaldehyd, Eugenol²⁾, Farnesol, Paraffine³⁾.

— Citronellol⁴⁾, C₁₀H₂₀O, (Rhodinol, Roseol, Reuniol) ist ein farbloses, rosenähnlich riechendes Öl, das je nach der Art der Darstellung geringe Schwankungen in den physikalischen Eigenschaften zeigt.

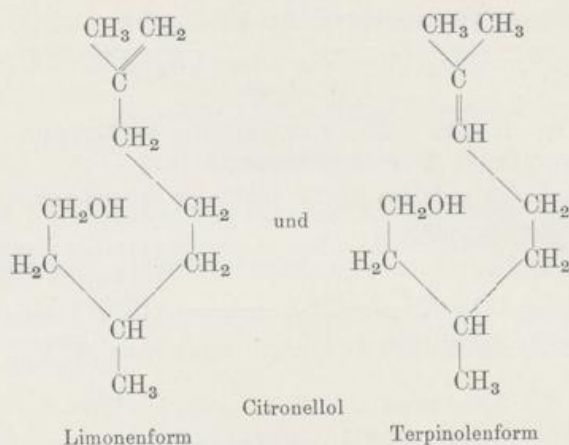
Citronellol ist ein primärer olefinischer Terpenalkohol, es ist in beiden optisch aktiven Modifikationen bekannt und kommt wahrscheinlich in zwei Formen, der Limonen- und der Terpinolenform (s. S. 187), die leicht ineinander übergehen, vor. Die beiden Formen werden durch die Formelbilder

¹⁾ Saussure, Ann. d. Chim. et Phys. II 13 (1820) 337. Blanchet, A. 7 (1833) 154. Gladstone, Journ. chem. Soc. 25 (1872) 12; Jahresb. d. Chem. 1872 816. Eckart, Arch. d. Pharm. 229 (1891) 355; B. 24 (1891) 4205. Poleck, B. 23 (1890) 3554. Tiemann und Schmidt, B. 29 (1896) 922.

²⁾ Soden und Treff, B. 37 (1904) 1094. Der Eugenolgehalt beträgt ca. 1 Prozent (über Eugenol s. b. Caryophyll).

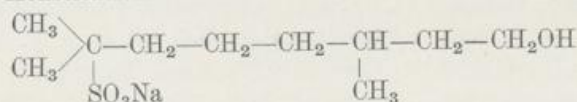
³⁾ Flückiger, Pharmakognosie, III. Auflage 170. Schimmel & Cie., Ber. 1890 II 43. Duyk, Journ. d. pharm. et d. chim. [6] 4 (1896) 362. Die Paraffine des Rosenöles sind nicht einheitlicher Natur.

⁴⁾ Dodge, B. 23 (1890) Ref. 175; B. 24 (1891) Ref. 90. Markownikow und Reformatzky, Journ. prakt. Chem. [2] 48 (1893) 293. Eckart, Arch. d. Pharm. 229 (1891) 355. Barbier und Bouveault, Compt. rend. 119 (1894) 281, 334. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50 (1894) 472.

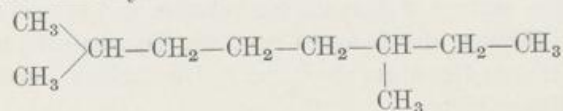


veranschaulicht.

Mit Natriumbisulfit¹⁾ liefert Citronellol eine Doppelverbindung folgender Konstitution:

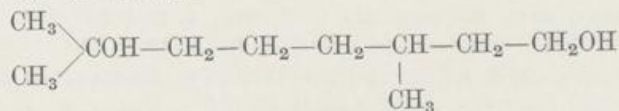


Mit Halogenen und Halogenwasserstoff werden Additions- und Substitutionsprodukte gebildet²⁾; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht ein Kohlenwasserstoff³⁾, C₁₀H₂₂, dem wahrscheinlich die Konstitution eines dimethylierten Oktans der Formel



zukommt.

Beim Schütteln mit 10-prozentiger Schwefelsäure wird ein Glykol gebildet, das der Formel



entsprechen dürfte und aus dem durch wasserentziehende Mittel Citronellol zurückgebildet wird⁴⁾.

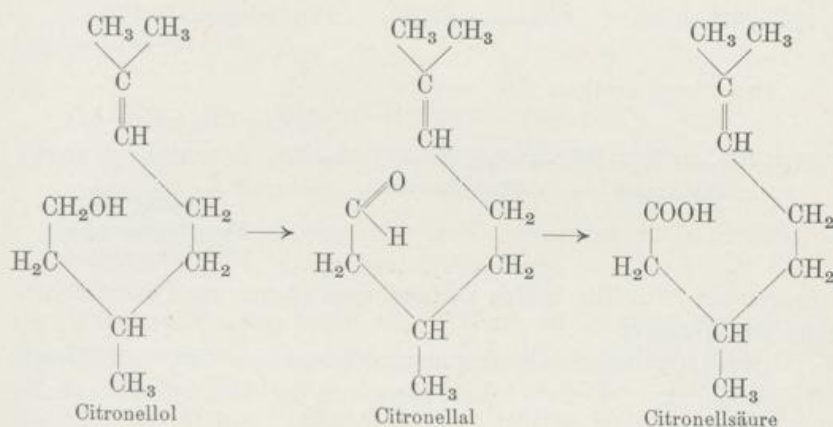
¹⁾ Labbé, Bull. soc. chim. III 21 (1900) 1079.

²⁾ Flatau und Labbé, Bull. soc. chim. III 19 (1898) 86.

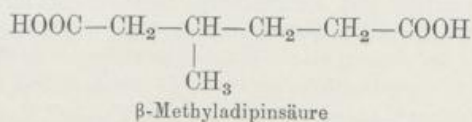
³⁾ Markownikow und Reformatzky, Journ. prakt. Chem. [2] 48 (1893) 308.

⁴⁾ Tiemann und Schmidt, B. 29 (1896) 907.

Durch Oxydation mit Chromsäure geht Citronellol in Citronellal über, das durch Reduktion wieder in Citronellol umgewandelt werden kann. Bei weiterer Oxydation entsteht Citronellsäure (Dihydrogeraniumsäure)¹⁾:



Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird Citronellol zuerst hydroxyliert und bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in β -Methyladipinsäure



übergeführt.

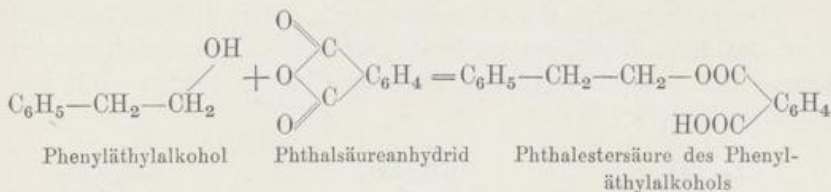
Synthetisch kann Citronellol aus Citronellal durch Reduktion und aus Geraniumsäure (S. 216) durch Reduktion des Methylesters mit Natrium und Alkohol²⁾ gewonnen werden.

*Phenyläthylalkohol*³⁾, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$, ist eine eigenartig riechende Flüssigkeit, welche bei 219° siedet und das spezifische Gewicht (15°) 1,0235 besitzt. Mit Phthalsäureanhydrid bildet er eine Phthalestersäure vom Schmelzpunkt $188-189^\circ$:

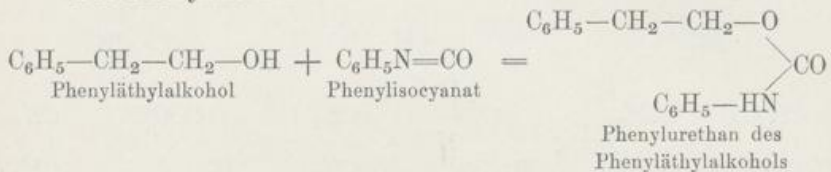
¹⁾ Tiemann und Schmidt, **B.** 30 (1897) 33.

²⁾ Bouveault und Gourmand, *Compt. rend.* 138 (1904) 1699.

³⁾ Soden und Rojahn, **B.** 33 (1900) 1720, 3063; **B.** 34 (1901) 2803. Walbaum, **B.** 33 (1900) 1903, 2299. Walbaum und Stephan **B.** 33 (1900) 2302. Schimmel & Cie., *Ber.* 1900 II 56; 1901 I 53; 1903 II 55. Soden, *Journ. f. prakt. Chem.* [2] 69 (1904) 265.

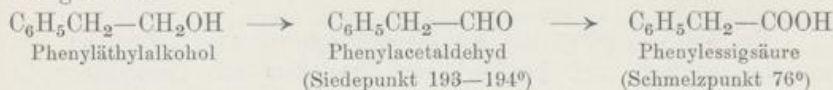


Das Phenylurethan



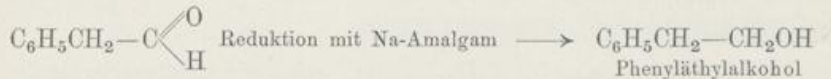
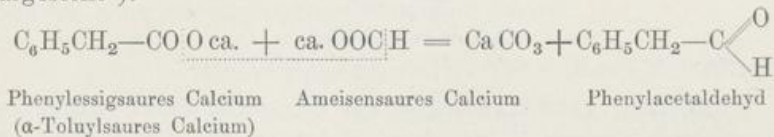
schmilzt bei 79°. Die beiden Verbindungen dienen zur Charakterisierung des Alkohols.

Durch Oxydation mit verdünnter Chromsäure wird der Phenyläthylalkohol in Phenylacetaldehyd und in Phenylessigsäure übergeführt:



Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Benzoësäure.

Synthetisch wurde Phenyläthylalkohol nach folgenden Reaktionen dargestellt¹⁾:



*Nonylaldehyd*²⁾, $C_9H_{18}O$, siedet unter 13 mm Druck bei 80—82° und besitzt das spezifische Gewicht (15°) von 0,8277. Durch Oxydation mit Silberoxyd geht er in Pelargonsäure über:



¹⁾ Radziszewski, B. 9 (1876) 373.

²⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1900, II, 56.

*Farnesol*¹⁾, $C_{15}H_{26}O$, ist ein ziemlich dünnflüssiges Öl, welches einen schwach blumenartigen, etwas an Zedernholzöl erinnernden Geruch besitzt. Das spezifische Gewicht beträgt 0,894, die optische Drehung $\pm 0^\circ$, die Siedetemperatur bei 4 mm Druck 149° .

Durch Oxydation geht Farnesol in den Aldehyd Farnesal, $C_{15}H_{24}O$, über.

Oleum Bergamottae.

Citrus Aurantium L. subsp. Bergamia (Risso et Poiteau) Wight et Arnott. — Rutaceae — Aurantioideae. — Aurantieae.

Bestandteile²⁾: l-Linalylacetat³⁾ (s. S. 190), Linalool (s. S. 186), d-Limonen, Bergapten⁴⁾.

— *Limonen*, $C_{10}H_{16}$, bildet eine farblose, zitronenähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 175° siedet, das spezifische Gewicht 0,844 (20°) und das Brechungsvermögen $n_D^{20} = 1,475$ besitzt. Es ist in drei Modifikationen bekannt, als d-Limonen (Citren, Hesperiden, Carven), als l-Limonen und als i-Limonen⁵⁾ (Dipenten, Cinen, Cajeputen, Kautschin, Diisopren, Isoterebenten).

¹⁾ Soden und Treff, B. 37 (1904) 1095.

Haarmann und Reimer (Chem. Centralbl. 1904, I, 975) haben die Anwesenheit dieses Sesquiterpenalkohols im Moschuskörneröl, im Lindenblütenöl und in den Blütenölen verschiedener Akazienarten nachgewiesen.

²⁾ Soubeiran und Capitaine, A. 35 (1840) 313. Wallach, A. 227 (1884) 290. Semmler und Tiemann, B. 25 (1892) 1182. Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] 45 (1892) 602.

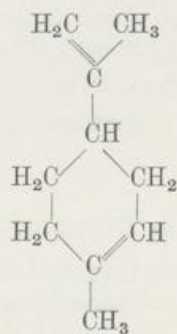
³⁾ Linalylacetat ist der Träger des Bergamott-Geruches; der Wert des Öles hängt von dem Gehalte an diesem Ester ab.

⁴⁾ Außer den genannten Bestandteilen enthält Bergamottöl nach Burgess und Page (Journ. Chem. soc. 85 (1904) 1327, Chem. Centralbl. 1904, II, 1652) noch Oktylen C_8H_{16} , Pinen und Kampfen.

Die Destillationsrückstände des Bergamottöles enthalten eine kristallinische, geruch- und geschmacklose Substanz, das Bergapten (Schmelzpunkt $59,5^\circ$). (Soden und Rojahn, Chem. Centralbl. 1901, II, 930.)

⁵⁾ d-Limonen ($[\alpha]_D = +123^\circ 40'$) ist namentlich in den Citrus-Ölen und in den Ölen der Umbelliferen (besonders im Kümmelöl) enthalten. Auch das Öl einer Komposite (*Erigeron canadensis L.*) besteht hauptsächlich aus d-Limonen. l-Limonen ($[\alpha]_D = -106^\circ$) ist weniger verbreitet, es findet sich namentlich im Edeltannenöl und im Templinöl. Dipenten entsteht durch Zusammenmischen gleicher Teile aktiver Limonene. Auch durch Erhitzen aktiver Limonene im geschlossenen Rohr auf $250-270^\circ$ entsteht i-Limonen. (Wallach, A. 227 (1885) 301.)

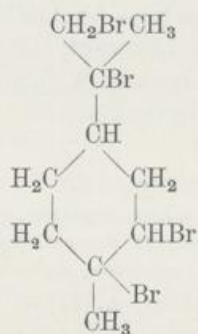
Seine Struktur entspricht der Formel¹⁾:



Limonen

(Δ 1, 8, (9) p-Menthadien)

Durch Einwirkung von Brom auf, in Eisessig gelöstes, Limonen entsteht Limonentetrabromid²⁾



Limonentetrabromid

vom Schmelzpunkt 104—105°, das zur Identifizierung des Limonens benutzt wird³⁾. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Alkohol entsteht aus dem Tetrabromid wieder Limonen⁴⁾.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in gut gekühltes, mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Limonen wird Limonenmonohydrochlorid bzw. Limonenmonohydrobromid gebildet⁵⁾:

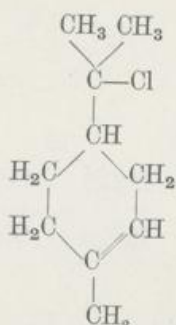
¹⁾ Wagner, B. 27 (1894) 1653, 2277.

²⁾ Wallach, A. 264 (1891) 14. Baeyer und Villiger, B. 27 (1894) 448.

³⁾ Der Schmelzpunkt des Dipententetrabromid liegt bei 125—126°.

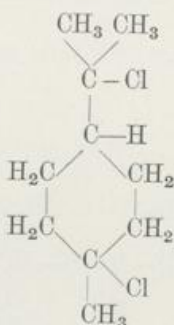
⁴⁾ Godlewsky und Roshanowitsch, Chem. Centralbl. 1899, I, 1241.

⁵⁾ Wallach und Kremers, A. 270 (1892) 188. Semmler, B. 23 (1895) 2189.



Limonenmonohydrochlorid

d- und l-Limonenmonohydrochlorid gehen bei der Behandlung mit Salzsäure in Eisessiglösung über in Dipentendichlorhydrat¹⁾:



Dipentendichlorhydrat

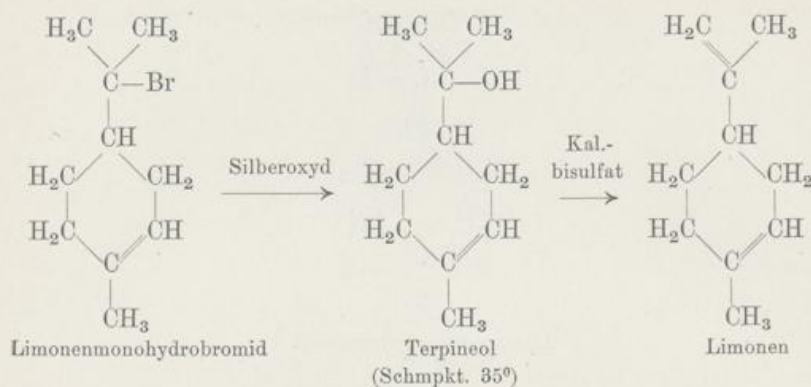
Wird Limonenhydrobromid mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so entsteht gewöhnliches Terpeneol²⁾, aus dem durch saures Kaliumsulfat, unter Wasseraustritt, Limonen gebildet wird³⁾:

¹⁾ Die Verbindung wurde früher „künstlicher Kampfer des Zitronenöles“ genannt. Sie existiert in zwei Modifikationen, der niedriger schmelzenden und leichter löslichen cis-Form und der höher schmelzenden, beständigen trans-Form. (Baeyer, B. 26 (1893) 2861.)

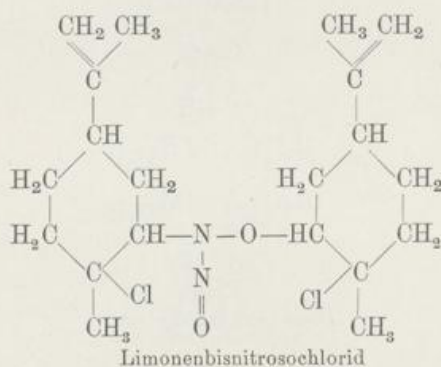
²⁾ Semmler, B. 28 (1895) 2189.

³⁾ Wallach und Kerkhoff, A. 275 (1893) 104.

Da Terpeneol synthetisch darstellbar ist (s. d.), bedeutet dieser Übergang eine vollständige Synthese des Limonens.



Nitrosylchlorid erzeugt mit den Limonenen stereoisomere und bismolekulare Nitrosochloride¹⁾:



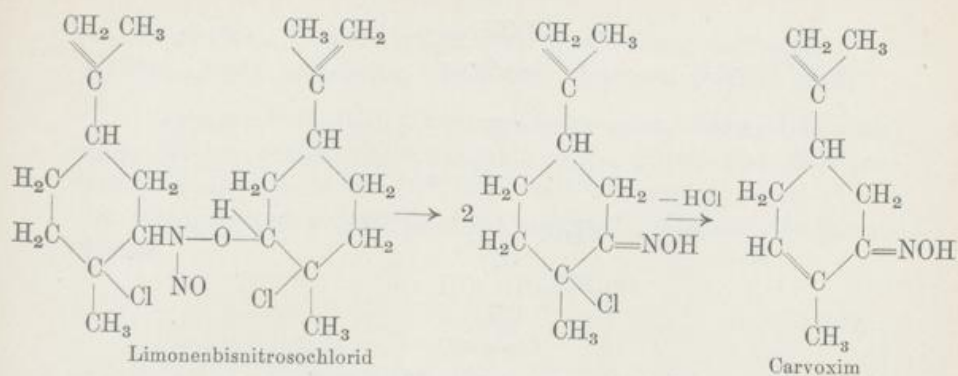
Erwärmt man die Bisnitrosochloride mit alkoholischem Kali, so entstehen, unter Umlagerung der NO-Gruppe, 2 Moleküle eines gechlorten Oxims, das durch Salzsäureabspaltung in Carvoxim übergeht²⁾:

¹⁾ Tilden und Shenstone, Jahrb. 1877, 428. Wallach, A. 252 (1889) 106; 270 (1892) 171. Wallach, B. 28 (1895) 1308, 1474. Baeyer, B. 28 (1895) 648.

Von jeder Form der Limonene werden α- und β-Nitrosochloride erhalten.

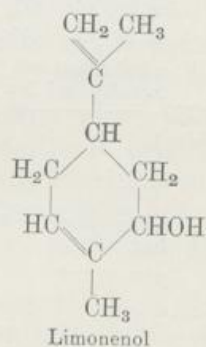
²⁾ Goldschmidt und Zürrer, B. 18 (1885) 2220. Wallach, A. 246 (1888) 227. Baeyer, B. 29 (1896) 19.

Überführung von Carvoxim in Limonen (s. b. Carvon).



Es findet dabei eine Umkehrung der Drehungsrichtung statt, so daß z. B. aus d-Limonenbisnitrosochlorid l-Carvoxim gebildet wird.

Durch Stickstoffdioxyd wird Limonen in Limonenol

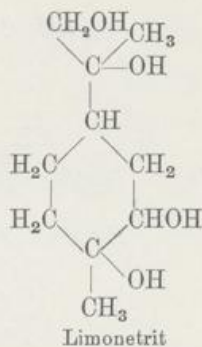


übergeführt¹⁾.

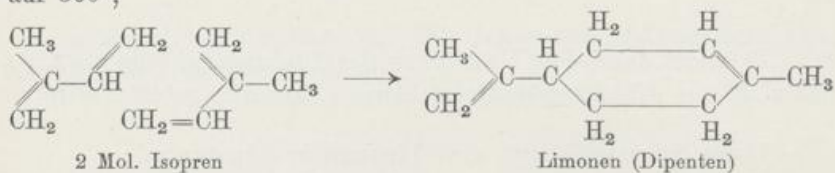
Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu Limonetril²⁾ einem, in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 191,5—192° kristallisierenden, vierwertigen Alkohol der Formel:

¹⁾ Genvresse, Compt. rend. 132 (1901) 414.

²⁾ Wagner, B. 23 (1890) 2315. Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2137.

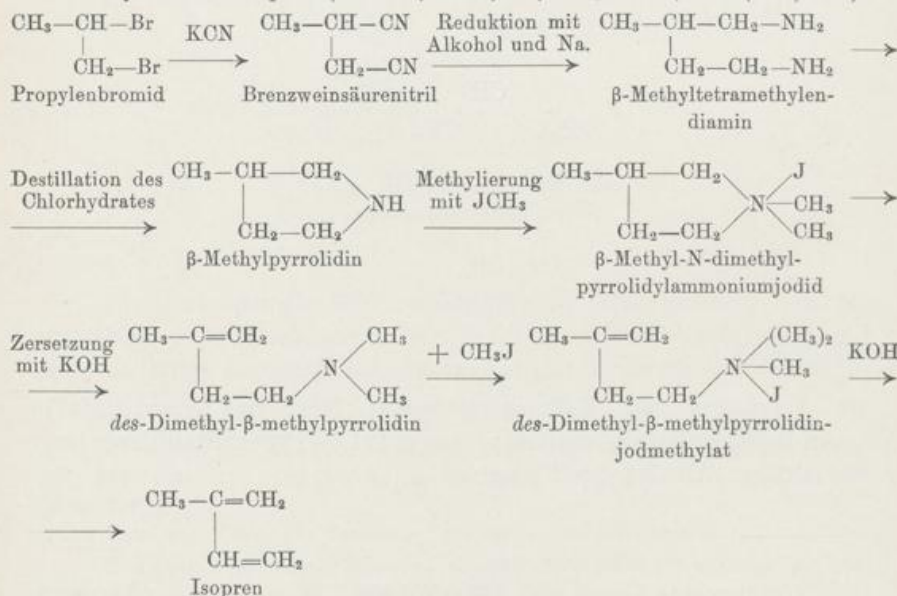


Synthetisch wird Limonen erhalten durch Erhitzen von Isopren¹⁾ auf 300°,



¹⁾ Bouchardat, Bull. soc. chim. [2] 24 (1875) 112.

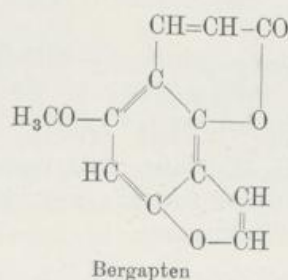
Synthese des Isoprens (Oldach, B. 20 (1887) 1654, Euler, B. 30 (1897) 1989):



Eine andere Synthese siehe Ipatiew (Journ. prakt. Chem. [2] 55 (1897) 4.

ferner aus Pinen, Cineol, Linalool durch Überführung in Terpeneol, aus welchem, durch Abspaltung von Wasser, Limonen gebildet wird.

*Bergapten*¹⁾, C₁₂H₈O₄ (Bergamottölstearopten, Bergamottkampfer), bildet farblose, sublimierbare, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Kristalle, welche bei 188° schmelzen. Bergapten ist ein Derivat des Cumarins und gleichzeitig des Cumarons²⁾, man schreibt ihm die Formel



zu³⁾. Durch Einwirkung von schmelzendem Kali entsteht Phloroglucin.

Oleum Aurantii floris.

Citrus Aurantium L. subsp. amara L. (Citrus vulgaris Risso).

Rutaceae — Aurantioideae — Aurantieae.

Bestandteile⁴⁾: l-Linalool (s. S. 186), Linalylacetat (s. S. 190), Geraniol (s. S. 191), Geranylacetat (s. S. 194), Nerol, Nerylacetat, Nerolidol, Anthranilsäuremethylester, Phenyläthylalkohol (s. S. 197), Phenyllessigsäure, Benzoesäure, Decylaldehyd, d-Pinen (s. S. 164), i-Limonen (s. S. 199), d-Terpeneol (s. b. Rad. Levistic.), Indol, Paraffin⁵⁾.

¹⁾ Mulder, A. 31 (1839) 70. Ohme, A. 31 (1839) 316; A. 37 (1841) 197. Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. 26 (1840) 68, 509; A. 34 (1840) 321; A. 35 (1840) 313.

²⁾ Cumaron besitzt die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$

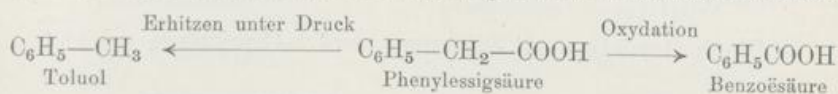
³⁾ Pomeranz, Monatshefte f. Ch. 12 (1891) 379; 17 (1893) 28.

⁴⁾ Bonastre, Journ. de Pharm. II 11 (1825) 529. Boullay, Journ. de Pharm. II 14 (1828) 496; Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. 19 I (1829) 226. Tiemann und Semmler, B. 26 (1893) 2711. Hesse und Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 64 (1901) 245; 66 (1902) 481. Schimmel & Cie., Ber. 1894 I 14; 1902 II 61; 1903 II 55.

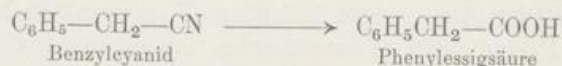
⁵⁾ Das Paraffin wird als Nerolikapfer oder Aurade bezeichnet, es ist geruch- und farblos, der Schmelzpunkt liegt bei 55°.

Synthetisch kann Anthranilsäuremethylester dargestellt werden durch Kochen von Anthranilsäure (s. b. Indigo) mit methylalkoholischer Salzsäure.

— *Phenylelessigsäure*¹⁾, $C_8H_8O_2$ (α -Toluylsäure), kristallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 76° und destilliert unzersetzt bei 265° . Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslich. Beim Erhitzen unter Druck spaltet sie Kohlensäure ab und liefert Toluol, durch Oxydation geht sie in Benzoësäure über:



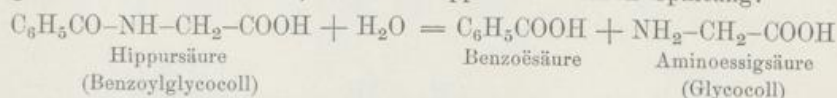
Phenylelessigsäure entsteht durch Oxydation des Phenyläthylalkohols mit Chromsäuregemisch, dabei bildet sich auch der, bei 28° schmelzende Phenylelessigsäureester des Phenyläthylalkohols. Synthetisch kann sie dargestellt werden durch Verseifen von Benzylcyanid²⁾:



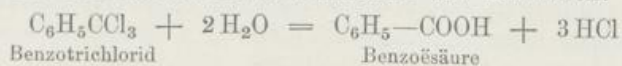
— *Benzoësäure*, $C_7H_6O_2$, kristallisiert in farblosen Nadeln oder Schuppen, welche bei $121-122^\circ$ schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 250° . Sie ist sublimierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen mit Kalk entsteht, unter Kohlensäureabspaltung, Benzol:



Durch Reduktion geht sie in Benzaldehyd und Benzylalkohol über. Benzoësäure kann gewonnen werden aus der Siam-Benzoë durch Sublimation oder Auskochen mit Kalkmilch und Zerlegen des gebildeten Calciumsalzes; aus der Hippursäure durch Spaltung:



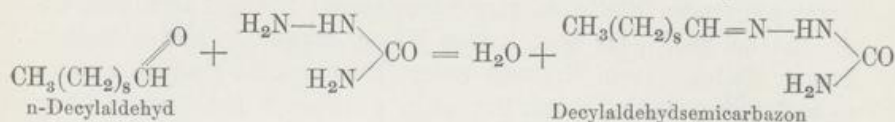
Sie wird ferner dargestellt aus Toluol durch Chlorieren und Kochen des entstandenen Benzotrichlorides mit Kalkmilch:



¹⁾ Die Phenylelessigsäure ist im Oleum Aurantii wahrscheinlich in Form von Phenylelessigsäurephenyläthylester und Phenylelessigsäurebenzylester vorhanden.

²⁾ Cannizzaro, A. 96 (1855) 247.

*Decylaldehyd*¹⁾, $C_{10}H_{20}O$, siedet unter 755 mm Druck bei 207—209° und besitzt das spezifische Gewicht (15°) von 0,828. Der Geruch erinnert bei genügender Verdünnung an Apfelsinenschalen. Mit Semicarbazid entsteht ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 102°:

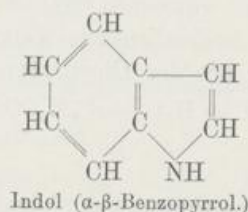


Durch Oxydation mit Silberoxyd wird n-Caprinsäure gebildet:



— *Indol*²⁾, C_8H_7N , bildet farblose, eigenartig riechende, bei 52° schmelzende Blättchen, welche in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung färbt einen Fichtenspan kirschrot, die Lösung in Eisessig wird durch konzentrierte Schwefelsäure violett gefärbt. In der wäßrigen Lösung erzeugt salpetrige Säure einen voluminösen, roten, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag von Nitrosoindolnitrat. Mit Pikrinsäure bildet Indol ein, in langen, glänzenden roten Nadeln kristallisierendes Pikrat, mit Natriumbisulfit entsteht eine Hydrosulfonsäure.

Indol besitzt die Konstitution:



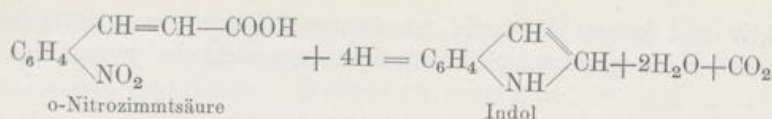
Indol (α - β -Benzopyrrol.)

Es kann synthetisch dargestellt werden aus o-Nitrozimmtsäure durch Reduktion mit Eisenfeile und Kalihydrat³⁾:

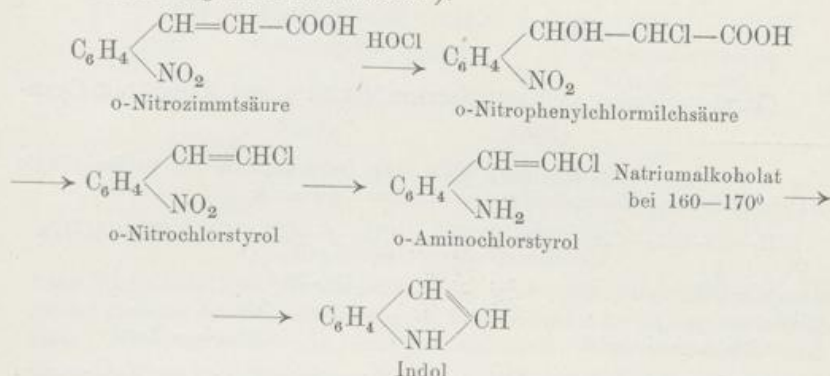
¹⁾ Schimmel & Cie, Ber. 1902, II, 61.

²⁾ Hesse, B. 32 (1899) 2611. Hesse und Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] 66 (1902) 504. Schimmel & Cie., Ber. 1903, II, 56.

³⁾ Baeyer & Emmerling, B. 2 (1869) 679.



Ferner nach folgenden Reaktionen¹⁾:



Cortex Citri fructus.

Citrus medica L. subsp. *Limonum* (Risso) Hooker fil. (*Citrus Limonum* Risso). — Rutaceae — Aurantioideae — Aurantieae.

Bestandteile: Ätherisches Öl²⁾ [enthält: Citral, Citronellal, Linalool (s. S. 186), Linalylacetat (s. S. 190), Geraniol (s. S. 191), Geranylacetat (?), d-Limonen (s. S. 199), Phellandren (s. S. 181), l-Terpineol (s. S. 228), Methylheptenon, Octylaldehyd, Nonylaldehyd (s. S. 198), Citropten], Hesperidin.

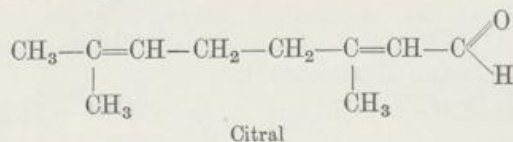
— Citral, C₁₀H₁₆O (Geranial)³⁾, ist ein dünnflüssiges, schwach gelblich gefärbtes, zitronenartig riechendes Öl, welches das spezifische Gewicht 0,8997 besitzt und bei 228—229° siedet. Es ist optisch

¹⁾ Lipp, B. 17 (1884) 1067.

²⁾ Vgl. Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, Berlin 1899, 612. Schimmel & Cie., Ber. 1888, II, 17; 1897, I, 19, II, 22. Umney und Swinton, Pharm. Journ. 61 (1898) 196, 370. Soden und Rojahn, B. 34 (1901) 2809. Burgess, Proc. Chem. Soc. 17 (1901) 171. Nach Bouehardat und Lafont (Journ. de Pharm. V, 27 (1893) 49) soll Zitronenöl auch Cymol enthalten.

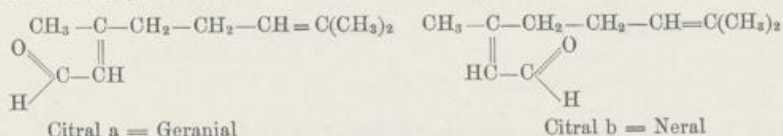
³⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1888, II, 17. Citral wurde zuerst im Öl von *Backhousia citriodora* aufgefunden. Außer in den Citrusölen findet sich Citral im Lemongrasöl (70—80%), Verbena- und Melissenöl, Bay- und Pimentöl, im Sassafrasblättersöl, im japanischen Zimmtöl. Auch in Rosenöl ist Citral nachgewiesen worden. Tiemann, Zur Geschichte des Citrals, B. 31 (1898) 3278. Tiemann und Semmler, B. 26 (1893) 2709.

inaktiv und kommt in zwei stereoisomeren Formen vor, die leicht ineinander übergehen¹⁾. Seine Struktur entspricht der Formel²⁾:



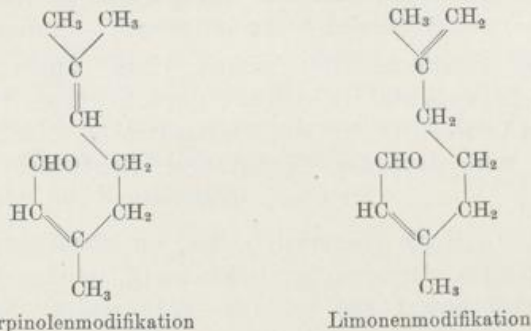
Citral verbindet sich mit Natriumbisulfit³⁾ und liefert mit Cyan-

¹⁾ Zeitschel, **B. 39** (1898) 3278. Die Stereoisomerie der beiden Citrale wird durch folgende Formelbilder zum Ausdruck gebracht:



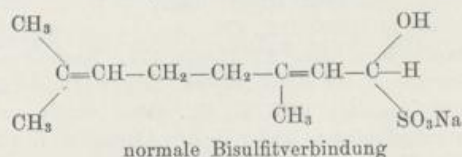
Die Trennung beruht auf der verschiedenen Schnelligkeit der Kondensation mit Cyanessigsäure.

²⁾ Neben dieser Formel (Terpinolenform) ist auch eine der Limonenform entsprechende in Betracht zu ziehen.



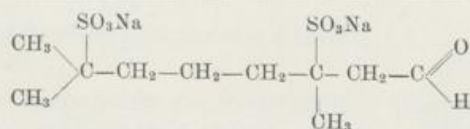
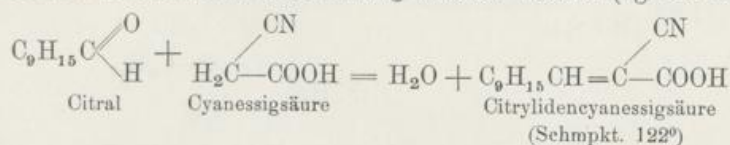
³⁾ Tiemann, **B. 31** (1898) 3310.

Citral bildet mit Natriumbisulfit, wenn die Lösung nicht zu große Mengen freier schwefliger Säure enthält, die normale kristallinische Bisulfit-Verbindung



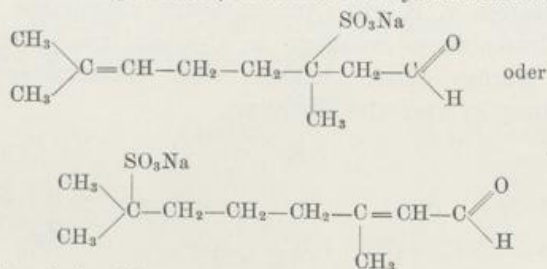
welche durch Natriumcarbonat oder Natriumhydrat nicht quantitativ spaltbar ist. Läßt man sie in gelinder Wärme mit überschüssiger Bisulfitlösung stehen, so löst sie sich unter Bildung eines Dihydrodisulfonsäurederivates:

essigsäure¹⁾ und beim Digerieren mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin²⁾ Kondensationsprodukte, welche zum Nachweis und zur annähernden quantitativen Bestimmung benutzt werden (vgl. S. 218):



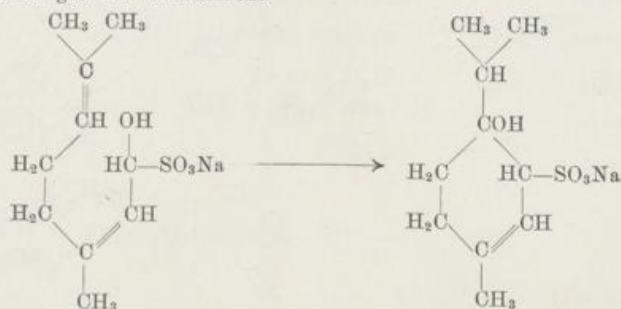
labiles Dihydrodisulfonsäurederivat

Diese Verbindung kann durch Alkalicarbonat nicht mehr zerlegt werden, wohl aber durch kaustische Alkalien. Steigt aber die Temperatur bei der Lösung der kristallinen Verbindung zu hoch, so bildet sich eine stabile Form, aus welcher Citral in keiner Weise zu regenerieren ist. Wird die Lösung des spaltbaren Dihydrodisulfonsäurederivates mit Citral geschüttelt, so entsteht citralhydromonosulfonsaures Natrium,



welches leicht zerlegbar ist.

Vielleicht ist bei dem Übergang der labilen in die stabile Form dieser Verbindungen Ringschluß anzunehmen:

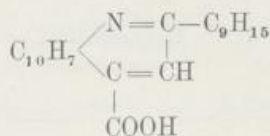
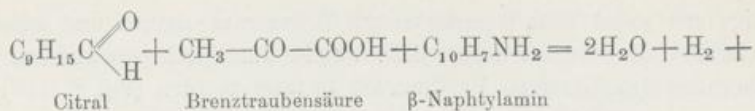


normale Bisulfitverbindung

Stabile Form

¹⁾ Tiemann, B. 31 (1898) 3329.

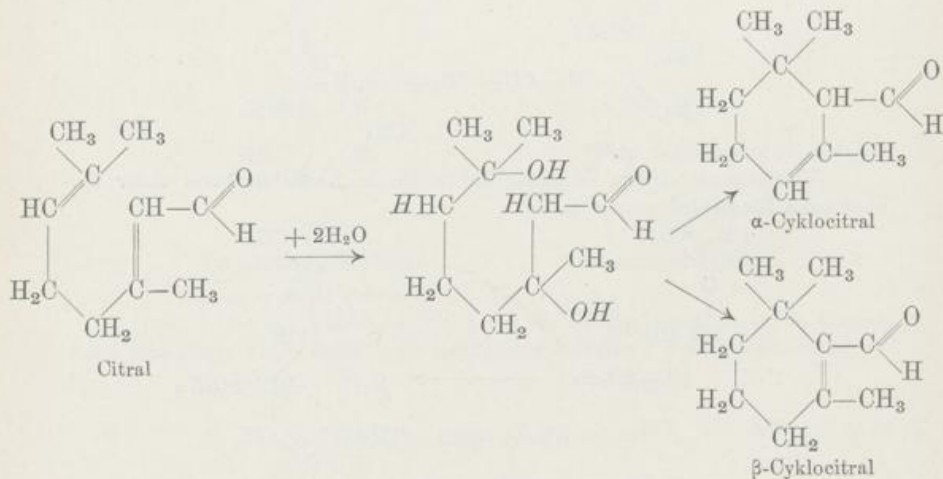
²⁾ Döbner, B. 27 (1894) 354 2026.



Citryl-β-naphtocinchoninsäure (Schmpkt. ca. 200°)

Mit Hydroxylamin¹⁾, Phenylhydrazin und Ammoniak bildet Citral ebenfalls Verbindungen, die aber, weil sie flüssig sind, zur Charakterisierung nicht verwertbar sind. Mit Semicarbazid entstehen unter bestimmten Bedingungen kristallisierende Semicarbazone von konstantem Schmelzpunkte²⁾.

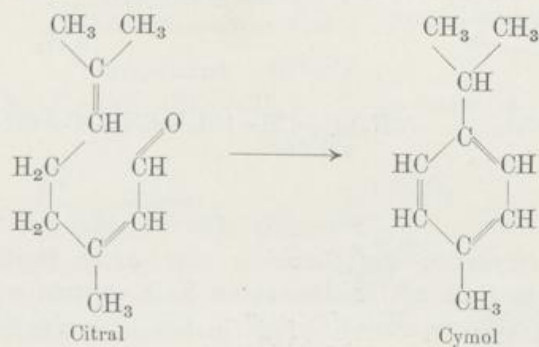
Citral läßt sich, wenn die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe durch Kondensation, z. B. mit Cyanessigsäure aufgehoben ist, durch verdünnte Schwefelsäure umlagern in Cyklocitral. Der Vorgang kann erklärt werden durch Annahme einer Wasseranlagerung und Wiederabspaltung in zweierlei Richtung:



¹⁾ Das Oxim geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Nitril der Geraniumsäure über.

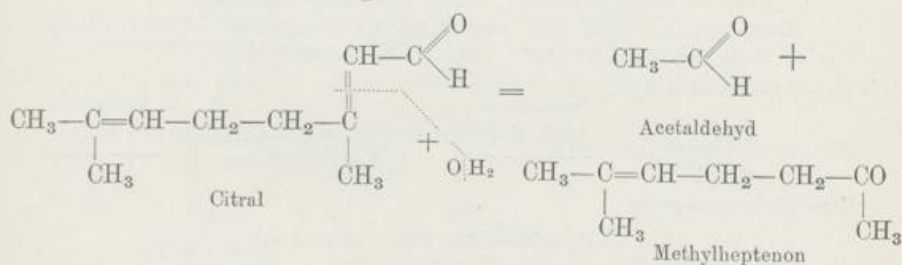
²⁾ Wallach, B. 28 (1895) 1957.

Kaliumbisulfat, Jodwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure bewirken die Ringschließung unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Cymol:

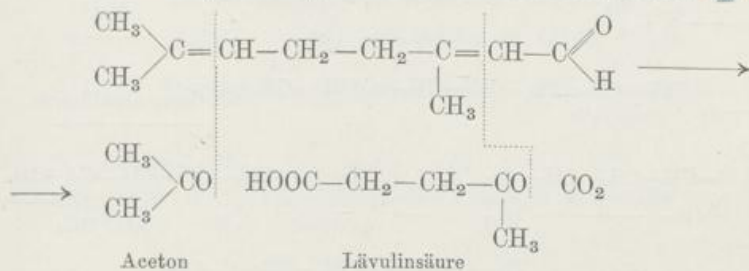


Unter dem Einflusse alkalischer Kondensationsmittel kondensiert sich Citral mit Aceton zu Pseudojonon, das durch verdünnte Schwefelsäure in Jonon übergeführt wird (s. S. 279).

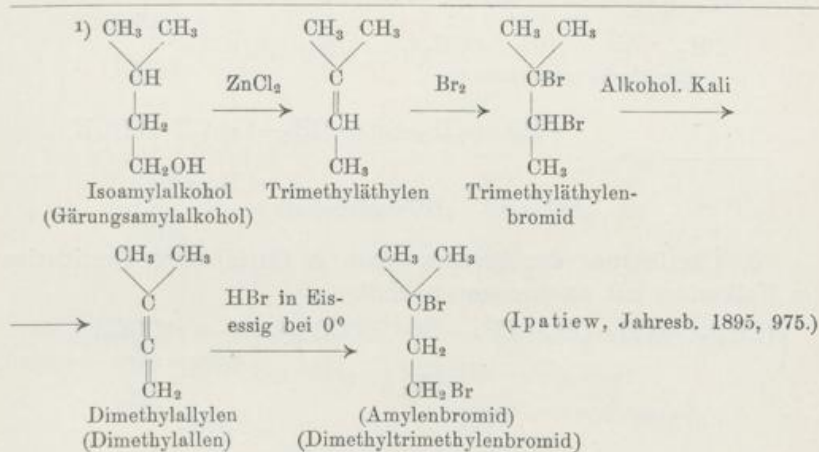
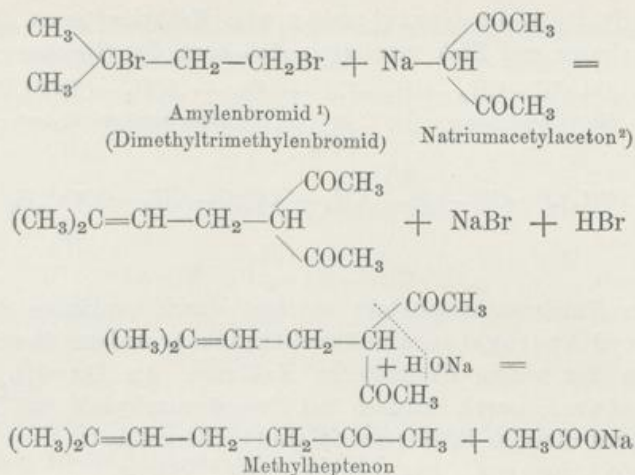
Beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung zerfällt Citral in Acetaldehyd und Methylheptenon¹⁾:



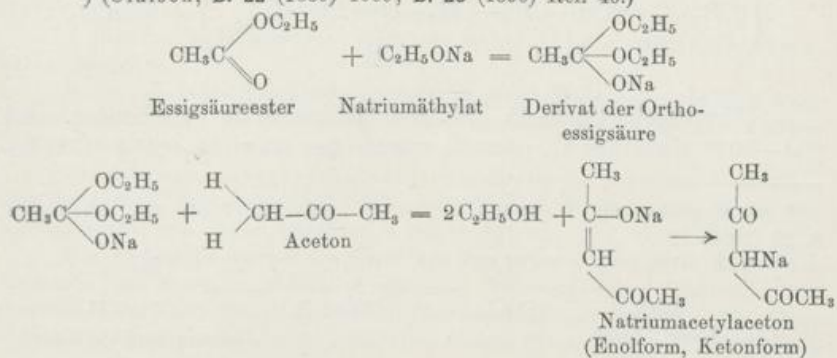
Durch energische Oxydation entsteht Aceton und Lävulinsäure:



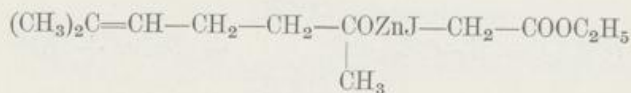
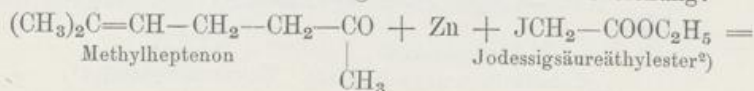
¹⁾ Verley, Bull. soc. chim. III 17 (1897) 175.



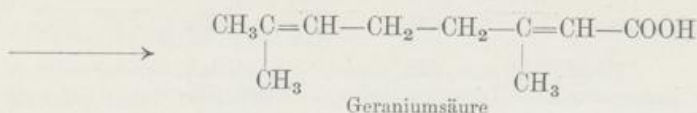
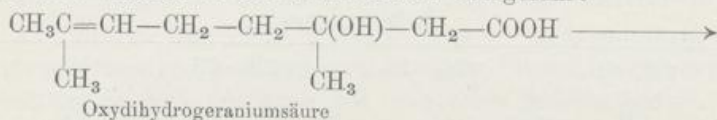
2) (Claisen, B. 22 (1889) 1009; B. 23 (1890) Ref. 40.)



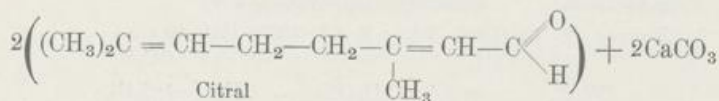
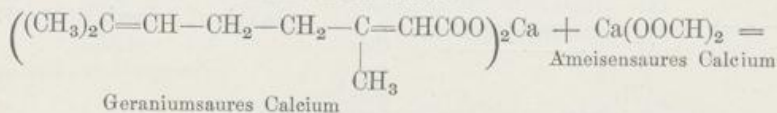
2. Synthese der Geraniumsäure¹⁾: Methylheptenon, Jodessigsäureäthylester und Zink vereinigen sich nach der Gleichung:



Aus dem Kondensationsprodukt entsteht durch verdünnte Schwefelsäure Oxydihydrogeraniumsäureäthylester und aus diesem, durch Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge, die Oxydihydrogeraniumsäure. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird dieselbe in Geraniumsäure übergeführt:



3. Überführung der Geraniumsäure in Citral durch Destillation des Kalksalzes mit ameisensaurem Kalk:

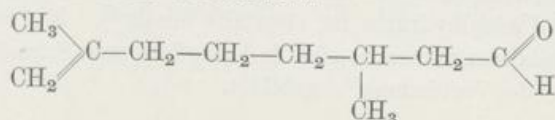


Citronellal, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, ist ein melissenartig riechendes, bei 204–209° siedendes Öl, dessen spezifisches Gewicht 0,854 (15°) be-

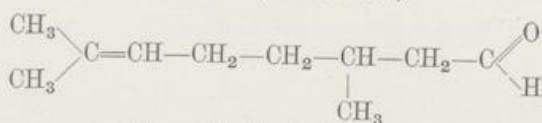
¹⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. 122 (1896) 393. Tiemann, B. 31 (1898) 825.

²⁾ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COCl} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{COCl} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \xrightarrow{\text{KJ}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{J} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
Acetylchlorid Jodessigsäureäthylester

trägt. Es ist in beiden optisch aktiven Modifikationen bekannt. Seine Struktur wird durch die Formelbilder



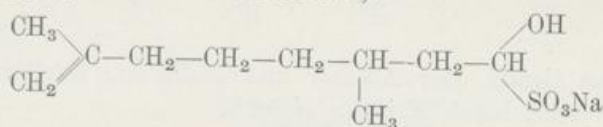
Citronellal (Limonenform)



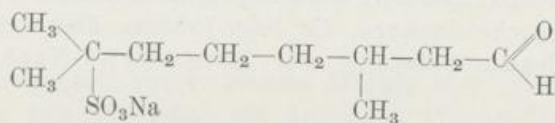
Citronellal (Terpinolenform¹⁾)

ausgedrückt.

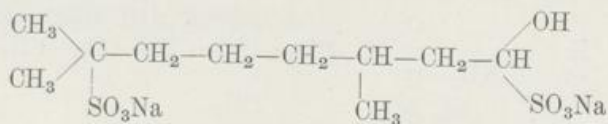
Mit Natriumbisulfit liefert Citronellal, außer der normalen Bisulfitverbindung, Hydrosulfonsäure-Derivate²⁾:



normale Bisulfitverbindung



Hydrosulfonsäurederivat



Dihydrosulfonsäurederivat

¹⁾ Die Terpinolenform wird auch als Rhodinal und als Menthocitronellal bezeichnet.

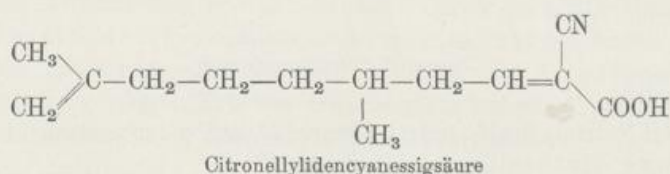
²⁾ Die normale Verbindung entsteht durch Einwirkung von SO₂ freier Natriumbisulfitlösung unter Eiskühlung. Durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien wird aus derselben Citronellal regeneriert.

Das Dihydrosulfonsäurederivat entsteht aus der normalen Verbindung oder aus freiem Citronellal durch Erwärmen mit einer ausreichenden Menge von Natriumbisulfit, dem etwas Natriumsulfit beigemischt ist.

Das Hydrosulfonsäurederivat wird aus dem dihydrosulfonsauren Salz durch Erwärmen mit Natronlauge erhalten oder aus Citronellal durch Einwirkung von überschüssigem Natriumbisulfit, welches Natriumbicarbonat enthält. Aus dieser Verbindung kann Citronellal nicht regeneriert werden. (Tiemann, B. 31 (1898) 3305.)

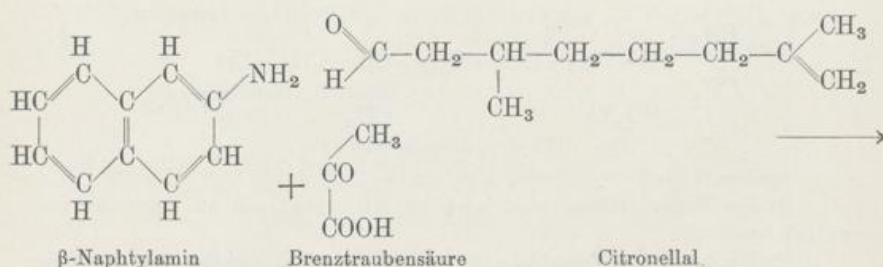
Mit Hydroxylamin entsteht ein flüssiges Oxim, das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Citronellsäurenitril übergeht¹⁾. Die Verbindung mit Phenylhydrazin ist ebenfalls flüssig²⁾. Mit Semicarbazid wird Citronellalsemicarbazon, eine in Blättchen vom Schmelzpunkt 84° kristallisierende Verbindung³⁾, gebildet.

Cyanessigsäure vereinigt sich mit Citronellal zu Citronellyliden-cyanessigsäure



welche aus Benzol oder Alkohl umkristallisiert, tafelförmige, bei 137—138° schmelzende Kristalle bildet⁴⁾.

Mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin entsteht Citronellyl-β-Naphtocinchoninsäure, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure abspaltet und Citronellyl-β-Naphtochinolin bildet⁵⁾:



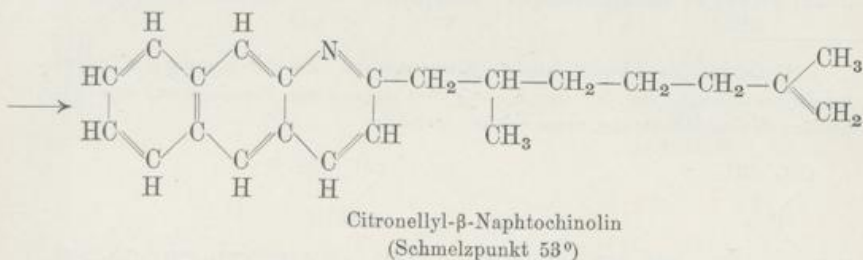
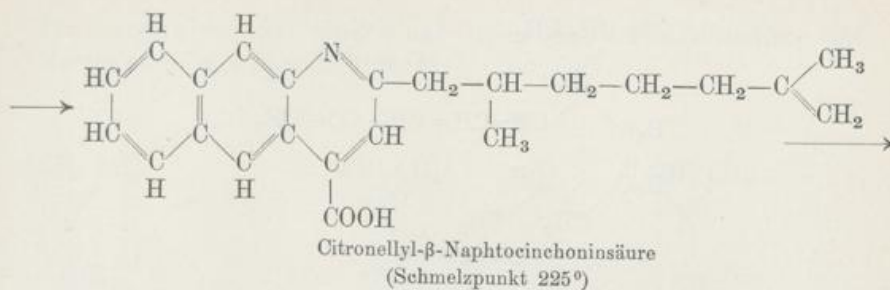
¹⁾ Semmler, B. 26 (1893) 2225.

²⁾ Dodge, B. 23 (1890) Ref. 176; Tiemann, B. 31 (1898) 3307.

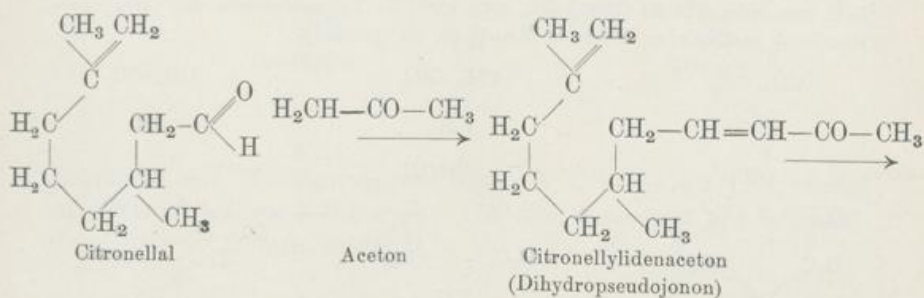
³⁾ Tiemann und Schmidt, B. 30 (1897) 34.

⁴⁾ Tiemann, B. 32 (1899) 824.

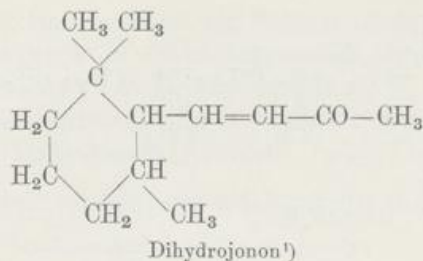
⁵⁾ Doebner, B. 27 (1894) 2024.



Bei Gegenwart von verdünnten Alkalien oder alkalischen Erden kondensiert sich Citronellal mit Aceton zu Citronellydenaceton (Dihydropseudojonon). Aus dieser Verbindung entsteht durch Säuren unter Ringschluß Dihydrojonon¹⁾.

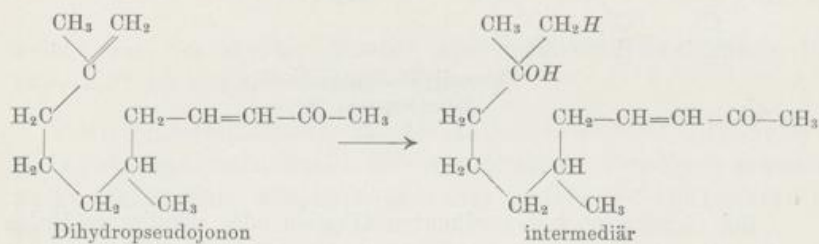


¹⁾ Haarmann und Reimer, B. 27 (1894) Ref. 768. Rupe und Lotz, B. 36 (1903) 2796. Rupe und Schlochoff, B. 36 (1903) 4377.

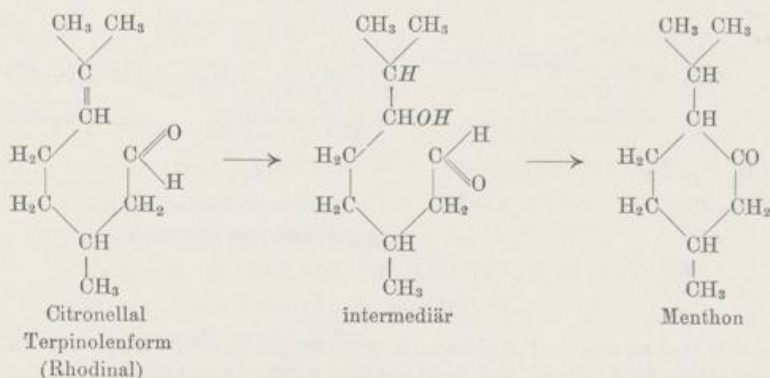


Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure wird Citronellal in Isopulegol übergeführt²⁾. Isopulegol kann durch Chromsäure zu

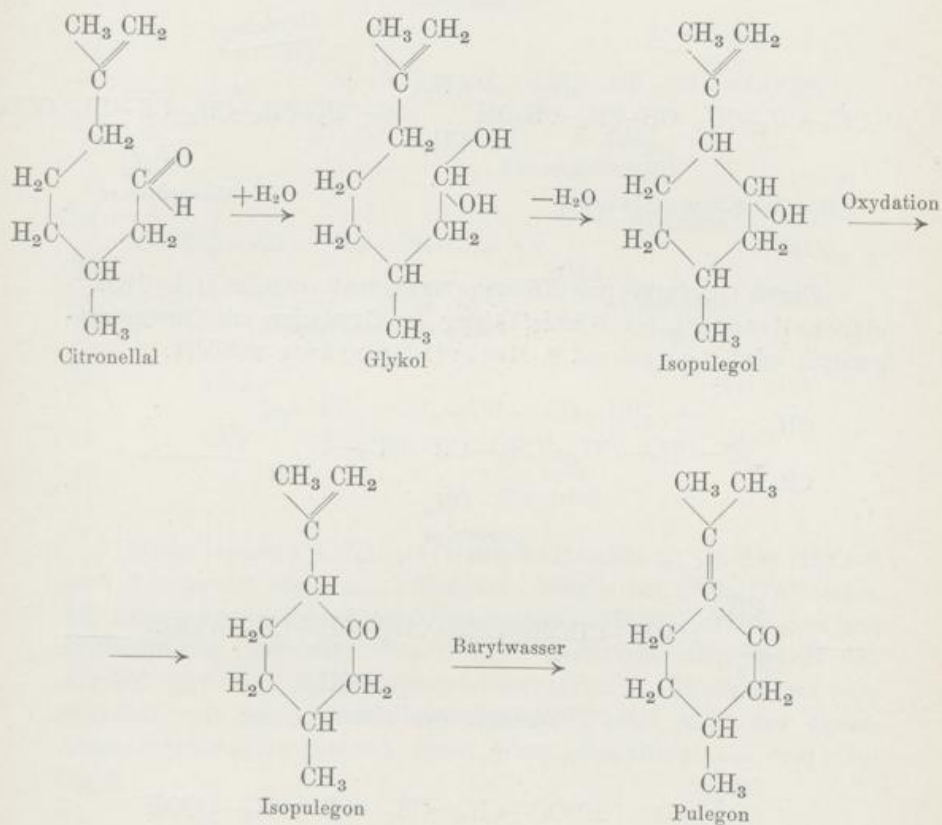
¹⁾ Dihydrojonon besitzt frischen Blumengeruch. Bei der Bildung aus Dihydropseudojonon kann, wie bei der Bildung des Jonons aus Pseudojonon, eine intermediäre Wasseranlagerung angenommen werden:



²⁾ Barbier und Léser, Compt. rend., 124 (1897) 1308. Die Überführung in Isopulegol erfolgt auch durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, dabei entsteht der Ester des Isopulegols, der durch alkoholisches Kali verseift wird. Tiemann und Schmidt, B. 29 (1896) 913; 30 (1897) 22. Nach Bouveault (Bull. soc. chim. III 23 (1900) 458, 463) wird die Terpinolenform des Citronellals (Rhodinal) in ähnlicher Weise in Menthon übergeführt:



Isopulegon oxydiert werden und dieses geht durch Behandlung mit Barytwasser in Pulegon¹⁾ über:

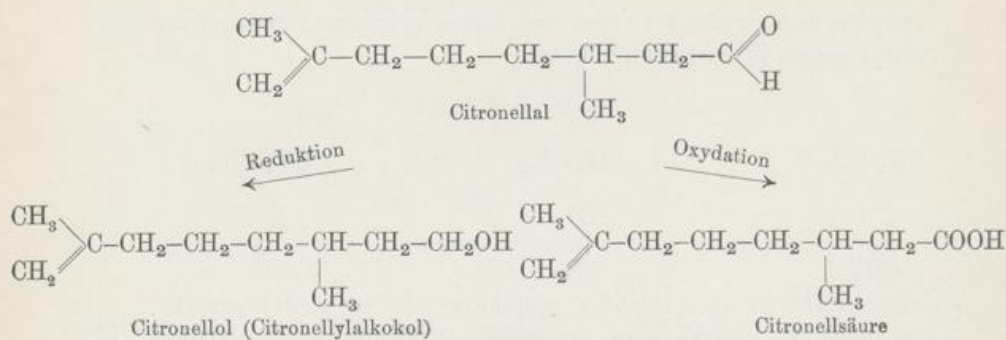


Reduktion mit Natriumamalgam führt zu Citronellol²⁾, Oxydation mit ammoniakalischem Silberoxyd oder mit Bichromat und Schwefelsäure liefert Citronellsäure³⁾:

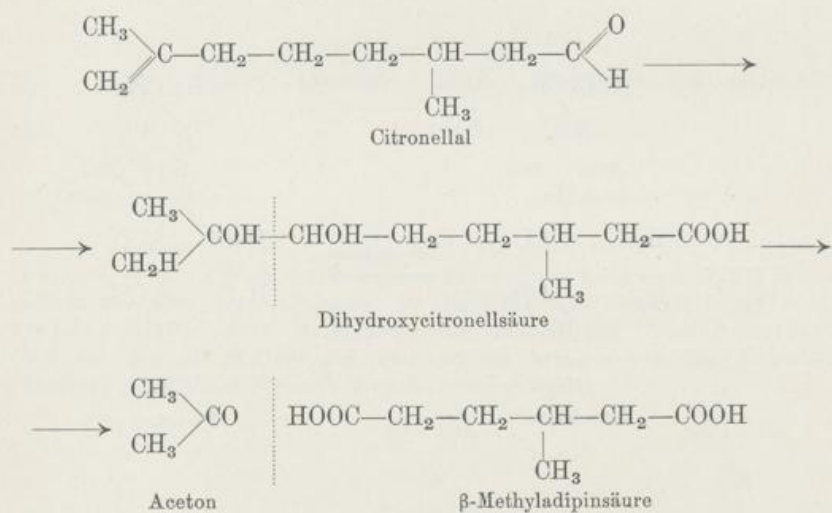
¹⁾ Pulegon ist der Hauptbestandteil des Polei-Öles (*Mentha Pulegium* L.).

²⁾ Dodge, **B. 23** (1890) Ref. 175. Tiemann und Schmidt, **B. 29** (1896) 906.

³⁾ Semmler, **B. 24** (1891) 208. Kremers, *Americ. chem. journ.* **14** 203.

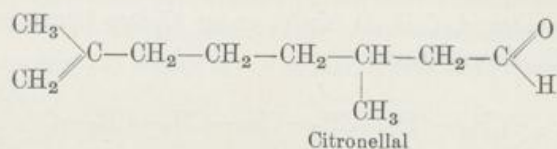
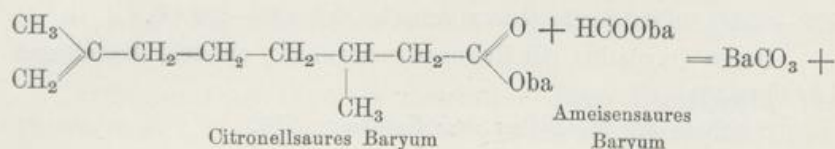
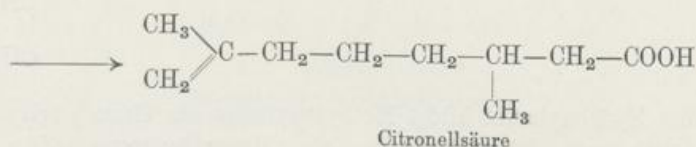
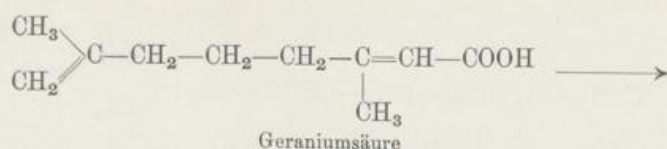


Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Dihydroxycitronellsäure¹⁾, bei Weiterführung der Oxydation mit Chromsäuregemisch wird Aceton und β -Methyladipinsäure gebildet:

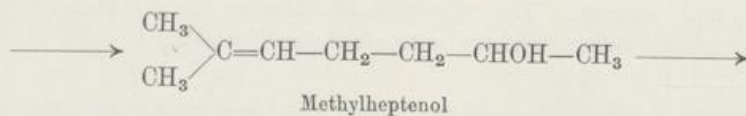
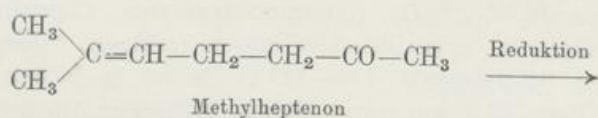


Synthetisch wird Citronellal gewonnen durch Oxydation des Citronellols (s. S. 197), sowie aus der Geraniumsäure durch Reduktion mit Amylalkohol und Natrium zur Citronellsäure und Destillation des Baryumsalzes derselben mit Ameisensaurem Baryt im Vakuum:

¹⁾ Semmler, B. 26 (1893) 2957.



*Methylheptenon*¹⁾, C₈H₁₄O (Methylhexylenketon), ist eine farblose, nach Amylacetat riechende Flüssigkeit, welche bei 173—174° siedet. Mit Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure verbindet es sich zu fruchtartig riechenden Ölen²⁾, durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wird es in Methylheptenol übergeführt³⁾. Dieses lagert beim Schütteln mit Schwefelsäure ein Molekül Wasser an⁴⁾, aus diesem Anlagerungsprodukt entsteht durch Wasserabspaltung ein cyclisches Oxyd:

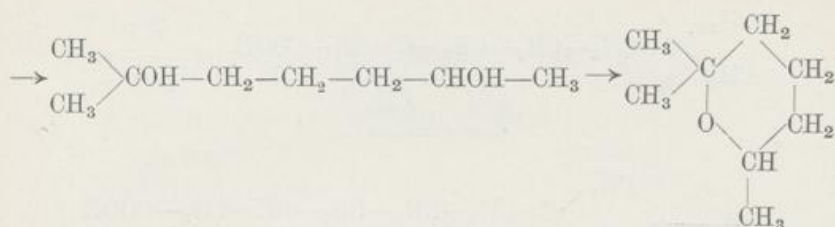


¹⁾ Schimmel & Cie., 1902, II, 35.

²⁾ Verley, Bull. soc. chin. III, 17 (1897) 175.

³⁾ Wallach, A. 275 (1893) 171.

⁴⁾ Rupe und Schlochoff, B. 38 (1905) 1498.

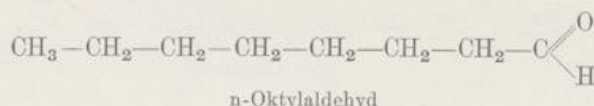


Mit Hydroxylamin bildet Methylheptenon ein Oxim¹⁾ (Sdp.₁₅ = 108—110°), mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon (Sdp.₂₃ = 192—193°). Das Semicarbazon schmilzt bei 136—138°²⁾.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat³⁾ entsteht Aceton und Lävulinsäure.

Synthese des Methylheptenons siehe S. 214.

n-Oktylaldehyd, C₈H₁₆O, siedet unter 15 mm Druck bei 80—85°. Er besitzt die Konstitution:



Beim Schütteln mit Wasserstoffsuperoxyd polymerisiert er sich zu einem festen Körper. Mit Hydroxylamin bildet er ein Oxim vom Schmelzpunkt 35°, mit Bisulfit eine kristallinische Bisulfitverbindung und mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure die Oktyl-β-Naphtocinchoninsäure vom Schmelzpunkt 234°. Durch Oxydation entsteht Caprylsäure.

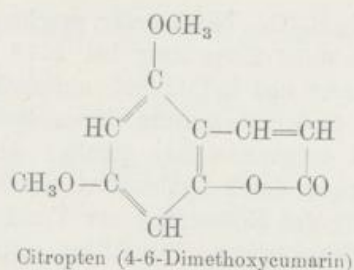
*Citropten*⁴⁾, C₁₁H₁₀O₄ (Citronenölstearopten, Citronenkampfer, Citrapten, Limettin), kristallisiert in langen, farblosen, sublimierbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 146—147°. Es ist in heißem Wasser, Äther und Petroläther nur wenig löslich, leichter in Alkohol, Chloroform und Aceton. Die alkoholische Lösung zeigt blau-violette Fluorescenz. Seine Struktur entspricht der Formel:

¹⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. 118 (1894) 983, 1050; 121 (1895) 168; 122 (1896) 1422. Tiemann und Krüger, B. 28 (1895) 2124.

²⁾ Wallach, B. 28 (1895) 1957. Schimmel & Cie., Ber. 1905, I, 40.

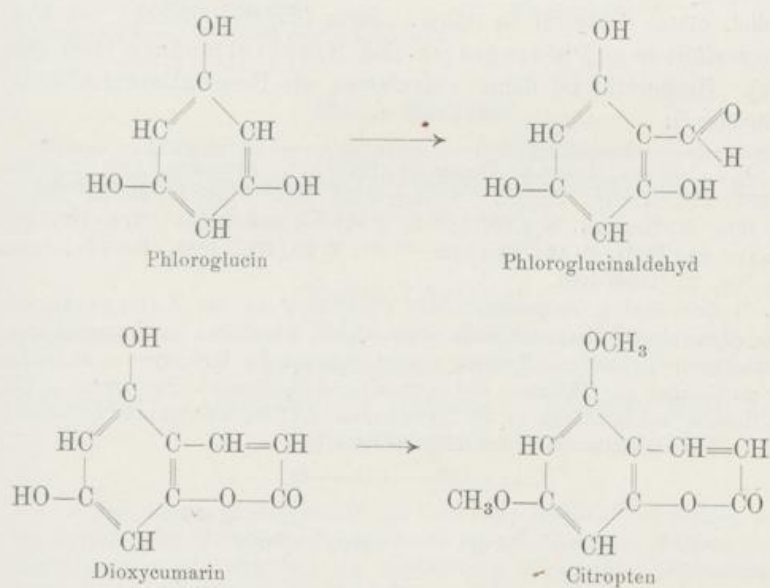
³⁾ Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2128.

⁴⁾ Brissenot, Journ. de Pharm. 1829, 324. Schmidt, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 288.



Es ist somit dem Dimethyl-Aesculetin und dem Dimethyldaphnetin isomer.

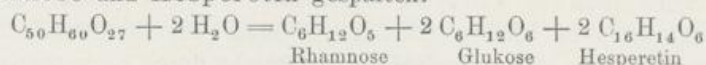
Synthetisch ist Citropten darstellbar durch Überführung von Phloroglucin¹⁾ in Phloroglucinaldehyd durch Blausäure und Chlorwasserstoff. Aus Phloroglucinaldehyd entsteht durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ein Dioxyecumarin, welches bei der Methylierung mit Jodmethyl und Kalihydrat in Citropten übergeht:



¹⁾ Phloroglucin wird u. a. dargestellt durch Schmelzen von Resorcin mit Atznatron oder aus Benzoltrisulfosäure durch die Kalischmelze.

*Hesperidin*¹⁾, $C_{50}H_{60}O_{27}$, bildet weiße, geschmacklose, mikroskopische Nadeln, welche unter Zersetzung bei 251° schmelzen. Es ist wenig löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. In heißer Essigsäure ist es ziemlich leicht löslich. Von Ammoniak und verdünnten Ätz-Alkalien wird es leicht gelöst und aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Wird eine alkalische Lösung des Hesperidins zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit Schwefelsäure übersättigt, so tritt beim schwachen Erwärmen eine rote bis violette Färbung auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Hesperidin mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in Rot übergeht.

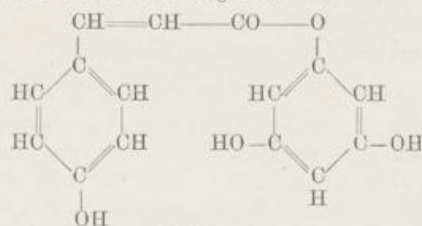
Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Hesperidin in Glukose, Rhamnose und Hesperetin gespalten:



Hesperetin, $C_{16}H_{14}O_6$, kristallisiert in weißen, glänzenden, süß schmeckenden Blättchen, welche unter Zersetzung bei $224-226^{\circ}$ schmelzen. Hesperetin ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther. Beim längeren Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Phloroglucin und Hesperetinsäure (Isoferulasäure). Hesperetin ist daher aufzufassen als Hesperetinsäure-Phloroglucinester²⁾:

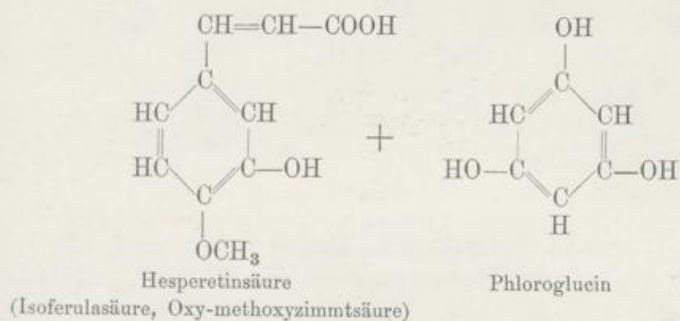
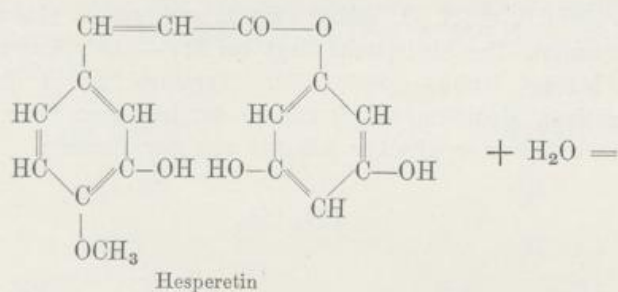
¹⁾ Lebreton, Journ. de Pharm. 14 (1828) 377. Brandes, Arch. d. Pharm. 27 (1828) 120. Dehn, Zeitsch. f. Chemie 1866, 103. Pfeffer, Botan. Zeitung 1874, 481. Hoffmann, B. 9 (1876) 685. Paternò und Briosi, B. 9 (1876) 250. Tiemann und Will, B. 14 (1881) 946. Will, B. 20 (1887) 1186. Perkin, Journ. chem. Soc. 73 (1898) 1031.

²⁾ Eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung ist das Naringenin, das Spaltungsprodukt des Naringins, eines, namentlich in den Blüten von *Citrus decumana* L. enthaltenen Glykosides. Naringin spaltet sich bei der Hydrolyse in Rhamnose (oder ein Gemisch von Rhamnose und Glukose) und Naringenin. Naringenin zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Phloroglucin und Paracumarsäure und ist daher als Paracumarsäureester des Phloroglucins



Naringenin

zu betrachten. (Will, B. 18 (1885) 1311; B. 20 (1887) 297, 1186.)



Folia Melissae.

Melissa officinalis L. — Labiatae — Stachydoideae — Melissinae.

Bestandteile: Ätherisches Öl¹⁾ [enthält: Citronellal (s. S. 216), Citral²⁾ (s. S. 209)].

Radix Levistici.

Levisticum officinale Koch. — Umbelliferae — Apioideae —
Pencedaneae — Angelicinae.

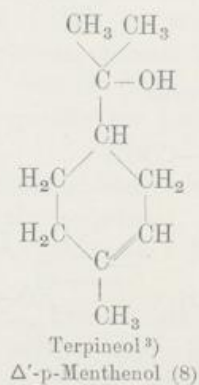
Bestandteile³⁾: Ätherisches Öl [enthält: d-Terpineol], Harz, Zucker, Apfelsäure (s. S. 25).

¹⁾ Das Melissenöl des Handels ist kein reines Destillat der Melisse, sondern entweder ein über Melissenkraut destilliertes Zitronenöl (Oleum Melissae citratum) oder Citronellol oder aber nur ein fraktioniertes Zitronenöl. (Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 806.)

²⁾ Semmler, B. 24 (1891) 209. Schimmel & Cie., Ber. 1894 II 37; 1895 II 58.

³⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1897 I 27, II 9. Braun, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 2, 18.

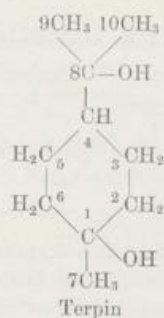
— *Terpineol*¹⁾, $C_{10}H_{18}O$, bildet eine kristallinische Masse, welche bei 35° schmilzt. Der Siedepunkt liegt bei $217-218^{\circ}$. Das spezifische Gewicht beträgt $0,938-0,940$ (15°). *Terpineol* ist in den beiden optisch aktiven Modifikationen²⁾ und in der inaktiven Form bekannt. Es ist ein tertiärer, cyclischer Alkohol von der Formel:



¹⁾ Deville, A. 71 (1849) 351. Flawitzky, B. 12 (1879) 1406, 2354; 20 (1887) 1956. Tilden, B. 12 (1879) 848. Wallach, A. 230 (1885) 247, 264, 271. Stephan und Helle, B. 35 (1902) 2147.

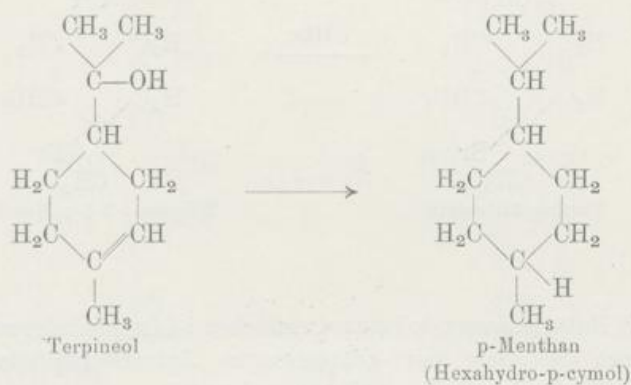
²⁾ Die höchste Rechtsdrehung (Pomeranzenschalenöl, Stephan, J. prakt. Chem. [2] 66 467) = $+95^{\circ}9'$; die höchste Linksdrehung (Linaloöl) = $-27^{\circ}20'$.

³⁾ Als *Terpineole* bezeichnet man tertiäre Alkohole, welche sich vom *Terpin* bzw. *Terpinhydrat* ableiten (vgl. Semmler, Die äther. Öle III 163):

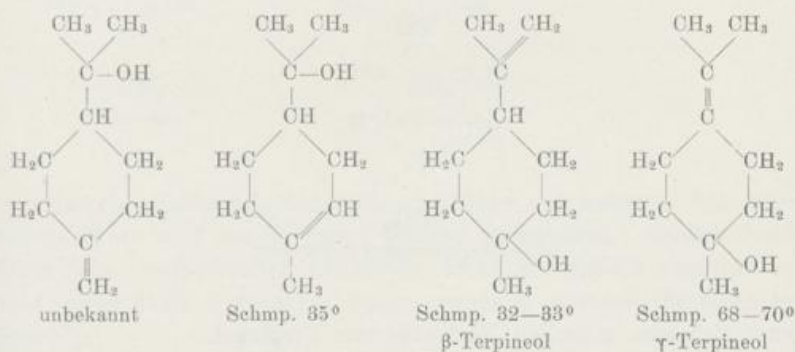


Von den, durch Wasseraustritt entstandenen *Terpineolen* ist nur das *Terpineol* vom Schmelzpunkt 35° in der Natur aufgefunden worden. Andere *Terpineole* (Schmelzpunkt $32-33^{\circ}$ und Schmelzpunkt $68-70^{\circ}$) wurden künstlich dargestellt:

Durch Erhitzen mit reduziertem Nickel im Wasserstoffstrom auf höhere Temperatur läßt sich Terpeneol zu p-Menthan (Hexahydro-p-cymol) reduzieren¹⁾:



Mit Brom bildet Terpeneol ein flüssiges Dibromid²⁾, das durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure in ein Tribromid³⁾ (Tribrom-1-2-8-p-Menthan) übergeht:

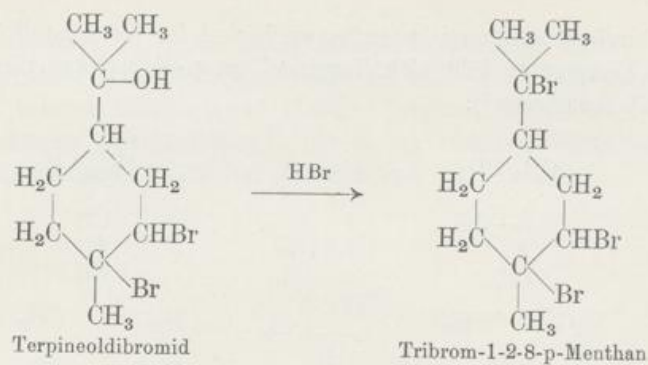


Das Handelsprodukt „flüssiges Terpeneol“ ist ein Gemenge, in welchem festes Terpeneol vom Schmelzpunkt 35° vorwiegt. Es wird durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Terpinhydrat dargestellt und in der Parfümerie als „Fliedergeruch“ verwendet. Über den Gehalt des flüssigen Terpeneols an Terpinenol (s. S. 235) vgl. Wallach, A. 352 (1907) 218.

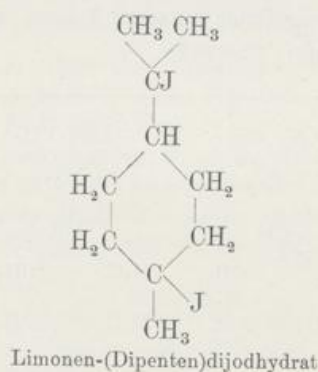
¹⁾ Haller und Martine, Compt. rend. 140 (1895) 1298.

²⁾ Wallach, A. 277 (1893) 113.

³⁾ Baeyer, B. 27 (1897) 440.



Mit Halogenwasserstoffsäuren entstehen i-Limonenhalogenhydrate. Das durch Schütteln mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure sich bildende Dijodhydrat¹⁾ vom Schmelzpunkt 77°



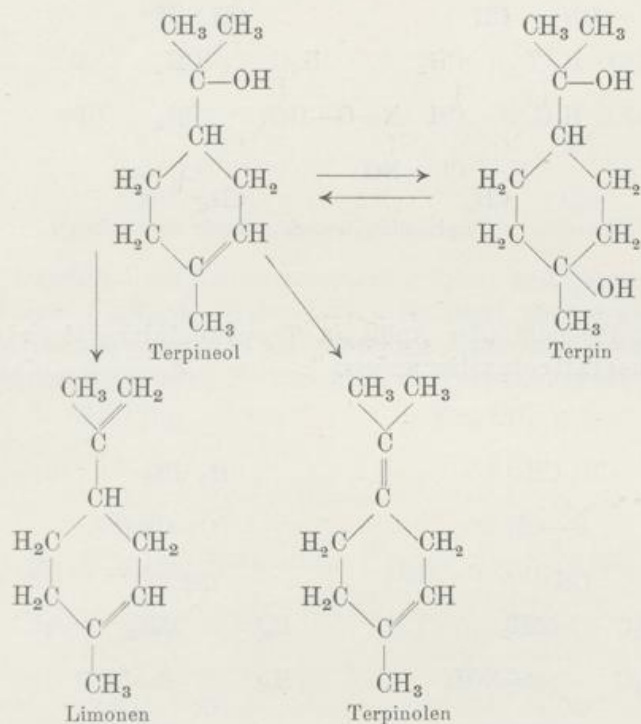
eignet sich zum schnellen Nachweis von Terpeneol.

Verdünnte Säuren wirken auf Terpeneol wasseranlagernd. Es entsteht Terpin, bzw. Terpinhydrat²⁾. Bei längerer Einwirkung der Säuren findet eine Rückbildung statt, so daß wieder Terpeneol

¹⁾ Wallach, A. 230 (1885) 264.

²⁾ Tiemann und Schmidt, B. 28 (1895) 1781.

oder durch weitere Wasserabspaltung aus demselben i-Limonen oder Terpinolen gebildet wird ¹⁾).

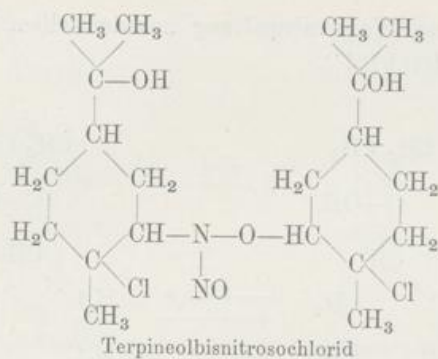


Durch Kaliumbisulfat, Phosphorsäure, Oxalsäure, wasserfreie Ameisensäure wird aus Terpeneol Wasser abgespalten. Kaliumbisulfat bildet dabei hauptsächlich i-Limonen, durch die andern Agentien entsteht namentlich Terpinolen neben geringen Mengen Terpinen und Cineol ²⁾).

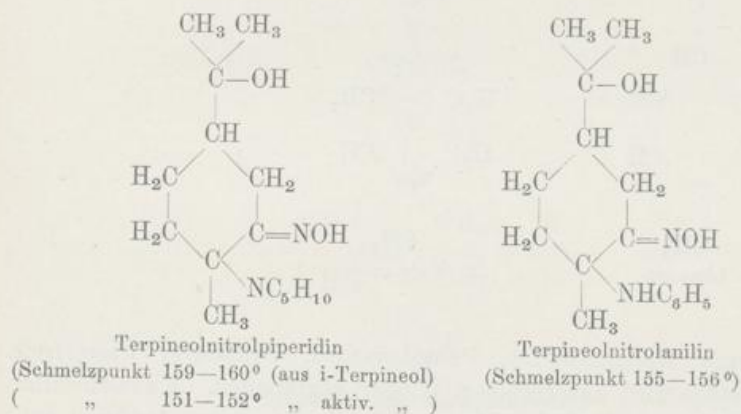
Durch Einwirkung von Äthylnitrit und einem Gemisch von Salzsäure und Eisessig auf eine abgekühlte Lösung von Terpeneol in Eisessig entsteht Terpeneolbisnitrosochlorid,

¹⁾ Wallach, A. 230 (1885) 225.

²⁾ Wallach, A. 275 (1893) 104; A. 291 (1896) 361. Baeyer, B. 27 (1894) 417.



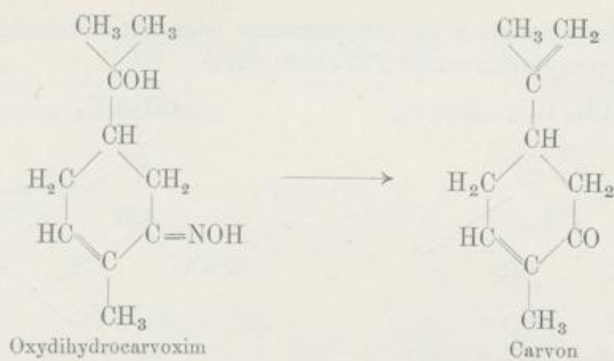
das sich mit Piperidin oder Anilin in Terpeneolnitropiperidin bzw. Terpeneolnitrolanilin umsetzt¹⁾:



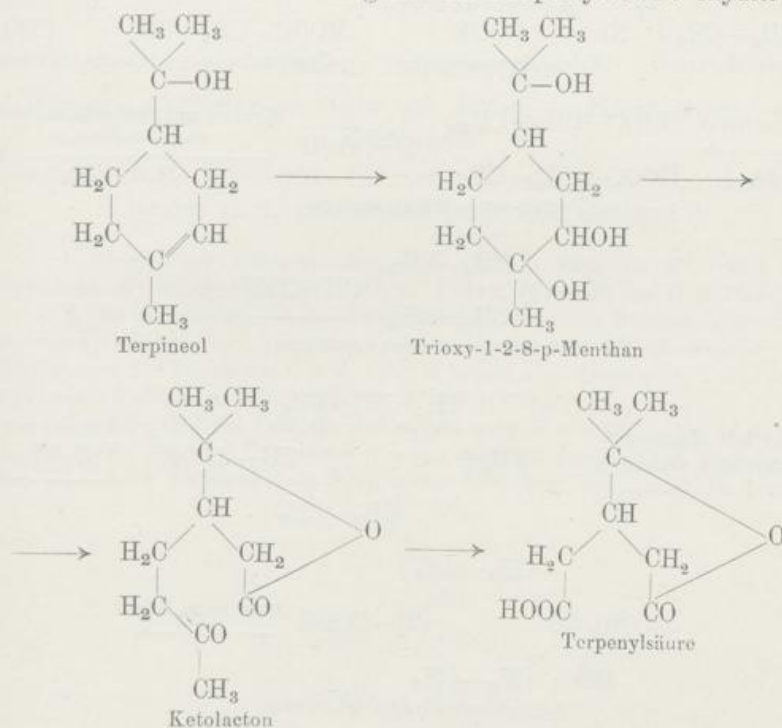
Durch Natriummethylat wird aus dem Terpeneolnitrosochlorid Oxy-Dihydrocarvoxim gebildet, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in inaktives Carvon übergeht²⁾:

¹⁾ Wallach, A. 277 (1893) 120.

²⁾ Wallach, B. 28 (1895) 1774; A. 291 (1896) 347.



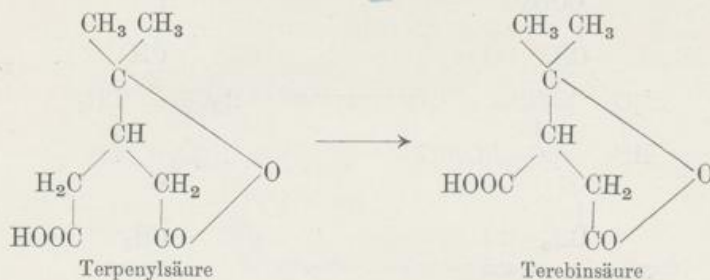
Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert zunächst einen Alkohol der Formel $C_{10}H_{20}O_3$ (Trioxy-1-2-8-p-Menthan), der bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in ein Ketolacton übergeführt wird¹⁾. Dieses Ketolacton wird durch Permanganat zu Terpenylsäure oxydiert²⁾:



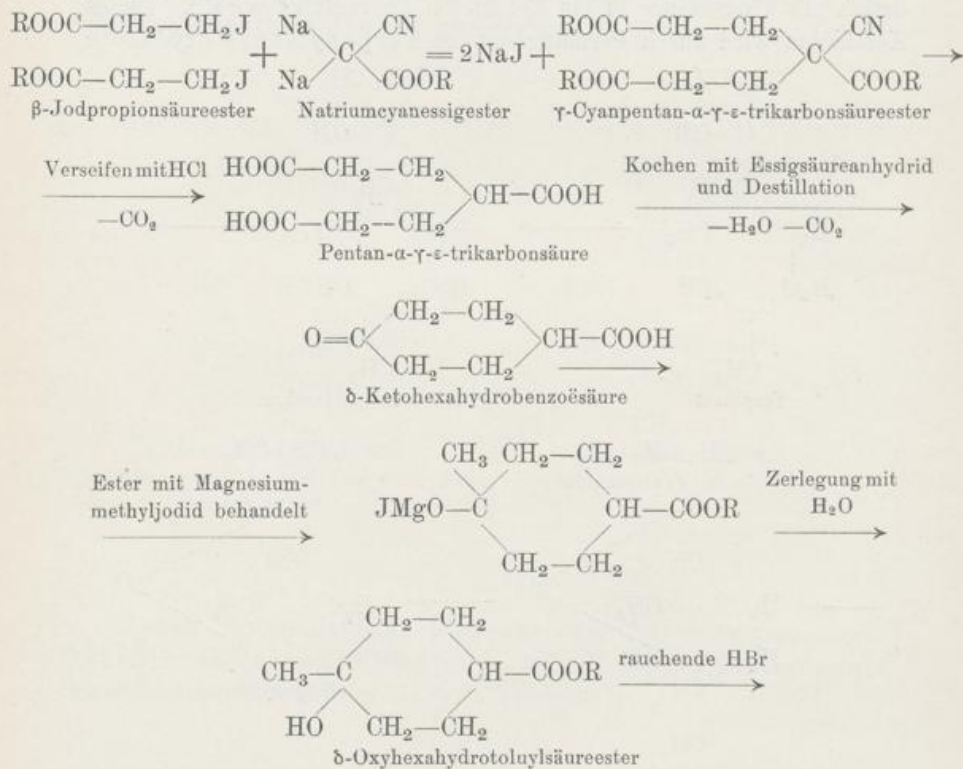
¹⁾ Wallach, A. 275 (1893) 151.

²⁾ Wallach, A. 277 (1893) 118.

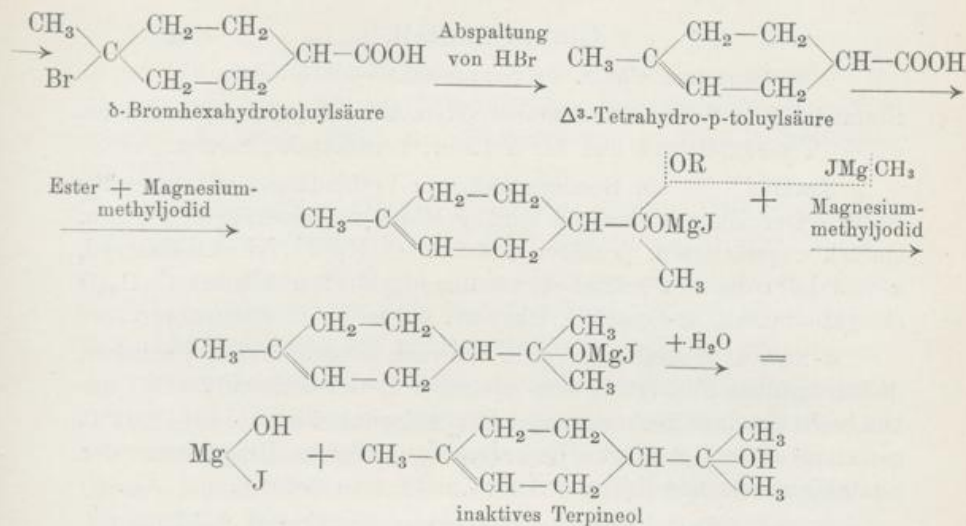
Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäure entstehen Terpenylsäure und Terebinsäure:



Inaktives Terpeneol ist nach folgenden Reaktionen synthetisch dargestellt worden¹⁾:



¹⁾ Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 85 (1904) 654. Vgl. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, p. 124.



Fructus Cardamomi.

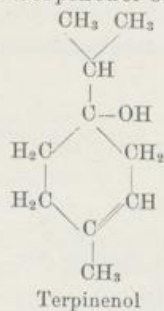
Elettaria Cardamomum White und Maton. — Zingiberaceae — Zingibereae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl²⁾ [enthält d-Terpeneol³⁾ (s. S. 228), Limonen (s. S. 199), Cineol (s. b. Fol. Eucalypt.)].

¹⁾ Dumas und Péligot, Ann. et de Chim. u. Phys. II, 57 (1834) 335. Schimmel & Cie., Ber. 1897, I, 48, II, 8. Parry, Pharm. Journ. II, 9 (1899) 105.

²⁾ Das Cardamomen-Öl des Handels wird nicht von den Malabar-Cardamomen gewonnen, sondern von den langen Ceylon-Cardamomen (Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 409); es enthält u. a. Terpinen, Terpeneol, Sabinen (Wallach, A. 350 (1906) 168, A. 357 (1907) 77).

Das Terpeneol des Cardamomenöles wird nach Wallach (A. 356 (1907) 206; A. 362 (1908) 261) zum Unterschied von den, aus dem gewöhnlichen Terpinhydrat sich ableitenden Terpeneolen als Terpinenol bezeichnet und besitzt die Formel:



³⁾ Das Terpeneol ist zum Teil als Formiat und Acetat vorhanden.

Oleum Santali.

Santalum album. — Santalaceae — Osyrideae.

Bestandteile¹⁾: Santalol, α -Santalen, β -Santalen, Santalon, Santalsäure, Teresantalsäure und deren Ester, Teresantalol, Santen.

*Santalol*²⁾ ist ein Gemisch mehrerer Verbindungen alkoholischer Natur. Der Hauptbestandteil wird gebildet von einem tricyklischen, einfach ungesättigten, primären Alkohol, $C_{15}H_{24}O$ (Tricyklo-Santalol, α -Santalol?), daneben kommt ein zweiter bicyklischer Alkohol, $C_{15}H_{24}O$ (Bicyklo-Santalol, β -Santalol), mit zwei doppelten Bindungen vor.

α -Santalol stellt eine ganz schwach sandelholzartig riechende, dicke, farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,977 (15°) dar und besitzt geringe Rechtsdrehung. Der Siedepunkt liegt bei 301–302°C. β -Santalol besitzt starke Linksdrehung. Welche Ringsysteme den Santalolen zugrunde liegen, ist noch nicht entschieden³⁾.

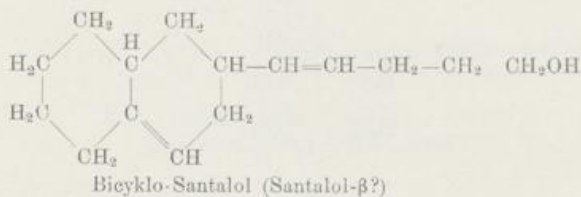
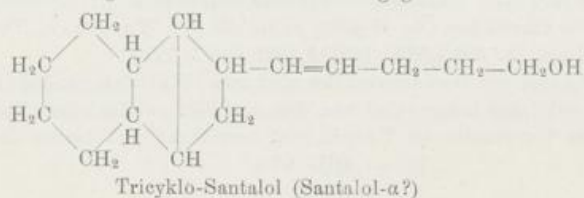
α - und β -Santalen sind Sesquiterpene der Formel $C_{15}H_{24}$.

α -Santalen siedet unter 9 mm Druck bei 118–120°, β -Santalen bei 125–127°. Die Santalene sind linksdrehend und liefern dieselben Abbauprodukte wie die Santalole, gehören demnach in dasselbe tricyklische bzw. bicyklische System⁴⁾.

¹⁾ v. Soden, Arch. d. Pharmac. 238 (1900) 353. Müller, Arch. d. Pharmac. 238 (1900) 366. Semmler, B. 40 (1907) 1120. Semmler und Bode, B. 40 (1907) 1124.

²⁾ Semmler, B. 41 (1908) 1488.

³⁾ Legt man ein Naphthalinsystem zugrunde, so können die Umsetzungen der Santalole mit folgenden Formeln in Einklang gebracht werden:



Semmler, B. 40 (1907) 1123.

⁴⁾ Semmler, B. 40 (1907) 3321.

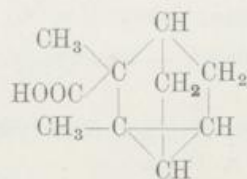
Santalon, $C_{11}H_{16}O$, ist ein, bei $214-215^{\circ}$ (bzw. $88-89^{\circ}$ bei 15 mm Druck) siedendes Keton, dessen Geruch an Kampfer und Thujon erinnert. Es ist linksdrehend. Das Oxim $C_{11}H_{16}=NOH$ schmilzt bei $74,5-75,5^{\circ}$, das Semicarbazon $C_{11}H_{16}=N-NHCONH_2$ bei $175^{\circ 1)}$.

*Santalsäure*²⁾, $C_{15}H_{24}O_2$, bildet eine zähe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt $210-220^{\circ}$ (bei 20 mm Druck).

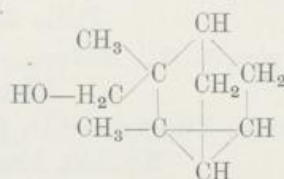
*Teresantalsäure*³⁾, $C_{10}H_{14}O_2$, kristallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 157° . Sie destilliert unter 11 mm Druck bei ca. 150° ohne Zersetzung und bildet schwerlösliche Silber- und Bleisalze.

Durch Reduktion des Methylesters mit Natrium in Alkohol entsteht

Teresantalol, eine weiße Kristallmasse, die in haarfeinen bei 113° schmelzenden Nadeln sublimiert und intensiven, kampferähnlichen Geruch besitzt. Für die Konstitution der Teresantalsäure und des Teresantalols sind folgende Formeln in Betracht gezogen worden⁴⁾:



Teresantalsäure



Teresantalol

*Santen*⁴⁾, C_9H_{14} , siedet bei $139-140^{\circ}$ und besitzt das spezifische Gewicht von 0,8710 (15°). Der Geruch erinnert an Pinen und ist zugleich kampferartig. Mit Salzsäure, Nitrosylchlorid und salpetriger Säure entstehen feste Additionsprodukte.

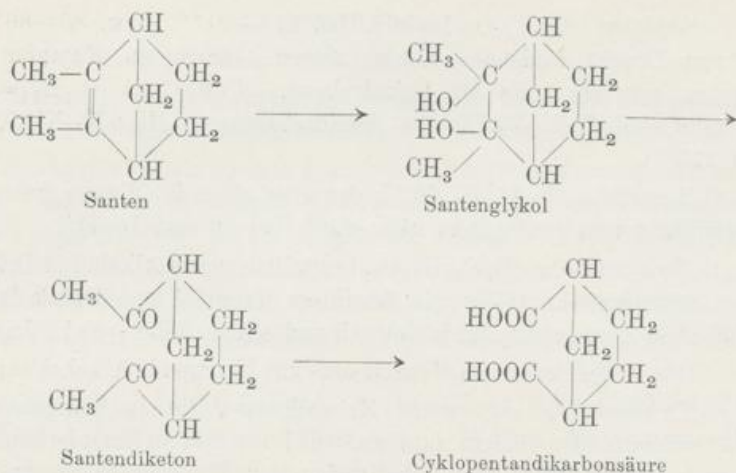
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert Santen ein Glykol, $C_9H_{16}O_2$, vom Schmelzpunkt 193° und geht bei weiterer Oxydation in ein Diketon, $C_9H_{14}O_2$, über. Dieses läßt sich durch alkalische Bromlösung zu einer Cyklopentandikarbonsäure oxydieren:

¹⁾ Außer dem Santalon ist noch ein zweites Keton, dessen Semicarbazon bei 224° schmilzt, gefunden worden. (Müller, Arch. d. Pharm. 238 (1900) 372.)

²⁾ Guerbet, Compt. rend. 130 417. Dieselbe Säure soll auch bei der Oxydation des Santalols mit Chromsäure entstehen.

³⁾ Semmler und Bartelt, B. 40 (1907) 3101, 4465.

⁴⁾ Semmler, B. 40 (1907) 4594. Semmler und Bartelt, B. 41 (1908) 125, 385, 866. Santen ist in verschiedenen Nadelölen als Vorlauf konstatiert worden. (Aschan, B. 40 (1907) 4918.)



Folia Menthae.

Mentha piperita (L.) Hudson. — Labiatae — Stachydoideae —
Menthinae.

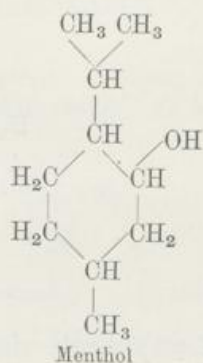
Bestandteile: Ätherisches Öl¹⁾ [enthält: Menthol, Menthylacetat, Menthon, Pinen (s. S. 164)].

— *Menthol*²⁾, C₁₀H₂₀O (Pfefferminzkampfer), kristallisiert in farblosen Nadeln, welche starken Pfefferminzgeruch und kühlenden Geschmack besitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 42–43°, der Siedepunkt bei 211–213°. Menthol ist linksdrehend (in 20% iger alkoholischer Lösung beträgt $[\alpha]_D = -49,3^\circ$). Es löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Eisessig und konzentrierter Salzsäure.

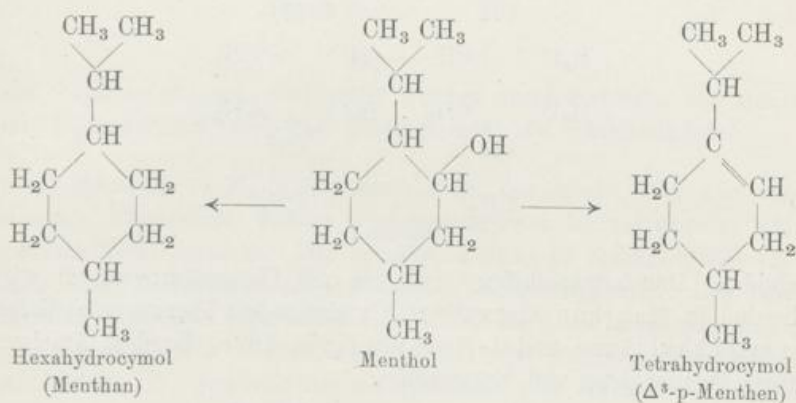
¹⁾ Im amerikanischen Pfefferminzöl ist außer Menthol, Menthylestern und Menthon nachgewiesen worden: Acetaldehyd, Isovaleraldehyd, Essigsäure, Isovaleriansäure, Pinen, Phellandren, Cineol, l-Limonen, Cadinen, Amylalkohol, Dimethylsulfid. (Power und Kleber, Arch. d. Pharm. 232 (1894) 639.) Das Krauseminzöl enthält l-Carvon, l-Linalool, Cineol, l-Limonen. Schimmel & Cie., Ber. 1898, I, 28. Über japanische Pfefferminze siehe Naojiro Inouye, Anhang zu Schimmel & Cie., Ber. 1908, II.

²⁾ Dumas, A. 6 (1833) 252. Blanchet und Sell, A. 6 (1833) 293. Walter, A. 28 (1838) 312; 32 (1839) 288. Oppenheim, A. 120 (1861) 350. Beckett und Wright, Jahresh. 1876, 397. Moriya, B. 14 (1881) 1110. Atkinson und Yoshida, B. 15 (1882) Ref. 944. Journ. of the Chem. Soc. 41 (1882) 49.

Menthol ist ein gesättigter sekundärer Alkohol von der Formel:



Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht es über in Hexahydrocymol¹⁾, durch wasserabspaltende Mittel wird Tetrahydrocymol²⁾ (Δ^3 -p-Menthen) gebildet:



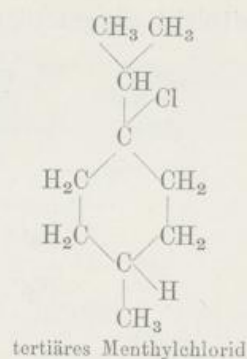
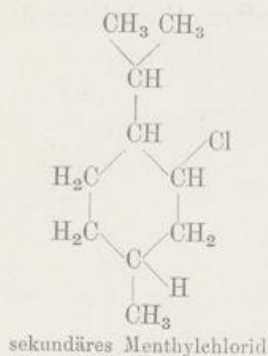
Beim Erhitzen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 250—280° entsteht p-Cymol³⁾. Salzsäure oder Phosphorpentachlorid führt Menthol über in Menthylchloride⁴⁾:

¹⁾ Berkenheim, B. 25 (1892) 688.

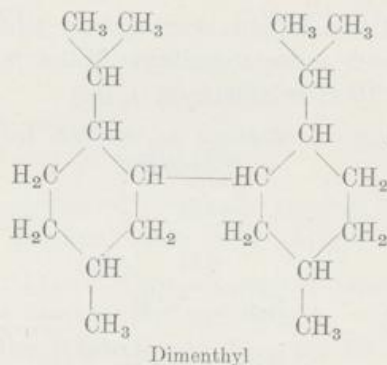
²⁾ Beckmann, A. 250 (1889) 358. Sicker und Kremers, Chem. Centralbl. 1. 92, II, 479. Urban und Kremers, Chem. Centralbl. 1894, II 239.

³⁾ Brühl, B. 24 (1891) 3374.

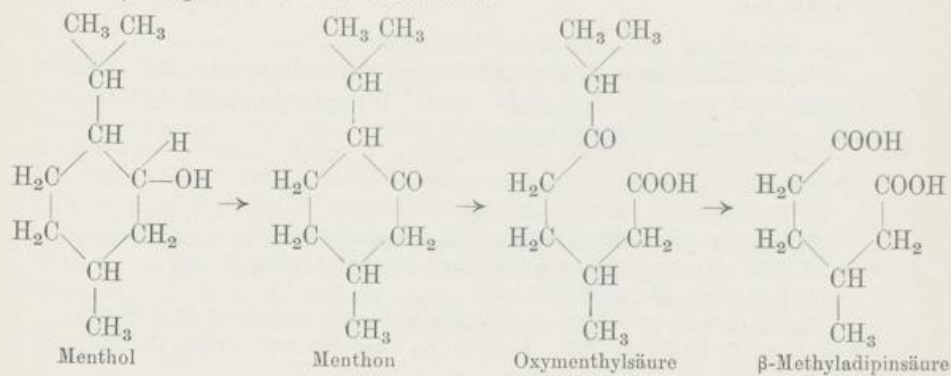
⁴⁾ Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chemie [2] 60 (1899) 257. Kondakow, B. 28 (1895) 1618. Kursanow, Chem. Centralbl. 1901, II, 346.



Aus dem sekundären Menthylchlorid wird durch Einwirkung von Natrium Dimethyl

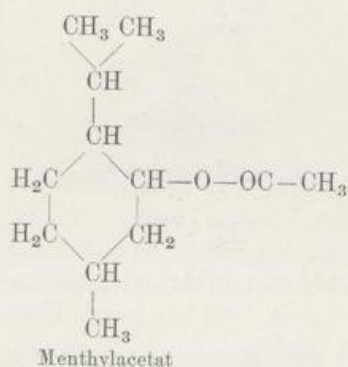


gebildet. Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäuregemisch wird Menthol in Menthon übergeführt, Oxydation mit Permanganat liefert Oxymenthylsäure und β -Methyladipinsäure, daneben Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure:



Synthetisch wird Menthol gewonnen durch Reduktion des Menthons mit Natrium und Äther¹⁾).

— *Menthylacetat*, $C_{12}H_{22}O_2$ ²⁾, siedet bei 227—228°, riecht pfefferminzähnlich und ist linksdrehend. Es besitzt die Konstitution



und kann synthetisch dargestellt werden durch Erhitzen von Menthol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler.

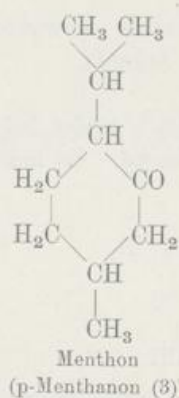
— *Menthon*, $C_{10}H_{18}O$, ist eine leicht bewegliche, bei 206—208° siedende Flüssigkeit, welche Pfefferminzgeruch besitzt und im Kältegemisch nicht erstarrt. Das spezifische Gewicht beträgt 0,896 (20°). Man kennt l-Menthon und d-Menthon (d-Isomenthon)³⁾. Die beiden Menthone wandeln sich leicht ineinander um⁴⁾, sie sind, wie sich aus den physikalischen Eigenschaften der Oxime ergibt, nicht optische Antipoden. Die Konstitution des Menthons wird durch das Formelbild

¹⁾ Beckmann, A. 250 (1889) 352. D. R. P. 42458.

²⁾ Charabot und Hébert, Compt. rend. 136 (1903) 1009. Bull. soc. chim. III, 29, 612, 698. Kishner, Journ. der russ. physiko-chem. Gesellsch. 27 (1897) 470. Tschugaeff, B. 31 (1898) 364.

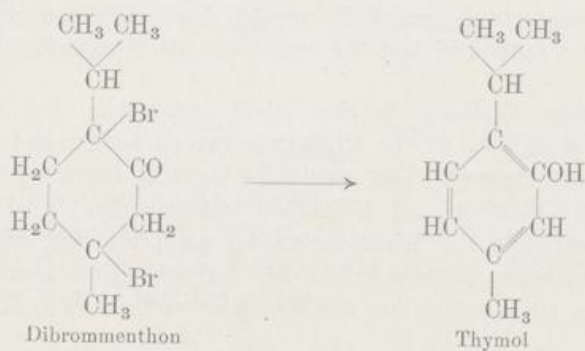
³⁾ Aus russischem Pfefferminzöl wurde Menthon isoliert, welches die Drehung $[\alpha]_D = +8,04^\circ$ zeigte (Andres und Andrejeff, B. 24 (1891) Ref. 560; B. 25 (1892) Ref. 602). Für Menthon aus Buccublätteröl beträgt $[\alpha]_D = -16,6$ (Kondakow und Bachtshiew, Journ. f. prakt. Chem. [2] 63 (1901) 69).

⁴⁾ Durch Behandlung mit Schwefelsäure geht l-Menthon in die rechtsdrehende Modifikation über (Beckmann, A. 250 (1899) 334).



ausgedrückt¹⁾).

Durch Einwirkung von Brom auf Menthon in Chloroformlösung entsteht Dibrommenthon, welches durch Erhitzen mit Chinolin in Thymol übergeführt wird²⁾:

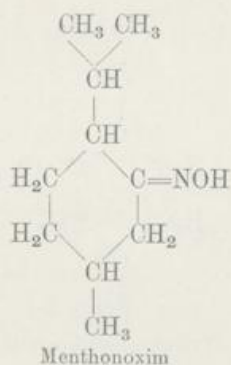


Mit Hydroxylamin vereinigt Menthon sich zu dem, bei 58—59° schmelzenden Menthonoxim³⁾:

¹⁾ Semmler, B. 25 (1892) 3513.

²⁾ Beckmann und Eickelberg, B. 29 (1896) 418.

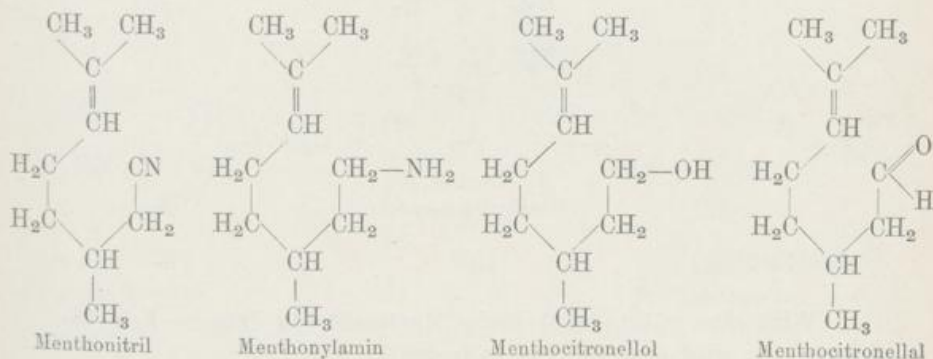
³⁾ Beckmann, A. 250 (1888) 330. Wallach, A. 277 (1893) 157.



Menthonoxim

Durch Phosphorpentachlorid wird Menthonoxim zu Menthon-
isoxim isomerisiert¹⁾. Beim anhaltenden Erhitzen geht Menthonoxim
unter Aufspaltung und Wasserentziehung in Menthonitril über, das
beim Verseifen die ungesättigte Decylensäure (Menthonensäure)
liefert.

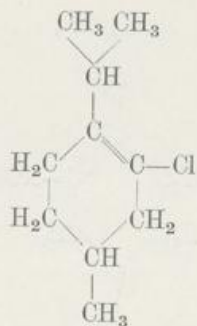
Durch Reduktion wird aus Menthonitril Menthonylamin ge-
bildet, welches durch salpetrige Säure in Menthocitronellol über-
geführt werden kann. Menthocitronellol liefert bei der Oxydation
Menthocitronellal²⁾:



Durch Phosphorpentachlorid entsteht aus Menthon Dichlor-
hexahydrocymol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$, das durch Salzsäureabspaltung in
Tetrahydrochloreymol

¹⁾ Beckmann und Mehrländer, B. 20 (1887) 1508; A. 289 (1896) 388.
Wallach, A. 278 (1894) 304; A. 309 (1899) 1.

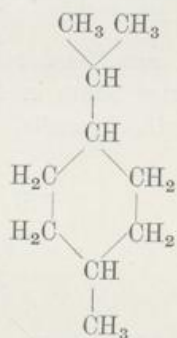
²⁾ Wallach, A. 296 (1897) 120.



Tetrahydrochloreymol

übergeht¹⁾.

Durch vollständige Reduktion wird Menthon in Menthan



Menthan
(Hexahydro-p-cymol)

übergeführt²⁾.

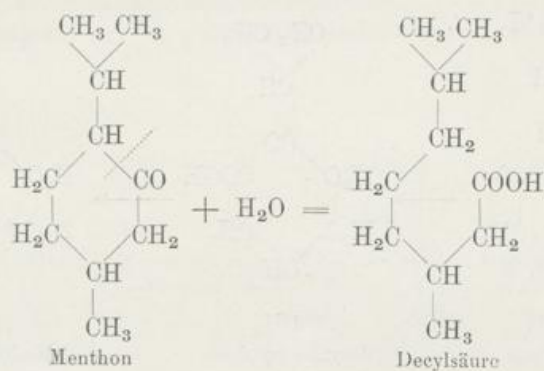
Wird eine wäßrig-alkoholische Menthonlösung längere Zeit belichtet³⁾, so wird das Menthon hydrolysiert:

¹⁾ Berkenheim, **B. 25** (1892) 686. Jünger und Klages, **B. 29** (1896) 314.

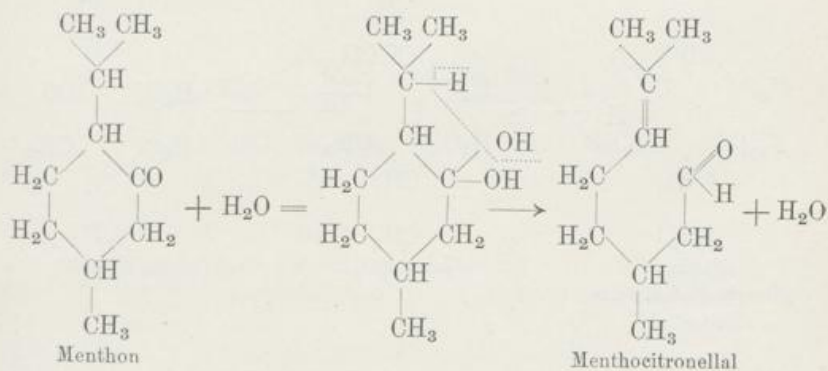
²⁾ Beckmann, **A. 250** (1889) 352; **B. 21** (1888) Ref. 321.

Bei der Reduktion des Menthons in indifferenten Lösungsmitteln mit Natrium entsteht Menthonpinakon (C₂₀H₃₈O₂), glasglänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 94°. (Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] **55**, 22.)

³⁾ Ciamician und Silber, **B. 40** (1907) 2419.

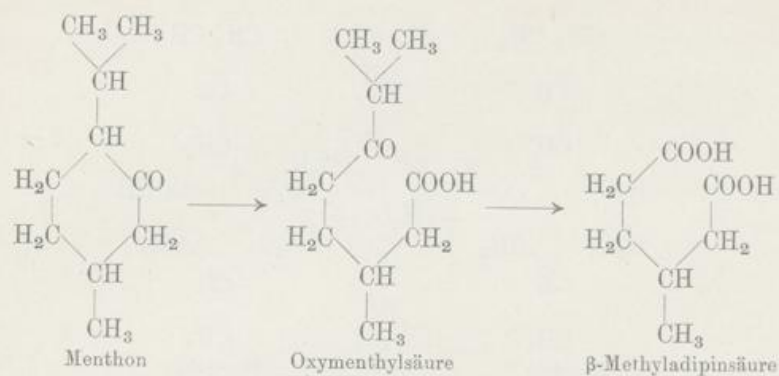


Gleichzeitig entsteht ein Aldehyd vom Siedepunkt 195°, der wahrscheinlich identisch ist mit Menthocitronellal (s. S. 243). Möglicherweise erfolgt unter der Einwirkung des Lichtes zuerst eine Wasseranlagerung und hierauf eine Wasserabspaltung, die folgendermaßen formuliert werden kann:

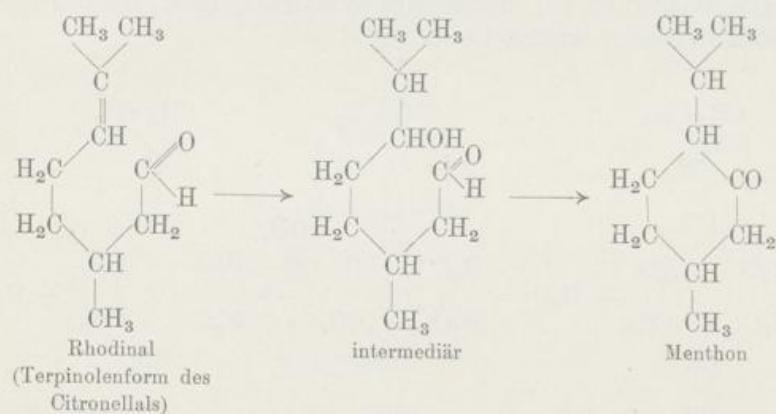


Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht β -Methyladipinsäure, als Zwischenprodukt wird dabei Oxymenthylsäure gebildet¹⁾:

¹⁾ Arth, Ann. chim. und phys. [6] 7 (1886) 433. Manasse und Rupe, B. 27 (1894) 1820. Beckmann und Mehrländer, A. 289 (1896) 367. Markownikow, Chem. Centralbl. 1903, II, 288.



Synthetisch kann Menthon dargestellt werden durch Oxydation des Menthols¹⁾ (s. S. 240), ferner aus Citronellal (Rhodinal) (s. S. 216) durch Erwärmen des Oxims mit Essigsäureanhydrid²⁾:



Eine vollständige Synthese des i-Menthons gelingt³⁾ durch Kondensation von β-Methylpimelinsäureester⁴⁾ mit Natrium und Alkohol

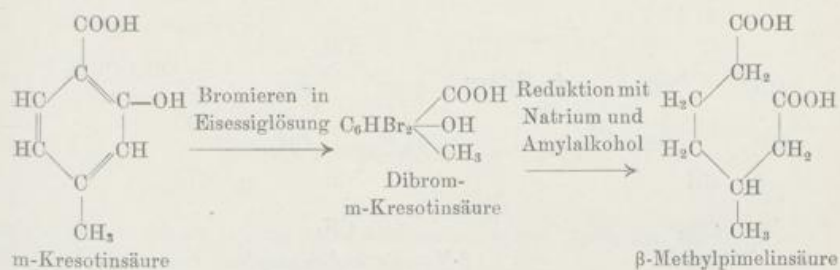
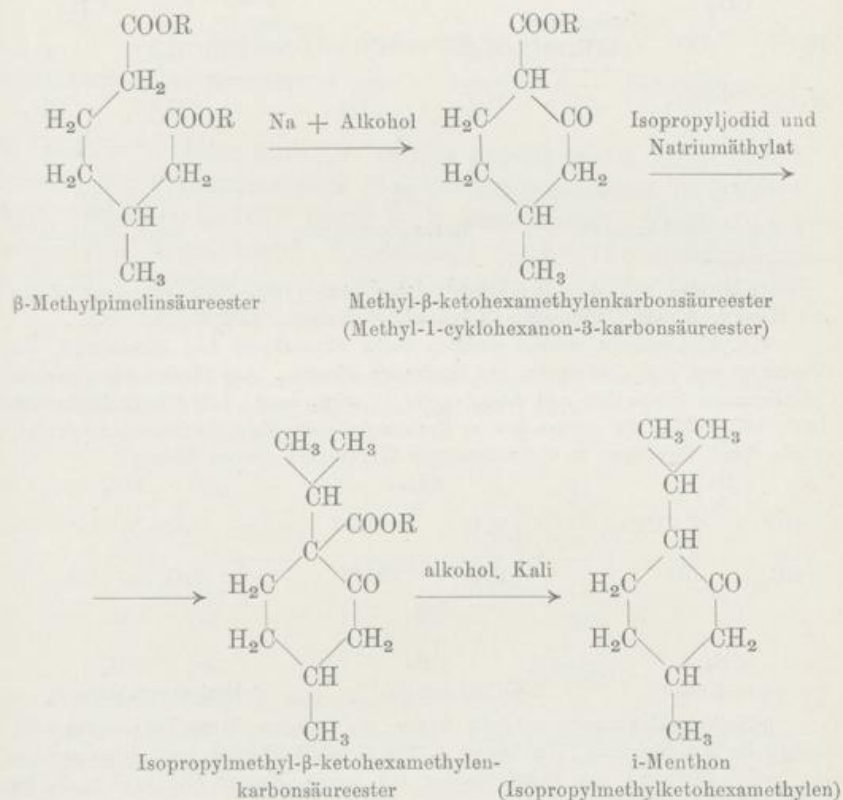
¹⁾ Beckmann, A. 289 (1896) 362; 250 (1888) 322.

²⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. 122 (1896) 737. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 23 (1900) 458.

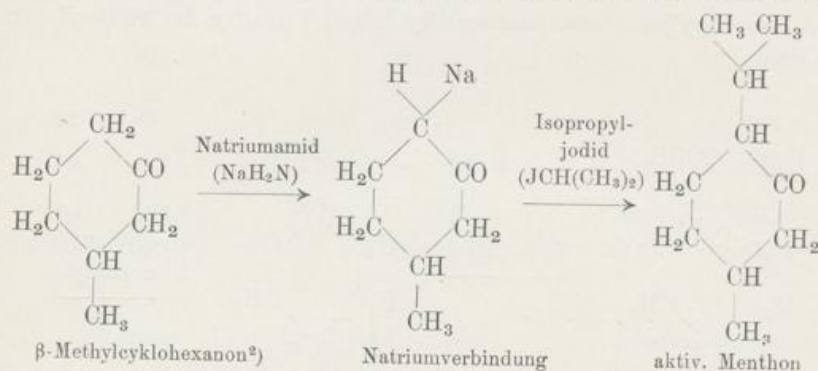
³⁾ Einhorn und Klages, B. 34 (1901) 3793.

⁴⁾ β-Methylpimelinsäure entsteht nach folgenden Reaktionen (Einhorn und Ehret, A. 295 (1897) 179):

zu Methyl- β -ketoexamethylenkarbonsäureester, Behandlung desselben mit Isopropyljodid und Natriumäthylat und Verseifen des entstandenen Esters:

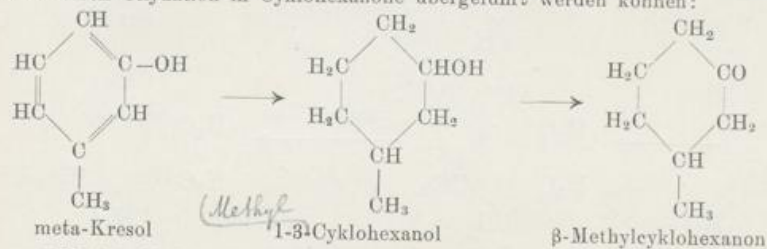


Aktives Menthon ist nach folgenden Reaktionen erhalten worden¹⁾:

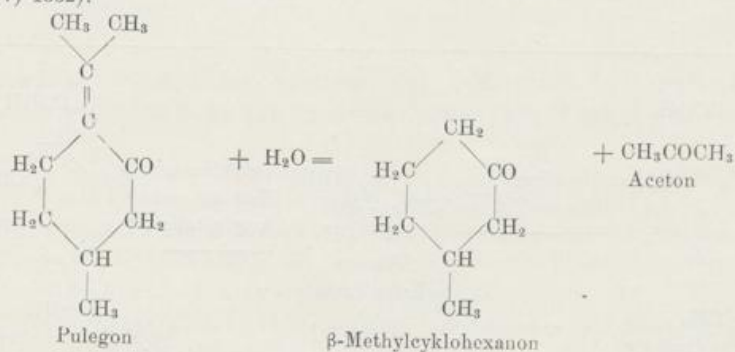


¹⁾ Haller und Martine, Compt. rend. **140** (1905) 130, vgl. auch Kötze und Hesse, A. **342** (1905) 306. Kötze und Schwarz, A. **357** (1907) 209.

²⁾ Cyklohexanone werden erhalten durch Einwirkung von Wasserstoff, bei Gegenwart von Nickelschwamm, auf einwertige Phenole. Aus Phenol entsteht z. B. Cyklohexanon (Sabatier und Senderens, Compt. rend. **137** (1903) 1025; **138** (1904) 457, 1257). Es werden bei der Reaktion gleichzeitig Cyklohexanole gebildet, welche durch Oxydation in Cyklohexanone übergeführt werden können:



β -Methylcyklohexanon entsteht ferner aus Pulegon durch Behandlung mit wasserfreier Ameisensäure (Wallach, A. **289** (1896) 337) oder durch Eintragen in eine heiße Mischung von Schwefelsäure mit wenig Wasser (Zelinsky, B. **30** (1897) 1532):



Rhizoma Zedoariae.

Curcuma Zedoaria Roscoe. — Zingiberaceae — Hedychieae.

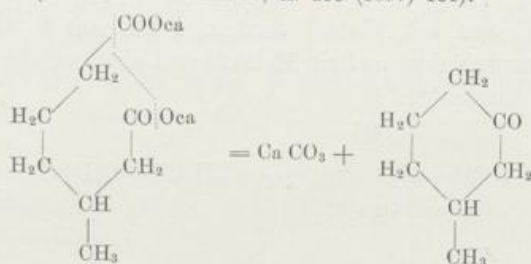
Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält Sesquiterpenalkohole²⁾ bzw. deren Ester, Cineol (s. b. Fol. Eucalypti)].

Cortex Cinnamomi zeylanici.

Cinnamomum zeylanicum Breyne. — Lauraceae — Perseoideae — Cinnamomeae.

Bestandteile³⁾: Ätherisches Öl [enthält Zimmtaldehyd, Eugenol (s. b. Caryophylli), Phellandren (s. S. 181), Methyl-n-amylketon (s. b. Caryophylli), Pinen (s. S. 164), Cymol (s. b. Frct. Ajowan), Furfurol (s. b. Caryophylli), Benzaldehyd, Nonylaldehyd (s. S. 198), Cuminaldehyd (s. S. 257), Linalool (s. S. 186), Caryophyllen (s. b. Caryophylli), Hydrozimmtaldehyd, Linalylisobutyrat⁴⁾].

Inaktives β -Methylecyklohexanon entsteht durch Destillation von β -Methylpinelinsäure mit Kalk (Einhorn und Ehret, A. 295 (1897) 181):

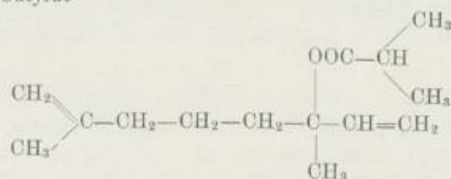


¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1890 II 53.

²⁾ Als Sesquiterpenalkohole bezeichnet man hydriert-cyklische Alkohole, welche 15 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Sie zeichnen sich zum Teil durch großes Kristallisationsvermögen aus (Sesquiterpenkampfer), zum Teil sind es Flüssigkeiten. Sie sind meist optisch aktiv und spalten leicht Wasser ab.

³⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1902 I 65. Aus dem Ceylonzimmtöl scheidet sich zuweilen Zimmtsäure aus.

⁴⁾ Linalylisobutyrat

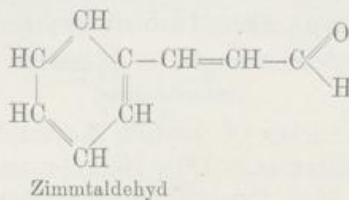


wurde nicht als solches isoliert, seine Anwesenheit wurde durch die, bei der Verseifung gebildete Säure nachgewiesen.

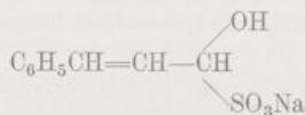
flüchtiges

Zimmtaldehyd¹⁾, C_9H_8O (Phenylacrolein), ist ein farbloses, zimmt-ähnlich riechendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das, unter teilweiser Zersetzung, bei 245—247° siedet (Siedepunkt bei 20 mm = 128—130°) und bei —7,5° erstarrt. Das spezifische Gewicht beträgt 1,05 (15°).

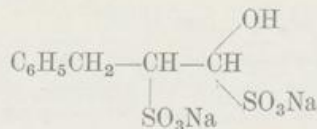
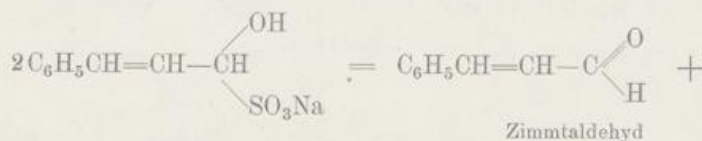
Zimmtaldehyd besitzt die Konstitution:



Mit Natriumbisulfit²⁾ bildet er eine schwer lösliche Doppelverbindung,



welche beim Kochen mit Wasser zerfällt, indem aus 2 Molekülen je ein Molekül Zimmtaldehyd und ein Molekül sulfozimmtaldehydschwefligsaures Natron entsteht³⁾:



Sulfozimmtaldehydschwefligsaures Natrium

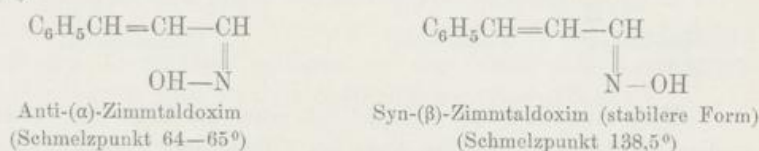
Sulfozimmtaldehydschwefligsaures Natrium ist in Wasser löslich und zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge oder mit Schwefelsäure. Es entsteht auch durch Einwirkung von überschüssigem Bisulfit auf Zimmtaldehyd.

¹⁾ Blanchet, A. 7 (1833) 163. Dumas und Péligot, Ann. d. chim. et d. phys. 57 (1834) 305; A. 12 (1834) 24; 13 (1835) 76; 14 (1835) 50.

²⁾ Bertagnini, A. 85 (1853) 275.

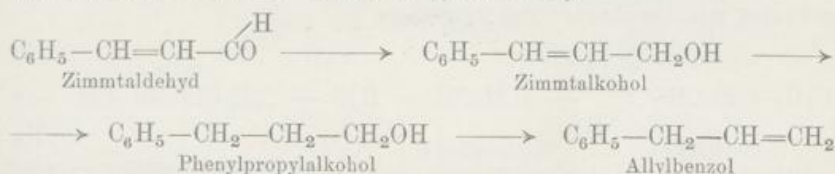
³⁾ Heusler, B. 24 (1894) 1805. Schimmel & Cie., Ber. 1890 I 13. Gildemeister und Hoffmann, Die äther. Öle, 506.

Hydroxylamin bildet mit Zimmtaldehyd kristallisierte, stereoisomere Oxime¹⁾:

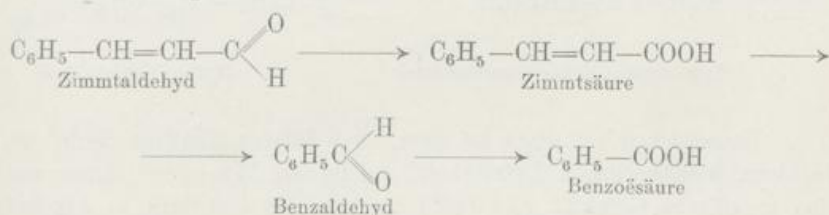


Mit Semicarbazid entsteht Zimmtaldehydsemicarbazon vom Schmelzpunkt 208°, mit Phenylhydrazin Zimmtaldehydphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 168°.

Durch Reduktion wird Zimmtaldehyd zunächst in Zimmtalkohol (Styron) übergeführt, bei weitergehender Reduktion entsteht Phenylpropylalkohol und schließlich Allylbenzol²⁾:



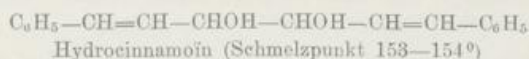
Durch Oxydation wird Zimmtsäure, Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet:



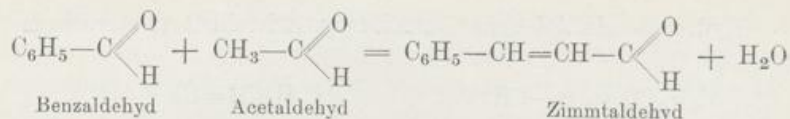
Synthetisch läßt sich Zimmtaldehyd darstellen durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd in Gegenwart von schwacher Natronlauge³⁾:

¹⁾ Bornemann, B. 19 (1886) 1512. Bamberger und Goldschmidt, B. 27 (1894) 3428.

²⁾ Rügheimer, A. 172 (1874) 122. Perkin, Journ. of the chem. Soc. 69 (1896) 1247. Bei der Reduktion von Zimmtaldehyd mit verkupferten Zinkstaub in Alkohol entsteht, neben anderen Produkten, Hydrocinnamoïn (Thiele, B. 32 (1899) 1296):

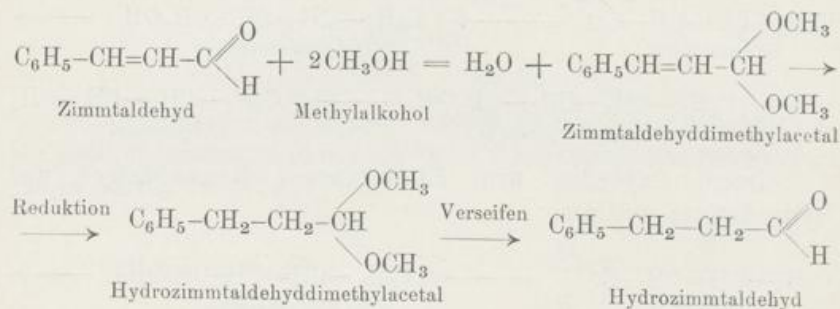


³⁾ Peine, B. 17 (1884) 2117.



Hydrozimmtaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, ist eine, bei $221-224^\circ$ (744 mm) siedende Flüssigkeit, welche einen an Flieder und Jasmin erinnernden Geruch besitzt. Das Oxim schmilzt bei $93-94^\circ$ ¹⁾, das Semicarbazon bei 131° ²⁾.

Synthetisch entsteht Hydrozimmtaldehyd durch Destillation eines Gemisches von hydrozimmtsaurem und Ameisensaurem Calcium³⁾ oder durch Reduktion von Zimmtaldehyddimethylacetal mit Natrium und Alkohol und Verseifen des gebildeten Hydrozimmtaldehyddimethylacetals mit verdünnter Schwefelsäure⁴⁾:



*Benzaldehyd*⁵⁾, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, ist eine, nach bitteren Mandeln riechende, farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei $179-180^\circ$ siedet und das spezifische Gewicht 1,05 (15°) besitzt. Er löst sich in Alkohol und Äther leicht, in Wasser dagegen nur wenig; ammoniakalische Silberlösung wird unter Spiegelbildung reduziert.

¹⁾ Dollfuss, **B.** 26 (1893) 1971.

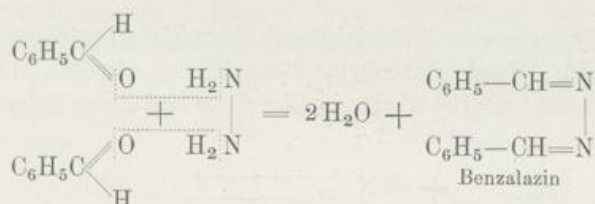
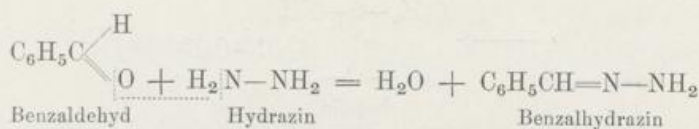
²⁾ Walbaum und Hühlig, Journ. f. prakt. Chem. [2] 66 (1902) 52.

³⁾ Gerdeissen, **B.** 23 (1890) 1080.

⁴⁾ E. Fischer und Hoffa, **B.** 31 (1898) 1989. Die Acetalisierung erfolgt durch Stehenlassen eines Gemisches vom Zimmtaldehyd und 1-prozentiger methylalkoholischer Salzsäure. Zimmtacetal ist ein farbloses Öl, dessen Geruch an denjenigen der Fruchtäther, aber nicht mehr an Zimmt erinnert. Beim Kochen mit sehr verdünnter wässriger Salzsäure entsteht wieder Aldehyd.

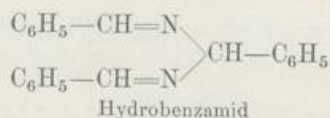
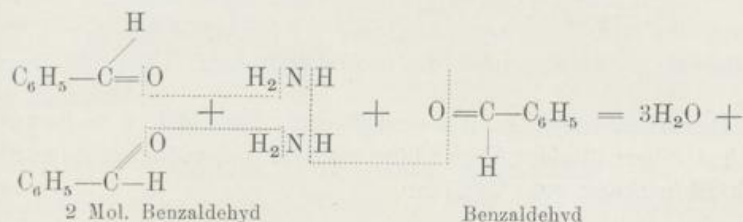
⁵⁾ Wöhler und Liebig, **A.** 3 (1832) 249; **A.** 22 (1837) 1. Bertagnini **A.** 85 (1853) 183.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid bildet Benzaldehyd Verbindungen, die sich zur Charakterisierung eignen. Hydrazin vereinigt sich mit Benzaldehyd je nach den Versuchsbedingungen zu dem nicht sehr beständigen Benzalhydrazin oder zu dem beständigeren Benzalazin:



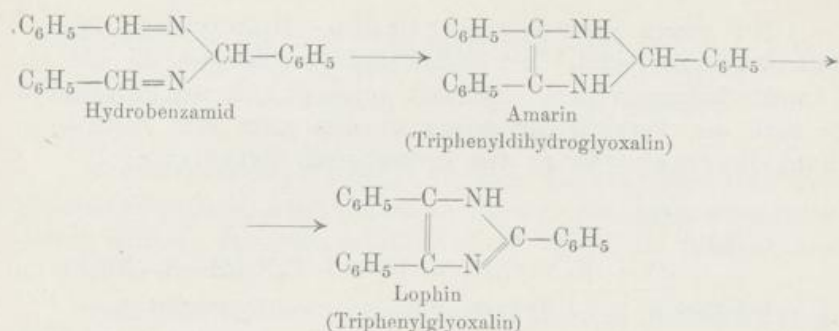
Beim Erwärmen mit Anilin entsteht das, in gelben, bei 42° schmelzenden Nadeln kristallisierende Benzylidenanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$.

Durch wäßriges Ammoniak wird Benzaldehyd in Hydrobenzamid übergeführt:



Beim Kochen mit Wasser zerfällt diese Verbindung wieder in Benzaldehyd und Ammoniak, beim Erhitzen für sich entsteht Amarin¹⁾ und Lophin:

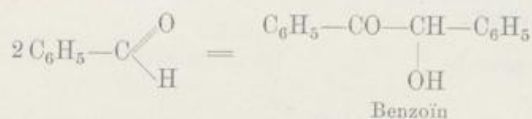
¹⁾ Das dem Hydrobenzamid isomere Amarin entsteht auch beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Benzaldehydlösung.



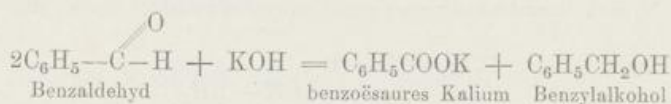
Mit Cyanwasserstoff vereinigt sich Benzaldehyd zu Benzaldehyd-
cyanhydrin (Mandelsäurenitril, Benzylidencyanhydrin, Phenyl-
oxyacetonitril), das bei 170° wieder in Blausäure und Benzaldehyd zerfällt:



Durch alkoholische Cyankaliumlösung wird Benzaldehyd zu
Benzoin polymerisiert:



Durch naszierenden Wasserstoff geht Benzaldehyd in Benzyl-
alkohol über; dieselbe Verbindung entsteht neben Benzoësäure auch
durch Einwirkung von Alkalien:

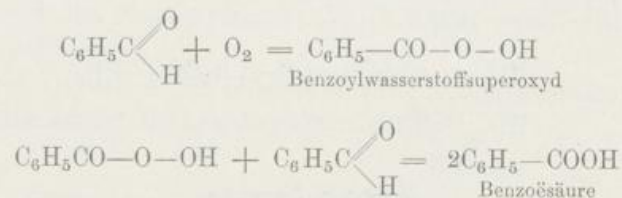


Durch Oxydationsmittel und schon an der Luft wird Benzaldehyd
zu Benzoësäure oxydiert. Es entsteht dabei wahrscheinlich zuerst
Benzoylwasserstoffsuperoxyd¹⁾, welches ein weiteres Molekül

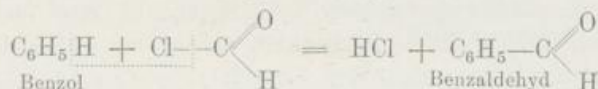
¹⁾ Baeyer und Villiger, B. 33 (1900) 1569.

Aus einem Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bildet sich
unter der Einwirkung der Luft Benzoylacetylsuperoxyd von der Formel:
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$.

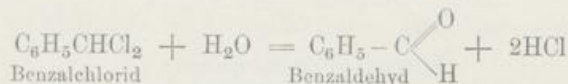
Benzaldehyd zu Benzoësäure oxydiert und dabei selbst zu Benzoësäure reduziert wird:



Synthetisch kann Benzaldehyd dargestellt werden aus Benzol¹⁾ durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäuregas bei Gegenwart von Aluminiumbromid und Kupferchlorür,



aus Toluol durch Oxydation mit Chromoxychlorid (CrO_2Cl_2) oder durch Nickel- oder Kobaltoxyd²⁾. Aus Benzalchlorid entsteht Benzaldehyd durch Kochen mit Wasser und Calciumkarbonat,



aus Benzylchlorid durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat; er entsteht ferner durch Destillation von benzoësaurem Calcium mit ameisen-saurem Calcium, durch Oxydation von Benzylalkohol, Zimmtalkohol und Zimmtsäure.

Cortex Cinnamomi chinensis.

Cinnamomum Cassia (Nees) Blume. — Lauraceae — Perseoideae — Cinnamomeae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält Zimmtaldehyd (s. S. 250), Essig-säure-Zimmtester³⁾, Essigsäure-Phenylpropylester, Methyl-o-cumar-aldehyd⁴⁾].

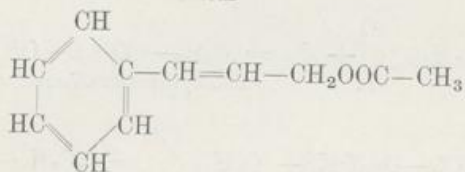
¹⁾ Gattermann, A. 347 (1906) 347. Kohlenoxyd und Salzsäure verhalten sich bei Anwesenheit von Kupferchlorür wie das, in freiem Zustande nicht beständige, Chlorid der Ameisensäure.

²⁾ Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D. R. P. 127388.

³⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1889 II 19.

⁴⁾ Rochleder und Schwarz, Ber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, mathem. physik. Kl. 1850 I. Chem. Centralbl. 1851 46; 1854 701.

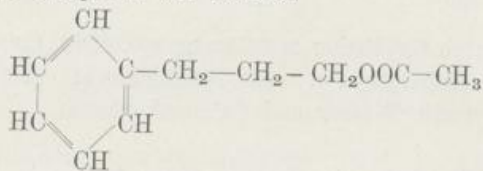
Essigsäure-Zimmtester, $C_{11}H_{12}O_2$, siedet unter 11 mm Druck bei $135-145^\circ$, er besitzt die Struktur



Essigsäure-Zimmtester
(Cinnamylacetat)

und liefert bei der Verseifung den nach Hyazinthen riechenden Zimmtalkohol (Schmelzpunkt 35°).

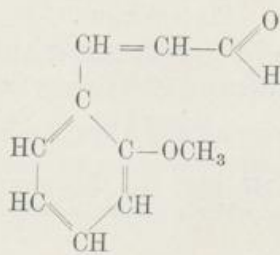
*Essigsäure-Phenylpropylester*¹⁾, $C_{11}H_{14}O_2$, ist eine fast geruchlose, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei $244-245^\circ$ siedet. Seine Konstitution entspricht der Formel:



Essigsäure-Phenylpropylester
(Phenylpropylacetat)

Synthetisch kann er dargestellt werden durch Erhitzen von Phenylpropylalkohol mit Essigsäureanhydrid.

*Methyl-o-Cumaraldehyd*²⁾, $C_{10}H_{10}O_2$ (o-Methoxyzimmtaldehyd, o-Cumaraldehydmethyläther, Cassia-Stearopten), bildet gelb gefärbte, bei $45-46^\circ$ schmelzende Kristalle, welche einen lange anhaftenden, nicht angenehmen Geruch besitzen. Die Verbindung besitzt die Struktur:



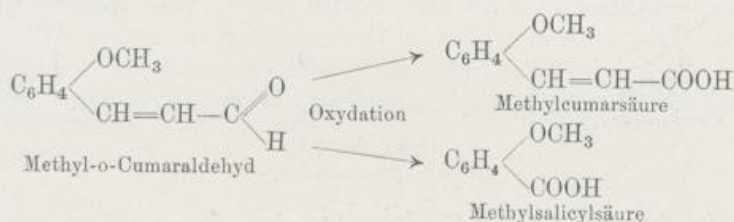
Methyl-o-Cumaraldehyd

¹⁾ Rügheimer, A. 172 (1874) 128.

²⁾ Bertram und Kürsten, Journ. f. prakt. Chem. [2] 51 (1895) 316.

Mit Natriumbisulfit entsteht eine kristallinische, in Wasser lösliche Doppelverbindung. Das Oxim $C_6H_4(OCH_3)CH=CH-NOH$ schmilzt bei 125—126°, das Phenylhydrazon $C_6H_4(OCH_3)CH=CHN-NH-C_6H_5$ bei 116—117°.

Durch Oxydation mit Silberoxyd wird Methylcumarsäure, durch Kaliumpermanganat Methylsalicylsäure gebildet:



Synthetisch entsteht Methyl-o-Cumaraldehyd durch Kondensation von Methylsalicylaldehyd mit Acetaldehyd.

Fructus Cumini.

Cuminum Cyminum L. — Umbelliferae — Apioideae — Ammineae — Carinae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält Cuminaldehyd, Cymol (s. b. Frct. Ajowan), Terpen²⁾], fettes Öl.

Cuminaldehyd, $C_{10}H_{12}O$ (Cuminol), ist ein farbloses, aromatisch riechendes Öl, welches bei 235—237° siedet. Als Aldehyd bildet Cuminaldehyd mit Bisulfit, Ammoniak, Blausäure, Phenylhydrazin (Phenylhydrazon Schmelzpunkt 126—127°), Hydroxylamin (Oxim Schmelzpunkt 58—59°), Semicarbazid (Semicarbazon Schmelzpunkt 201—202°) gut charakterisierte Verbindungen³⁾. Durch Reduktion geht er in Cuminalkohol⁴⁾ über, bei der Oxydation entsteht Cuminsäure⁵⁾:

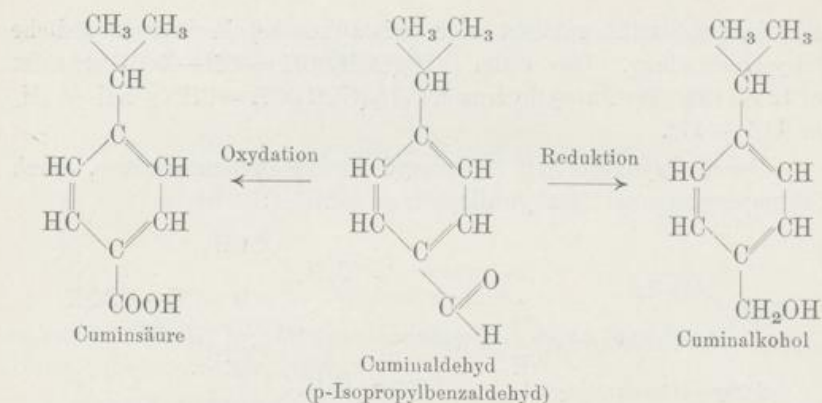
¹⁾ Bertagnini, A. 85 (1853) 275. Burgess, The Analyst 29 (1904) 78.

²⁾ Warren, Zeitsch. f. Chemie 1 (1865) 667. Beilstein und Kupfer, A. 170 (1873) 282. Wolpian, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 35 (1896) 97, 113, 129, 145, 161. Wolpian nennt das Terpen Hydrocuminen.

³⁾ Goldschmidt, B. 23 (1890) 2175. Walbaum und Hühlig, Journ. f. prakt. Chem. 66 (1902) 55.

⁴⁾ Kraut, A. 92 (1854) 66; 192 (1878) 224. Semmler, B. 33 (1900) 1461.

⁵⁾ Gerhardt und Cahours, A. 38 (1841) 74.



Synthetisch läßt sich Cuminaldehyd darstellen aus Paracumylchlorid mittels Bleinitrat und Wasser¹⁾, ferner aus Isopropylbenzol durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür (s. S. 255)²⁾.

Vanilla.

Vanilla planifolia Andrews. — Orchidaceae — Monandreae —
Neottieae — Vanillinae.

Bestandteile: Vanillin³⁾, Vanillinsäure, Fett.

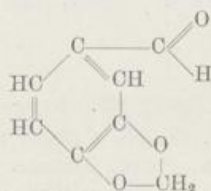
— Vanillin, $C_8H_8O_3$, ist außer in der Vanille⁴⁾ nachgewiesen worden im Maté, in der Asa foetida, im Tolubalsam, im Styrax, in der Siam-

¹⁾ Errera, Gazzett. chim. italian. 14 278.

²⁾ Gattermann, A. 347 (1906) 380.

³⁾ Gobley, Journ. d. Pharm. [3] 34 (1858) 401. Vée, Journ. d. Pharm. [3] 34 (1858) 412.

⁴⁾ Als Begleitsubstanz des Vanillins ist häufig Piperonal (Heliotropin), der Methylenäther des Protocatechualdehydes aufgefunden worden. Piperonal

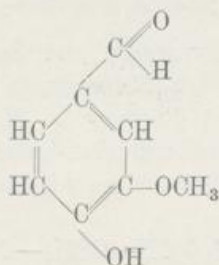


wurde z. B. nachgewiesen in den Früchten von *Vanilla pompona* (Vanillon), in gewissen Formen von *Vanilla planifolia* (Tahiti) und in den Blüten von *Nigritella suaveolens*.

Ein isomeres Vanillin ist von Goulding und Russel G. Pelly (Proc. of the chem. Soc. 24 (1908) 62; Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 27 (1908) 539,

benzoë, im Kork, in den Blüten von *Nigritella suaveolens*, in dem Samen von *Lupinus albus*, in den Spargelsprossen, im Rohrzucker der Runkelrüben, in den Rosenfrüchten, den Dahliaknollen usw.¹⁾ Wahrscheinlich ist Vanillin in den Pflanzen als solches nicht präformiert, sondern entsteht erst nachträglich, wie z. B. bei der Vanille, beim Trocknungsprozeß.

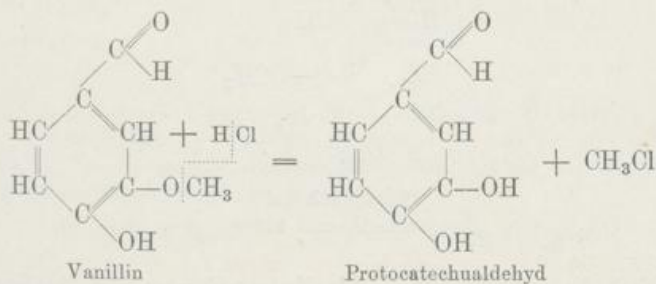
Vanillin bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 80—81°. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Ölen. Seine Konstitution²⁾ als Protocatechualdehydmethyläther



Vanillin

(Protocatechualdehydmonomethyläther)

ergibt sich aus dem Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure, wobei es in Protocatechualdehyd und Chlormethyl zerfällt:

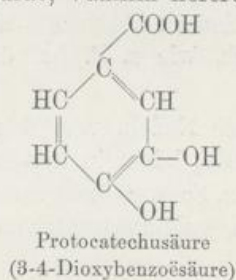


in einer Art Chlorocodon (wahrscheinlich Chlorocodon Whitei Hook. fil.) aufgefunden worden. Der Körper schmilzt bei 41—42°, siedet bei 257—258°. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Rotfärbung. Das Oxim schmilzt bei 138°, das Phenylhydrazon bei 137—138°.

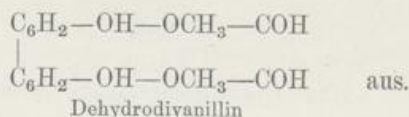
¹⁾ Vgl. Czapek, *Biochemie der Pflanzen* II 551 ff.

²⁾ Tiemann und Haarmann, *B.* 7 (1874); 8 (1875); 9 (1876).

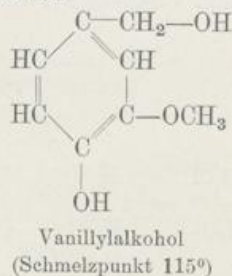
Die Stellung der Aldehydgruppe in bezug auf das freie Hydroxyl geht aus der Synthese (s. u.) hervor und aus dem Verhalten beim Verschmelzen mit Kalihydrat; Vanillin liefert dabei Protocatechusäure:



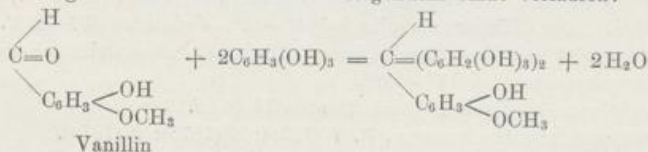
Vanillin gibt mit Pyrogallol und Salzsäure eine blauviolette (Pyrogallolvanillein), mit Phloroglucin und Salzsäure eine rote (Phloroglucivanillein) Färbung¹⁾. Eine wäßrige Lösung von Vanillin wird durch Eisenchlorid blau gefärbt, beim Erwärmen geht diese Färbung in braun über und es scheiden sich kleine Nadeln von Dehydrodivanillin

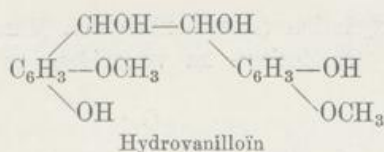


Durch Natriumamalgam wird Vanillin zu Vanillylalkohol und zu Hydrovanilloin reduziert:

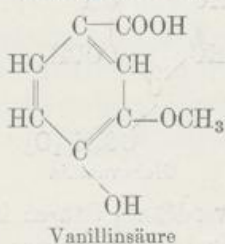


¹⁾ Nach Etti (vgl. Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, Berlin 1890) sollen diesen Färbungen Derivate des Triphenylmethans zugrunde liegen und die Reaktionen in folgendem Sinne verlaufen:

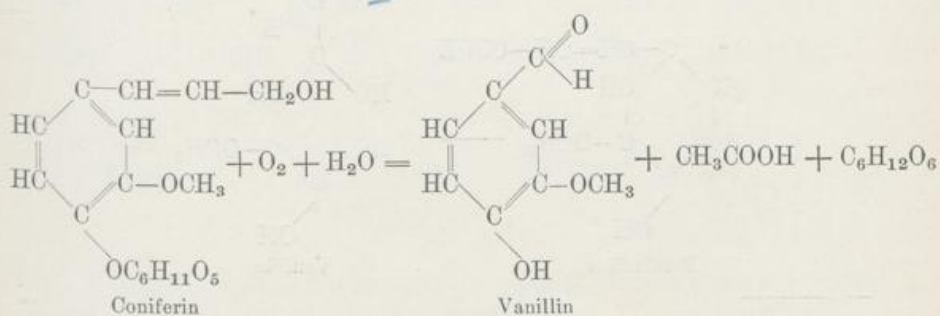




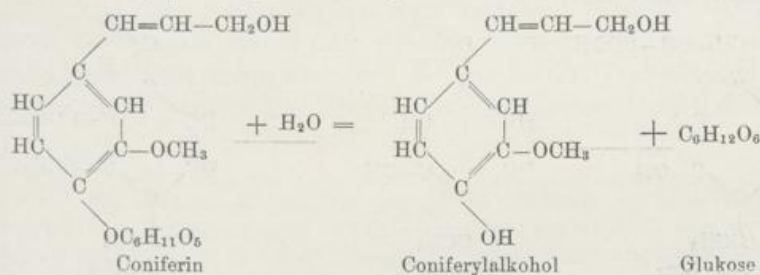
Oxydation führt zu Vanillinsäure:



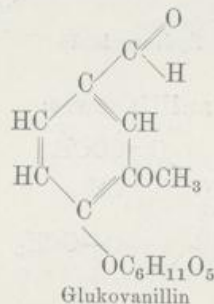
Vanillin kann dargestellt werden durch Oxydation des Coniferins¹⁾ oder des Coniferylalkohols mit Chromsäure:



¹⁾ Tiemann und Haarmann, B. 7 (1874) 613. Coniferin (Laricin) ist ein, im Cambialsaft der Coniferen, im Spargel, in der Wurzel von Scorzonera hispanica, in der Zuckerrübe enthaltenes Glykosid, das bei der Spaltung Coniferylalkohol (Oxymethoxyzimmtalkohol) liefert:

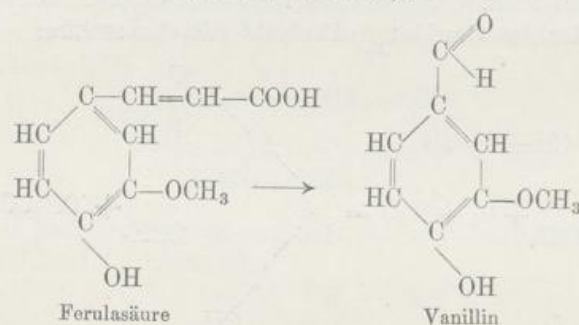


Bei vorsichtiger Oxydation (Abwesenheit von Mineralsäuren) gelingt es, die Abspaltung des Zuckers zu vermeiden, es entsteht Glukovanillin¹⁾,



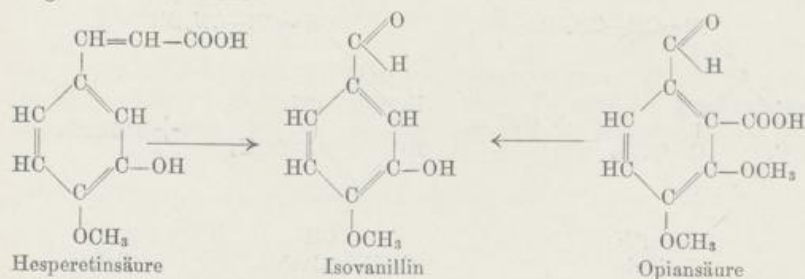
das durch Emulsin oder verdünnte Säuren hydrolysiert werden kann.

Auch die, dem Coniferylalkohol entsprechende Säure, die Ferulasäure, liefert bei der Oxydation Vanillin²⁾:



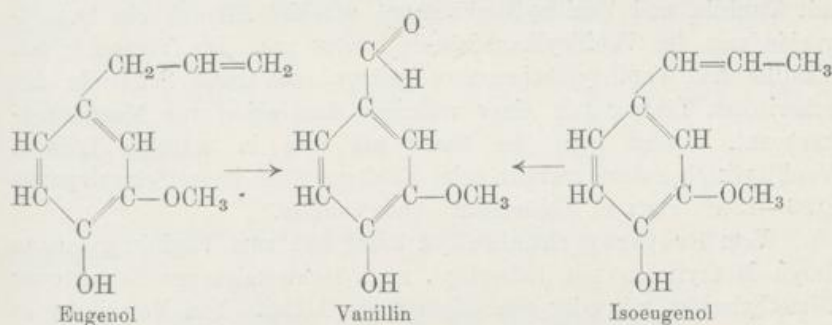
¹⁾ Möglicherweise ist das Vanillin in den Pflanzen als Glukovanillin enthalten (Czapek, Biochemie). Rawton, (Compt. rend. 125 (1897) 797) hat in den Früchten und in der Wurzel von Avena sativa Vanillinglykosid nachgewiesen.

²⁾ Aus der isomeren Hesperetinsäure (Isoferulasäure) entsteht durch Oxydation Iovanillin, das auch aus Opiansäure durch Erhitzen mit Salzsäure dargestellt werden kann:



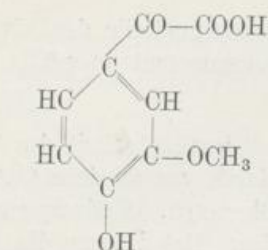
Aus Olivil, dem kristallisierbaren Bestandteile des Olivenbaumharzes kann durch Oxydation mit Permanganat ebenfalls Vanillin dargestellt werden.

Technische Verwertung¹⁾ hat die Überführbarkeit des Eugenols in Vanillin gefunden. Eugenol kann durch verschiedene Oxydationsmittel, wie Chromylchlorid, Quecksilberoxyd, Kaliumpermanganat, Chromsäure zu Vanillin oxydiert werden. Dabei kann die Ausbeute dadurch erhöht werden, daß man durch Acetylierung die freie Hydroxylgruppe schützt. Zu noch besseren Ausbeuten gelangt man, wenn an Stelle des Eugenols das Isoeugenol benützt wird, das durch Einwirkung von Kalihydrat auf Eugenol entsteht:

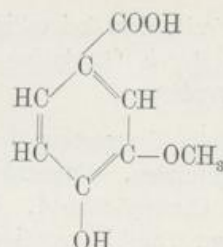


Zur Oxydation des Isoeugenols werden verwendet der elektrische Strom, Natriumsuperoxyd, Chromsäuregemisch. Meist wird, um die Ausbeute zu vergrößern, auch beim Isoeugenol die freie Hydroxylgruppe durch Acetylieren, Benzoylieren oder Benzylieren geschützt. Auch andere Gruppen organischer oder anorganischer Natur werden zum Schutz des Hydroxyls benützt behufs Verhinderung zuweitgehender Oxydation. Die Freilegung des Hydroxyls wird nach der Oxydation durch Kochen mit Säuren oder Alkalien bewirkt. Bei der Oxydation von Eugenol und Isoeugenol resp. der acylierten Verbindungen entstehen neben Vanillin Vanilloylkarbonsäure und Vanillinsäure:

¹⁾ Die zahlreichen, zum Teil patentierten Verfahren zur Darstellung von Vanillin sind zusammengestellt in Klimont, Die synthetischen und isolierten Aromatica und in Cohn, Die Riechstoffe, wo sich auch Lit.-Angaben finden.



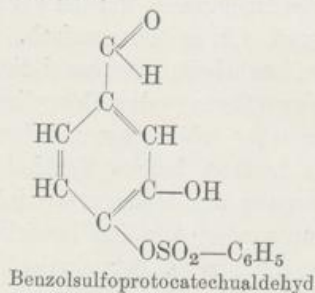
Vanilloylkarbonsäure



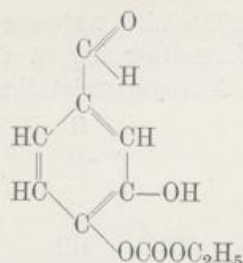
Vanillinsäure

Zur Trennung des Gemenges wird die ätherische Lösung mit Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt, von derselben wird nur Vanillin und Vanilloylkarbonsäure aufgenommen, Vanillinsäure bleibt zurück. Aus der konzentrierten Lösung der Doppelverbindungen von Natriumbisulfit mit Vanillin und Vanilloylkarbonsäure scheidet Alkohol die Doppelverbindung der Vanilloylkarbonsäure zuerst aus. Die Trennung von Vanillin und Vanilloylkarbonsäure gelingt auch durch Schütteln der ätherischen Lösung mit einer wäßrigen Suspension von Magnesiumkarbonat. Dabei geht die Säure als Salz in wäßrige Lösung. Vanilloylkarbonsäure zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (133—134°) glatt in Kohlensäure und Vanillin.

Vom Protocatechualdehyd kann man zum Vanillin gelangen durch Methylieren mit Jodmethyl, methylschwefelsauren Salzen oder Dimethylsulfat, mit oder ohne Zusatz von Alkali. Von Vorteil ist es auch hier, das nicht zu methylierende Hydroxyl zu schützen. Es geschieht dies dadurch, daß man mit Benzolsulfochlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, Benzolsulfoprotocatechualdehyd



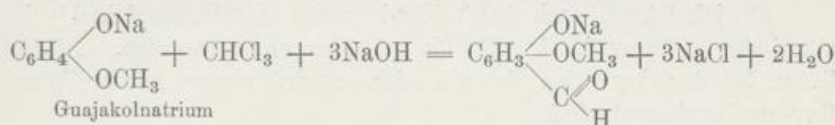
oder mit Chlorkohlensäureester, $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$, einen Ester des Protocatechualdehydes



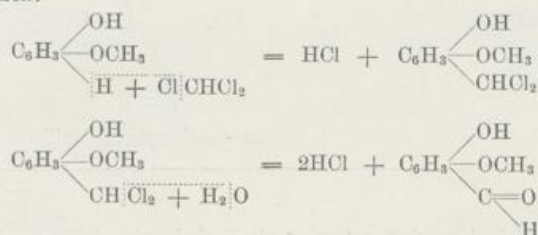
Protocatechualdehydkohlensäureäthylester

darstellt, die Verbindungen methyliert und nachträglich die schützenden Gruppen wieder abspaltet.

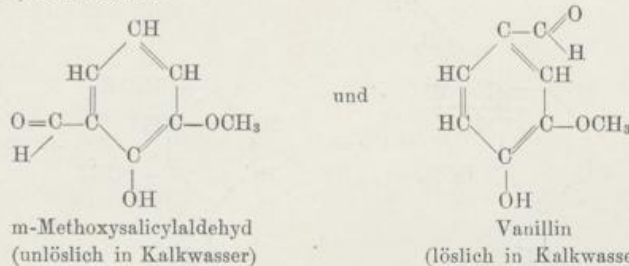
Aus Guajakol kann Vanillin dargestellt werden, indem man durch Erhitzen mit Chloroform und Alkali die Aldehydgruppe¹⁾ einführt:



¹⁾ Die Reaktion (Reimersche Reaktion) vollzieht sich wahrscheinlich in folgenden Phasen:

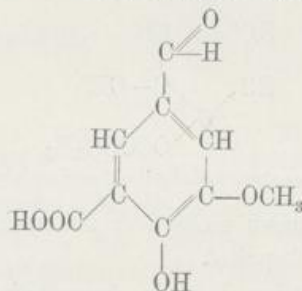


Die Aldehydgruppe tritt dabei in die o- und in die p-Stellung zum freien Hydroxyl ein, es entstehen:



m-Methoxysalicylaldehyd liefert bei der Kalischmelze 2-3-Dioxybenzoesäure, Vanillin dagegen Protocatechusäure. (Beweis d. Stellung der Aldehydgruppen.)

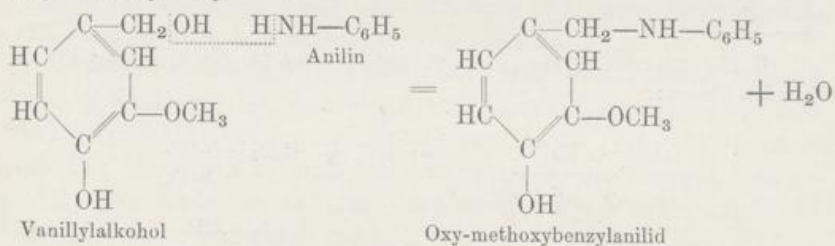
Die Ausbeute an Vanillin wird verbessert, wenn man Guajakol-o-karbonsäure, die glatt darstellbar ist, zu der Synthese verwendet und aus der entstandenen Aldehydoguajakolkarbonsäure



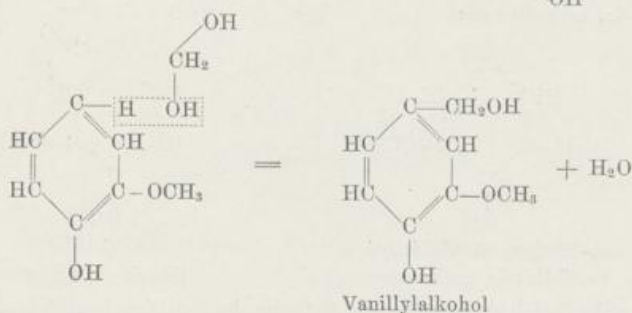
Aldehydoguajakolkarbonsäure

durch Erhitzen auf 200° Kohlensäure abspaltet.

Guajakol kann auch durch Kondensation mit Formaldehyd¹⁾ in alkalischer Lösung in Vanillylalkohol übergeführt werden. Dieser liefert bei der Oxydation Vanillin oder er wird vorerst mit Anilin zu Oxy-methoxybenzylanilid

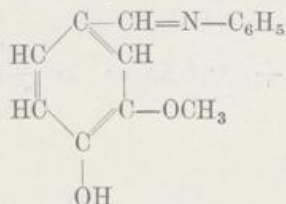


¹⁾ Formaldehyd reagiert entweder als Methylenglykol $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$



oder es findet eine aldolartige Anlagerung statt. (Manasse, B. 27 (1894) 2410.)

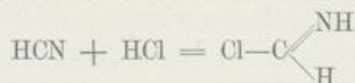
kondensiert, und dieses durch Oxydation in Oxy-methoxybenzylidenanilin



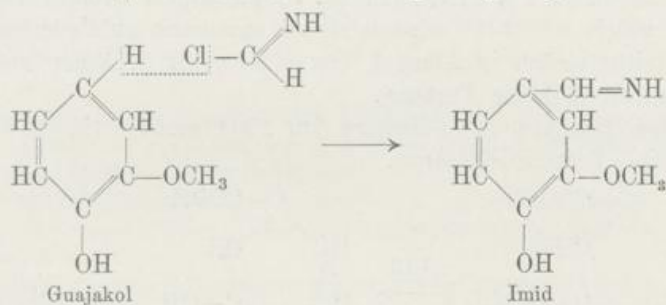
Oxy-methoxybenzylidenanilin

übergeführt. Durch Säuren wird diese Verbindung in Vanillin und Anilin zerlegt.

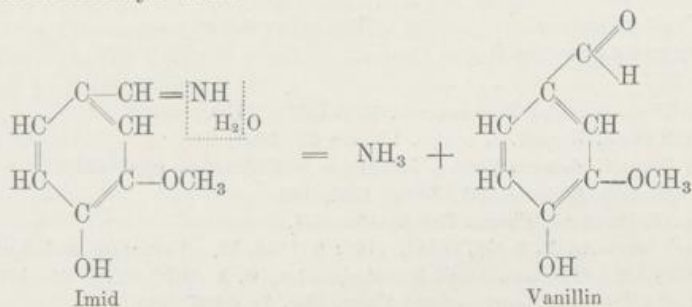
Aus Guajakol entsteht Vanillin ferner durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Kondensationsmitteln wie Aluminiumchlorid oder Chlorzink. Blausäure und Salzsäure vereinigen sich zunächst zu dem Chloride der Imidoameisensäure,



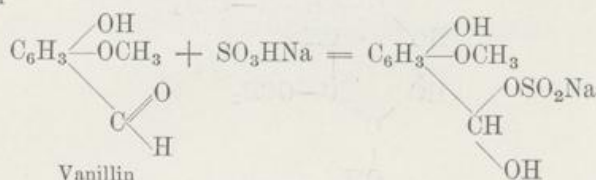
welches mit Guajakol unter Salzsäureabspaltung reagiert:



Das entstandene Aldimid geht äußerst leicht durch Erhitzen mit Säuren in Aldehyd über:



Auf der Fähigkeit des Vanillins sich mit Natriumbisulfit zu verbinden



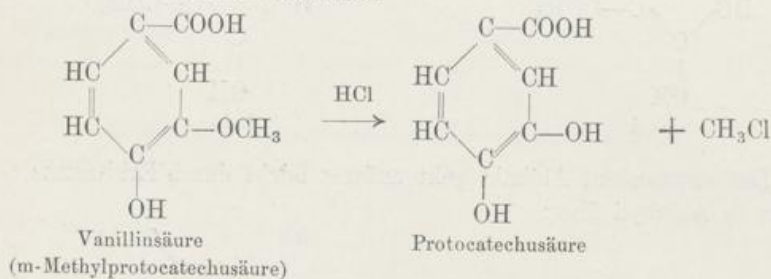
beruht die quantitative Bestimmung des Vanillins in der Vanille¹⁾. Der ätherische Auszug der Vanille wird mit Bisulfitlösung geschüttelt, die Doppelverbindung mit Schwefelsäure zerlegt, das Vanillin in Äther aufgenommen und, nach dem Abdestillieren des Äthers, gewogen.

Ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Vanillins beruht darauf, daß Vanillin bei der Behandlung mit Bromwasser und Eisenvitriol eine blaugüne Färbung gibt²⁾.

Zur quantitativen Bestimmung ist auch die Fällung mit p-Bromphenylhydrazin³⁾ oder mit m-Nitrobenzhydrazin⁴⁾ sowie die Titration⁵⁾ in Vorschlag gebracht worden.

Vanillinsäure⁶⁾, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, bildet schwach nach Vanillin riechende Nadeln, welche bei 207° schmelzen und unzersetzt sublimierbar sind. Sie ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° zerfällt sie in Methylchlorid und Protocatechusäure:



¹⁾ Tiemann und Haarmann, *B.* 8 (1875) 1118.

²⁾ Moerk, *Zeitsch. f. analyt. Chemie* 32 (1893) 242.

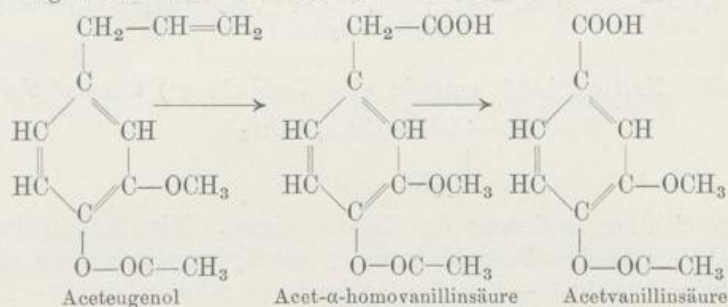
³⁾ Hanuš, *Zeitsch. Unters. Nahrungs- und Genußm.* 1900, 531.

⁴⁾ Hanuš, *Südd. Apoth. Zeitg.* 1906, 186.

⁵⁾ Welmanns, *Pharm. Zeitg.* 1898, 634.

⁶⁾ Tiemann, *B.* 8 (1875) 511, 1123; 9 (1876) 53. Tiemann und Reimer, *B.* 8 (1875) 516. Tiemann und Mendelssohn, *B.* 9 (1876) 1278; 10 (1877) 59. Perkin und Martin, *Journ. of the Chem. Soc.* 71 (1897) 820.

Vanillinsäure entsteht durch Oxydation des Vanillins und des Coniferins, sowie durch Oxydation des Aceteugenols und nachträgliche Spaltung der entstandenen Acetvanillinsäure:



Herba Rutae.

Ruta graveolens L. — Rutaceae — Rutoideae — Ruteae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält¹⁾: Methyl-n-nonylketon, Methyl-n-Heptylketon²⁾, Methylanthranilsäuremethylester, Salicylsäure³⁾], Rutin⁴⁾.

— Methyl-n-Nonylketon⁵⁾, C₁₁H₂₂O, ist ein farbloses, zitronenähnlich riechendes Öl, welches bei 225—226° siedet und bei + 6° erstarrt.

¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1901, II 47. Thoms, Ber. d. d. pharm. Gesellsch. 11 (1901) 3. Mannich, Ber. d. d. pharm. Gesellsch. 12 (1902) 267; B. 35 (1902) 2144. Houben, B. 35 (1902) 3587.

²⁾ Methyl-n-Heptylketon ist namentlich in algerischem Ruta-Öl gefunden worden. (Soden und Henle, Pharm. Zeitung 46 (1901) 1026. Schimmel & Cie. Ber. 1902, I, 52.)

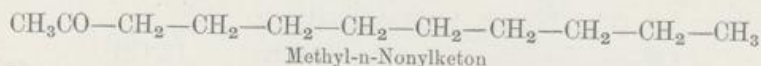
Als Bestandteile eines algerischen Rautenöles fanden Power und Lees (Journ. of the chem. Soc. 81 (1902) 1585) Methyl-n-Heptylketon, Methyl-n-Nonylketon, Methyl-n-Heptylkarbinol (CH₃(CH₂)₆CHOHCH₃), Methyl-n-Nonylkarbinol (CH₃(CH₂)₈CHOHCH₃), ein blaues Öl, Essigsäure, eine basische chinolinartig riechende Substanz, eine Mischung freier Fettsäuren, Salicylsäuremethylester, einen Ester der Valeriansäure, Pinen, l-Limonen, Cineol. Nach Untersuchungen von Williams (A. 107 (1858) 374) soll im Rautenöl eine sehr geringe Menge Laurinaldehyd, C₁₂H₂₄O, enthalten sein.

³⁾ Die Salicylsäure stammt wahrscheinlich aus ursprünglich vorhandenem Methylsalicylat.

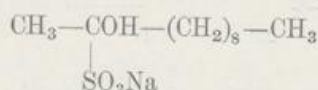
⁴⁾ Außer diesen Bestandteilen wurde von Zwenger und Dronke (Arch. d. Pharm. 1842, 166) eine cumarinähnliche Verbindung beobachtet. Das in der Gartenraute vermutete Alkaloid ist wahrscheinlich Cholin. (Waliaschko, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 225.

⁵⁾ Mähli, Trommsd. Journ. d. Pharm. 20, II (1811) 29. Will, A. 35 (1840) 235. Cahours, Compt. rend. 26 (1848) 262. Houben, B. 35 (1902) 3587.

Das spezifische Gewicht beträgt 0,8295 (17,5°). Die Konstitution entspricht der Formel:

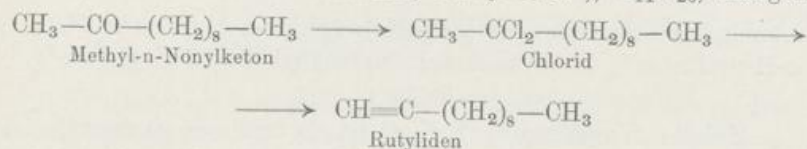


Mit Natriumbisulfit entsteht eine Verbindung¹⁾ von der Formel



welche sich zur Isolierung des Ketones eignet. Mit Phenylhydrazin entsteht ein flüssiges Phenylhydrazon²⁾, mit Hydroxylamin ein Oxim³⁾ vom Schmelzpunkt 46—47°. Das Semicarbazon schmilzt bei 123—124°.

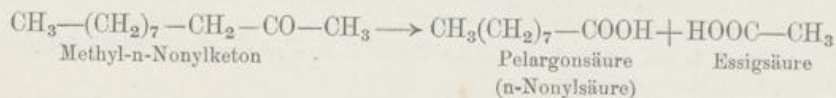
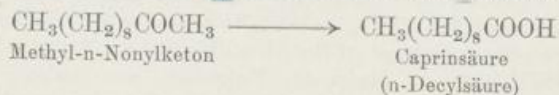
Durch Phosphorpentachlorid wird Methyl-n-Nonylketon in ein Chlorid übergeführt, das, in alkoholischer Lösung mit Kali im Rohre erhitzt, in einen Kohlenwasserstoff, Rutylden⁴⁾, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$, übergeht:



Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht n-Undecylalkohol:



Oxydation mit alkalischer Bromlösung liefert Caprinsäure, mit Chromsäure entstehen Pelargonsäure und Essigsäure:



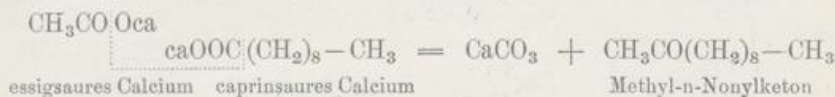
¹⁾ Williams, Gazzetta chimic. italian. 1858, 159; A. 107 (1858) 374, Wagner, Journ. f. prakt. Ch. [1] 46 (1849) 155; [1] 52 (1851) 48.

²⁾ Grimaldi, Gazzetta chim. italian. 20, 96.

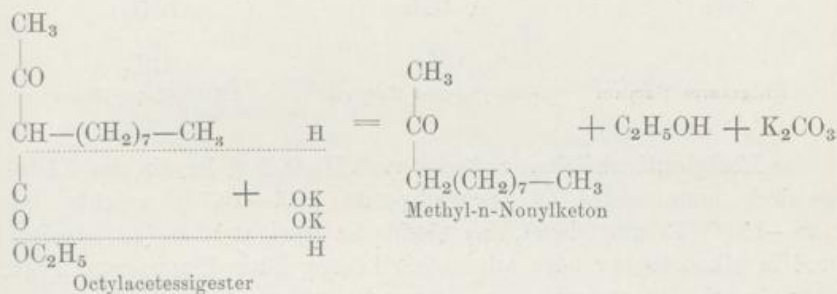
³⁾ Carette, Journ. d. Pharm. et de Chim. [VI] 10, 255; 13, 412, Jahresb. d. Ch. 1901, 825.

⁴⁾ Bruylants, B. 8 (1875) 412. Giesecke, Zeitsch. f. Chem. 1870, 431.

Synthetisch ist Methyl-n-Nonylketon darstellbar durch Destillation von essigsauerm und caprinsauerm Kalk¹⁾,

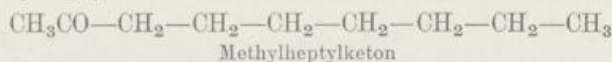


oder durch Spaltung des Octylacetessigesters mit Kalihydrat²⁾:



— *Methyl-n-Heptylketon*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 194—196° siedet und bei —19° erstarrt. Das spezifische Gewicht beträgt 0,831 (20°).

Methylheptylketon



bildet mit Natriumbisulfit eine Doppelverbindung, mit Semicarbazid ein bei 118—119° schmelzendes Semicarbazon, mit Hydroxylamin ein flüssiges Oxim.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Methylheptylkarbinol, durch Oxydation mit alkalischer Bromlösung n-Caprylsäure:



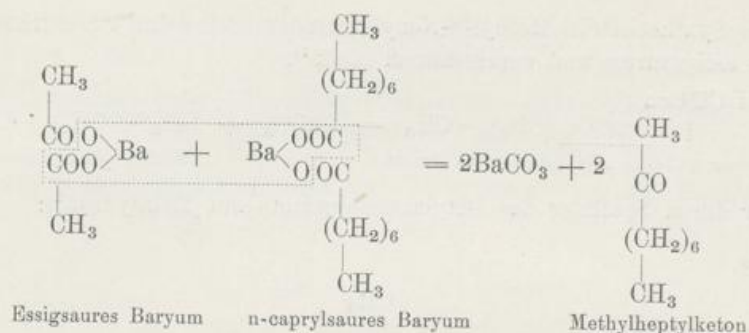
Synthetisch ist Methyl-n-Heptylketon dargestellt worden³⁾ durch Destillation molekularer Mengen von n-caprylsaurem und essigsauerm Baryum:

¹⁾ Gorup-Besanez und Grimm, B. 3 (1870) 518; A. 157 (1871) 275.

²⁾ Guthzeit, A. 204 (1880) 4.

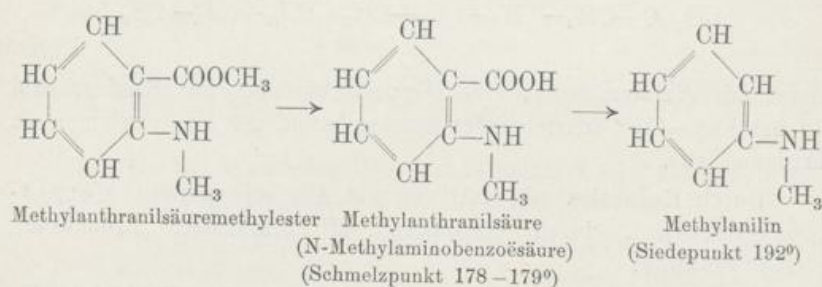
Octylacetessigester entsteht durch Einwirkung von Octyljodid auf Natriumacetessigester.

³⁾ Thoms, Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. 11 (1901) 18.



Methylantranilsäuremethylester, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}^1$, ist ein, im Kältemisch erstarrendes Öl (Schmelzpunkt $18,5-19,5^\circ$) welches bei $130-131^\circ$ (13 mm) siedet, das spezifische Gewicht 1,120 (15°) besitzt und in alkoholischer oder ätherischer Lösung blaue Fluoreszenz zeigt. Der Geruch des unverdünnten Esters ist unangenehm, verdünnt erinnert der Geruch an Orangenblüten.

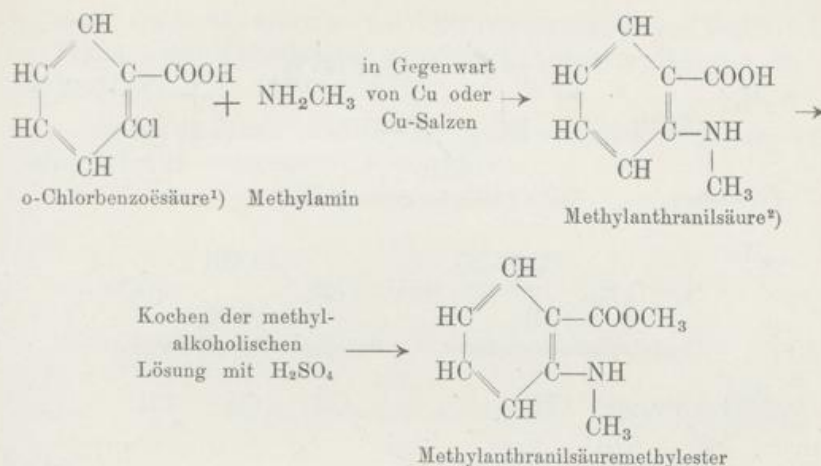
Durch Verseifen des Esters entsteht Methylantranilsäure, die durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr Kohlensäure abspaltet und in Methylanilin übergeht:



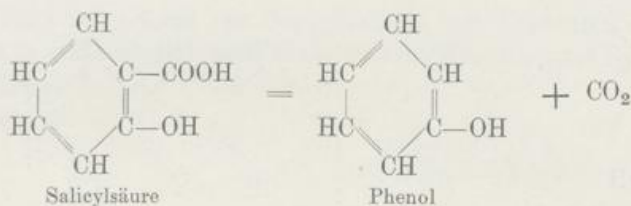
Synthetisch entsteht Methylantranilsäuremethylester nach folgenden Reaktionen²⁾:

¹⁾ Methylantranilsäuremethylester ist in größerer Menge im Mandarinenblättersöl (*Citrus madurensis*) enthalten. (Charabot, Compt. rend. **135**, 580, **137** (1902) 85. Charabot und Laloue, Compt. rend. **137** (1903) 996. Walbaum, Journ. f. prakt. Ch. [2] **62** (1900) 135. Schimmel & Cie., Ber. **1900**, II, 28; **1903**, I, 125.)

²⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., Chem. Centralbl. **1903**, II, 1099.



— *Salicylsäure*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ³⁾ (o-Oxybenzoesäure), kristallisiert aus Wasser in langen, farblosen Nadeln, welche bei 156—157° schmelzen. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimierbar und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim raschen Erhitzen zerfällt Salicylsäure zum Teil in Phenol und Kohlensäure ⁴⁾:



Beim längeren Erhitzen auf 200—220° geht sie zum größten Teil in *Salol* über, aus dem beim weiteren Erhitzen *Xanthon* entsteht ⁵⁾:

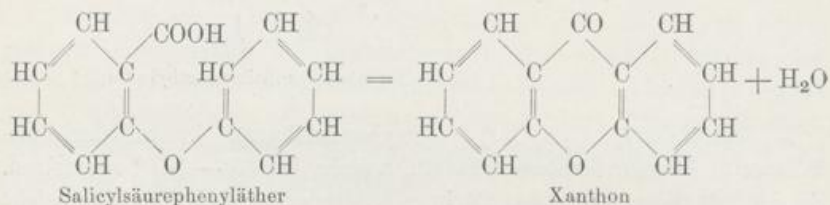
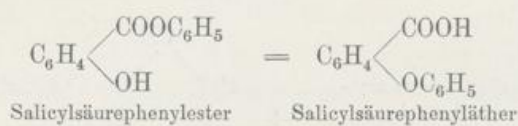
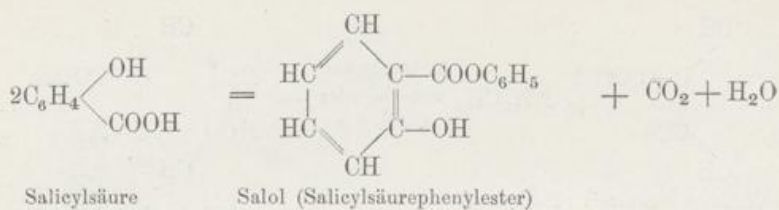
¹⁾ Aus o-Chlortoluol durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Permanganat.

²⁾ Methylantranilsäure läßt sich auch darstellen aus Anthranilsäure (s. b. Indigo) mit Soda und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung.

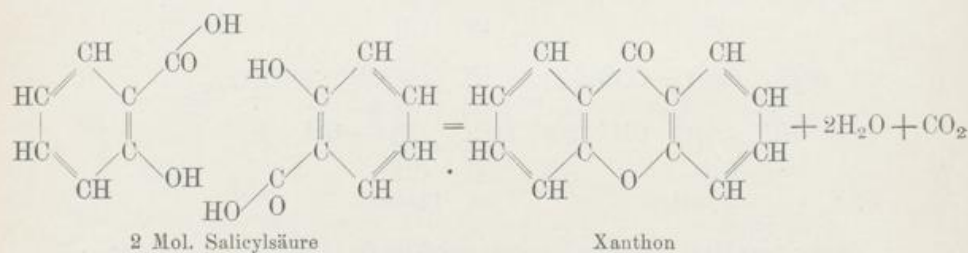
³⁾ Piria, A. 30 (1839) 165. Kolbe und Lautemann, A. 115 (1860) 157.

⁴⁾ Klepl, Journ. f. prakt. Chemie [2] 28 (1883) 217.

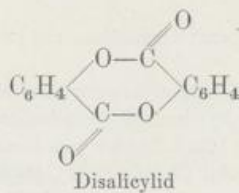
⁵⁾ Seifert, Journ. f. prakt. Chem. [2] 31 (1885) 472. Gräbe, A. 254 (1889) 265. Gräbe und Feer, B. 19 (1886) 2612. Gräbe und Eichengrün, A. 269 (1892) 323.



Auch durch längeres Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid entsteht aus Salicylsäure Xanthon¹⁾:



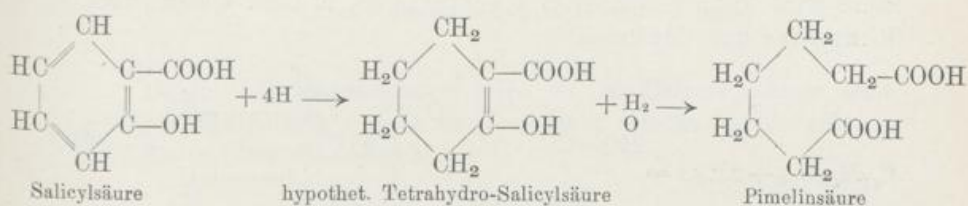
Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Salicylsäure in Pyridinlösung wird Disalicylid



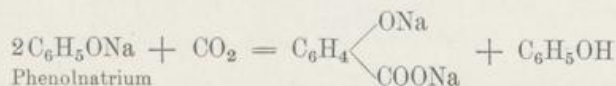
¹⁾ Perkin, B. 16 (1883) 339. Goldschmidt, Monatsh. f. Chem. 4 (1883) 123.

gebildet, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure in Toluol- oder Xylol-Lösung entsteht Tetrasalicylid und Polysalicylid¹⁾.

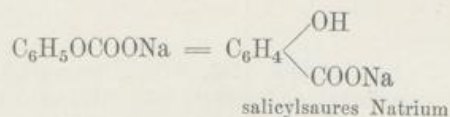
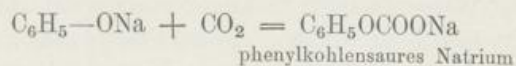
Bei der Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung wird Salicylsäure in Pimelinsäure übergeführt²⁾:



Synthetisch wird Salicylsäure dargestellt durch Überleiten von Kohlensäure über trockenes Phenolnatrium in der Hitze³⁾,



oder durch Behandlung von Phenolnatrium mit Kohlensäure und Erhitzen des entstandenen phenylkohlensauren Natriums mit Kohlensäure unter Druck⁴⁾:



¹⁾ Schiff, A. 163 (1872) 220. Anschütz, A. 273 (1893) 73, 94. Anschütz und Schroeter, A. 273 (1893) 97. Einhorn und Pfeiffer, B. 34 (1901) 2951.

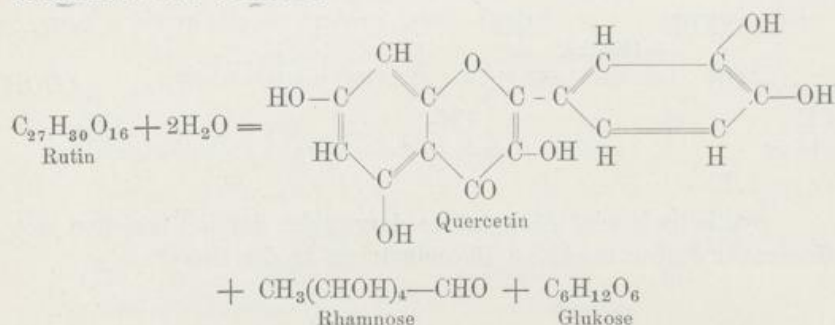
²⁾ Einhorn und Willstätter, B. 26 (1893) 2913; B. 27 (1894) 331.

³⁾ Kolbe und Lautemann, A. 115 (1860) 201.

⁴⁾ Schmitt, B. 17 (1884) Ref. 624.

Die Darstellung des Natriumphenolates kann umgangen werden dadurch, daß man Phenol und Kaliumkarbonat mit Kohlensäure im geschlossenen Gefäße erhitzt. (Marasse, B. 28 (1895) Ref. 309.)

— *Rutin*¹⁾, $C_{27}H_{30}O_{16}$, kristallisiert in hellgelben, schwach seiden-glänzenden kleinen Nadeln, welche 3 Moleküle Wasser enthalten²⁾ die bei 110° vollständig entweichen. Bei 185° sintert Rutin zusammen und schmilzt zwischen $188-190^{\circ}$. Es löst sich in heißem Wasser, in Alkohol und in Eisessig und ist fast ganz unlöslich in Äther, Petrol-äther, Benzol und Aceton. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefel-säure wird Rutin gespalten in Quercetin (s. b. Cort. Querc. tinct.) Rhamnose und Glukose:



Cortex radice Paeoniae.

Paeonia Moutan Sims. — Ranunculaceae — Paeoniaeae.

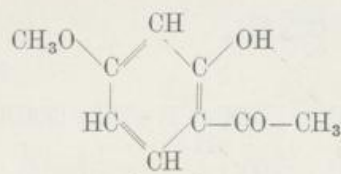
Bestandteile: Paeonol, Benzoësäure (s. S. 207).

*Paeonol*³⁾, $C_9H_{10}O_3$, bildet farblose, glänzende, aromatisch riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Nadeln, welche bei 50° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwerer in heißem und nur wenig in kaltem Wasser. Paeonol besitzt die Struktur:

¹⁾ Weiß, Pharm. Centralbl. 1842, 903. Kümmell, Arch. d. Pharm. [2] 31 (1842) 166. Bornträger, A. 53 (1845) 385. Zwenger und Dronke, A. 123 (1863) 145. Hlasiwetz, A. 96 (1855) 123. Foerster, B. 15 (1882) 204. Schunck, Journ. Chem. Soc. 67 (1896) 30. Wischo, Pharm. Post 29, 333, Jahresb. d. Chem. 1896, 1621. Schmidt, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 212. Waliaschko, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 225. Identisch mit Rutin ist das Sophorin der chinesischen Gelbbeeren (Blütenknospen von *Sophora japonica*) (Brauns, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 547). Das Cappern-Rutin (aus den Blütenknospen von *Capparis spinosa*) liefert dieselben Spaltungsprodukte wie das Rutin, es unterscheidet sich von ihm nur dadurch, daß es schon bei 175° zusammensintert (Schmidt, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 210).

²⁾ Durch Verwittern an der Luft verliert Rutin 1 Mol. Wasser sehr leicht.

³⁾ Nagai, B. 24 (1891) 2847. Martin und Yagi, Arch. d. Pharm. 1878, 335.



Paeonol

(Resacetophenonmonomethyläther)

Durch Jodwasserstoffsäure wird es in Resacetophenon übergeführt. Synthetisch¹⁾ kann es dargestellt werden durch partielle Methylierung von Resacetophenon²⁾.

Rhizoma Iridis.

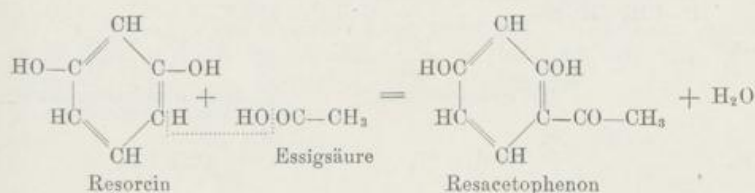
Iris germanica L., *I. pallida* Lamarek, *I. florentina* L. — Iridaceae
Iridoideae — Moraeae.

Bestandteile: Irisöl [enthält: Myristinsäure (s. b. Macis), deren Methyl-ester, Ölsäure und deren Ester, Ölsäurealdehyd, Iron³⁾], Iridin.

— *Iron*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}^4)$, der veilchenartig riechende Bestandteil des Irisöles, siedet bei 144° (16 mm Druck) und besitzt das spezifische Gewicht 0,939 (20°). Es ist rechtsdrehend, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Die Konstitution entspricht dem Formelbild:

¹⁾ Tahara, B. 24 (1891) 2459.

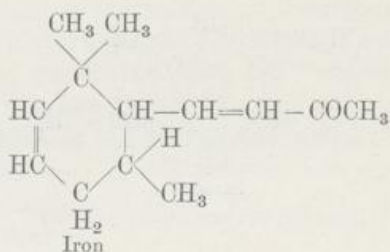
²⁾ Resacetophenon wird dargestellt durch Erhitzen von Resorcin mit Eisessig und Chlorzink auf 150° :



Nencki und Sieber, Journ. f. prakt. Chem. [2] 23 (1881) 147.

³⁾ Der Vorlauf enthält d-Terpen, Furfurol, Nonyl- und Decylaldehyd, ein Keton, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, Naphthalin. In den Kohobationswässern wurde nachgewiesen: Acetaldehyd, Methylalkohol, Diacetyl, Furfurol. (Schimmel & Cie., Ber. 1907, I, 53; Ber. 1908, II, 62.)

⁴⁾ Tiemann und Krüger, B. 26 (1893) 2675.

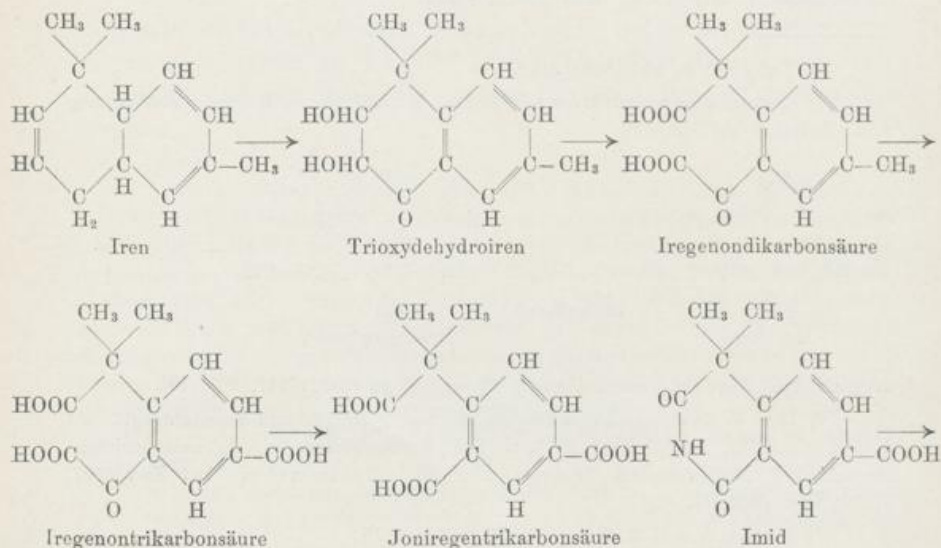


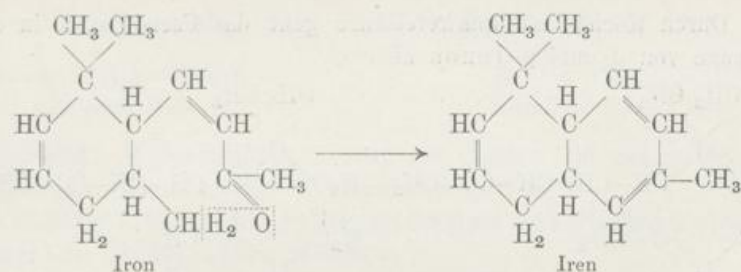
(Trimethyltetrahydrocinnamylmethylketon)

Mit Hydroxylamin bildet Iron ein Oxim (Schmelzpunkt 121,5°), mit Phenylhydrazin entsteht ein nicht kristallisierbares Produkt, dagegen eignet sich das p-Bromphenylhydrazon (Schmelzpunkt 168—170°) zur quantitativen Bestimmung des Irons.

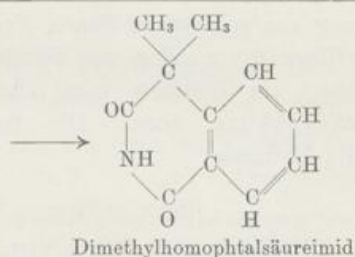
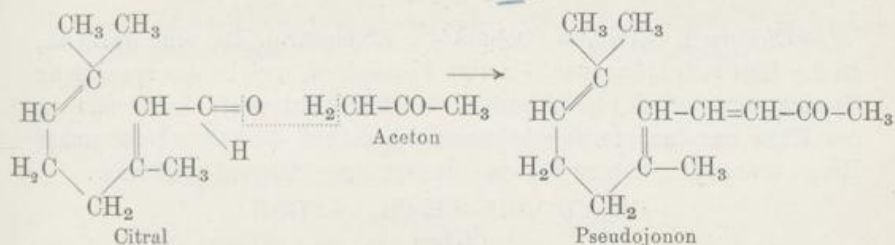
Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor spaltet Iron ein Molekül Wasser ab und geht über in Iren ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}$)¹⁾, das sich von einem tetrahydrierten Naphthalin ableitet:

¹⁾ Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus dem Iren Trioxydehydroiren, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$, aus diesem durch Permanganat Iregenondikarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$, und Iregenontrikarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$, als Endprodukt der Oxydation bildet sich Joniregentrikarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$, deren Imidverbindung durch Erhitzen des Silbersalzes in Dimethylhomophthalsäureimid übergeht:



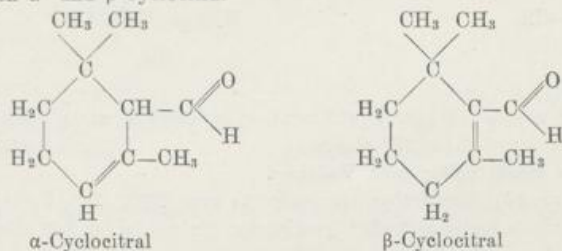


Die Versuche Iron synthetisch darzustellen¹⁾ führten zu isomeren Verbindungen, dem α - und β -Jonon, die ebenfalls Veilchengeruch besitzen. Citral²⁾ wird in Gegenwart von Hydraten der Alkalien oder Erdalkalien mit Aceton zu Pseudojonon kondensiert:



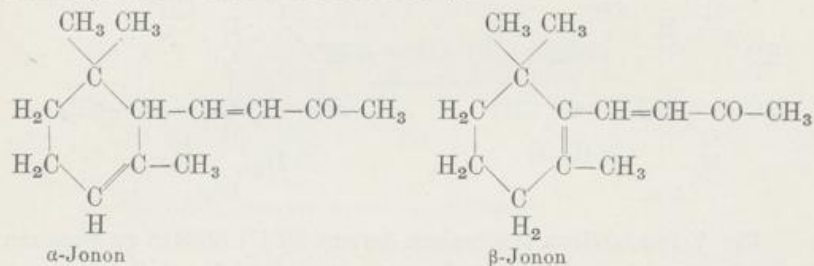
¹⁾ Tiemann und Krüger, **B.** 26 (1893) 2691. Haarmann und Reimer, **B.** 27 (1894) Ref. 319, 768. Tiemann, **B.** 31 (1898) 808, 867, 1736, 2313; **B.** 32 (1899) 827. Tiemann und Schmidt, **B.** 33 (1900) 827.

²⁾ Auch α - und β -Cyclocitral



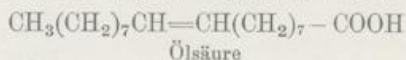
lassen sich mit Aceton zu Jonon kondensieren.

Durch Kochen mit Schwefelsäure geht das Pseudojonon in ein Gemenge von α - und β -Jonon über¹⁾,



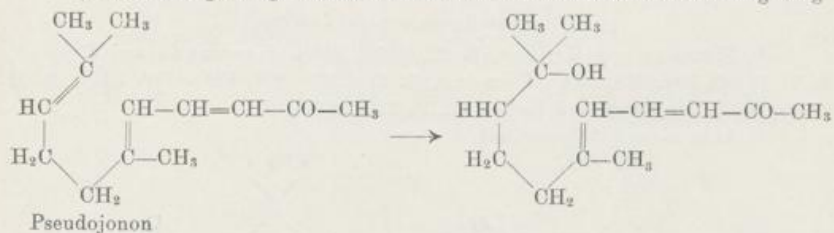
deren Trennung durch Auskristallisieren der α -Jononbisulfitverbindung beim Abkühlen erzielt werden kann.

— *Ölsäure*²⁾, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (Oleïnsäure, Elaïnsäure), ist eine farblose, an der Luft sich bräunende, öartige Flüssigkeit, welche das spezifische Gewicht 0,900 (bei 14,8°) besitzt, bei 223° (10 mm) siedet und in der Kälte zu einer weißen kristallinischen, bei + 14° schmelzenden Masse erstarrt. Ölsäure ist eine ungesättigte Säure der Formel:



Durch Einwirkung von salpetriger Säure, Erhitzen mit wäßrigen Lösungen von schwefliger Säure oder von Natriumbisulfit auf 200° geht sie in die isomere, in Blättern vom Schmelzpunkt 51—52° kristallisierende Elaïdinsäure über. Die Isomerie der beiden Säuren wird durch die Formeln

¹⁾ Die Bildung erfolgt wahrscheinlich unter intermediärer Wasser-Anlagerung:

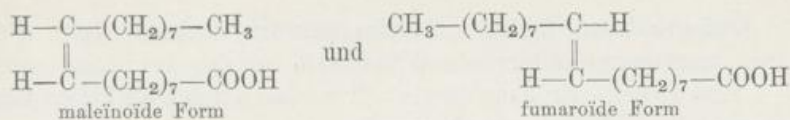


α -Jonon Siedepunkt 127,6° (12 mm), spezifisches Gewicht 0,9301 (20°).

β " " 127° (10 mm), " " 0,9442 (20°)

α -Jonon riecht voller nach Veilchen.

²⁾ Chevreul, Recherches sur les corps gras 1823, 75. Gottlieb, A. 57 (1846) 38. Ölsäure findet sich als Glycerinester, Trioleïn, in fast allen Fetten und namentlich in den fetten Ölen.



angedeutet. Wahrscheinlich kommt der Ölsäure die maleinoide, der Elaidinsäure die fumaroide Konfiguration zu¹⁾.

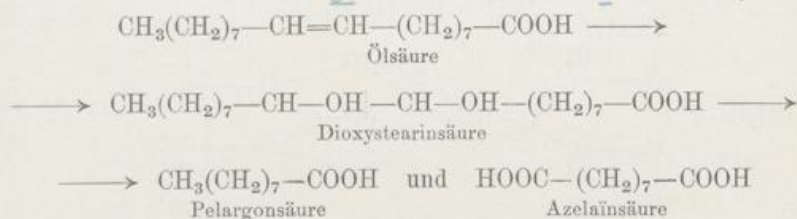
Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird die Ölsäure zu Stearinsäure reduziert:



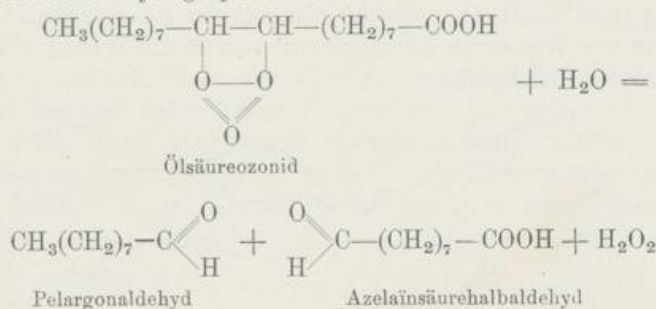
Mit Brom entsteht Dibromstearinsäure, aus welcher, durch alkoholisches Kali, Stearolsäure gebildet wird:



Durch Kaliumpermanganat wird die Ölsäure zu Dioxystearinsäure und weiter zu Pelargonsäure und Azelaänsäure oxydiert:



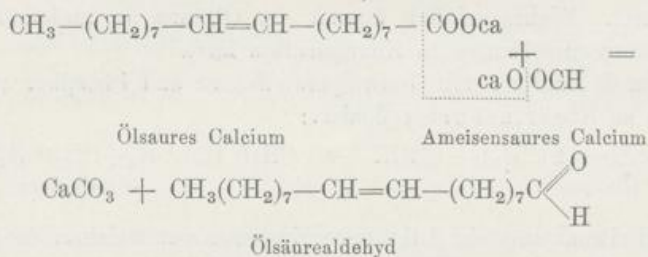
Durch Einwirkung von Ozon auf Ölsäure entsteht ein Ozonid²⁾, das durch Erwärmen mit Wasser in Pelargonaldehyd und Azelaänsäurehalbaldehyd gespalten wird:



¹⁾ Andere Strukturisomere der Ölsäure sind die Isoölsäure und die Rapinsäure.

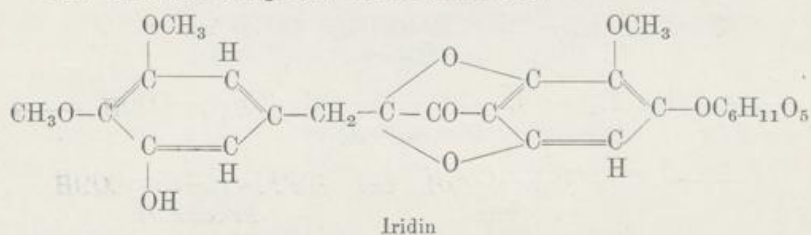
²⁾ Harries, A. 343 (1905) 333. Harries und Thieme, A. 343 (1905) 354.

Ölsäurealdehyd, $C_{18}H_{34}O$, ist eine schwach riechende, beim Abkühlen wachsartig erstarrende Flüssigkeit, welche bei $168-169^{\circ}$ ($3-4$ mm) siedet. Er kann dargestellt werden durch Destillation von ölsaurem mit Ameisensaurem Calcium¹⁾:



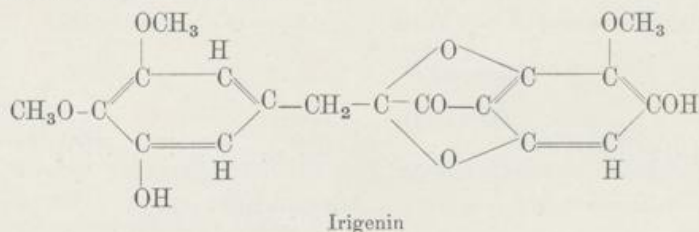
Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$ ²⁾, bildet feine, weiße, sich an feuchter Luft leicht hellgelb färbende, bei 208° schmelzende Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser, etwas leichter in Aceton, leicht in heißem Alkohol, nicht in Äther, Essigäther, Benzol und Chloroform.

Die Struktur entspricht dem Formelbilde:



Durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure wird Iridin bei $80-100^{\circ}$ zerlegt in Traubenzucker und in Irigenin.

Irigenin, $C_{18}H_{16}O_8$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 186° ab. Es besitzt die Konstitution:



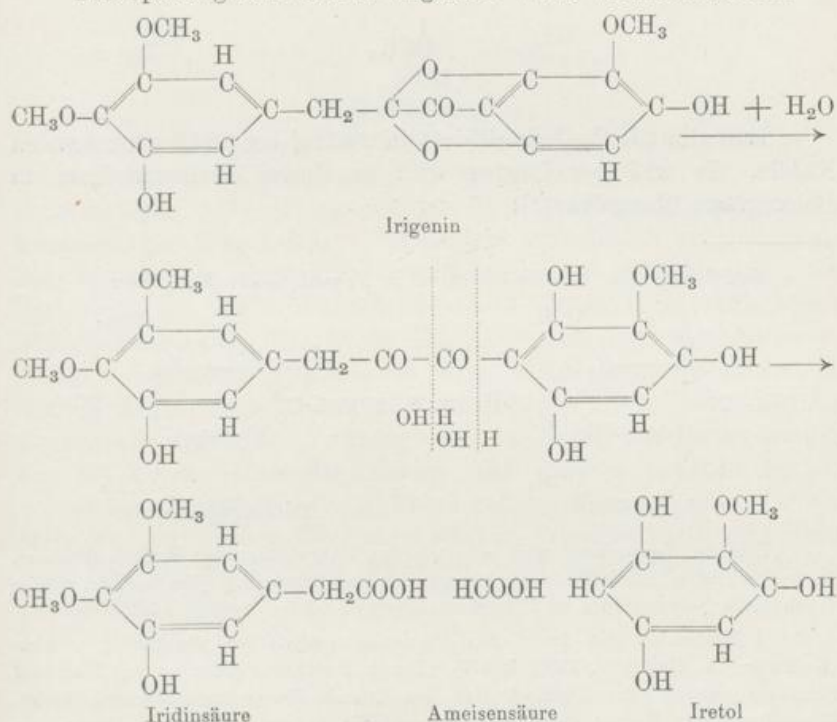
¹⁾ Schimmel & Cie., Chem. Centralbl. 1907, I, 1413.

²⁾ de Laire und Tiemann, B. 26 (1893) 2010.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Lauge, unter Abschluß von Luft, spaltet es sich in Ameisensäure, Iridinsäure und Iretol nach der Gleichung:



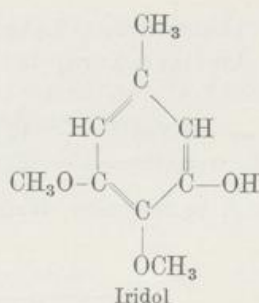
Die Spaltung läßt sich in folgender Weise veranschaulichen:



Iridinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (Dimethoxy-oxyphenyllessigsäure), bildet farblose bei 118° schmelzende Prismen und ist in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und siedendem Benzol löslich. Bei der trockenen Destillation entsteht bei 239° unter Kohlensäure-Abspaltung

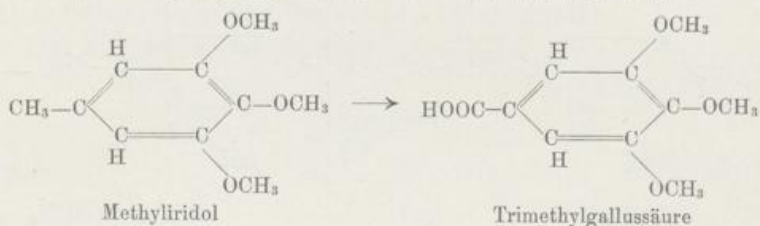
Iridol, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$, welches als farbloses Öl überdestilliert und bald zu großen, weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 57° erstarrt. Es besitzt die Struktur¹⁾:

¹⁾ Iridol liefert durch Behandlung mit Chloroform und Alkali zwei isomere Aldehyde, enthält daher im Benzolkern zwei substituierbare Wasserstoffatome, von denen das eine in ortho-, das andere in para-Stellung zum freien Hydroxyl steht. (Beweis der Stellung der freien Hydroxylgruppe.)



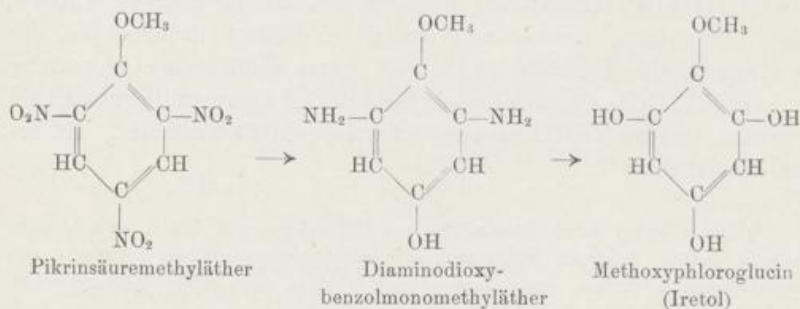
Iretol, $C_7H_8O_4$, kristallisiert in weißen, bei 186° schmelzenden Nadeln. In wäßriger Lösung wird es durch Natriumamalgam in Phloroglucin übergeführt¹⁾:

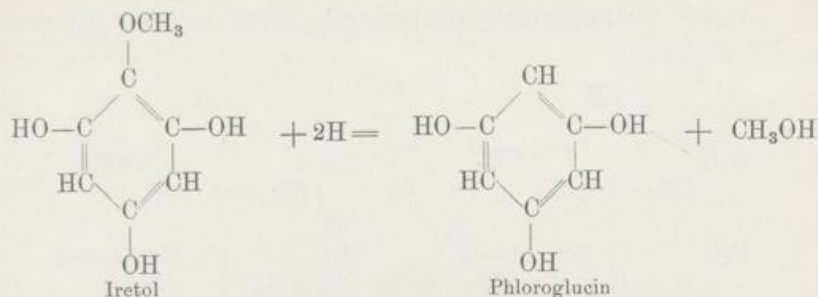
Methyliridol geht bei der Oxydation in Trimethylgallussäure über:



Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Oxydation der Methyliridinsäure. Methyliridinsäure liefert ferner mit Bromwasser eine Dibrommethyliridinsäure, welche durch heiße Salpetersäure zu Dibromtrimethylgallussäure oxydiert wird.

¹⁾ Synthetisch ist Iretol aus Pikrinsäuremethyläther dargestellt worden (Köhner, Ch. Centralbl. 1900, I, 417). Durch Reduktion desselben mit Zinn und Salzsäure entsteht das Dichlorhydrat des Diaminodioxybenzolmonomethyläthers. Wird dieses mit Wasser, dem etwas Zinnchlorür zugesetzt ist, 24 Stunden unter Durchleiten von Kohlensäure am Rückflußkühler erhitzt, so werden die beiden NH_2 -Gruppen durch Hydroxyle ersetzt:



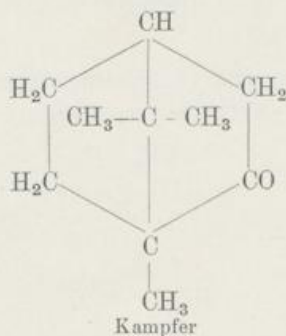


Camphora.

Cinnamomum Camphora Nees und Ebermayer. — Lauraceae —
Perseoideae — Cinnamomeae.

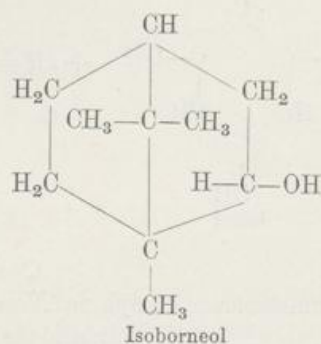
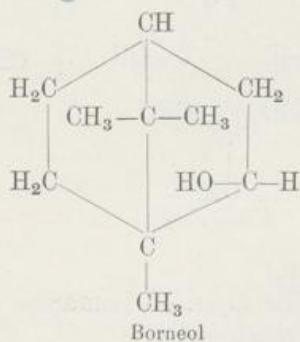
Kampfer, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (Japankampfer)¹⁾, bildet durchscheinende, körnig kristallinische, zähe Massen. Aus Alkohol kristallisiert er in glänzenden, hexagonalen Kristallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 175° , der Siedepunkt bei 204° . Kampfer ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigsäure, flüssigen Kohlenwasserstoffen, in fetten und in ätherischen Ölen. In Lösung, in geschmolzenem und in dampfförmigem Zustande ist Kampfer rechtsdrehend. Das Drehungsvermögen ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration der Lösung. Der optische Antipode des gewöhnlichen Kampfers ist der linksdrehende Matricaria-Kampfer (in Matricaria Parthenium, Tanacetum vulgare, Artemisia herba alba Asso).

Die Konstitution des Kampfers wird ausgedrückt durch das Formelbild:

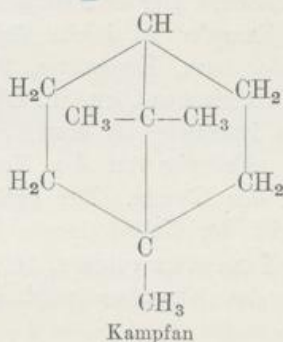


¹⁾ Ossian Aschan, Die Konstitution des Kampfers und seiner wichtigsten Derivate, Braunschweig, Vieweg & Sohn 1903. Derselbe, Über die Konstitution des Kampfers A. 316 (1901) 196. Bredt, B. 26 (1893) 3047; 27 (1894) 2092; 28 (1895) 316; A. 226 (1885) 249; 289 (1896) 1; 292 (1896) 55; 299 (1898) 131; 310 (1900) 112; 313 (1901) 369.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Borneol und Isoborneol,

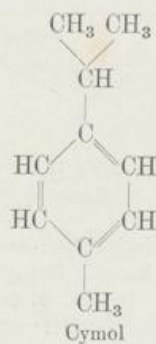


bei weitergehender Reduktion entstehen Kohlenwasserstoffe, unter denen wahrscheinlich das Kampfan

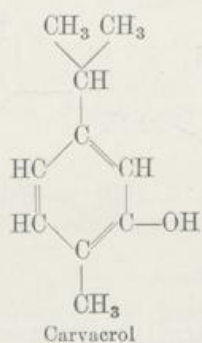


enthalten ist.

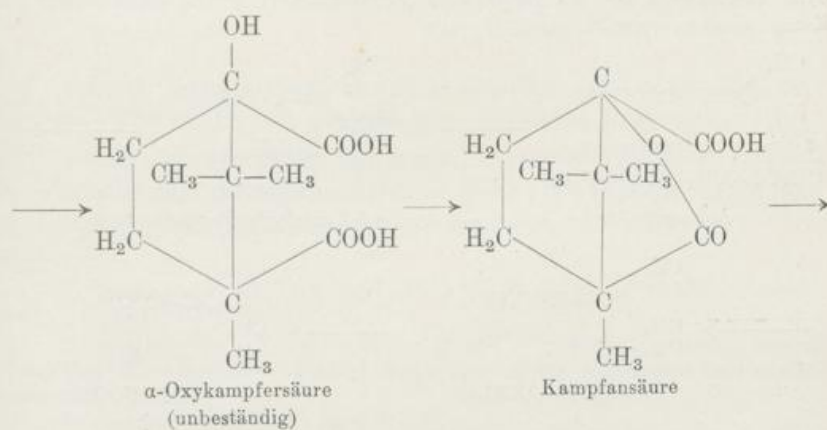
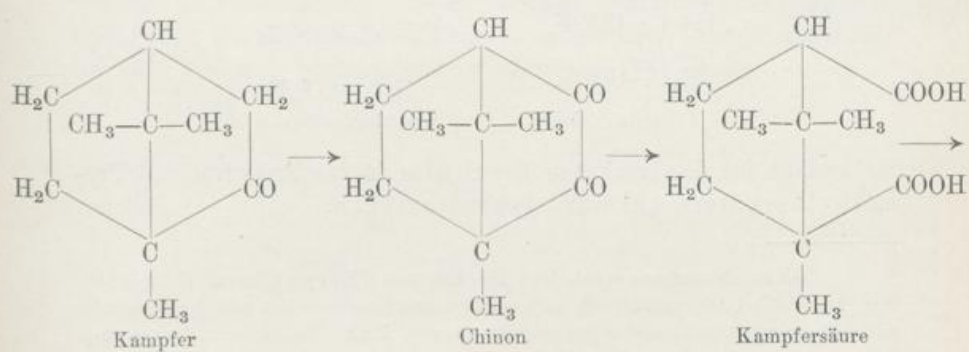
Durch Destillation mit Phosphorpentoxyd oder Phosphorpentasulfid entsteht Cymol (Methylisopropylbenzol),

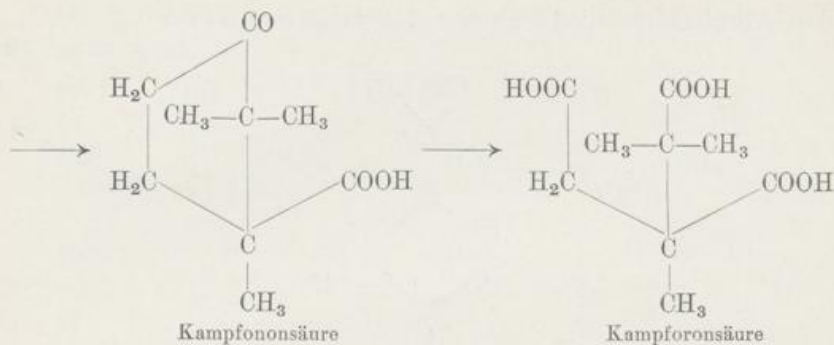


durch Erhitzen mit Jod Carvacrol (Cymophenol):

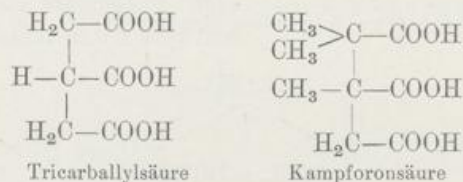


Oxydation führt zu folgenden Produkten:



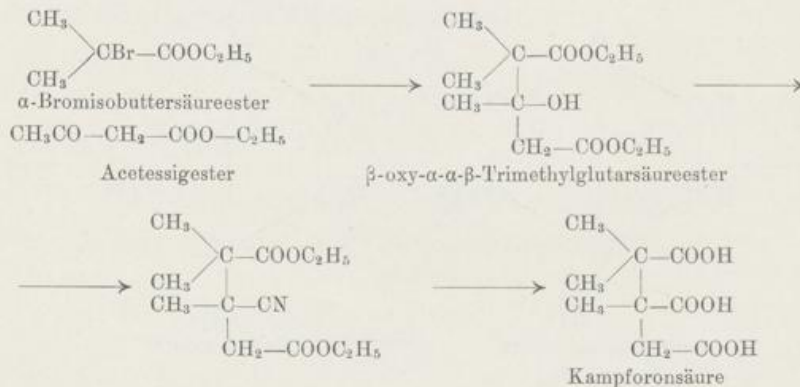


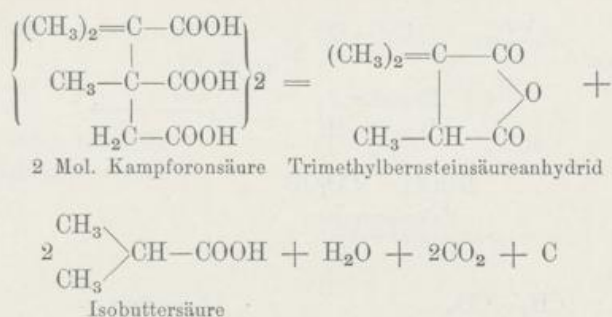
Die Kampforonsäure¹⁾ ist aufzufassen als Trimethylsubstitutionsprodukt der Tricarballysäure:



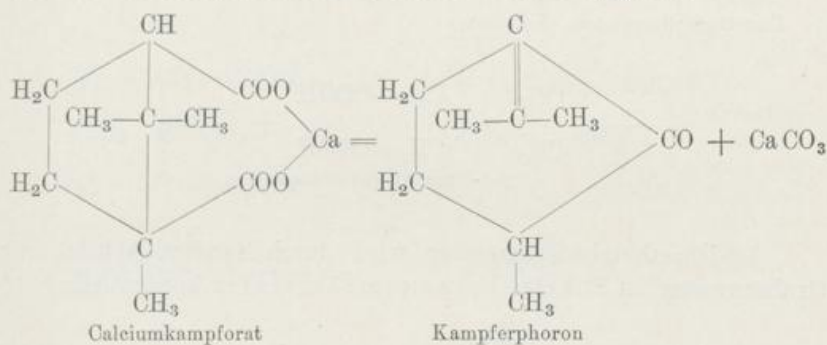
Sie zerfällt bei der trockenen Destillation in das Anhydrid der Trimethylbernsteinsäure und Isobuttersäure:

¹⁾ i-Kampforonsäure wurde von Perkin und Thorpe (Journ. of the chem. Soc. 71 (1897) 1190) synthetisch dargestellt durch Kondensation von Acetessigester mit α -Bromisobuttersäureester bei Gegenwart von Zink. Es entsteht β -oxy- α - α - β -Trimethylglutarsäureester; die β -Hydroxylgruppe wird gegen Chlor und dann gegen Cyan ausgetauscht und der entstandene β -Cyan- α - α - β -Trimethylglutarsäureester zu Kampforonsäure verseift:





Kampfersäure kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen und geruchlosen Blättchen vom Schmelzpunkt 186,5°. Die Lösungen sind rechtsdrehend. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Kampfersäureanhydrid, sublimierbare, glänzende bei 217° schmelzende Nadeln. Das Calciumsalz der Kampfersäure zerfällt bei der trockenen Destillation in Calciumkarbonat und Kampferphoron (Kamphoron), eine bei 200° siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit:



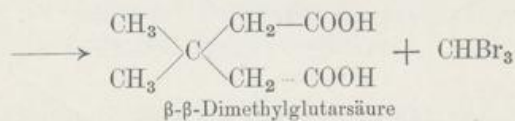
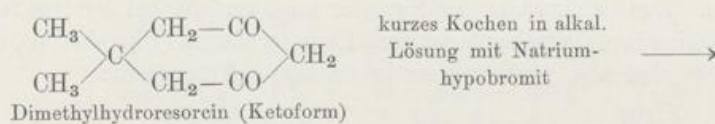
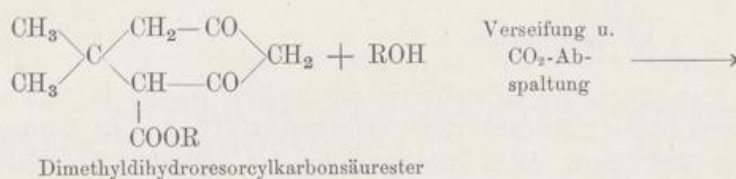
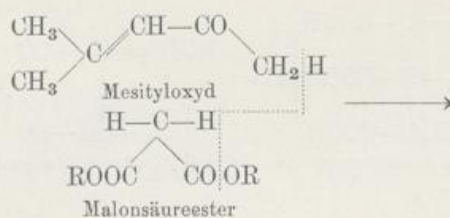
Sowohl Kampfersäure als auch Kampfer sind synthetisch darstellbar. Die Synthese¹⁾ verläuft nach folgenden Reaktionen:

Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Mesityloxyd²⁾ in alkoholischer Lösung entsteht Dimethylhydroresorcin³⁾ und daraus durch Natriumhypobromit β-β-Dimethylglutarsäure:

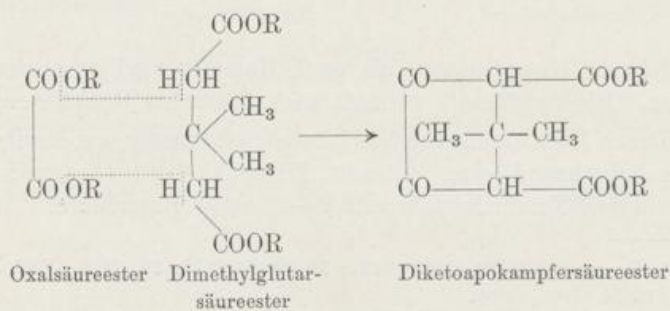
¹⁾ Komppa, B. 32 (1899) 1421; 34 (1901) 2472; 36 (1903) 4332. Dieckmann, B. 34 (1901) 1930.

²⁾ Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, entsteht (neben Phoron $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) durch Behandlung von Aceton mit wasserentziehenden Mitteln.

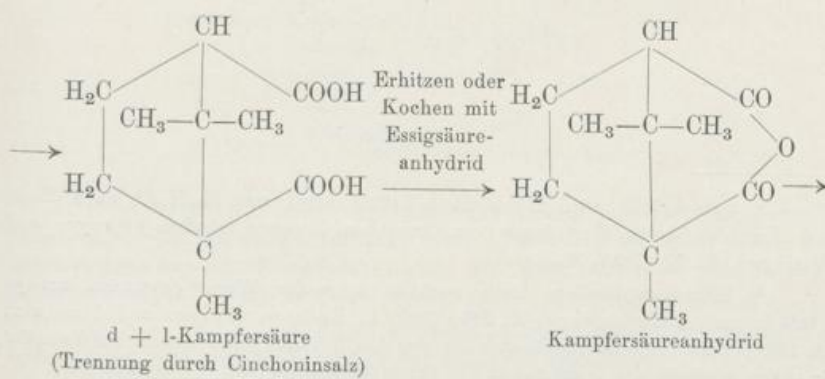
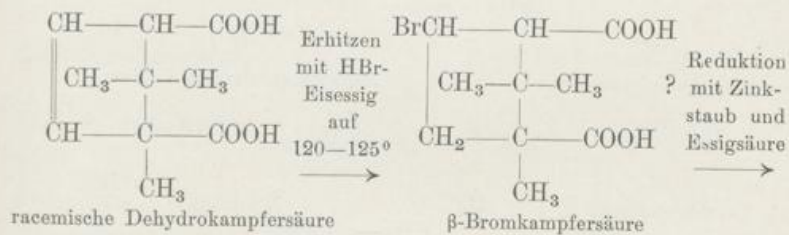
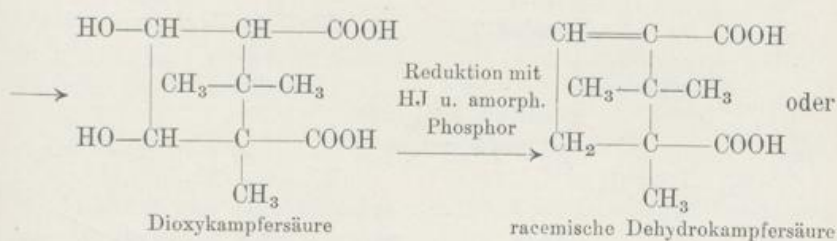
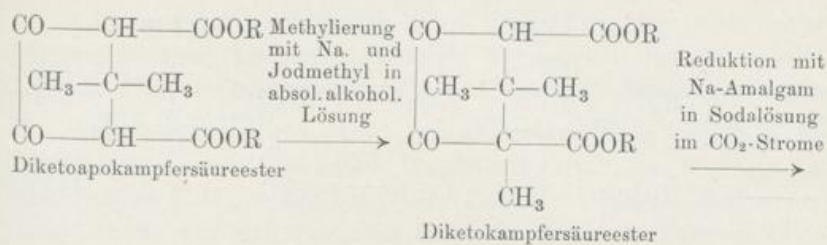
³⁾ Vorländer, A. 294 (1897) 314.

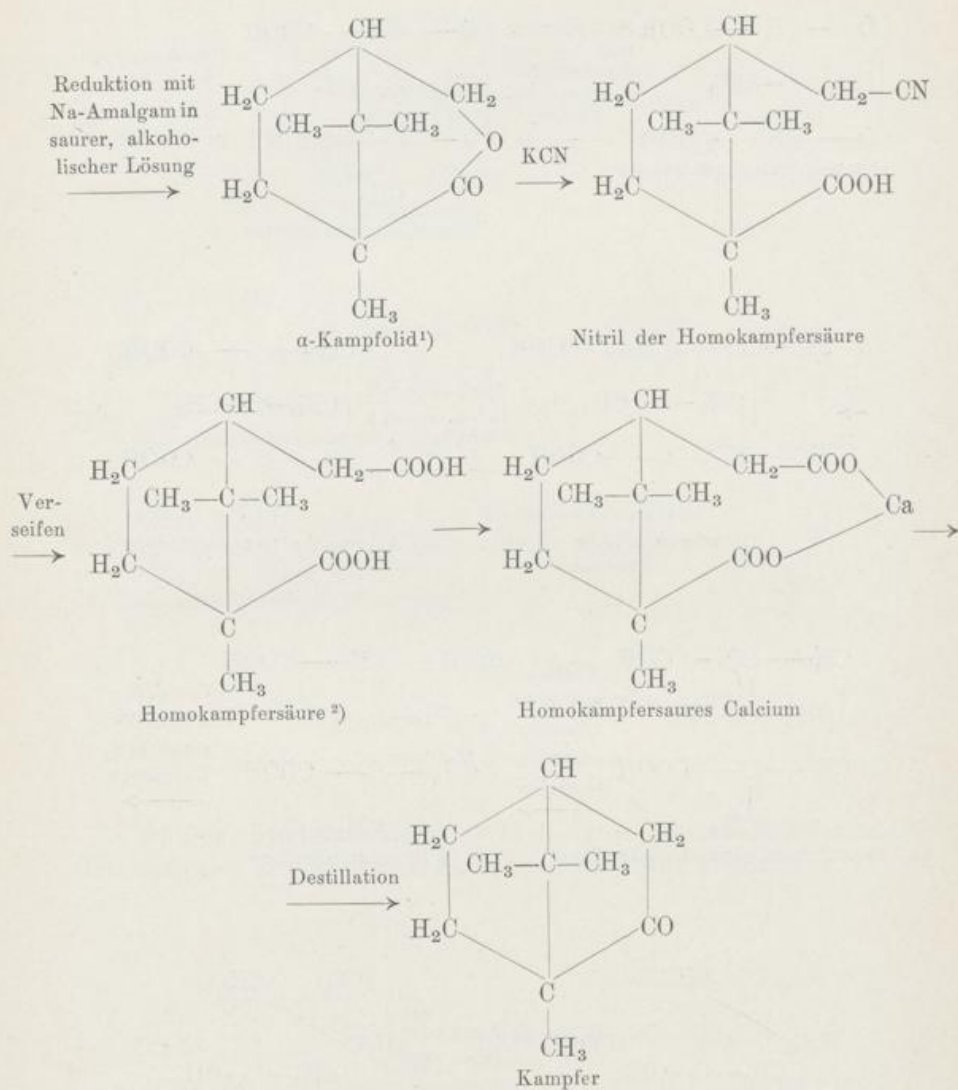


$\beta\text{-}\beta\text{-Dimethylglutarsäureester}$ wird durch Natriumalkoholat mit Oxalsäureester zu Diketoapokampfersäureester kondensiert:



Vom Diketoapokampfersäureester aus verläuft die Synthese nach folgenden Reaktionen:



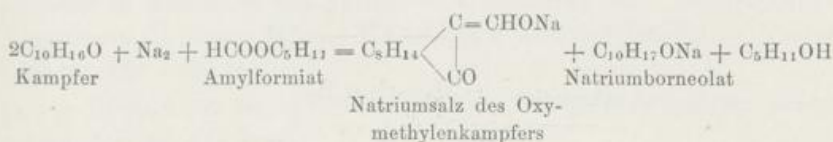


¹⁾ α -Kampfolid wird neben einem Lakton der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ auch direkt aus Kampfer durch Einwirkung von Caroschem Reagens erhalten (Baeyer und Villiger, B. 32 (1899) 3619.)

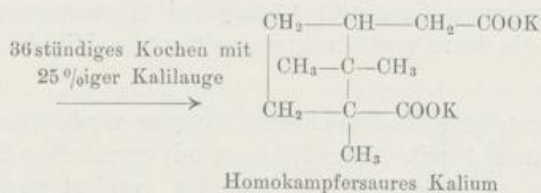
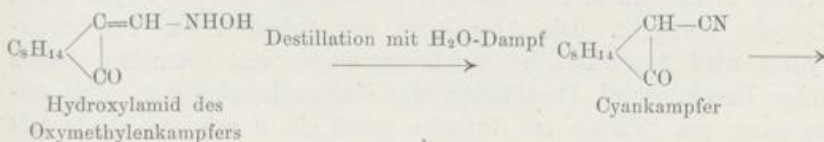
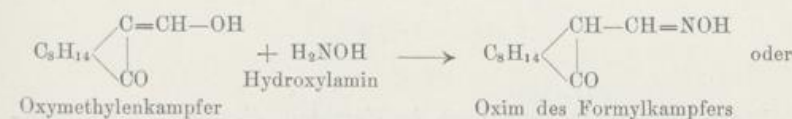
²⁾ Homokampfersäure kann auch in folgender Weise gewonnen werden (Bredt und v. Rosenberg, A. 289 (1896) 1; Bishop, Claisen und Sinclair, A. 281 (1894) 314): Durch Einwirkung von Amylformiat und Natrium auf Kampfer in Äther entsteht das Natriumsalz des Oxymethylenkampfers (Formylkampfer),

Die technischen Verfahren¹⁾ zur Darstellung von künstlichem Kampfer benützen als Ausgangsmaterial Terpentinöl, das zum größten Teil aus Pinen besteht und beruhen auf folgenden Reaktionen:

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in trockenes, abgekühltes Terpentinöl entsteht Pinenchlorhydrat²⁾ (s. S. 165), aus diesem durch Erhitzen mit Acetaten (Kalium — Blei — Zinkacetat) Bornyl- und Isobornylacetat, das durch Oxydation in Kampfer übergeführt werden kann:

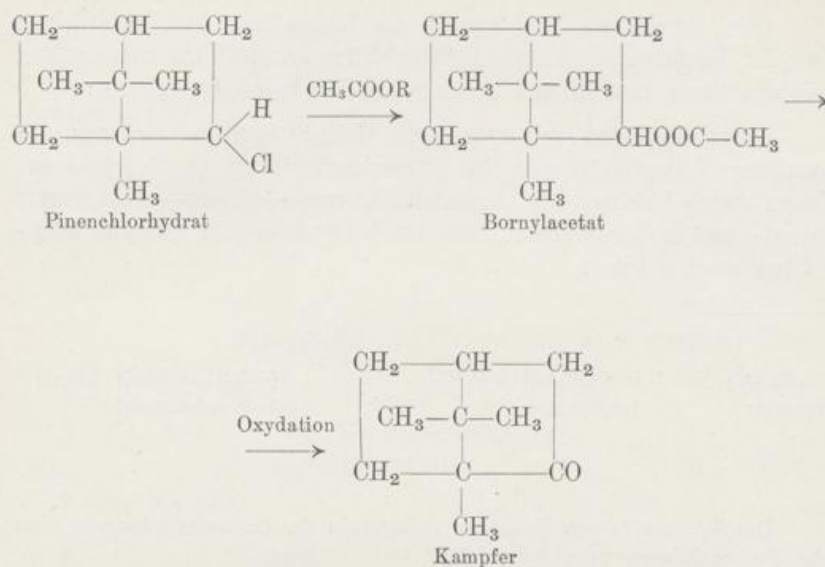


Das Salz wird durch Essigsäure zerlegt und der Oxymethylenkampfer nach folgenden Reaktionen weiter behandelt:



¹⁾ Vgl. Otto Schmidt, Die künstliche Darstellung des Kampfers aus Terpentinöl. Die chemische Industrie 1906 p. 241. A. Hempel, Über den gegenwärtigen Stand der Kampferfabrikation. Ch. Zeitg. 1907 p. 6. Rochussen, Zeitschr. f. angew. Chemie 20 (1907) 1401.

²⁾ Kindt, Tromsdorffs Journ. d. Pharmacie 11 II (1803) 132. Pinenchlorhydrat wurde früher auch als „künstlicher Kampfer“ bezeichnet.



Pinenchlorhydrat kann auch in Kampfen, dieses durch Hydratisierung in Isoborneol umgewandelt werden, das bei der Oxydation in Kampfer übergeht. Die Abspaltung von Salzsäure aus Pinenchlorhydrat wird bewerkstelligt durch Ammoniak und sekundäre Basen unter Druck, durch Destillation mit Kaliumphenolat usw. Die Anlagerung von Wasser an Kampfen geschieht durch Behandeln mit Eisessig und Schwefelsäure. Isoborneol läßt sich leicht und glatt durch Permanganate in saurer Lösung bei Gegenwart von Wasser oder andern, die Säure verdünnenden, indifferenten Mitteln zu Kampfer oxydieren ¹⁾.

Zur Darstellung von künstlichem Kampfer wird ferner die Eigenschaft des Pinens benutzt, beim Erhitzen mit organischen Säuren Ester des Borneols zu liefern, die zu Kampfer oxydiert werden können. Als Säuren werden Oxalsäure, Salicylsäure, Chlorbenzoësäure usw. verwendet.

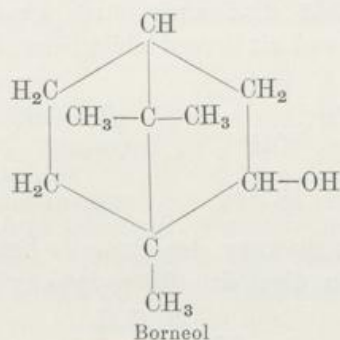
¹⁾ D. R. P. 197161 d. Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ch. Zeitg. 32 (1908) Rep. 291.

Folia Rosmarini.

Rosmarinus officinalis L. — Labiatae — Ajugoideae — Rosmarineae.
Bestandteile ¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Pinen (s. S. 164), Kampfen (s. S. 175), olefinisches Terpen ²⁾, Cineol (s. b. Fol. Eucalypti), Kampfer (s. S. 285), Borneol, Bornylacetat.]

— *Borneol* ³⁾, C₁₀H₁₈O (Borneokampfer, Sumatrakampfer), kristallisiert in weißen, glänzenden Blättchen oder hexagonalen Tafeln, welche kampferartigen und zugleich pfefferartigen Geruch besitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 203—204°, der Siedepunkt bei 212°. Borneol kommt in beiden optisch aktiven Modifikationen vor. Das Drehungsvermögen (in 20prozentiger alkoholischer Lösung) beträgt $[\alpha]_D = +37.44^\circ$ und -37.74° .

Borneol ist der, dem Kampfer (s. S. 285) entsprechende, sekundäre Alkohol und besitzt die Konstitution:



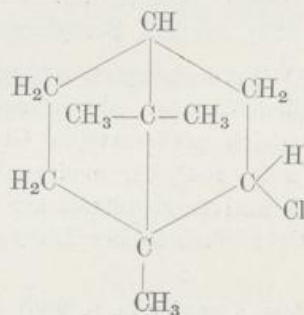
Halogene wirken zum Teil oxydierend auf Borneol, zum Teil bilden sie unbeständige Verbindungen. Halogenwasserstoffsäuren lagern

¹⁾ Lallemand, A. 114 (1860) 197. Montgolfier, Bull. soc. chim. d. Paris II 25 (1876) 17. Bruylants, Journ. d. Pharm. et d. Chim. II 29 (1879) 508; Pharm. Journ. III 10 (1879) 327; Jahresb. d. Ch. 1879 944. Weber, A. 238 (1887) 89. Haller, Compt. rend. 108 (1889) 1308. Gildemeister und Stephan, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 585.

²⁾ Das olefinische Terpen wurde noch nicht näher charakterisiert.

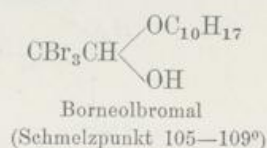
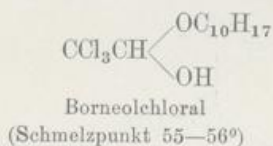
³⁾ Beckmann, B. 21 (1888) Ref. 321; Journ. f. prakt. Chem. [2] 55 (1897) 31; A. 250 (1889) 353. Plowmann, Pharm. Journ. III 4 (1874) 710. Haller, Compt. rend. 108 (1889) 1308; 109 (1889) 30, 456; 130 (1900) 688. Über isomere Borneole siehe Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, Braunschweig 1905 S. 1002; B. 41 (1908) 1092.

sich in der Kälte an¹⁾. Durch Einwirkung feuchter Halogenwasserstoffsäuren wird die Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt. So entsteht z. B. durch Chlorwasserstoffsäure Bornylchlorid (Pinenchlorhydrat):

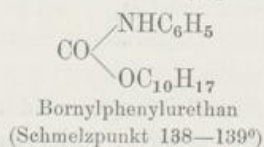


Bornylchlorid (Pinenchlorhydrat)

Dasselbe Produkt wird auch durch Phosphorpentachlorid gebildet²⁾. Mit Chloral und mit Bromal bildet Borneol Additionsprodukte³⁾,



welche zur Charakterisierung des Borneols benützt werden können. Zu demselben Zwecke dient das Bornylphenylurethan⁴⁾,



das durch Vereinigung von Borneol mit Phenylcarbimid entsteht.

Durch Oxydation wird Borneol zuerst in Kampfer übergeführt⁵⁾ und liefert bei weiterer Oxydation dieselben Produkte wie Kampfer

¹⁾ Wallach, A. 230 (1885) 226.

²⁾ Kachler, A. 164 (1872) 77; 197 (1879) 92; B. 11 (1878) 460. Wagner und Brickner, B. 32 (1899) 2317; B. 33 (1900) 2121. Zelinsky, B. 35 (1902) 4417.

³⁾ Haller, Compt. rend. 112 (1891) 145. Minguin, Compt. rend. 116 (1893) 889.

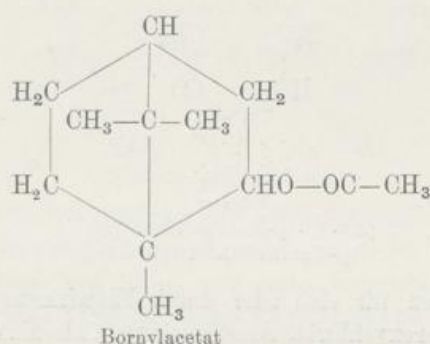
⁴⁾ Leuckart, B. 20 (1887) 115. Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] 49 (1894) 5.

⁵⁾ Pelouze, A. 40 (1841) 328. Schwanert, A. 128 (1863) 111.

(s. S. 287). Synthetisch kann Borneol dargestellt werden durch Reduktion des Kampfers in alkoholischer Lösung mit Natrium¹⁾ (s. S. 286).

— *Bornylacetat*²⁾, $C_{12}H_{20}O_2$, kristallisiert aus Petroläther in langen, bei 29° schmelzenden, nach Tannennadeln riechenden Kristallen. Der Siedepunkt liegt bei 106—107° (15 mm).

Das natürlich vorkommende Bornylacetat ist linksdrehend, seine Konstitution entspricht der Formel:



Synthetisch wird es dargestellt durch Erhitzen von Borneol mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid oder durch Behandlung von Pinenchlorhydrat mit trockenem Blei-, Magnesium- oder Quecksilberacetat bei Gegenwart von Essigsäure und wasserfreiem Chlorcalcium³⁾.

Fructus Carvi.

Carum Carvi *L.* — Umbelliferae — Apioideae — Ammineae — Carinae.

Bestandteile⁴⁾: Ätherisches Öl [enthält: Carvon, d-Limonen (s. S. 199), Dihydrocarvon, Dihydrocarveol, Diacetyl (s. S. 353), Methylalkohol (s. S. 350), Furfurol (s. S. 351), Acetaldehyd].

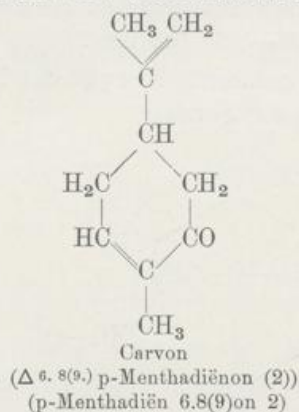
¹⁾ Berthelot, *A.* 110 (1859) 368. Jackson und Mencke, *Americ. chem. Journ.* 5 (1883) 270; 6 (1884) 404. Immendorff, *B.* 17 (1884) 1036.

²⁾ Bertram und Walbaum, *Arch. d. Pharm.* 231 (1893) 303.

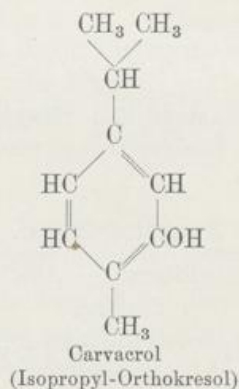
³⁾ Leemans, *Chem. Zeitg.* 1908 Rep. 460.

⁴⁾ Schimmel & Cie., *Ber.* 1899 II 32; 1905 I 50.

Carvon¹⁾, C₁₀H₁₄O (Carvol), ist eine farblose, nach Kümmel riechende Flüssigkeit, welche bei 230° siedet²⁾ und bei starker Abkühlung erstarrt. Das spezifische Gewicht beträgt 0,9645 (15°). Carvon ist als d-, l- und i-(d+l)-Carvon bekannt, die aktiven Carvone besitzen ein Drehungsvermögen von ca. ± 62°. Die Konstitution entspricht der Formel:



Beim Erhitzen für sich oder durch Einwirkung von Phosphor-pentoxyd, Phosphoroxychlorid, Ameisensäure, Chlorzink lagert es sich in Carvacrol um³⁾:

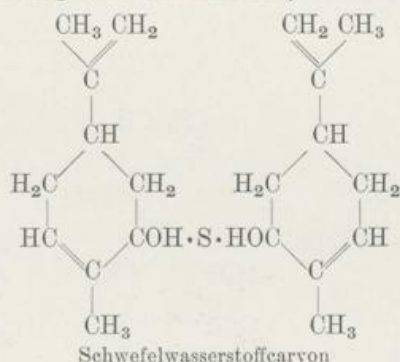


¹⁾ Völckel, A. 35 (1840) 308; 85 (1853) 246. Schweizer, Journ. prakt. Chemie 24 (1841) 271; 26 (1842) 118. Kekulé, B. 6 (1873) 933. Kekulé und Fleischer, B. 6 (1873) 1087. Beyer, Arch. d. Pharm. 221 (1883) 283. Goldschmidt, B. 17 (1884) 1577. Goldschmidt und Zürrer, B. 18 (1885) 1729. Goldschmidt und Kisser, B. 20 (1887) 486, 2071. Brühl, B. 20 (1887) 2307; B. 21 (1888) 473; B. 32 (1899) 1224. Rupe und Liechtenhan, B. 38 (1905) 1119.

²⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1905 I 50.

³⁾ Kreysler, B. 18 (1885) 1700. Reyhler, B. 26 (1893) Ref. 29. Klages, B. 32 (1899) 1516.

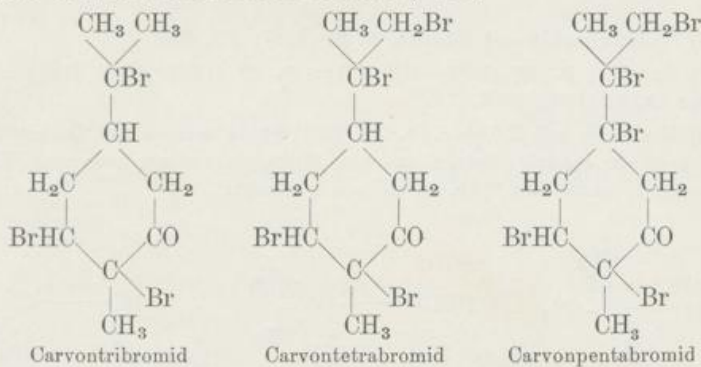
Mit Schwefelwasserstoff bildet Carvon eine Verbindung¹⁾, welche aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 224—225° kristallisiert und zur Isolierung des Carvons aus ätherischen Ölen benützt werden kann. Der Verbindung wird die Formel²⁾



zugeschrieben. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird aus der Schwefelwasserstoffverbindung Carvon regeneriert.

Beim Kochen mit einer, mit Soda versetzten Natriumbisulfatlösung entsteht das Natriumsalz der Carvondihydrodisulfonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ ³⁾. Das Salz bildet ein weißes, hygroskopisches Pulver; die Reaktion verläuft quantitativ und ist zur Bestimmung des Carvons empfohlen worden.

Durch Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff entstehen aus dem Carvon verschiedene Bromide⁴⁾ wie:



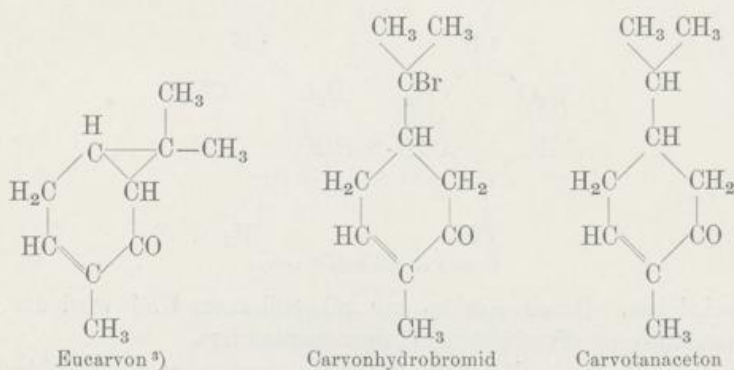
¹⁾ Varrentrapp, Handwörterbuch v. Liebig, Fittig & Wöhler, 1849 IV 686. Flückiger, B. 9 (1876) 470. Baeyer, B. 28 (1895) 640. Wallach, A. 305 (1899) 224.

²⁾ Harries und Stirm, B. 34 (1901) 1931.

³⁾ Labbé, Bull. soc. chim. [3] 23 (1900) 280.

⁴⁾ Wallach, A. 286 (1895) 119

Salzsäure bildet mit Carvon eine flüssige Verbindung, Bromwasserstoffsäure, das bei 32° schmelzende Carvonhydrobromid¹⁾; aus demselben entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali unter Bromwasserstoffabspaltung Eucarvon²⁾, durch Reduktion Carvotanacetone:

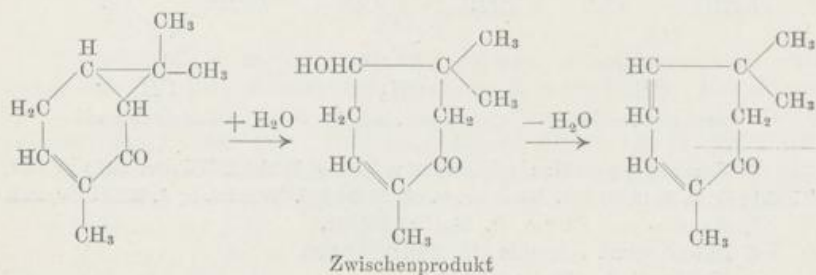


Hydroxylamin verbindet sich mit Carvon zu Carvoxim (Schmelzpunkt 71° für Oxim aus aktivem Carvon, 93° für Oxim aus inaktivem

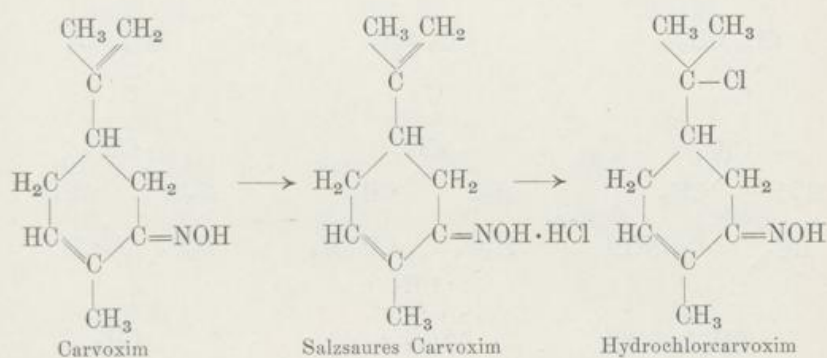
¹⁾ Goldschmidt und Kisser, B. 20 (1887) 487, 2071.

²⁾ Baeyer, B. 27 (1894) 810, 1912; B. 28 (1895) 646. Baeyer und Villiger, B. 31 (1898) 2068.

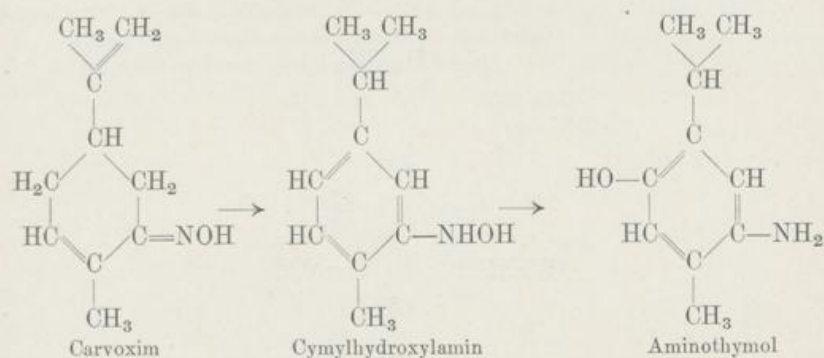
³⁾ Wallach und Köhler, (A. 339 (1905) 94) nehmen an, daß das bicyclische Eucarvon primär entstehe, dann aber, unter Hydrolyse und nachfolgender Wasserabspaltung, in ein stabiles Cykloheptadienon übergehe:



Carvon). Die salzsauren und bromwasserstoffsäuren Salze lagern sich in die isomeren Additionsprodukte um¹⁾:



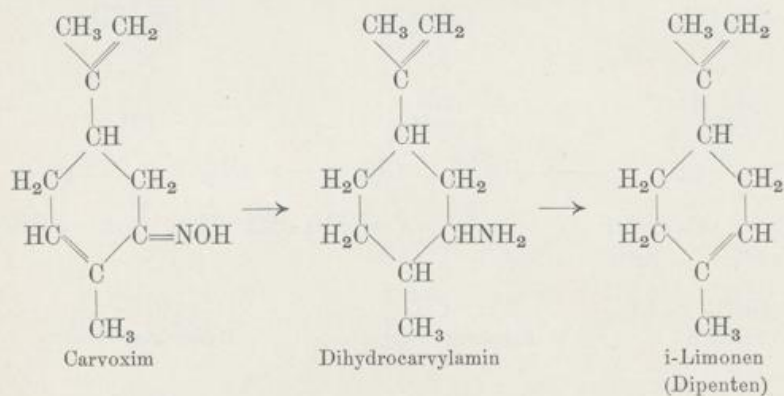
Wird Carvoxim in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, so wird es, indem sich als Zwischenprodukt Cymylhydroxylamin bildet, in Aminothymol umgewandelt²⁾:



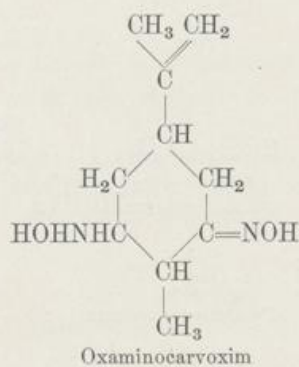
¹⁾ Goldschmidt, B. 17 (1884) 1577. Goldschmidt und Zürrer, B. 18 (1885) 1730. Goldschmidt und Kisser, B. 20 (1887) 488. Wallach, A. 270 (1892) 178. Baeyer, B. 29 (1896) 3.

²⁾ Wallach und Schrader, A. 279 (1894) 369. Wallach, A. 346 (1906) 271.

Durch Reduktion entsteht aus dem Carvoxim das Dihydrocarvylamin, welches mit salpetriger Säure i-Limonen liefert¹⁾:



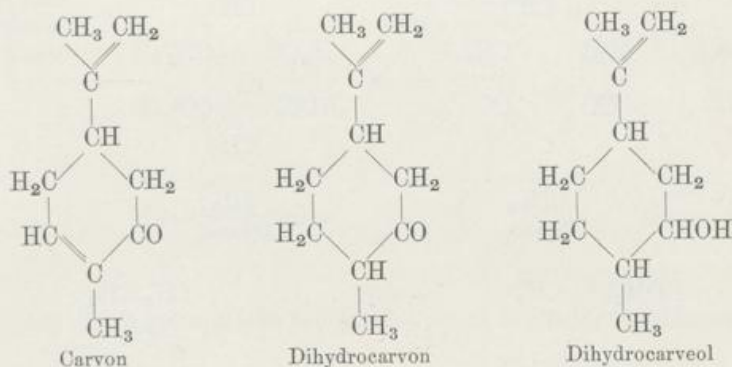
Bei Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin auf Carvon entsteht, neben Carvoxim, Oxaminocarvoxim²⁾:



¹⁾ Wallach, Kruse und Kerkhoff, A. 275 (1893) 129.

²⁾ Wallach und Schrader, A. 279 (1894) 367. Harries und Mayrhofer, B. 32 (1899) 1345.

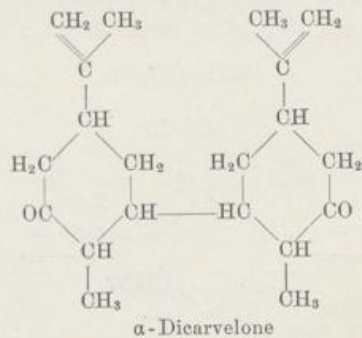
Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge führt Carvon in Dihydrocarvon¹⁾ über, Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert Dihydrocarveol²⁾:



Durch Oxydation³⁾ mit Kaliumpermanganat entsteht aus Carvon Oxyterpenylsäure, welche durch Reduktion in Terpenylsäure übergeführt werden kann. Als Zwischenglied bildet sich bei der Oxydation wahrscheinlich ein Diketon:

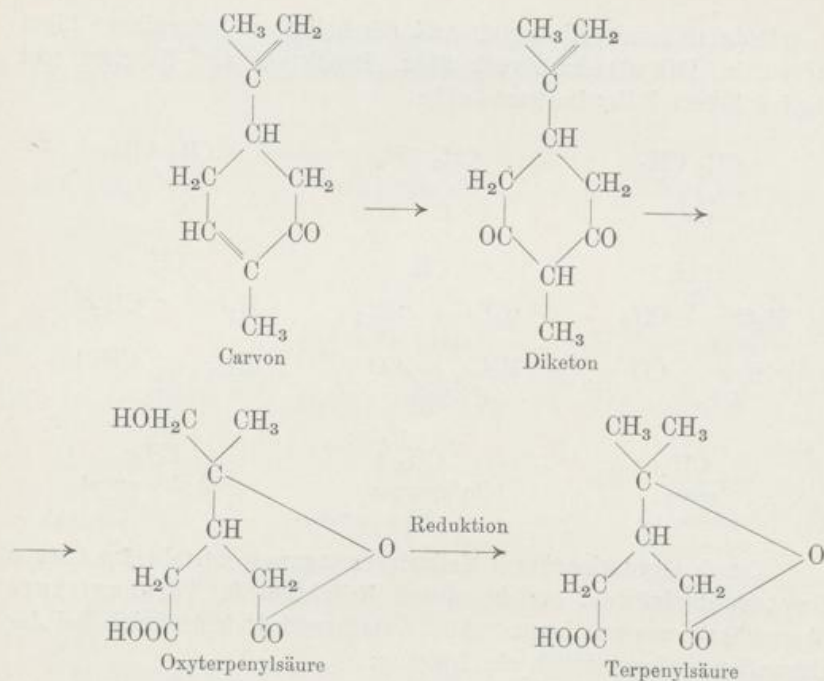
¹⁾ Wallach und Schrader, **A. 279** (1894) 377. Wallach, Löhr und Lipeinzki, **A. 305** (1899) 223. Harries und Kaiser, **B. 32** (1899) 1323.

Neben dem Dihydrocarvon entstehen eine Anzahl isomerer Dicarvelone; den α -Dicarvelonen erteilt Wallach die Formel:

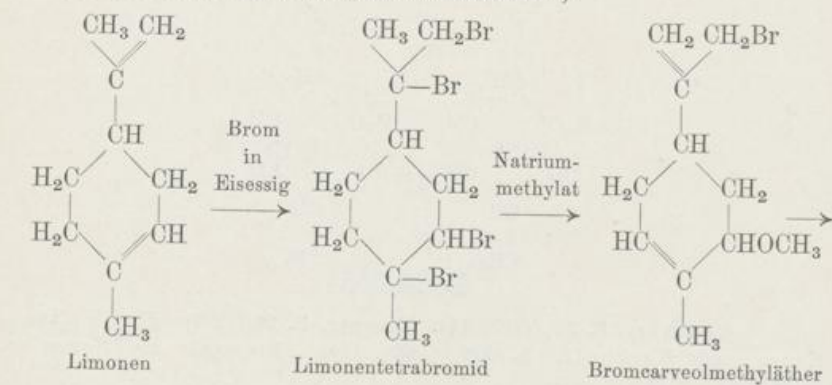


²⁾ Leuckart, **B. 20** (1887) 114. Baeyer, **B. 26** (1893) 821. Wallach, Kruse und Kerkhoff, **A. 275** (1893) 110. Tiemann und Semmler, **B. 28** (1895) 2141.

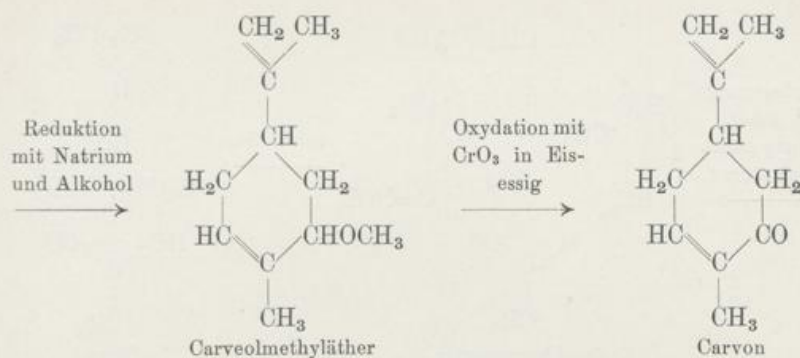
³⁾ Wallach, **B. 27** (1894) 1495. Best, **B. 27** (1894) 1218, 3333. Harries; **B. 34** (1901) 2105.



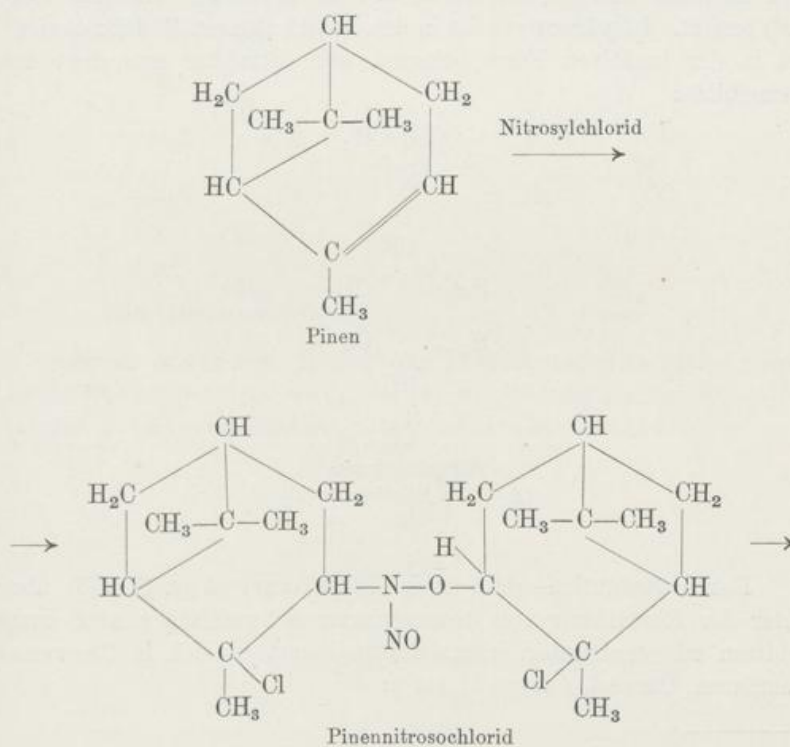
Synthetisch ist Carvon aus dem Limonen darstellbar durch Überführung desselben in Bisnitrosochlorid. *Von Nitrosylchlorid* Aus diesem wird durch Kalilauge Carboxim gebildet, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Carvon liefert (vgl. S. 203). Aus Limonen entsteht Carvon außerdem nach folgenden Reaktionen¹⁾:



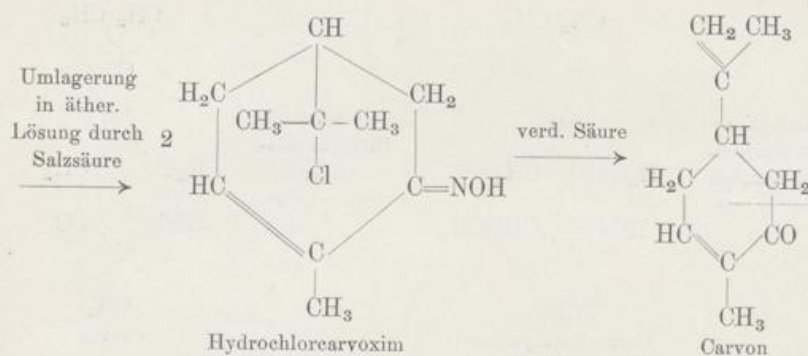
¹⁾ Wallach, A. 225 (1884) 318; 281 (1894) 129.



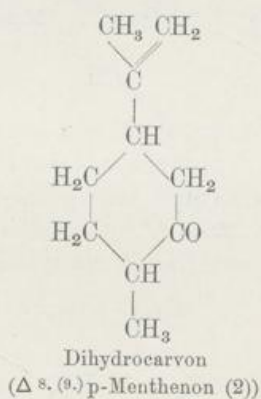
Aus Pinen gelangt man zum Carvon durch folgende Umsetzungen¹⁾:



¹⁾ Baeyer, B. 29 (1896) 12.
Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.



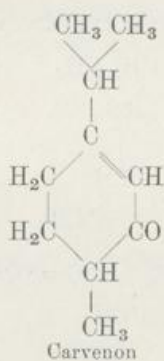
— *Dihydrocarvon*, $C_{10}H_{16}O$, ist ein, bei $221-222^\circ$ siedendes Öl, das nach Menthon und Carvon riecht und das spezifische Gewicht 0,928 (19°) besitzt. Dihydrocarvon ist in den optisch aktiven Modifikationen¹⁾ und in der inaktiven Form bekannt, seine Struktur entspricht dem Formelbilde:



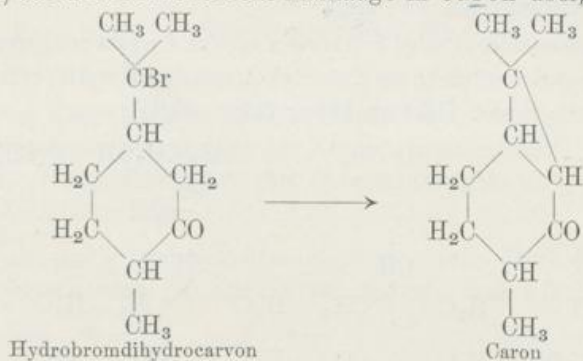
Durch Reduktion geht es in Dihydrocarveol (s. S. 308) über. Unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure lagert es sich in Carvenon (Camphren, Carveol, Carvenol) um²⁾:

¹⁾ Das Drehungsvermögen des aus Kümmelöl isolierten Dihydrocarvons beträgt $\alpha_D = -16^\circ 18'$.

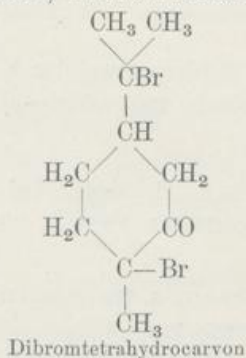
²⁾ Baeyer, B. 27 (1894) 1917. Wallach, A. 286 (1895) 103.



Durch Eisessig-Bromwasserstoff entsteht Hydrobromdihydrocarvon, das durch alkoholische Kalilauge in Caron übergeführt wird:

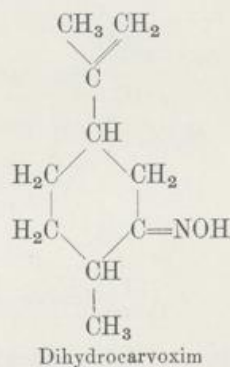


Brom, das in eine Lösung von Dihydrocarvon in Eisessig-Bromwasserstoff eingetragen wird, bewirkt die Bildung des, bei 69,5—70,5° (aktive Form) schmelzenden, Dibromtetrahydrocarvons¹⁾:



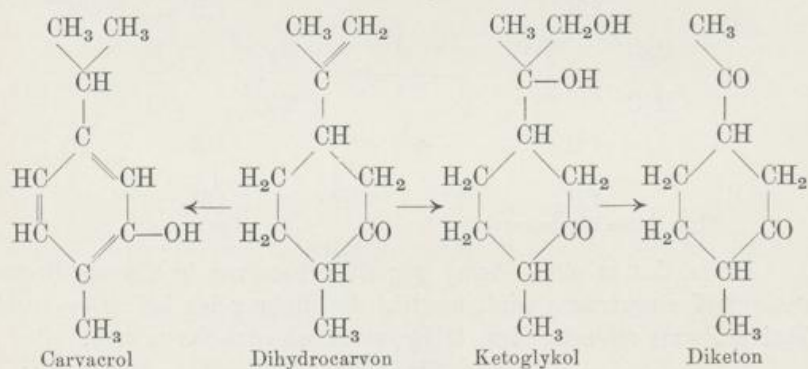
¹⁾ Wallach und Schrader, A. 279 (1894) 389; A. 286 (1895) 127.

Mit Hydroxylamin entsteht Dihydrocarvoxim¹⁾,



dessen Schmelzpunkt bei 89° liegt.

Durch Eisenchlorid wird Dihydrocarvon zu Carvacrol oxydiert²⁾, durch Permanganat entsteht ein Ketoglykol, das durch weitere Oxydation mit Chromsäure in ein Diketon übergeführt wird³⁾:



Synthetisch kann Dihydrocarvon durch Reduktion des Carvons (s. S. 303) mittels Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Natronlauge dargestellt werden.

*Dihydrocarveol*⁴⁾, C₁₀H₁₈O, siedet bei 224—225°; es besitzt einen angenehm terpeneolartigen Geruch. Das spezifische Gewicht

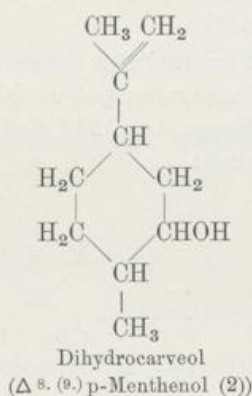
¹⁾ Wallach und Kerkhoff, A. 275 (1893) 116. Baeyer, B. 26 (1893) 823.

²⁾ Wallach, A. 286 (1895) 134.

³⁾ Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2141. Wallach B. 28 (1905) 2704.

⁴⁾ Leukart, B. 20 (1887) 114.

beträgt 0,927 (20°). Dihydrocarveol ist der, dem Dihydrocarvon entsprechende sekundäre Alkohol von der Formel:

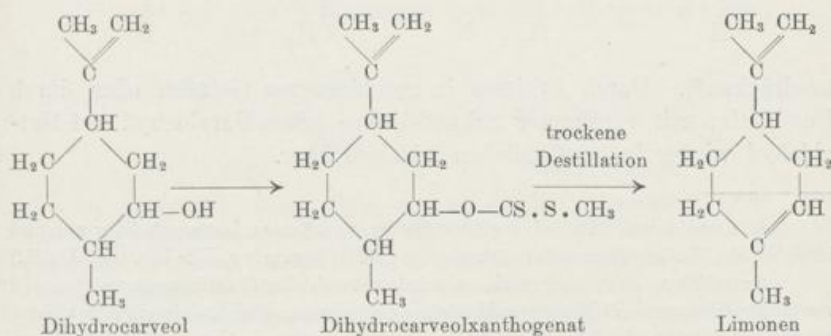


Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Terpinen¹⁾, durch Wasserabspaltung nach der Xanthogenatmethode²⁾ wird Limonen gebildet. Durch Oxydation mit Chromsäure geht Dihydrocarveol in Dihydrocarvon über.

Synthetisch wird Dihydrocarveol gewonnen durch Reduktion von Dihydrocarvon oder von Carvon mit Natrium und Alkohol³⁾.

¹⁾ Wallach, B. 24 (1891) 3984; A. 275 (1893) 113.

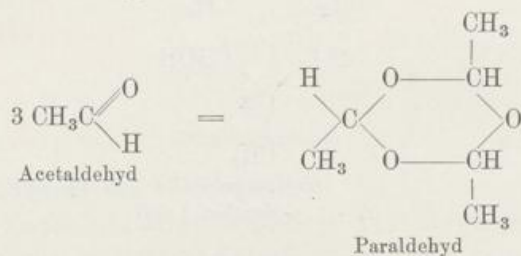
²⁾ Tschugaeff, B. 32 (1899) 3332; 33 (1900) 735.



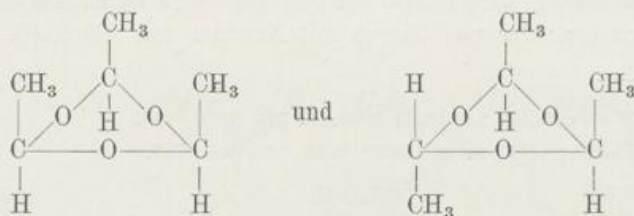
³⁾ Je nach den optischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials entstehen die entsprechenden Modifikationen. Die Drehung des im Kümmelöl aufgefundenen Dihydrocarveols beträgt nach Schimmel & Cie., Ber. 1895, I, 51 $\alpha_D = -6^\circ 14'$.

— *Acetaldehyd*¹⁾, C_2H_4O , ist eine farblose, leicht bewegliche, in Wasser lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 21° , welche bei starker Abkühlung erstarrt und bei $-120,6^\circ$ wieder schmilzt. Das spezifische Gewicht beträgt (16°) 0,7876.

Durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorzink, bei gewöhnlicher Temperatur, polymerisiert sich Acetaldehyd zu Paraldehyd, einer farblosen, bei 124° siedenden und unter $+10^\circ$ kristallisierenden Flüssigkeit:



Bei Temperaturen unter 0° polymerisieren sich 3 Moleküle Acetaldehyd zu dem schön kristallisierenden und sublimierbaren Metaldehyd. Die Isomerie der beiden polymeren Formen läßt sich durch die Strukturbilder



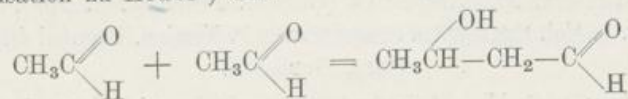
ausdrücken²⁾. Durch Erhitzen in geschlossenen Gefäßen oder durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure gehen Paraldehyd und Metaldehyd wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

¹⁾ Acetaldehyd tritt bei der Destillation von Samen fast regelmäßig auf und ist daher ein häufiger Bestandteil ätherischer Öle. (Semmler, Die äth. Öle, I, 565.)

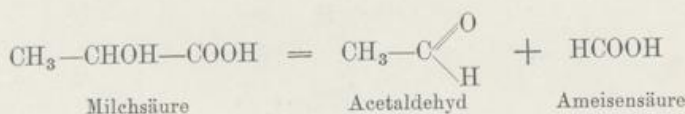
Acetaldehyd kann nachgewiesen werden durch die Blaufärbung, welche sehr verdünnte Lösungen mit Nitroprussidnatrium geben, wenn gleichzeitig ein sekundäres, aliphatisches Amin oder Piperidin in kleiner Menge vorhanden ist. (Rimini, Chem. Centralbl. 1898, II, 277. Lewin, B. 32 (1899) 3388.) Im übrigen zeigt Acetaldehyd die gewöhnlichen Aldehydreaktionen.

²⁾ Meyer und Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie I, 714.

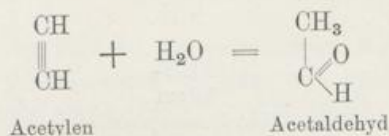
Durch längere Einwirkung von verdünnter Salzsäure oder beim Erhitzen mit Chlorzink und Wasser oder andern Salzlösungen tritt Polymerisation zu Aldol¹⁾ ein:



Acetaldehyd kann dargestellt werden durch Oxydation von Äthylalkohol, durch Erhitzen von Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure,



aus Acetylen durch Hydratation mit Säure bei Gegenwart von Quecksilberoxyd:

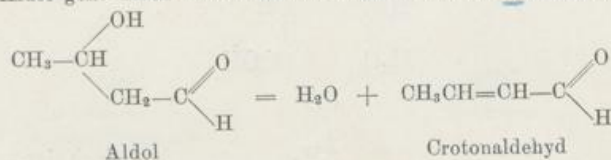


Fructus Anethi.

Anethum graveolens L. — Umbelliferae — Apioideae — Peucedaneae — Ferulinae.

Bestandteile²⁾: Ätherisches Öl [enthält Carvon (s. S. 298), d-Limonen (s. S. 199), Phellandren³⁾ (s. S. 181), Paraffin⁴⁾].

¹⁾ Aldol geht durch Wasseraustritt leicht in Crotonaldehyd über:



²⁾ Gladstone, Journ. chem. Soc. **25** (1872) 1; Jahresb. d. Chem. **1872**, 816. Nietzki, Arch. d. Pharm. **204** (1874) 317. Beyer, Arch. d. Pharm. **221** (1883) 283. Wallach, A. **227** (1885) 292. Ciamician und Silber, B. **29** (1896) 1799. Schimmel & Cie., Ber. **1897**, I, 13; **1898**, II, 20.

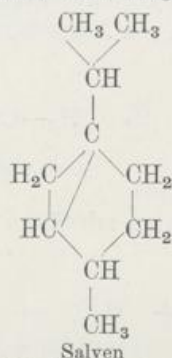
³⁾ Phellandren ist namentlich im englischen und spanischen Dillöl enthalten; der Gehalt an Phellandren rührt vielleicht davon her, daß Kraut mit zur Destillation verwendet wurde.

⁴⁾ Das Paraffin bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 64°. Im ostindischen Dillöl ist Dillapiol (s. b. Fol. Matico) enthalten.

Folia Salviae.

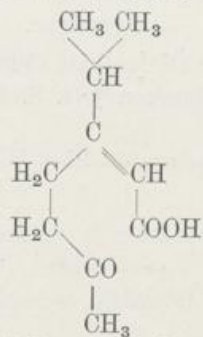
Salvia officinalis L. — Labiatae — Stachydoideae — Salviae.
Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Pinen (s. S. 164), Salven, Cineol (s. b. Fol. Eucalypt.), Sesquiterpen²⁾, Thujon, Borneol (s. S. 295)], Harz, Gerbstoff.

— *Salven*³⁾, C₁₀H₁₈ (Dihydrotanacetan?) ist vielleicht ein hydriert bicyklischer Kohlenwasserstoff, dem möglicherweise die Konstitution



(Dihydrotanacetan?)

zukommt. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 142—145°, ist rechtsdrehend und läßt sich durch Kaliumpermanganat zu einer Ketosäure oxydieren, die vielleicht mit der β-Tanacetoketosäure



β-Tanacetoketosäure

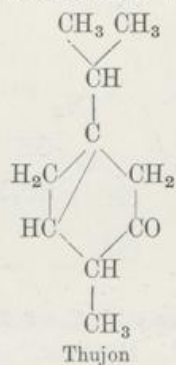
identisch ist.

¹⁾ Ilisch, Trommsdorff Journ. d. Pharm. 20, II (1811) 7. Herberger, Buchners Repert. f. Pharm. 34 (1830) 131. Rochleder, A. 44 (1842) 4. Tilden, Journ. chem. Soc. 31 (1877) I, 554; Jahresb. d. Chem. 1877, 427. Muir und Sugiura, Journ. chem. Soc. 37 (1880) 678; Jahresb. d. Chem. 1877, 957; 1878, 980; 1880, 1080. Wallach, A. 252 (1889) 103. Schimmel & Cie., Ber. 1894, II, 51; 1895, II, 40.

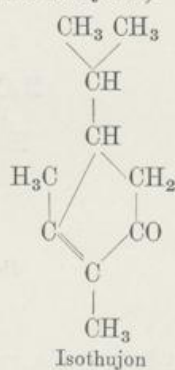
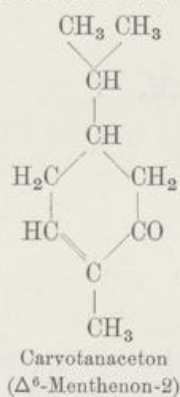
²⁾ Das Sesquiterpen, C₁₅H₂₄, siedet bei 264—270°.

³⁾ Seyler, B. 35 (1902) 550.

Thujon¹⁾, C₁₀H₁₆O (β-Thujon, Tanaceton, Salviol), ist eine farblose, angenehm riechende, etwas ölige Flüssigkeit, welche bei 200—201° siedet, das spezifische Gewicht (20°) von 0,9126 besitzt und nach rechts dreht. Es wird aufgefaßt als bicyklisches Keton von der Formel²⁾:



Thujon (Tanaceton) läßt sich in zwei isomere Ketone umwandeln. Durch Erhitzen in geschlossenen Gefäßen auf 280° entsteht das carvonähnlich riechende Carvotanacetone³⁾, durch Behandlung mit Schwefelsäure isomerisiert sich Thujon zu Isothujon⁴⁾:



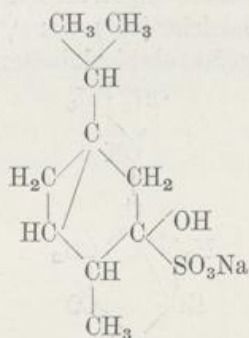
¹⁾ Man betrachtet Thujon und Tanaceton als physikalisch isomere Verbindungen und unterscheidet das linksdrehende α-Thujon und das rechtsdrehende β-Thujon = Tanacetone; das Salbeiöl enthält ein Gemenge von α- und von β-Thujon. (Wallach, A. 336 (1904) 270.)

²⁾ Semmler, B. 33 (1900) 275.

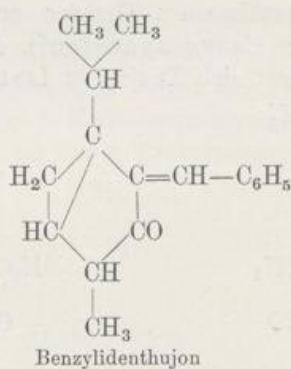
³⁾ Semmler, B. 27 (1894) 895; B. 33 (1900) 2454. Harries, B. 34 (1901) 1924. Wallach, A. 275 (1893) 182; A. 279 (1894) 384; B. 28 (1895) 1955.

⁴⁾ Baeyer, B. 27 (1894) 1922. Wallach, A. 286 (1895) 101; B. 30 (1897) 426. A. 323 (1902) 334.

Mit Natriumbisulfit bildet Thujon die Verbindung¹⁾



perlmutterähnliche, in Benzol und Äther unlösliche Schüppchen. Mit Benzaldehyd²⁾, Anisaldehyd, Piperonal³⁾ entstehen Kondensationsprodukte wie z. B. Benzylidenthujon(-tanacetone):



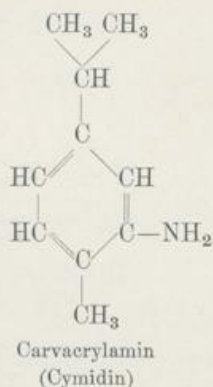
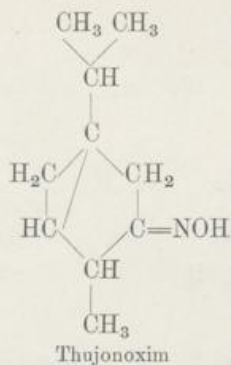
Mit Hydroxylamin verbindet sich Thujon zu Thujonoxim⁴⁾, aus dem durch verdünnte Schwefelsäure zum Teil Thujon regeneriert, zum Teil Carvacrylamin (Cymidin) gebildet wird:

¹⁾ Bruylants, **B.** 11 (1878) 451. Semmler, **B.** 25 (1892) 451.

²⁾ Semmler, **B.** 36 (1903) 4367.

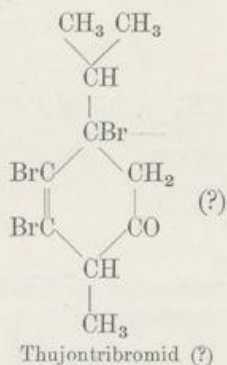
³⁾ Haller, Compt. rend. 140 (1905) 1626.

⁴⁾ Semmler, **B.** 25 (1892) 3344. Wallach, **A.** 277 (1893) 159; **A.** 336 (1904) 247. Tschugaeff, **B.** 34 (1901) 2277. Rimini, Chem. Centralbl. 1900, I, 1025.



Mit Semicarbazid entsteht ein Semicarbazon, welches Dimorphismus zeigt. Die hexagonale Modifikation schmilzt bei 174—175°, die rhombische bei 170—172°¹⁾.

Brom wirkt auf Thujon ein unter Bildung von Thujontribromid²⁾ (Schmelzpunkt 121—122°),



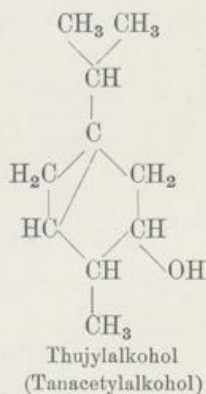
das sich zur Charakterisierung des Thujons eignet.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht Thujon in den sekundären Thujylalkohol³⁾ über:

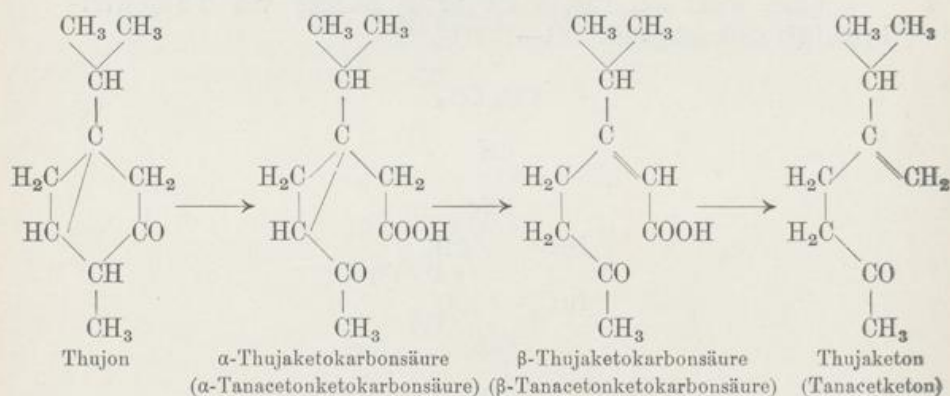
¹⁾ Wallach, A. 336 (1904) 253.

²⁾ Wallach, A. 275 (1893) 179; A. 286 (1895) 109.

³⁾ Semmler, B. 25 (1892) 3344. Wallach, A. 272 (1892) 109. Tschugaeff, B. 33 (1900) 3120. Haller und Martine, Compt. rend. 140 (1905) 1298.



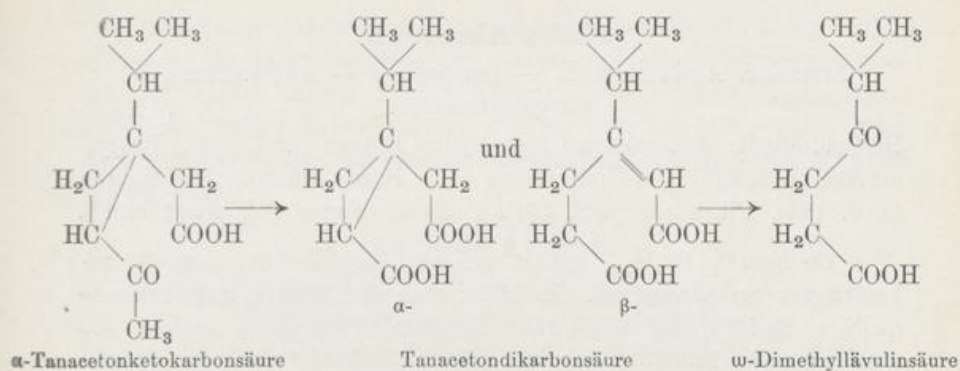
Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu der α -Thujaketokarbonsäure (α -Tanacetokarbonsäure), aus welcher durch Erwärmen die β -Thujaketokarbonsäure und bei weiterem Erhitzen das Thujaketon (Tanacetketon) entsteht¹⁾:



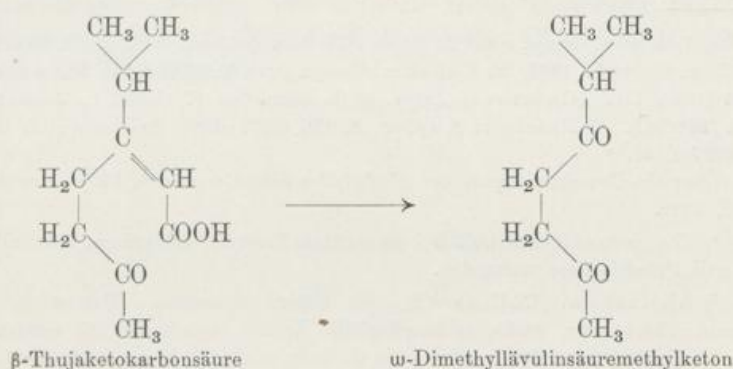
Durch Oxydation²⁾ der α -Thujaketokarbonsäure mit alkalischer Bromlösung entstehen die α -Tanacetondikarbonsäure (Tanacetogendikarbonsäure) und die β -Tanacetondikarbonsäure, aus welcher bei weiterer Oxydation ω -Dimethylävalinsäure gebildet wird:

¹⁾ Wallach, A. 272 (1892) 113. Semmler, B. 25 (1892) 3347; B. 33 (1900) 275. Tiemann und Semmler, B. 30 (1897) 431.

²⁾ Semmler, B. 25 (1892) 3348. Tiemann und Semmler, B. 30 (1897) 429; B. 31 (1898) 2311. Wallach, B. 30 (1897) 424.



Die β -Thujaketokarbonsäure liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat ω -Dimethyläulinsäuremethylketon:



Herba Tanaceti.

Tanacetum vulgare *L.* — Compositae — Anthemideae —
Chrysantheminae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält Tanaceton (s. S. 313), l-Kampfer (s. S. 285), Borneol (s. S. 295), Pinen (?), Tanacetin²⁾].

¹⁾ Persoz, Compt. rend. 13 (1841) 436; A. 44 (1842) 313; Journ. f. prakt. Chem. 25 (1842) 55. Vohl, Arch. d. Pharm. 124 (1853) 16. Bruylants, B. 11 (1878) 449. Semmler, B. 25 (1892) 3343. Schimmel & Cie, Ber. 1895, II, 35.

²⁾ Tanacetin ist ein Bitterstoff. Er bildet eine amorphe, braune Masse, welche in Wasser und Weingeist leicht, in Äther nicht löslich ist und durch Tannin gefällt wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die in Braun und endlich in Blutrot übergeht (Leppig, B. 15 (1885) 1088).

Herba Absinthii.

Artemisia Absinthium L. — Compositae — Anthemideae —
Chrysantheminae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Thujon (s. S. 313), Thujylalkohol (s. S. 316)²⁾, Palmitinsäure (s. b. Fruct Amomi.), Phellandren (s. S. 181), Pinen (?) (s. S. 164), Cadinen, blaues Öl], Absinthin³⁾.

— Cadinen⁴⁾, $C_{15}H_{24}$, gehört zu den bicyklischen, doppelt ungesättigten Sesquiterpenen. Es bildet eine dickflüssige, linksdrehende ($[\alpha]_D = 98,56^\circ$), bei $274-275^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche das spezifische Gewicht (20°) von 0,918 besitzt. Wird Cadinen in Chloroform oder Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so tritt eine grüne Färbung auf, die in Indigo blau und beim Erwärmen in Rot übergeht.

¹⁾ Leblanc, Compt. rend. **21** (1845) 379; Ann. d. Chem. et Phys. III, **16** (1846) 333; Chem. Centralbl. **1846**, 62. Cahours, Compt. rend. **25** (1847) 725. Schwanert, A. **128** (1863) 110. Gladstone, Journ. of th. chem. Soc. **17** (1864) 1; Jahresb. d. Chem. **1863** 549. Beilstein u. Kupfer, A. **170** (1873) 290. Schimmel & Cie., Ber. **1897** I, 51.

Über die Charakterisierung des Absinthöles siehe Cuniassé, Chem. Centralbl. **1907** I, 1289.

²⁾ Thujylalkohol ist sowohl frei als auch als Ester der Essigsäure, Isovaleriansäure und Palmitinsäure vorhanden.

³⁾ Absinthin, $C_{30}H_{48}O_8$ (?), der bitter schmeckende Bestandteil des Wermuts, bildet feine, weiße, seidenglänzende Nadeln, welche bei 68° schmelzen. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Glukose, einen flüchtigen Bestandteil und in einen harzartigen Körper gespalten. (Mein, A. **8** (1831) 61. Luck, A. **54** (1845) 112. Kromeyer, Arch. d. Pharm. **108** (1861) 129. Duquesnel, Bull. Therapeut. **107** 438. Senger, Arch. d. Pharm. **230** (1892) 94. Bourcet, Bull. soc. chim. III, **19** (1898) 537.) Als Begleiter des Absinthins isolierten Adrian und Trillat (Compt. rend. **127** (1898) 874; **128** (1899) 115) eine Substanz $C_{52}H_{82}O_{20}$ (gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 165°) und das farblos kristallisierende Anabsinthin, $C_{25}H_{44}O_4$ (Schmelzpunkt $258-259^\circ$). Konzentrierte Schwefelsäure löst Anabsinthin mit violettroter, allmählich in Blau übergehender Farbe.

⁴⁾ Cadinen ist ein ziemlich verbreiteter Kohlenwasserstoff und ist unter verschiedenen Namen beschrieben worden (Sesquitereben, Sesquiterebenthen, Sesquiterpen, Parakampfen, Cedren, Galipen, Amyren). Es ist z. B. enthalten im Oleum Cadinum, im Cubebenöl, Sabinaöl, Fichten- und Kiefernadelöl, Asa foetida-Galbanum-Weihrauchöl usw. Soubeiran und Capitaine, A. **34** (1840) 323. Wallach, A. **238** (1887) 84; A. **239** (1887) 49; A. **252** (1889) 150; A. **271** (1892) 303; A. **279** (1894) 391. Schreiner und Kremers, Pharm. Arch. **2**, 299; Proc. Pharm. Assoc. **47** 180. Genvresse, Compt. rend. **138** (1904) 1228. Deussen und Lewinsohn, A. **359** (1908) 260.

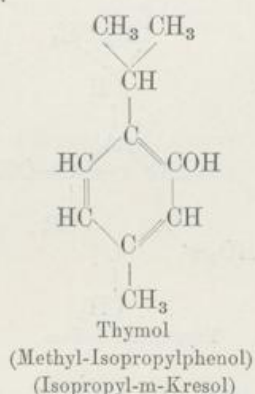
Mit Halogenwasserstoff bildet Cadinen kristallisierte Anlagerungsprodukte, die durch Erhitzen mit Anilin oder mit Natriumacetat und Eisessig wieder zerlegt werden können. Das Nitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, bildet ein weißes Kristallpulver, welches zwischen $105-110^\circ$ unter Zersetzung schmilzt, das Cadinennitrosochlorid, $C_{15}H_{24}NOCl$, schmilzt bei $93-94^\circ$.

Fructus Ajowan.

Carum Ajowan, *Benth. & Hook.* (Ptychotis Ajowan D. C.) —
Umbelliferae — Apioideae — Ammineae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Thymol, Cymol, Terpen²⁾], Fett.

— *Thymol*³⁾, $C_{10}H_{14}O$ (Thymiankampfer, Thymiansäure, Cymophenol), bildet farblose, durchsichtige, nach Thymian riechende Kristalle, welche bei $50-51^\circ$ schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 232° . Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich nur wenig in Wasser und ist in Natronlauge, Alkohol, Chloroform, Petroläther leicht löslich. Thymol besitzt die Konstitution:



Durch Reduktion mit Phosphorpentasulfid geht es in Cymol über⁴⁾, durch Reduktion mit Wasserstoff, in Gegenwart von metallischem Nickel, wird Hexahydrothymol (α -Thymomenthol) gebildet⁵⁾.

¹⁾ Haines, Journ. chem. Soc. 8 (1856), Jahresb. d. Chem. 1856 622. Stenhouse, A. 93 (1855) 269; A. 98 (1856) 309. Fittica, B. 6 (1873) 943.

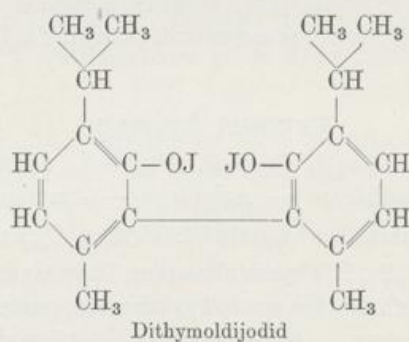
²⁾ Das Gemisch des nicht näher bekannten Terpens mit Cymol wird unter dem Namen „Thymen“ als Seifenparfüm benutzt.

³⁾ Lallemand, Compt. rend. 37 (1853) 498; 38, 375, 1022; A. 101 (1857) 119; 102 (1857) 119.

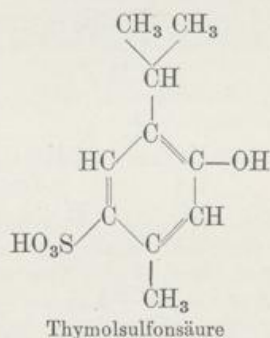
⁴⁾ Fittica, A. 172 (1874) 305.

⁵⁾ Brunel, Compt. rend. 137 (1903) 1268; 140 (1905) 252.

Halogene wirken substituierend auf Thymol ein, durch Einwirkung von Jod auf alkalische Thymollösung entsteht Dithymoldijodid (Aristol):



Durch Schwefelsäure entsteht in der Kälte¹⁾ Thymolsulfonsäure



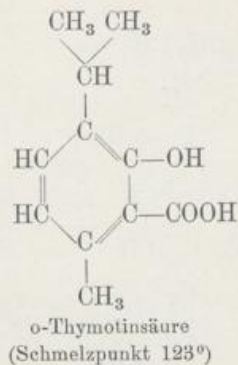
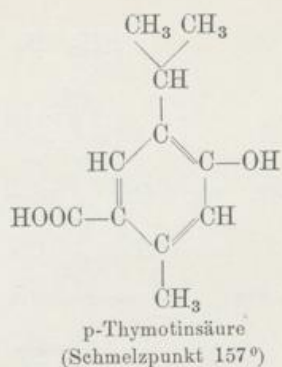
vom Schmelzpunkt 91—92°, die durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in Thymochinon (Thymoöl) übergeführt wird²⁾.

Bei der Behandlung eines Gemenges von Thymol und Natronhydrat mit Tetrachlorkohlenstoff unter Druck wird p-Thymotinsäure, bei der Behandlung von Thymol mit Natrium und Kohlensäure wird o-Thymotinsäure³⁾ gebildet:

¹⁾ Stebbins, Americ. chem. journ. 3 106. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme entstehen isomere Thymolsulfonsäuren.

²⁾ Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. f. Chemie 1869 44.

³⁾ Kotek, B. 16 (1883) 2101. Kolbe und Lautemann, A. 115 (1860) 205.

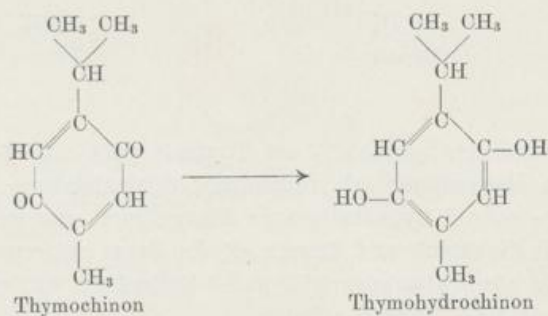


Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd wird Thymol in Propylen und m-Kresol aufgespalten¹⁾, durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht das, in gelben, bei 45,5° schmelzenden, durchdringend riechenden Nadeln kristallisierende Thymochinon²⁾.

Synthetisch kann Thymol nach folgenden Reaktionen³⁾ dargestellt werden:

¹⁾ Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. f. Chemie 1869, 43.

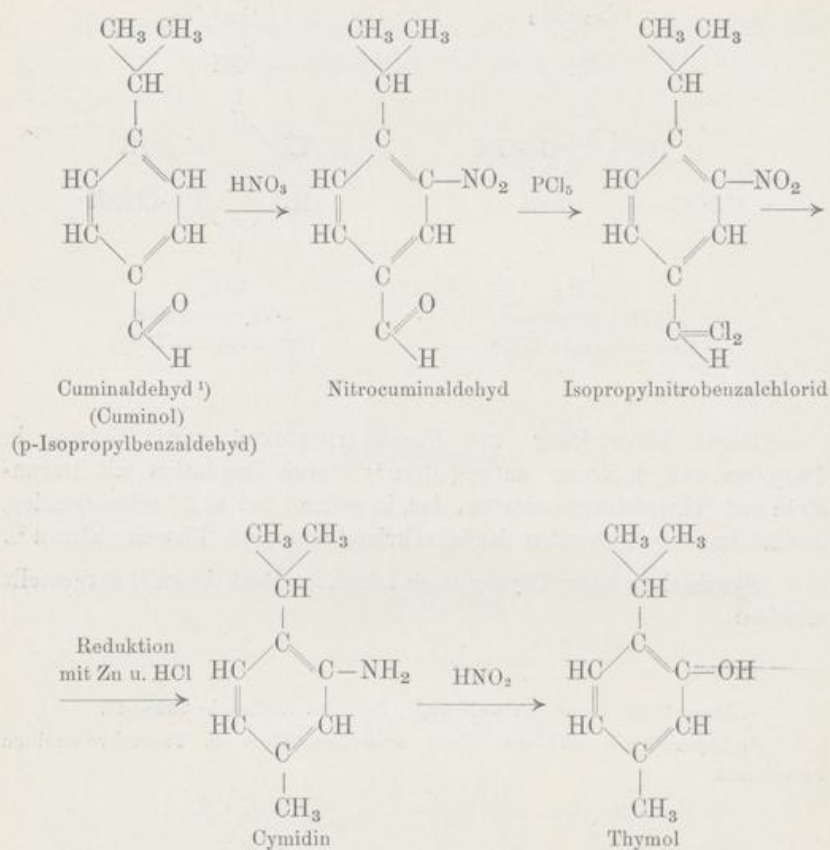
²⁾ Thymochinon läßt sich durch schweflige Säure zu Thymohydrochinon reduzieren:



Beide Verbindungen sind im Öl von *Thuja articulata* und im Öl von *Monarda fistulosa* aufgefunden worden. Der Dimethyläther des Thymohydrochinons findet sich im Arnica-wurzelöl.

Über die Oxydation des Thymols durch Fermente siehe Cousin und Hérissé, Journ. d. Pharm. et de Chim. [6] 26 (1907) 487.

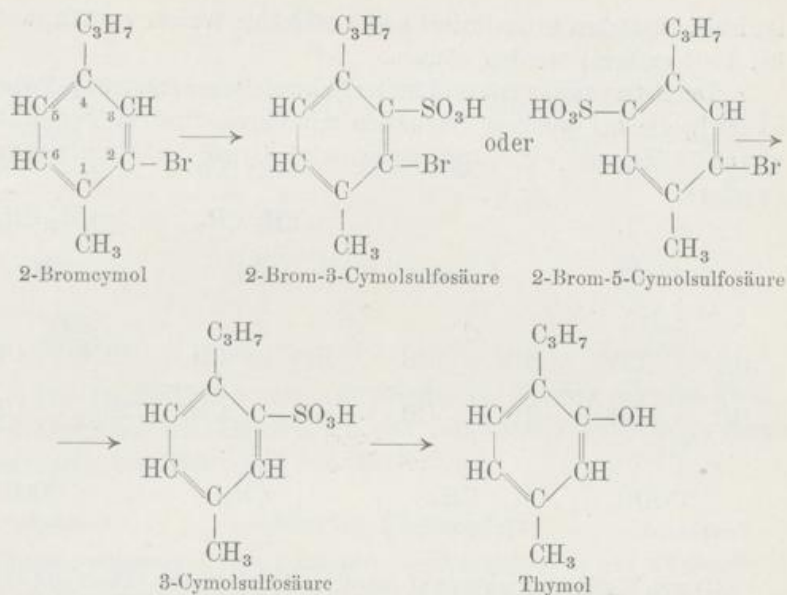
³⁾ Widmann, B. 15 (1882) 166.



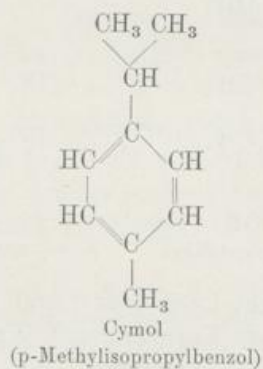
Die technische Synthese²⁾ des Thymols geht vom 2-Bromcymol aus. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wird dieses in 2-Brom-3- oder 5-Cymolsulfosäure übergeführt, aus welcher durch Erhitzen mit Zinkstaub und Ammoniak das Brom entfernt wird. Aus dem Zinksalz der entstandenen Cymol-3-Sulfosäure wird durch Verschmelzen mit Kali Thymol erhalten:

¹⁾ Cuminaldehyd entsteht durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure auf ein Gemisch von Isopropylbenzol (Cumol), Benzol, Aluminiumchlorid und Kupferchlorür (Gattermann, A. 347 (1906) 380). Isopropylbenzol wird gebildet aus Benzalchlorid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHCl}_2$) und Zinkmethyl ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$).

²⁾ Dinesman, D. R. P. 125097.



— *Cymol*, $C_{10}H_{14}$ ¹⁾ (Kampfen, Cymen, Thymylwasserstoff), ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,860 (15°), welche bei 175—176° siedet. Die Struktur des Cymols entspricht der Formel:

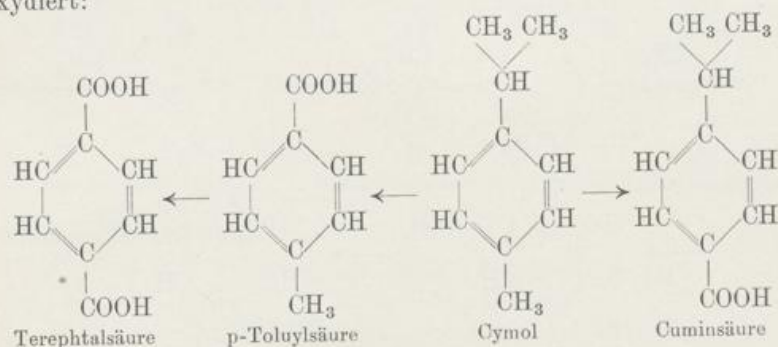


Halogene wirken je nach der Temperatur substituierend im Kern oder in der Seitenkette. Konzentrierte Schwefelsäure bildet eine Cymolsulfosäure, deren Baryumsalz in glänzenden, in Wasser schwer

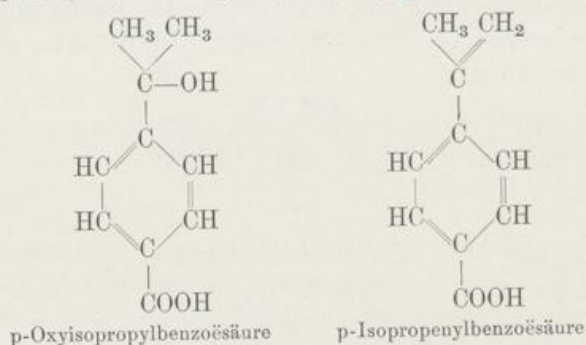
¹⁾ Beilstein und Kupfer, A. 170 (1873) 282. Guareschi, A. 171 (1874) 146. Kelbe, A. 210 (1881) 1.

löslichen Blättchen kristallisiert und 3 Moleküle Wasser enthält, welche bei 100° entfernt werden können.

Durch Oxydation mit verdünnter Schwefelsäure entsteht p-Toluylsäure¹⁾, die bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in Terephthalsäure²⁾ übergeht; im Organismus wird Cymol zu Cuminsäure³⁾ oxydiert:



Durch Kaliumpermanganat wird p-Oxyisopropylbenzoessäure gebildet, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in p-Isopropenylbenzoessäure übergeht⁴⁾:



Synthetisch entsteht Cymol aus Citral durch Umlagerung und Entzug von Wasser⁵⁾, aus Kampfer durch Wasserentzug (Aufspaltung der Brückenbindung und Umlagerung: (P₂O₅)).

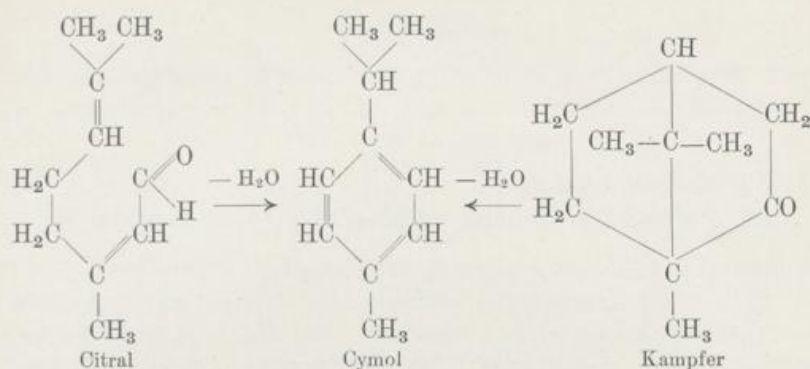
¹⁾ Noad, A. 63 (1847) 289. Fittig, A. 145 (1868) 146.

²⁾ Beilstein und Issel, A. 137 (1866) 302. Brückner, A. 205 (1880) 113.

³⁾ Nencki und Ziegler, B. 5 (1872) 749. Jacobsen, B. 12 (1879) 1512.

⁴⁾ R. Meyer, A. 219 (1883) 248. Widman und Bladin, B. 19 (1886) 583.

⁵⁾ Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2134.



Aus Cuminalkohol und aus Carvon (s. S. 298) entsteht Cymol durch Erhitzen mit Zinkstaub¹⁾, aus p-Bromisopropylbenzol²⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium³⁾.

Herba Thymi.

Thymus vulgaris L. — Labiatae — Stachydoideae — Thyminae.

Bestandteile⁴⁾: Ätherisches Öl [enthält: Thymol (s. S. 319), Carvacrol⁵⁾, Cymol (s. S. 323), l-Pinen (s. S. 164), Borneol (s. S. 295), Linalool (s. S. 186)].

Herba Serpylli.

Thymus Serpyllum L. — Labiatae — Stachydoideae — Thyminae.

Bestandteile⁶⁾: Ätherisches Öl [enthält: Cymol (s. S. 323), Carvacrol Thymol (s. S. 319).]

— Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$ ⁷⁾ (Oxycymol, β -Cymophenol), ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, welches bei -20° erstarrt und bei $236-237^\circ$ siedet. Das spezifische Gewicht beträgt $0,981-0,985$ (15°). Die Konstitution des Carvacrols wird durch die Formel

¹⁾ Kraut, A. 92 (1854) 66. Arndt, B. 1 (1868) 204.

²⁾ Aus Isopropylbenzol (s. Anmerkung S. 322) durch Bromieren in der Kälte in Gegenwart von Jod (Jacobsen, B. 12 (1879) 429).

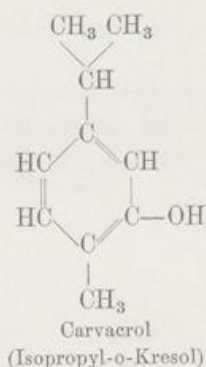
³⁾ Widman, B. 24 (1891) 439, 1362.

⁴⁾ Lallemand, Compt. rend. 37 (1853) 498; 101 (1885) 119; 102 (1886) 119. Schimmel & Cie., Ber. 1889 I 49; 1894 II 57. Labbé, Bull. soc. chim. III 19 (1898) 1009; nach Labbé soll Thymianöl auch Menthen enthalten.

⁵⁾ Im spanischen Thymianöl findet sich nur Carvacrol und kein Thymol.

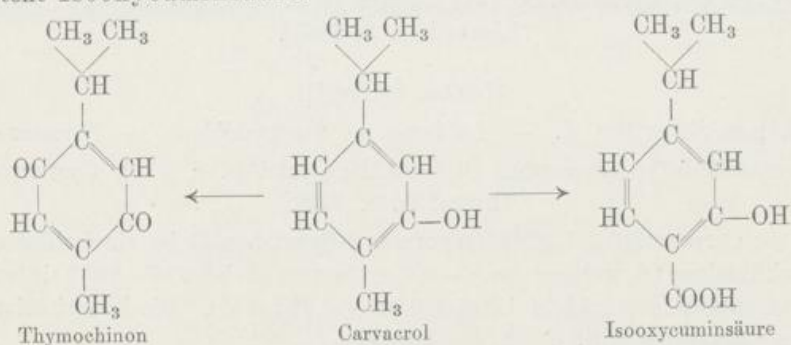
⁶⁾ Febve, Compt. rend. 92 (1881) 1290. Jahns, Arch. d. Pharm. 216 (1880) 277; B. 15 (1882) 819. Buri, Arch. d. Pharm. 212 (1878) 485.

⁷⁾ Jahns, Arch. d. Pharm. 215 (1879) 1; 216 (1880) 277.



ausgedrückt. Mit Halogenen bildet es Halogensubstitutionsprodukte¹⁾, durch Phosphorpentoxyd wird es in o-Kresol und in Propylen aufgespalten²⁾, durch Reduktion mit Phosphorpentasulfid entsteht Cymol. Durch Wasserstoff in Gegenwart von metallischem Nickel wird Carvacrol zu Hexahydrocarvacrol reduziert.

Oxydation mit Chromsäuregemisch³⁾ führt zu Thymochinon (s. S. 320). Durch anhaltendes mäßiges Erhitzen mit Ätzkali entsteht Isooxycuminsäure:



Carvacrol entsteht u. a. durch Umlagerung des Carvons (s. S. 298), durch Schmelzen von Cymolsulfosäure mit Kalihydrat⁴⁾ oder durch Erhitzen von Kampfer mit Jod (s. S. 287).

¹⁾ Wallach und Neumann, *B.* 28 (1895) 1664.

Durch Einwirkung von Jod auf eine alkalische Carvacrol-Lösung entsteht Jodoacrol, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{OJ}$.

²⁾ Kekulé und Fleischer, *B.* 6 (1873) 1087. Kekulé *B.* 7 (1874) 1006. Jacobsen, *B.* 11 (1878) 1061.

³⁾ Reyhler, *Bull. soc. chim.* III 7 (1892) 32.

⁴⁾ Jacobsen, *B.* 11 (1878) 1060.

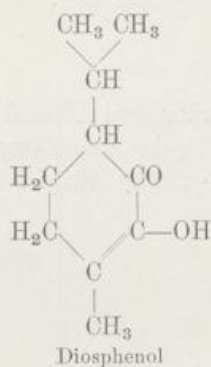
Folia Bucco.

Barosma crenatum Kunze, *B. betulinum* (Thunb.) Bartl. et Wendl.
B. serratifolium (Curt.) Willd. und andere Arten. — Rutaceae —
Rutoideae — Diosmeae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Diosphenol, l-Menthon (s. S. 241),
Kohlenwasserstoff²⁾], Salizylsäure (s. S. 273), Diosmin³⁾, Harz,

— *Diosphenol*⁴⁾, $C_{10}H_{16}O_2$ (Buccokampfer), kristallisiert in farblosen,
sublimierbaren, bei 83° schmelzenden Prismen und siedet unter teil-
weiser Zersetzung bei 233° . Es besitzt einen eigenartig pfefferminz-
artigen Geruch. Eisenchloridlösung wird durch Diosphenol grün
gefärbt.

Die Konstitution wird durch die Formel



¹⁾ Brandes, Arch. d. Pharm. 22 (1827) 229. Flückiger, Pharm. Journ. (London) III 11 (1880) 174, 219; Jahresb. d. Chem. 1880 1081. Spica, Gazzetta chim. ital. 15 (1885) 195; Jahresb. d. Chem. 1885 1821. Shimoyama, Arch. d. Pharm. 226 (1888) 403; Chem. Zeitg. 1888 167. Kondakow und Bjalobrzheski, Journ. f. prakt. Chem. [2] 54 (1896) 433.

Spica nannte den in Kalilauge unlöslichen, flüssigen Anteil des Buccoöles Diosmelaeopten, den in Kalilauge löslichen Anteil bezeichnete er als Diossteareopten.

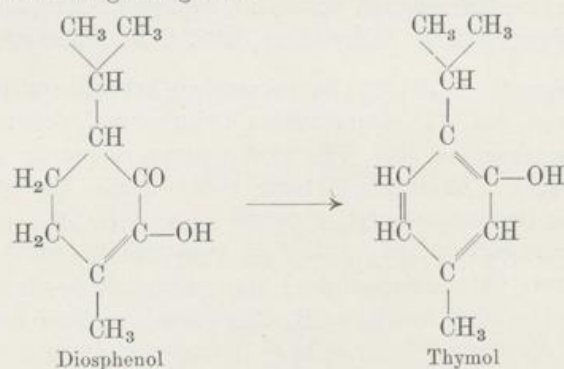
²⁾ Der Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, ist nach Kondakow und Bachtschiew (Journ. f. prakt. Chem. [2] 63 (1901) 49) ein Gemisch von Dipenten und d-Limonen.

³⁾ Diosmin (Barosmin) kristallisiert in mikroskopischen Nadeln, welche bei 243° schmelzen. Es wird als Glykosid betrachtet und ist möglicherweise mit Hesperidin (s. S. 226) identisch. (Spica, Gazz. chim. ital. 18 (1888) 18. Bjalobrzheski, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 1896 353.)

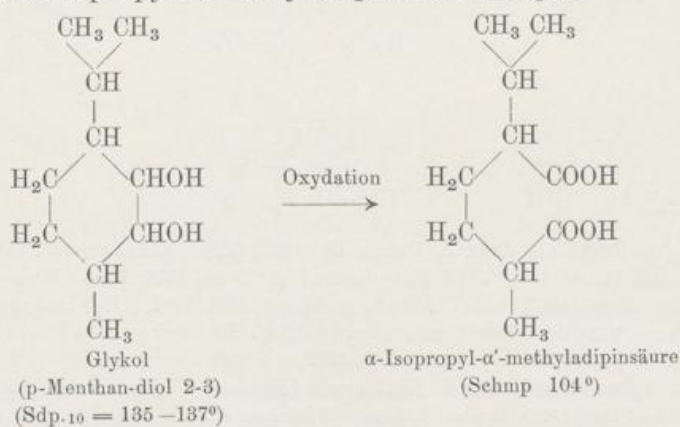
⁴⁾ Semmler und Mc. Kenzie, B. 39 (1906) 1158.

ausgedrückt. Mit Hydroxylamin entsteht Diosphenoloxim vom Schmelzpunkt 156°¹⁾.

Erhitzt man Diosphenol mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr 2 Stunden lang auf 150—180°, so entsteht Thymol, dem etwas Carvacrol beigemischt ist:

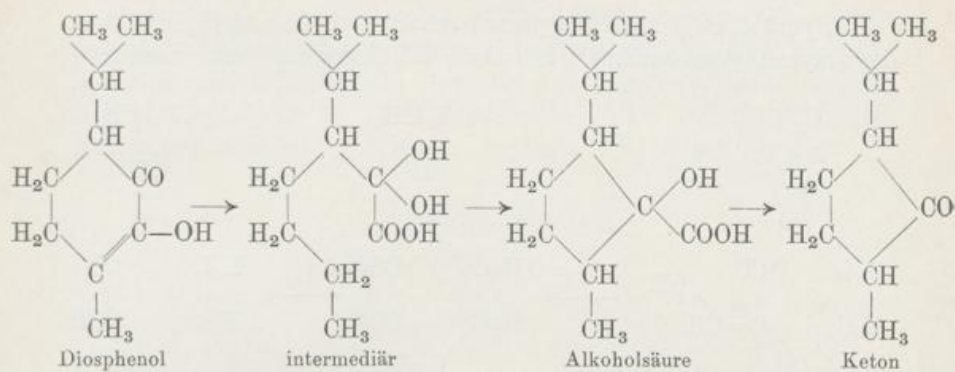


Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wird neben i-Menthol ein Glykol, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, gebildet, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, in α -Isopropyl- α' -methyladipinsäure übergeht:

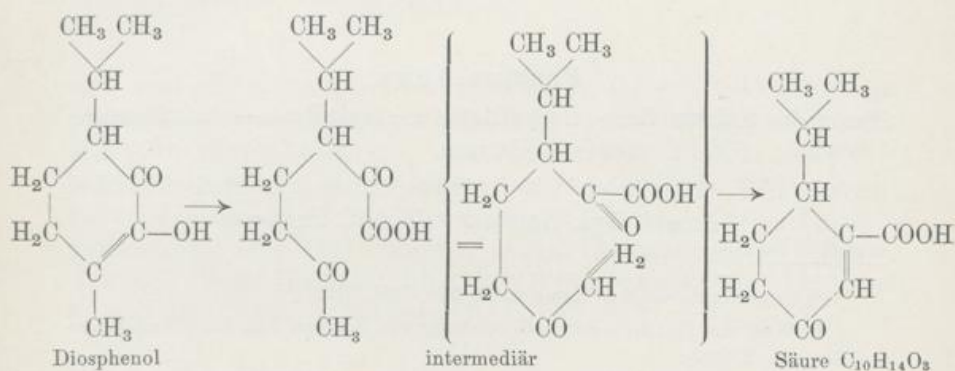


Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschlußrohr auf 150—160° wird Diosphenol in eine Alkoholsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (Nadeln vom Schmelzpunkt 94°), übergeführt. Aus dieser Säure entsteht bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure ein Keton, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$, welches mit dem Dihydrokampferphoron identisch ist:

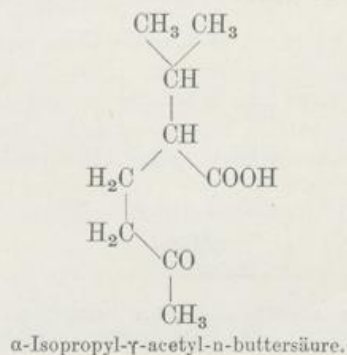
¹⁾ Kondakow und Bachtshiew, Journ. f. prakt. Chem. [2] 54 (1896) 434. Semmler und Mc. Kenzie, (l. c. 1167) erhielten ein Oxim v. Schmp. 125°.



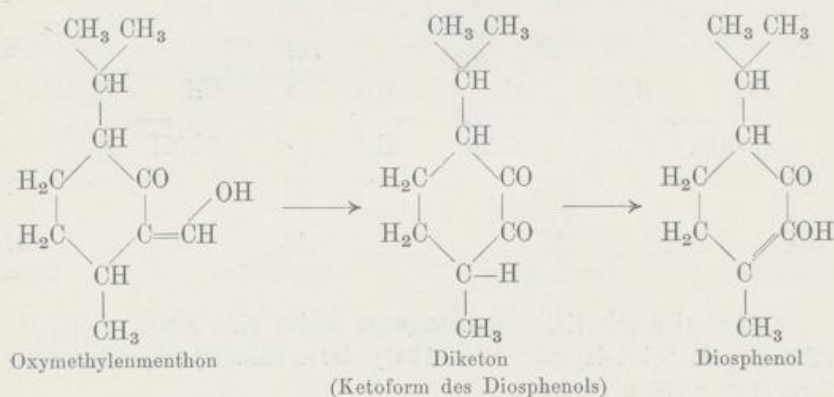
Oxydation mit Kaliumpermanganat ergibt eine Säure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (Tafeln vom Schmelzpunkt $104-195^\circ$), deren Bildung folgendermaßen formuliert werden kann:



Oxydation mit Ozon, bei Gegenwart von Wasser, führt glatt zu α -Isopropyl- γ -acetyl-n-buttersäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$:



Synthetisch¹⁾ kann Diosphenol erhalten werden durch Oxydation des Oxymethylenmenthons²⁾ mit Ozon bei Gegenwart von Wasser:



Fructus Anisi.

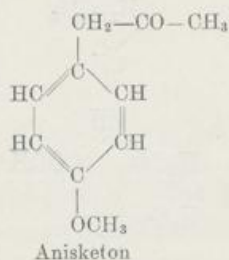
Pimpinella Anisum L. — Umbelliferae — Apioideae — Ammineae — Carinae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält: Anethol³⁾, Methylchavicol, Anisaldehyd, Anissäure⁴⁾], Fett, Zucker.

¹⁾ Semmler und Mc. Kenzie, **B.** 39 (1906) 1196.

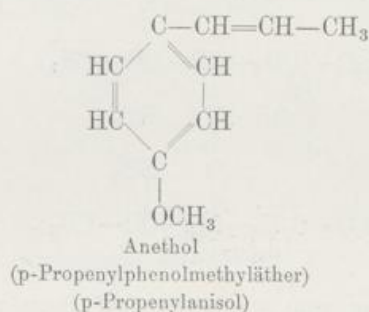
²⁾ Wird aus Menthon durch Einwirkung von Natrium und Amylformiat dargestellt (vgl. S. 292).

³⁾ Nach Untersuchungen von Bouchardat und Tardy (Compt. rend. 122 (1896) 198; Bull. soc. chim. 15 612) enthält russisches Anisöl außer Anethol auch Anisketon, eine bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 263°, deren Geruch etwas an Bittermandelöl erinnert. Anisketon hat die Konstitution:



⁴⁾ Im Vorlauf des Anisöles sind neben Acetaldehyd übelriechende, schwefelhaltige Produkte enthalten.

— Anethol¹⁾, C₁₀H₁₂O, bildet weiße, glänzende Kristalle, welche anisartig riechen, süßen Geschmack besitzen und bei 22,5 bis 22,7° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 233°, das spezifische Gewicht beträgt 0,985 (24,6°). Anethol ist leicht löslich in Alkohol und in Äther, fast unlöslich in Wasser. Es besitzt die Konstitution



und wird durch verschiedene Agentien in polymere Modifikationen übergeführt. Durch längere Einwirkung des Sonnenlichtes bildet sich Photoanethol (C₁₀H₁₂O) x, vom Schmelzpunkt 207°²⁾. Schwefelsäure, Jodjodkalium, Antimontrichlorid, Benzoylchlorid wirken ebenfalls polymerisierend und führen Anethol in Anisoïn (C₁₀H₁₂O) x (Schmelzpkt. 140—145°) über³⁾. Durch Chlorzink entsteht Methanethol (festes Dianethol (C₁₀H₁₂O)₂) vom Schmelzpunkt 132° und Isoanethol (flüssiges Dianethol)⁴⁾.

¹⁾ Saussure, Ann. d. chim. et d. phys. II. 13 (1820) 280. Blanchet und Sell, A. 6 (1833) 287. Cahours, A. 35 (1840) 312; 41 (1842) 56. Gerhardt, A. 44 (1842) 318; A. 48 (1843) 234. J. f. prakt. Ch. 36 (1845) 267. Ladenburg und Leverkus, A. 141 (1866) 260.

²⁾ de Varda, Gazzetta chimic. ital. 21 (1891) 183; B. 24 (1891), Ref. 564.

³⁾ Orndorff und Morton, Americ. chem. Journ. 23 194. Cahours, A. 41 (1842) 63. Rosset, A. 151 (1869) 25. Das als Anisoïn bezeichnete Polymerisationsprodukt ist nicht zu verwechseln mit dem durch Kondensation zweier Moleküle Anisaldehyd entstehenden Anisoïn, welches dem Benzoïn analog konstituiert ist und die Formel



Anisoïn

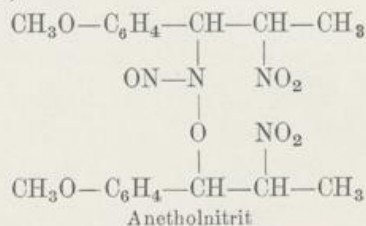
(Anisoylmethoxyphenylkarbinol)

besitzt.

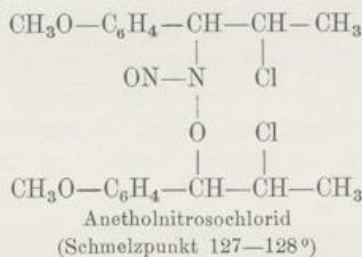
⁴⁾ Schlun und Kraut, Jahresb. 1863 552. Perrenoud, A. 187 (1877) 68.

Durch Eintragen von überschüssigem Brom in eine Lösung von Anethol in Äther wird Bromanetholdibromid (Tribromanethol) $\text{CH}_3\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}-\text{OCH}_3$ vom Schmelzpunkt $107-108^\circ$ ¹⁾ gebildet.

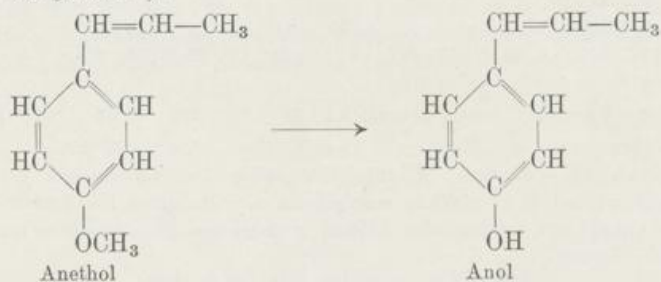
Salpetrige Säure liefert mit Anethol ein in Nadeln vom Schmelzpunkt 121° kristallisierendes Nitrit, dem nachstehende Konstitution zugeschrieben wird ²⁾:



Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf Anethol in Eisessiglösung entsteht Anetholnitrosochlorid ³⁾:



Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf $200-230^\circ$ wird Anethol in Anol übergeführt ⁴⁾:

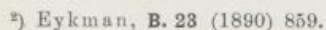


¹⁾ Hell und Gärtner, Journ. f. prakt. Chem. [2] 51 (1895) 424.

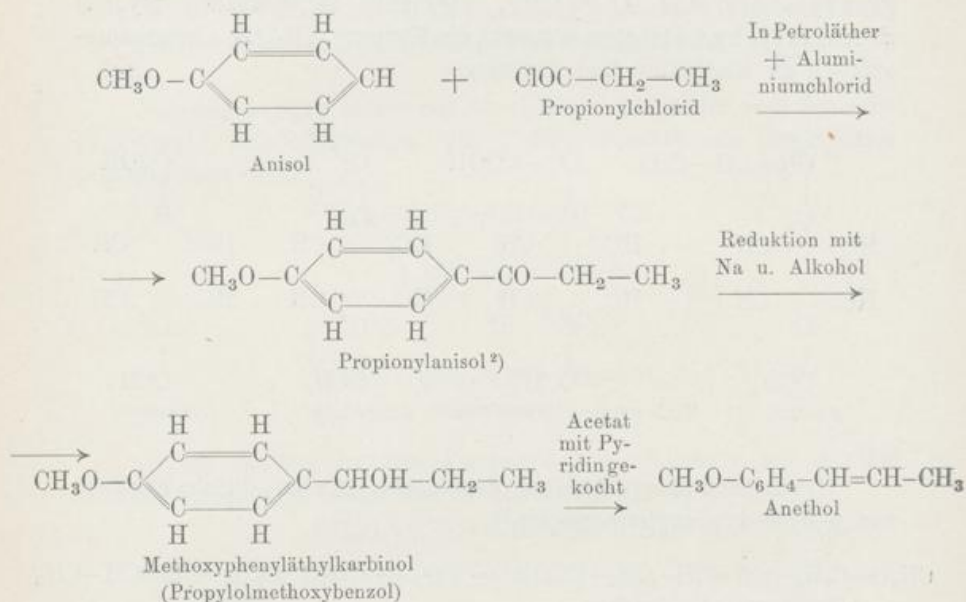
²⁾ Wallach, A. 332 (1904) 305.

³⁾ Wallach und Müller, A. 332 (1904) 326.

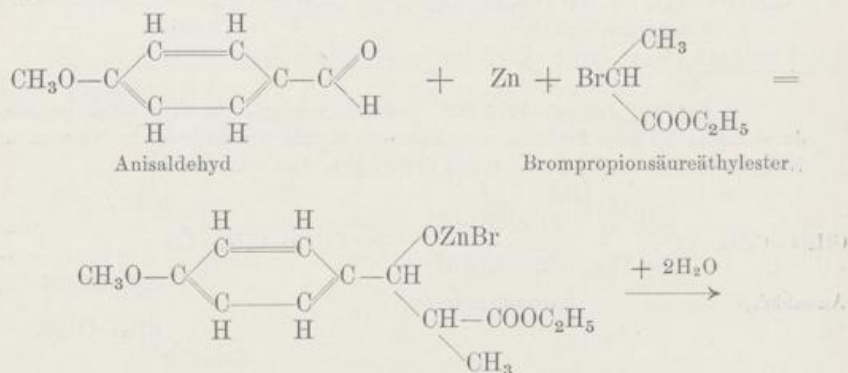
⁴⁾ Ladenburg, A. Suppl. 8 (1872) 88



Aus Anisol ist Anethol in folgender Weise dargestellt worden ¹⁾:



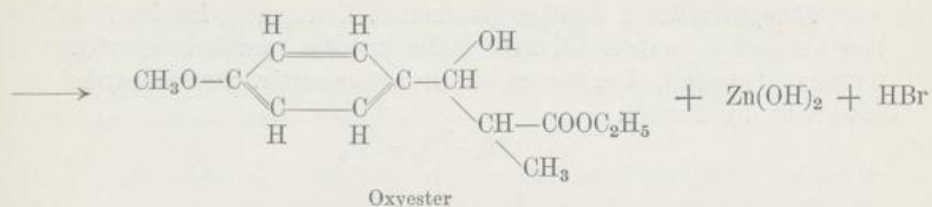
Eine andere Synthese ³⁾ geht aus vom Anisaldehyd und Brompropionsäureäthylester, welche in Benzollösung mit granuliertem Zink umgesetzt werden:



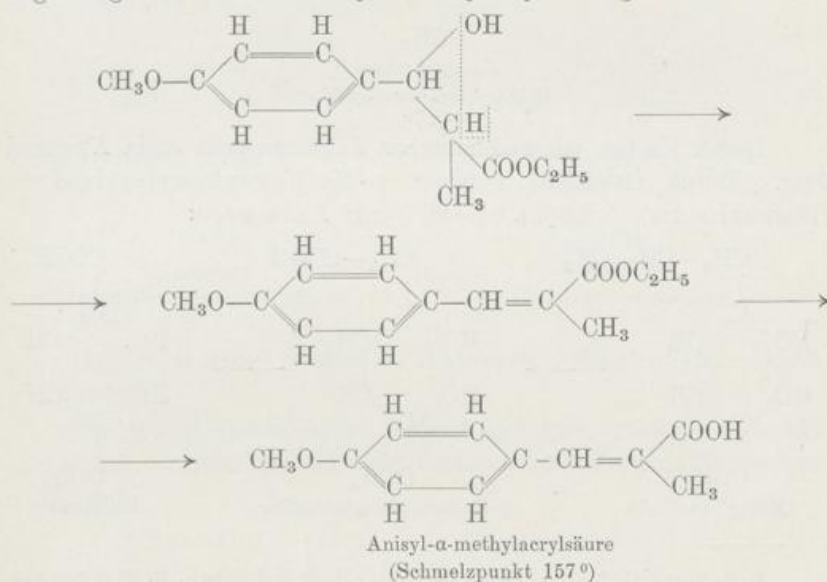
¹⁾ Klages, B. 35 (1902) 2262.

²⁾ Gattermann, B. 22 (1889) 1129.

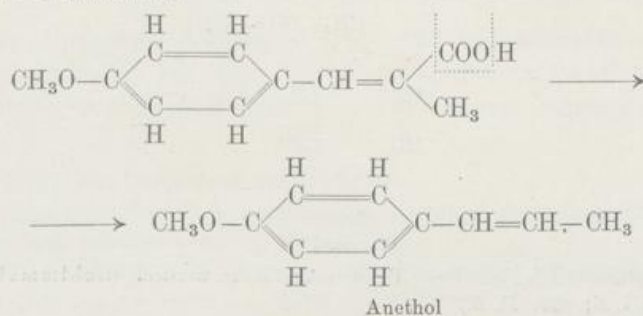
³⁾ Wallach und Evans, A. 357 (1907) 75.



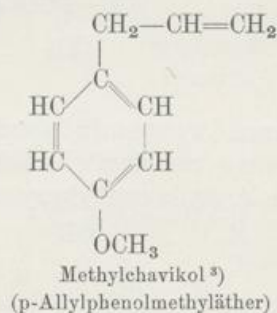
Ans dem entstandenen Oxyester wird durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat Wasser abgespalten und durch Verseifen des resultierenden, ungesättigten Esters die Anisyl- α -methylacrylsäure gewonnen:



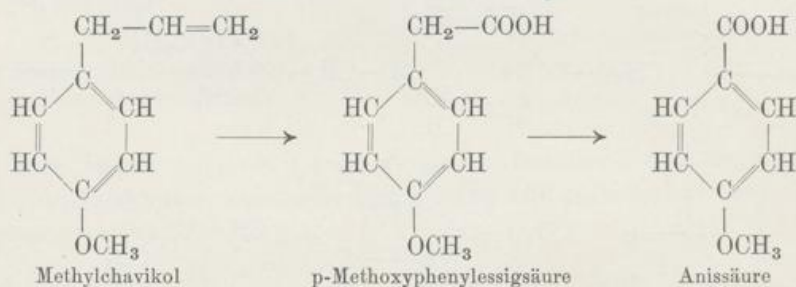
Bei der Destillation zerfällt Anisyl- α -methylacrylsäure in Kohlensäure und in Anethol:



— *Methylchavikol*¹⁾, $C_{10}H_{12}O$ (Isoanethol, Estragol²⁾), ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 216° siedet und das spezifische Gewicht 0,9720 (15°) besitzt. Der Geruch ist schwach anisartig. Methylchavikol entspricht der Formel:



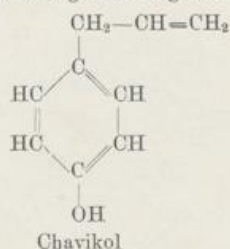
Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es in Anethol über. Durch Oxydation entsteht p-Methoxyphenylessigsäure (Homoanissäure) (Schmpkt. $85-86^{\circ}$) und Anissäure:



¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1895 II, 6. Hell und Gaab, B. 29 (1896) 344.

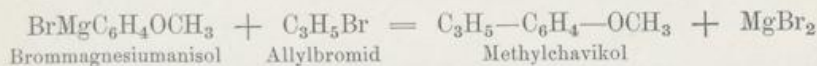
²⁾ Benennung des im Estragonöl (*Artemisia Dracunculus*) vorkommenden Methylchavikols.

³⁾ Das dem Methylchavikol zugrunde liegende Phenol, das Chavikol



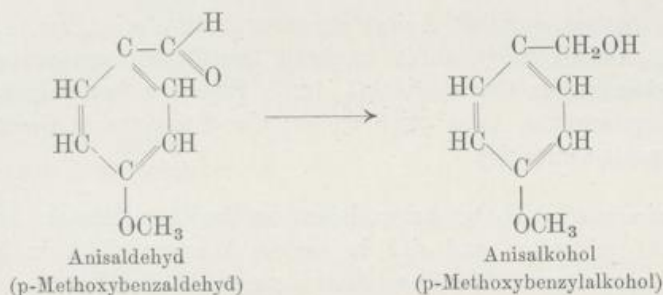
ist in gewissen Betel-Ölen (*Piper Betle*) aufgefunden worden. (Schimmel & Cie., Ber. 1890 I, 6; 1891 II, 5.)

Synthetisch wurde Methylchavikol durch Umsetzung von Brommagnesianisole mit Allylbromid dargestellt¹⁾:



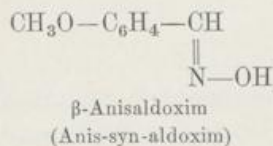
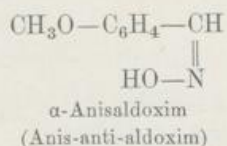
— Anisaldehyd, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ ²⁾, ist eine farblose Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt. Der Siedepunkt liegt bei 245—246°, das spezifische Gewicht beträgt 1,126 (15°). Der Geruch erinnert an blühenden Weißdorn.

Anisaldehyd geht durch Reduktion über in Anisalkohol:



Durch Oxydation wird er in Anissäure, $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, übergeführt.

Mit Hydroxylamin bildet Anisaldehyd zwei stereoisomere Aldoxime³⁾, deren Struktur durch die nachstehenden Formeln veranschaulicht wird:



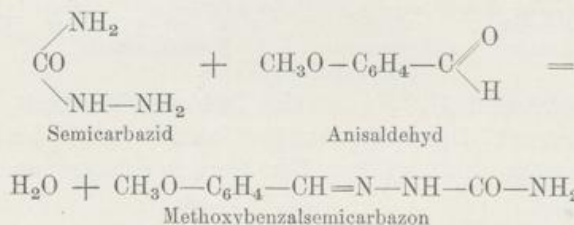
Das Antioxim schmilzt bei 61—62° und schmeckt süß, das Synoxim schmilzt bei 130—132° und besitzt keinen Geschmack. Durch Erhitzen mit Äther wird es in das Antioxim umgelagert. Mit

¹⁾ Tiefenau, Compt. rend. **139** (1904) 481.

²⁾ Anisaldehyd, wie auch Anissäure, ist in allen anetholhaltigen Ölen, wenn sie längere Zeit aufbewahrt werden, nachzuweisen.

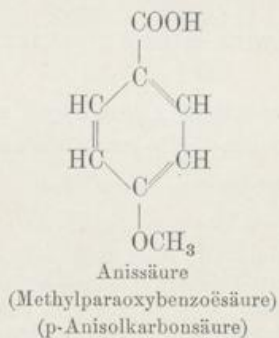
³⁾ Westenberger, **B. 16** (1883) 2993. Beckmann, **B. 23** (1890) 1687. Goldschmidt und Polonowska, **B. 20** (1887) 2407.

Semicarbazid bildet Anisaldehyd ein Semicarbazon, welches bei 203—204° schmilzt:



Synthetisch entsteht Anisaldehyd durch Oxydation von Anethol oder von Anisalkohol¹⁾, durch trockene Destillation von anissaurem und ameisensaurem Calcium²⁾ und durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Anisol und wasserfreier Salzsäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid³⁾.

Anissäure, C₈H₈O₃, kristallisiert in farblosen Nadeln, welche bei 184,2° schmelzen und sich in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser kaum lösen. Die Konstitution entspricht der Formel:



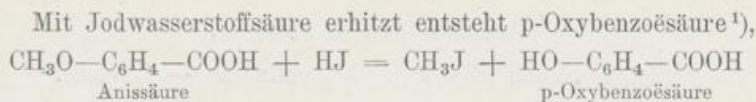
Beim Glühen mit Baryumhydroxyd zerfällt sie in Kohlendioxyd und Anisol:



¹⁾ Cahours, A. 56 (1845) 307. Rossel, A. 151 (1869) 28. Cannizzaro und Bertagnini, A. 98 (1856) 189.

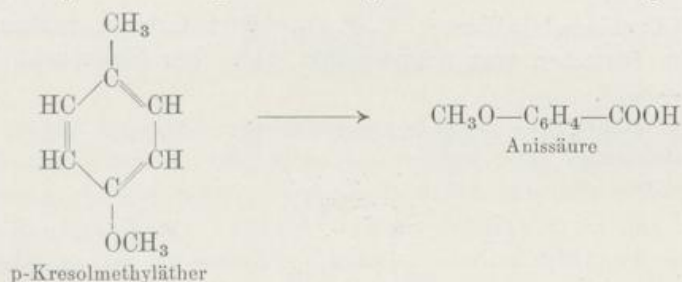
²⁾ Piria, A. 100 (1859) 105.

³⁾ Gattermann, B. 31 (1898) 1151. A. 357 (1907) 347.

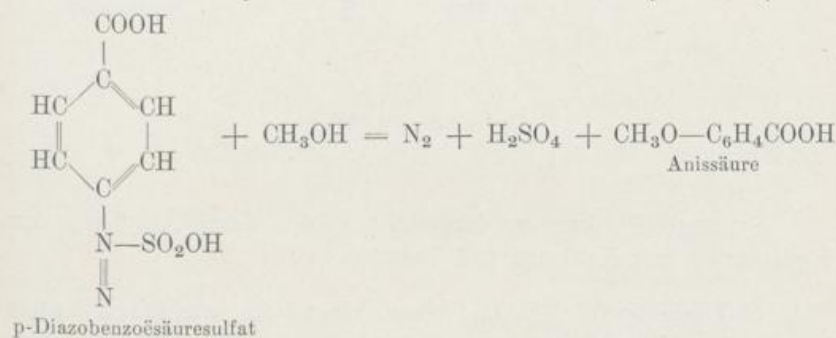


aus welcher durch Methylierung wieder Anissäure dargestellt werden kann²⁾.

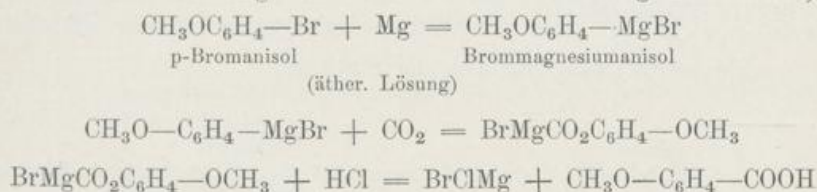
Außer durch Oxydation des Anethols (s. S. 333) entsteht Anissäure durch Oxydation von p-Kresolmethyläther mit Chromsäuregemisch³⁾,



durch Kochen von p-Diazobenzoësäuresulfat mit Methylalkohol⁴⁾



und durch Einwirkung von Kohlensäure auf Brommagnesiumanisol⁵⁾:



¹⁾ Saytzeff, A. 127 (1863) 129.

²⁾ Ladenburg, A. 141 (1867) 241.

³⁾ Körner, Zeitschr. f. Chemie 1863 326.

⁴⁾ Grieß, B. 29 (1896) 979.

⁵⁾ Bodroux, Compt. rend. 136 377; Chem. Centrbl. 1903 I, 636.

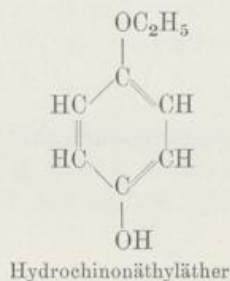
Fructus Anisi stellati.

Illicium verum, *Hooker fil.*, Magnoliaceae — Illicieae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Anethol (s. S. 331), d-Pinen (s. S. 164), l-Phellandren (s. S. 181), Methylchavicol (s. S. 336), Safrol (s. b. Cort. Sassafras), Anisaldehyd (s. S. 337), Anissäure (s. S. 338), Hydrochinonäthyläther], Shikimisäure, Protocatechusäure.

*Hydrochinonäthyläther*²⁾, $C_8H_{10}O_2$, bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 64° . Der Siedepunkt liegt bei $246-247^\circ$.

Die Konstitution entspricht der Formel:



Synthetisch³⁾ kann er dargestellt werden durch Äthylieren von Hydrochinon mit Kalilauge und Jodäthyl.

*Shikimisäure*⁴⁾, $C_7H_{10}O_5$, bildet ein weißes, aus feinen Nadeln bestehendes Kristallpulver vom Schmelzpunkte 184° . Sie ist stark linksdrehend ($[\alpha]_D = -246,3^\circ$), löst sich in Wasser und in Wein-geist und ist in Äther, Chloroform und Benzol nahezu unlöslich.

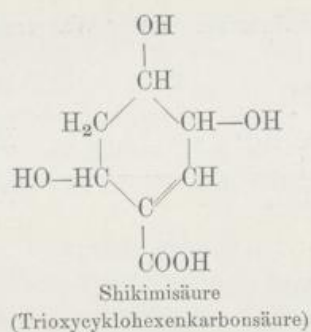
Sie besitzt wahrscheinlich die Struktur:

¹⁾ Nach Schlegel (Jahresb. d. Pharm. 1885 281) soll Sternanis ein Saponin enthalten.

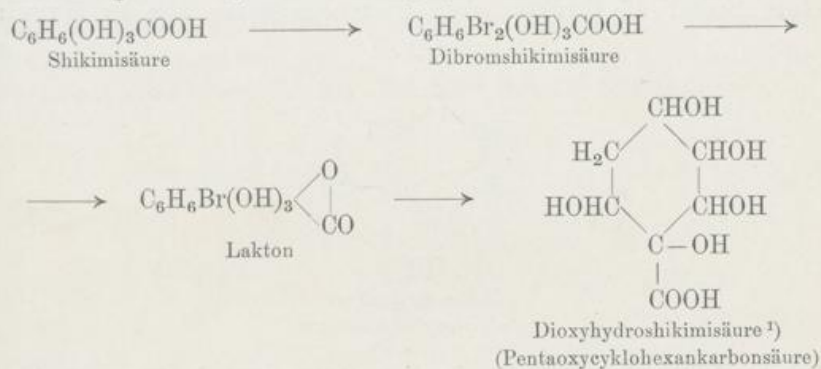
²⁾ Oswald, Arch. d. Pharm. 229 (1891) 86.

³⁾ Wichelhaus, B. 12 (1879) 1501.

⁴⁾ Eykman, Rec. d. trav. chim. d. Pays Bas. 1886 299; B. 24 (1891) 1278. Shikimisäure wurde zuerst in den Früchten von *Illicium religiosum* (jap. Shikimi) aufgefunden (Eykman, Rec. d. trav. chim. d. Pays Bas. 1885 32); sie ist nicht giftig.

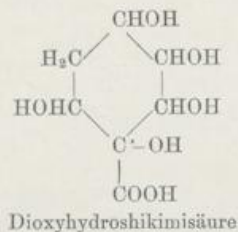
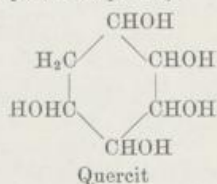


Durch Schmelzen mit Kalihydrat entsteht p-Oxybenzoësäure, mit Brom liefert sie ein Dibromderivat, welches beim Eindampfen unter Bromwasserstoffabspaltung oder beim Behandeln mit Silberoxyd in ein Monobromlaktone übergeht. Das Bromlaktone liefert bei der Behandlung mit Barytwasser Dioxyhydroshikimisäure:

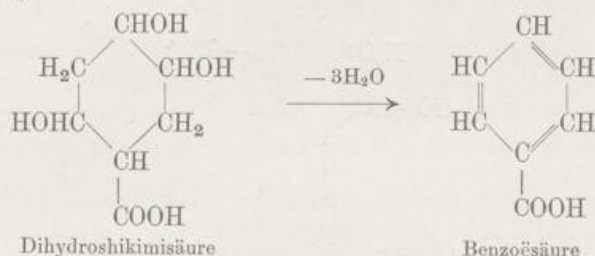


Wird eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Shikimisäure mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht Dihydroshikimisäure,

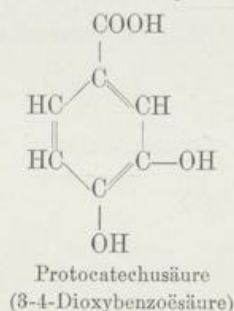
¹⁾ Dioxyhydroshikimisäure kann aufgefaßt werden als Monokarbonsäure des Quercits (Cyclohexanpentol):



die beim Erwärmen mit Salzsäure unter Wasserabspaltung in Benzoë-
säure übergeht:

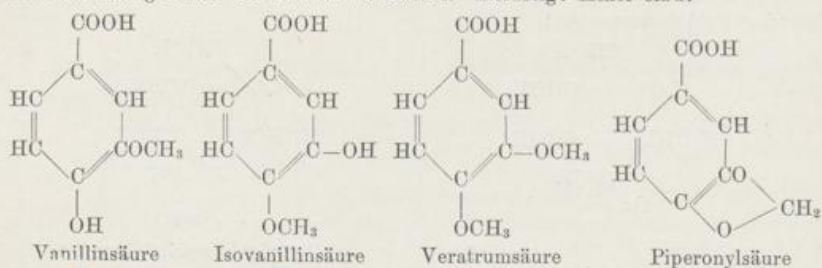


— *Protocatechusäure*¹⁾, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, kristallisiert mit einem Molekül
Wasser in gelben Nadeln, welche wasserfrei bei 199° schmelzen. Sie
ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Die Lösung
wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt, auf Zusatz von Soda geht
diese Färbung in Blau und schließlich in Rot über. Protocatechu-
säure besitzt die Struktur einer Dioxybenzoëssäure von der Formel:



Durch Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und in Brenzcatechin.
Protocatechusäure entsteht aus verschiedenen Harzen (Benzoë, Asa

¹⁾ Eykman, **B. 18** (1885) (Ref.) 281. Häufiger als die Protocatechusäure
finden sich in der Natur Äther derselben; auch als Abbauprodukte von Naturstoffen
entstehen häufig Äther der Protocatechusäure. Derartige Äther sind:



foetida, Myrrhe), beim Verschmelzen mit Kalihydrat oder Ätznatron und wird auch gebildet durch Einwirkung von Brom auf eine wäßrige Lösung von Chinasäure (s. S. 88).

Synthetisch kann sie dargestellt werden¹⁾ durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Ammonkarbonatlösung auf 140°:

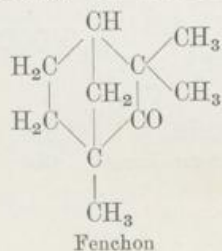


Fructus Foeniculi.

Foeniculum vulgare *Miller.* — Umbelliferae — Apioideae — Ammineae — Seselineae.

Bestandteile²⁾ Ätherisches Öl [enthält: Anethol (s. S. 331), d-Pinen (s. S. 164), Dipenten (s. S. 199), Phellandren (s. S. 181), d-Fenchon], Fett, Zucker.

*Fenchon*³⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, die intensiven, kampferartigen Geruch und bitteren Geschmack besitzt, bei 190—195° siedet und beim Abkühlen kristallinisch erstarrt. Die Kristalle schmelzen bei 5—6°. Fenchon ist in beiden optisch aktiven Modifikationen⁴⁾ bekannt ($[\alpha]_D = +71,97^\circ$ oder $-66,94^\circ$ in 13prozentiger alkoholischer Lösung). Es wird ihm die Konstitution



zugeschrieben⁵⁾.

¹⁾ Senhofer und Brunner, *Monatsh. f. Chem.* **1** (1880) 236, 468; **2** (1881) 448, 458.

²⁾ Schimmel & Cie., *Ber.* **1890** I 20; **1902** II 38. Nach Tardy (*Bull. soc. chim.* **III** **17** (1897) 660) enthält französisches Fenchelöl auch Methylchavikol (s. S. 336) und Anisketon (s. S. 330).

In alten Ölen ist häufig Anisaldehyd (s. S. 337) nachzuweisen.

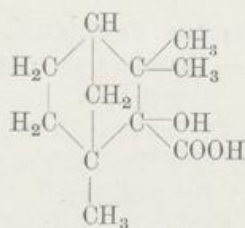
³⁾ Wallach und Hartmann, *A.* **259** (1890) 334. Wallach, *A.* **263** (1891) 129; *B.* **24** (1891) 1553; *A.* **269** (1892) 326, 358, 369; **272** (1892) 102; **275** (1893) 157; **276** (1893) 317; **284** (1895) 324; *B.* **28** (1895) 34; *A.* **300** (1898) 294; **302** (1898) 371; **315** (1901) 273; **353** (1907) 209; **362** (1908) 174. Gardner und Cockburn, *Journ. chem. Soc.* **73** (1898) 276, 708.

⁴⁾ l-Fenchon ist im Thujaöl enthalten.

⁵⁾ Semmler, *Chem. Zeitg.* **1905** 1313; *B.* **39** (1906) 2577, 3960. Wallach, (*A.* **300** (1898) 319) stellt für das Fenchon folgende Formel auf:

Mit Halogenen bildet es lose Additionsprodukte, bei längerem Stehen oder beim Erwärmen unter Druck wirkt Brom substituierend ein¹⁾.

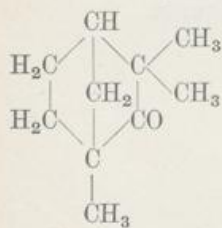
Beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd liefert Fenchon m-Cymol. Durch Einwirkung von Natrium und trockener Kohlensäure auf Fenchon in ätherischer Lösung entsteht Fenchokarbonsäure (in zwei physikalisch isomeren Formen):



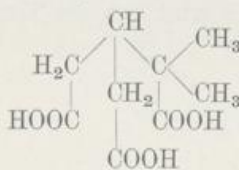
Fenchokarbonsäure

(Schmpkt. α 141—142°, β 76—77°)

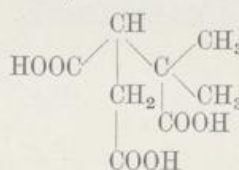
Durch Oxydation wird aus dem Fenchon Isokampforonsäure, Dimethyltricarbaldehydsäure und Dimethylmalonsäure gebildet²⁾:



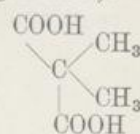
Fenchon



Isokampforonsäure

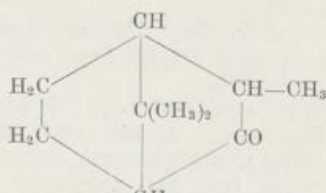


Dimethyltricarbaldehydsäure



Dimethylmalonsäure

Mit Bisulfit verbindet sich Fenchon nicht und verhält sich auch gegen Phenylhydrazin indifferent. Durch Einwirkung von Hydroxyl-

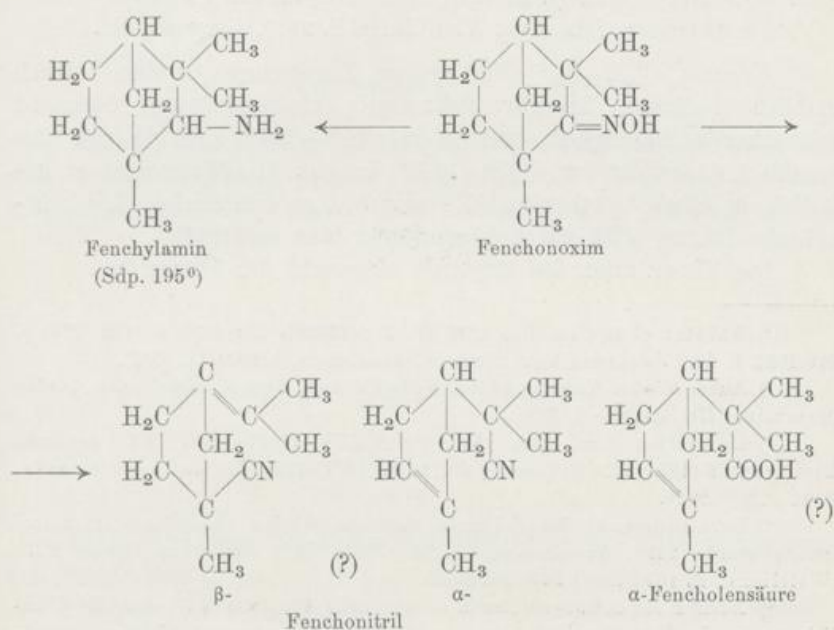


Fenchon

¹⁾ Balbiano, Gazz. chim. ital. **30** (1900) II 382; Chem. Centralbl. **1900** II 1273. Czerny, B. **33** (1900) 2287.

²⁾ Semmler, Chem. Zeitg. **29** (1905) 1313.

amin entsteht Fenchonoxim¹⁾ (Schmpkt. 164—165°), aus dem durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, Fenchylamin²⁾ gebildet wird. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entstehen aus dem Fenchonoxim zwei isomere Nitrile³⁾, die bei der Verseifung Fencholensäure liefern:



Durch Reduktion des Fenchons mit Natrium und Alkohol entsteht Fenchylalkohol⁴⁾. Dabei findet Drehungswechsel statt, so daß aus d-Fenchon l-Fenchylalkohol (Schmp. 40—41°) gebildet wird. Durch konzentrierte Salpetersäure wird l-Fenchylalkohol wieder zu d-Fenchon oxydiert.

¹⁾ Wallach, A. 263 (1891) 136. Angeli und Rimini, Gaz. chim. ital. 26 (1896) 228 502. Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] 61 (1900) 305.

²⁾ Wallach und Binz, A. 276 (1893) 317.

³⁾ Cockburn, Chem. Centralbl. 1899 I, 1195.

⁴⁾ Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62 (1900) 3.

Caryophylli.

Jambosa Caryophyllus (Spreng.) Niedenzu (*Caryophyllus aromaticus* L.)
Myrtaceae — Myrtoideae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält¹⁾]: Eugenol, Aceteugenol, Eugenolacetylsalicylsäureester, Caryophyllen, Methylalkohol, Furfurol, Methyl-Heptylketon (s. S. 271), Methylamylketon²⁾, Benzoësäuremethylester, Diacetyl], Vanillin (s. S. 258), Caryophyllin.

— *Eugenol*, $C_{10}H_{12}O_2$ ³⁾ (Nelkensäure, Eugensäure), ist eine schwach gelblich gefärbte, intensiv nelkenartig riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, welche bei 252—254° siedet⁴⁾ und das spezifische Gewicht von 1,072 (14,5°) besitzt. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol, Äther und Eisessig löst es sich leicht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt⁵⁾.

Die Konstitution des Eugenols entspricht der Formel⁶⁾:

¹⁾ Schimmel & Cie, Ber. 1896 II, 57; 1897 I, 50; 1899 II, 32; 1902 I, 44; 1903 I, 52. Jorissen und Hiars, Chem. Centralbl. 1890 II, 828.

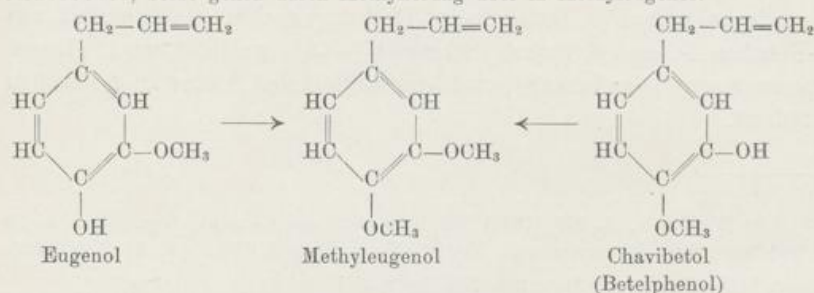
²⁾ Außer diesen Ketonen ist im Nelkenöl auch Aceton aufgefunden worden (Semmler, Die äth. Öle I, 713).

³⁾ Bonastre, Ann. chim. phys. (2) XXXV (1827) 274. Ettling und Liebig, A. 9 (1834) 68. Erlenmeyer, B. 10 (1877) 628. Tiemann und Kraatz, B. 15 (1882) 2059.

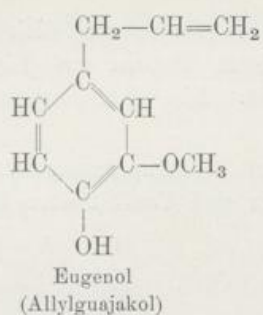
⁴⁾ Der Siedepunkt des Eugenols wird verschieden angegeben, als untere Grenze wurde 242° (Stenhouse, A. 95 (1855) 106), als obere Grenze 257° (Williams, A. 107 (1858) 240) gefunden.

⁵⁾ Nach Rosenthaler (Pharm. Centralhalle 49 (1908) 647) soll die Blaufärbung, welche Eisenchlorid in dem Gewebe der Nelken erzeugt, nicht ausschließlich durch Eugenol, sondern auch durch einen gerbstoffartigen Körper verursacht werden.

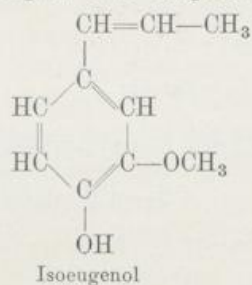
⁶⁾ Isomer mit Eugenol ist das im ätherischen Öl von Piper Betle enthaltene Chavibetol, beide gehen durch Methylierung über in Methyleugenol:



Das Allylbrenzcatechin, das diesen Verbindungen zugrunde liegt, ist in javanischem Betelblätteröl aufgefunden worden. Es kristallisiert aus Benzol-

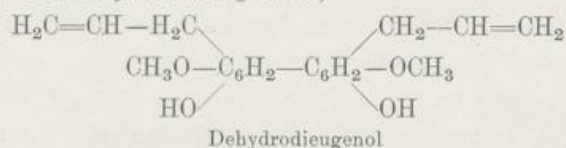


Eugenol löst sich in Kalilauge; die Lösung erstarrt bald zu einer kristallinischen Masse von Eugenolkalium. Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 220° lagert sich Eugenol um in Isoeugenol¹⁾:



Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Protocatechusäure und Essigsäure.

Bei Gegenwart des Fermentes v. *Russula delica* Fr. wird Eugenol durch Luft zu Dehydrodieugenol²⁾



oxydiert. Auch durch Eisenchlorid wird Eugenol in diese Verbindung übergeführt. Dehydrodieugenol bildet farblose, kleine Tafeln, welche

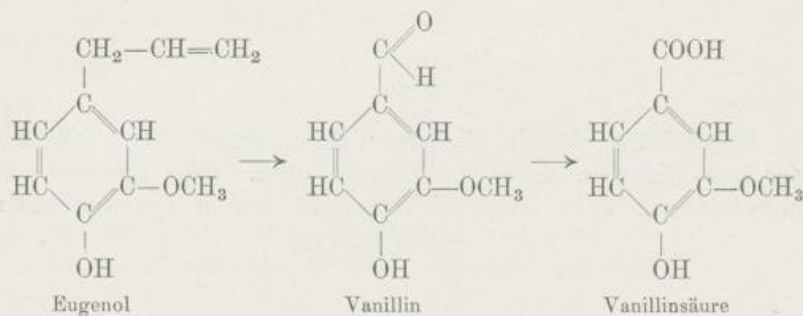
Petroläther in wasserlöslichen, langen, farblosen, verfilzten Nadeln (Schmelzp. 48—49°; Siedep. bei 4 mm 139°). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt. Schimmel & Cie., Ber. 1907 II, 13.

¹⁾ Einhorn und Frey, B. 27 (1894) 2455. Isoeugenol ist im Ylang-Ylang-Öl aufgefunden worden. (Schimmel & Cie., Ber. 1901, II, 57.) Isoeugenol gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne Färbung.

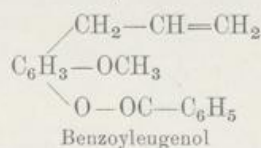
²⁾ Cousin und Hérissé, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 28 (1908) 49, 193.

bei 105—106° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzin und Eisessig. In verdünnter Lauge löst es sich leicht. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird Eugenol in Vanillin und Vanillinsäure übergeführt (s. S. 263):



Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht Benzoyleugenol,



farb- und geruchlose, schwach bitterschmeckende Kristalle vom Schmelzpunkt 70,5°. Die Verbindung wird zur Charakterisierung des Eugenols und zur Wertbestimmung des Nelkenöles verwendet¹⁾.

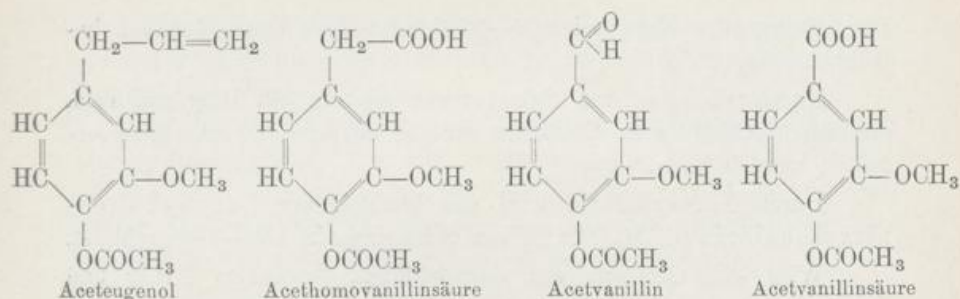
Synthetisch ist Eugenol darstellbar durch Reduktion des Coniferylalkohols mit Natriumamalgam²⁾.

*Aceteugenol*³⁾, C₁₂H₁₄O₃, bildet farblose Kristalle, welche bei 29—30° schmelzen und einen feinen gewürzhaften, aber nur schwachen Geruch besitzen. Der Siedepunkt liegt bei 281—282°. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Äther; in Wasser und in verdünnten Alkalien ist es unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tief rot gefärbt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Acet-homovanillinsäure, Acetvanillin und Acetvanillinsäure:

¹⁾ Thoms, B. d. pharm. Gesell. **1** (1891) 278; Archiv d. Pharm. **241** (1903) 592.

²⁾ Tiemann, B. **9** (1876) 418.

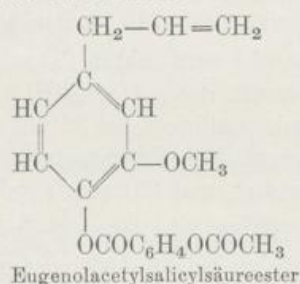
³⁾ Erdmann, J. f. prakt. Chem. **56** (1897) 143. Tiemann und Nagai. B. **10** (1877) 202.



Durch Erhitzen mit Alkalien wird Aceteugenol zerlegt in Eugenol und Essigsäure.

Synthetisch wird es gewonnen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Eugenol.

*Eugenolacetylsalicylsäureester*¹⁾, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$ konnte bis jetzt nicht isoliert werden. Die Annahme, daß diese Verbindung im Nelkenöl vorhanden ist, gründet sich auf den Nachweis der Spaltungsprodukte (Essigsäure und Salicylsäure) und auf die Tatsache, daß freie Salicylsäure im Nelkenöl nicht nachgewiesen werden kann. Die Struktur dieser Verbindung würde der Formel



entsprechen.

— *Caryophyllen*²⁾, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (Copaiven), ein bicyklisches Sesquiterpen, ist in ganz reiner Form noch nicht dargestellt worden³⁾.

¹⁾ Scheuch, A. 125 (1863) 15, Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 56 (1897) 152. Jahresb. d. Ch. 1897 2292.

²⁾ Ettling, A. 9 (1834) 68. Brüning, A. 104 (1857) 202. Williams, A. 107 (1858) 242. Wallach und Walker, A. 271 (1892) 285. Deussen und Lewinsohn, A. 356 (1907) 1; A. 359 (1908) 245.

Außer im Nelkenöl ist Caryophyllen auch enthalten im Copaivabalsamöl, im Pfefferöl, im Ceylon-Zimmtöl, im Öl von Canella alba und im Pimentöl.

³⁾ Das aus Nelkenöl dargestellte Caryophyllen enthält meist etwas Aceteugenol (Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] 56 (1897) 146).

Der Siedepunkt liegt bei 258—260°, das spezifische Gewicht beträgt 0,9085 (20°).

Durch Einleiten von Salzsäuregas entsteht ein Dihydrochlorid, das durch Abkühlen in Kristallen, welche bei 69—70° schmelzen, erhalten werden kann.

Durch Nitrosylchlorid wird das bimolekulare Caryophyllennitrosochlorid ($C_{15}H_{24}NOCl$)₂ vom Schmelzpunkt 158—160° gebildet.

Wird ein Gemisch von Caryophyllen, trockenem Äther und Petroläther mit einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit und Eisessig versetzt, so entsteht Caryophyllennitrosit, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, welches in blauen Nadeln vom Schmelzpunkt 115° kristallisiert und stark nach rechts dreht. Durch Belichtung der alkoholischen Lösung nimmt, indem sich α -Caryophyllennitrosit bildet, die Drehung ab oder verschwindet ganz. Wird die Benzollösung belichtet, so entsteht β -Caryophyllennitrosit, welches farblos ist und bei 146—148° schmilzt¹⁾.

Durch Einwirkung eines Gemisches von Eisessig und Salpetersäure auf eine abgekühlte Mischung von Caryophyllen, Isoamylnitrit und Eisessig entsteht Caryophyllennitrosat, $C_{15}H_{24}O_4N_2$, das in Nadeln vom Schmelzpunkt 148—149° kristallisiert²⁾.

Eisessig und Schwefelsäure führen Caryophyllen beim Erwärmen über in Caryophyllenalkohol, $C_{15}H_{25}OH$ (Isocaryophyllenhydrat), welcher, aus Alkohol umkristallisiert, bei 96° schmilzt und bei 287—289° siedet. Durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd wird aus Caryophyllenalkohol Wasser abgespalten und Cloven³⁾ gebildet⁴⁾.

— *Methylalkohol*, CH_3OH (Methyloxydhydrat, Karbinol), ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 65—66° siedende Flüssigkeit, welche das spezifische Gewicht 0,796 (15°) besitzt. Methylalkohol ist mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar und wird durch Oxydation in Formaldehyd, Ameisensäure und schließlich in Kohlensäure übergeführt. Mit wasserfreiem Chlorcalcium oder mit Baryumoxyd bildet er kristallisierende Verbindungen.

¹⁾ Schreiner und Kremers, Chem. Centralbl. 1899 I 108, II 943, 1119; 1902 I 41.

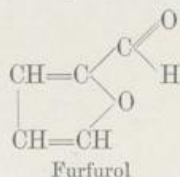
²⁾ Wallach und Tuttle, A. 279 (1894) 391.

³⁾ Das Sesquiterpen Cloven, $C_{15}H_{24}$, ist in der Natur bis jetzt noch nicht aufgefunden worden.

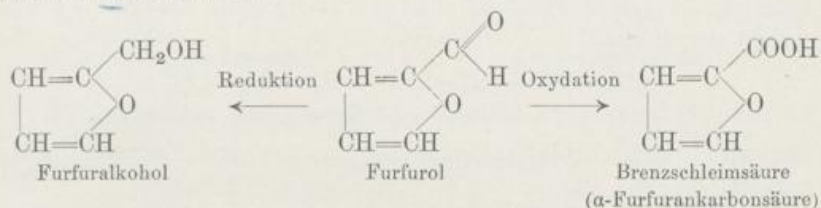
⁴⁾ Wallach und Walker, A. 271 (1892) 288. Gadamer und Amenomija, Arch. d. Pharm. 241 (1903) 38.

Zur Identifizierung wird der, bei 54° schmelzende, saure Oxalsäureester oder die Überführbarkeit in Jodmethyl durch Erwärmen mit Jod und Phosphor benutzt.

— *Furfurol*¹⁾, C₅H₄O₂ (Furol, Furanaldehyd, Furfuranaldehyd), bildet eine farblose, bei 161—162° siedende Flüssigkeit, welche aromatischen Geruch besitzt und sich an der Luft bräunt²⁾. Mit Anilin oder mit Xylidin entsteht eine intensive Rotfärbung. Die Konstitution³⁾ des Furfurols entspricht dem Formelbilde:

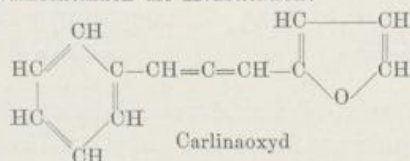


Durch Reduktion mit Natriumamalgam wird Furfurol in Furfuralkohol übergeführt, durch Oxydation mit Silberoxyd entsteht Brenzschleimsäure:



¹⁾ Furfurol ist wahrscheinlich in der Pflanze nicht vorgebildet, sondern entsteht erst bei der Destillation aus der Zellschubstanz des verarbeiteten Rohmaterials. In vielen Destillationswässern ist Furfurol nachgewiesen worden.

Ein Derivat des Furfurols, das Carlinaoxyd, ist im ätherischen Öl der Wurzel von *Carlina acaulis* aufgefunden worden (Semmler, Chem. Zeitg. 13 1158 B. 39 (1906) 726). Es kann als Verbindung von Furfurol mit Styrol angesehen werden und besitzt wahrscheinlich die Konstitution:

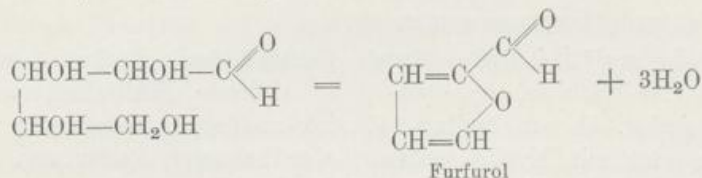


Durch Reduktion geht es über in Tetrahydrocarlinaoxyd, das durch Kondensation von Furfurol mit Acetophenon und nachfolgende Reduktion des intermediär entstehenden Benzoylfuryläthylens synthetisiert werden kann.

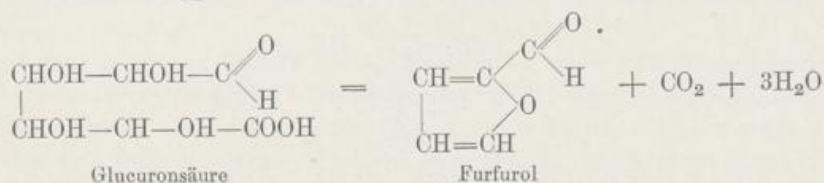
²⁾ Auf den Gehalt an Furfurol ist möglicherweise das Nachdunkeln des Nelkenöles zurückzuführen.

³⁾ Odernheimer, B. 16 (1883) 2988.

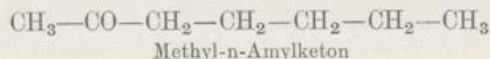
Furfurol entsteht durch Destillation von Pentosen (Arabinose, Xylose u. a.) mit Salzsäure,



sowie aus Glucuronsäure beim Erhitzen mit Salzsäure:



— *Methyl-Amylketon*¹⁾, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, ist eine, bei $151-152^\circ$ siedende, Flüssigkeit, welche einen intensiven Fruchtgeruch besitzt. Es entspricht der Formel



und wird durch Oxydation in n-Valeriansäure und Essigsäure übergeführt.

Synthetisch²⁾ ist es dargestellt worden durch Oxydation des Methylamylkarbinols.

— *Benzoësäuremethylester*³⁾, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 199° siedet. Das spezifische Gewicht beträgt (16°) 1,0876. Bei der Verseifung wird er in Benzoësäure und Methylalkohol zerlegt:



Synthetisch wird Benzoësäuremethylester dargestellt⁴⁾ durch Sättigen einer Lösung von Benzoësäure in überschüssigem Methylalkohol

¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1897 I, 50.

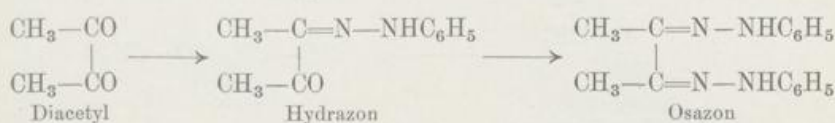
²⁾ Schorlemmer, A. 161 (1872) 279.

³⁾ Dumas und Péligot, A. 15 (1835) 37. Kopp, A. 94 (1855) 307. Carius, A. 110 (1859) 210.

⁴⁾ Das synthetische Produkt ist unter dem Namen „Niobeöl“ im Handel.

mit Salzsäuregas, oder durch Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von Benzoësäure mit Schwefelsäure.

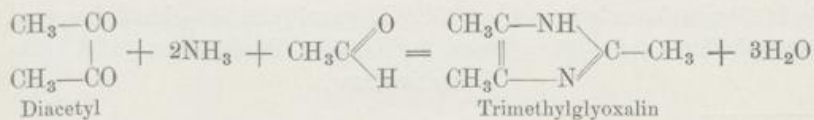
— *Diacetyl*¹⁾, $C_4H_6O_2$ (Dimethyldiketon, Dimethylglyoxal), ist eine gelbgrüne, chinonartig riechende Flüssigkeit, welche bei $87-88^\circ$ siedet. Es bildet Verbindungen mit Natriumbisulfit und mit Blausäure. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Monophenylhydrazon vom Schmelzpunkt $133-134^\circ$, das bei der Behandlung mit überschüssigem Phenylhydrazin ein Osazon vom Schmelzpunkt 243° liefert:



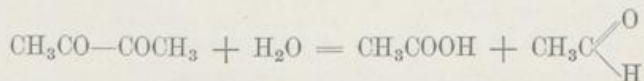
Das Monophenylhydrazon gibt mit überschüssigem Hydroxylamin behandelt Diacetylhydrazoxim (Schmelzpkt. 158°):



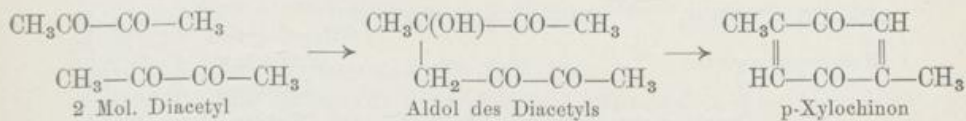
Mit Ammoniak und Acetaldehyd entsteht Trimethylglyoxalin:



Durch alkoholisches Kali wird Diacetyl in Essigsäure und Aldehyd zerlegt,

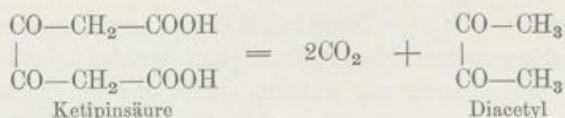


mit wäßrigem Alkali entsteht ein Aldol und hierauf p-Xylochinon:



¹⁾ Otte und Pechmann, **B. 22** (1889) 2115. Pechmann und Wedekind, **B. 28** (1895) 1845.

Synthetisch kann Diacetyl gewonnen werden durch Erhitzen von Ketipinsäure¹⁾



oder durch Oxydation von Tetrinsäure²⁾



*Caryophyllin*³⁾, $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{O}_4$ (?), bildet seidenglänzende, farb- und geruchlose Nadeln. Durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure entsteht Caryophyllinsäure.

Fructus Amomi.

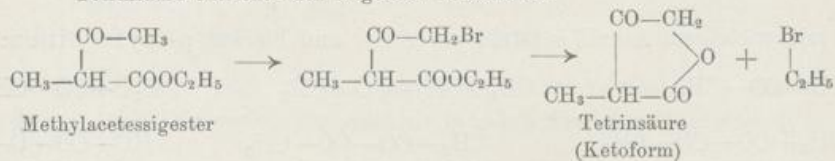
Pimenta officinalis Berg. — Myrtaceae — Myrtoideae.

Bestandteile: Atherisches Öl [enthält⁴⁾ Eugenol (s. S. 346), Methyleugenol, Caryophyllen (s. S. 349), Cineol (s. S. 369), Phellandren (s. S. 181), Palmitinsäure].

¹⁾ Fittig und Daimler, B. 20 (1887) 202 3182. Ketipinsäure wird dargestellt durch Erwärmen eines Gemisches von Oxalester und Chloressigsäureester mit Zink auf dem Wasserbade und Verseifen des entstandenen Ketipinsäureesters mit Salzsäure in der Kälte.

²⁾ Wolff, B. 26 (1893) 2220. A. 288 (1895) 27.

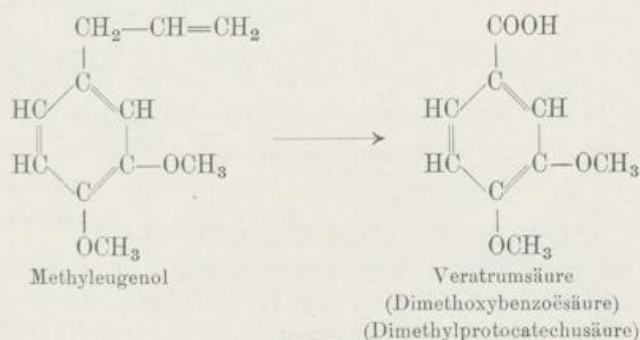
Tetrinsäure entsteht nach folgenden Reaktionen:



³⁾ Lodibert, Journ. d. Ph. et d. Ch. (2) XI 101. Mylius, Journ. f. prakt. Chem. 22 (1841) 105; B. 6 (1873) 1053. Hjelt, B. 13 (1880) 800. Meyer und Hönigsmid, Monatsh. f. Chem. 26 (1905) 379. Herzog, B. d. d. pharm. Ges. 15 (1905) 121.

⁴⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1904 I, 79.

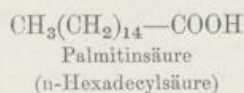
— *Methyleugenol*, $C_{11}H_{14}O_2$, ist eine farblose, bei $244-245^\circ$ siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation¹⁾ geht es über in Veratrum-säure (Schmpkt. $179-180^\circ$):



In ätherischer Lösung entsteht auf Zusatz von Brom das Methyleugenoltribromid ($C_3H_5Br_2$) $C_6H_2Br(OCH_3)_2$ vom Schmelzpunkt $78-79^\circ$ ²⁾, das zur Identifizierung des Methyleugenols dient.

Synthetisch kann Methyleugenol dargestellt werden durch Methylieren von Eugenol oder Chavibetol (s. S. 346) und durch Einwirkung von Allyljodid auf Veratrol³⁾ bei Gegenwart von Zinkstaub⁴⁾.

— *Palmitinsäure*⁵⁾, $C_{16}H_{32}O_2$, kristallisiert aus heißem Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 62° schmelzen. Sie besitzt die Konstitution



und findet sich als Glycerid (Tripalmitin) in zahlreichen pflanzlichen und tierischen Fetten.

¹⁾ Graebe und Bergmann, **A.** 158 (1871) 282.

²⁾ Wassermann, **B.** 10 (1877) 236. Jahresb. d. Ch. 1879 520.

³⁾ Veratrol (Brenzcatechindimethyläther) entsteht durch Methylieren von Brenzcatechin.

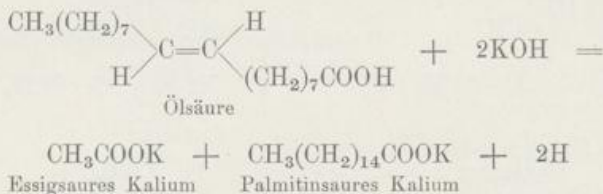
⁴⁾ Moureu, Compt. rend. 121 (1895) 721.

⁵⁾ Außer im Pimentöl ist Palmitinsäure aufgefunden worden im ätherischen Öl der Cascarillrinde (Thoms und Fendler (Arch. d. Pharm. 238 (1900) 671), im Öl der Moschuskörner (Hibiscus Abolmoschus) (Schimmel & Cie., Ber. 1887 II, 35), im Öl der Samen von Apium graveolens (Ciamician und Silber, **B.** 30 (1897) 492, 501, 1419, 1424, 1427), im franz. Petersiliensamenöl (Thoms, **B.** 36 (1903) 3451) und im Arnikablütenöl.

Künstlich kann Palmitinsäure dargestellt werden durch Erhitzen von Cetylalkohol (Hexadecylalkohol, Aethyl) mit Natronkalk,



oder durch Schmelzen von Oelsäure (Oleinsäure) mit Kaliumhydroxyd:



Rhizoma Calami.

Acorus Calamus L. — Araceae — Pothoideae — Acoreae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Pinen (?) (s. S. 164), Sesquiterpen, Eugenol (s. S. 346), Calameon, Asaron²⁾, Fettsäuren³⁾], Methylamin, Cholin (s. S. 10), Gerbstoff.

*Calameon*⁴⁾, $C_{15}H_{26}O_2$, bildet glänzende, rhombische Kristalle vom Schmelzpunkt 168° . Es ist optisch aktiv ($[\alpha]_D = -8,94^\circ$),

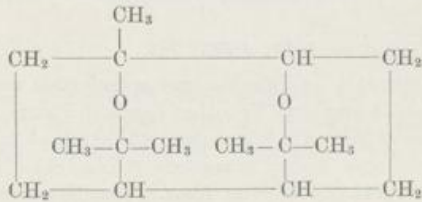
¹⁾ Martius, **A. 4** (1832) 264-266. Schnedermann, **A. 41** (1842) 374. Gladstone, Journ. chem. Soc. **17** (1864) 1. Kurbatow, **A. 173** (1874) 4. Thoms und Beckstroem, Apoth. Zeitg. **16** (1901) 688; **B. 34** (1901) 1021.

²⁾ Thoms und Beekstroem isolierten ferner durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit ein Öl, aus welchem durch Einwirkung von Luft Asarylaldehyd gebildet wird.

³⁾ Die Säuren bestehen aus n-Heptylsäure ($C_7H_{14}O_2$), Palmitinsäure ($C_{16}H_{32}O_2$), einer Säure $C_{16}H_{32}O_2$, die wahrscheinlich als Palmitolsäure angesprochen werden kann, sowie aus wenig Essigsäure.

⁴⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1899 II, 8. Thoms und Beckstroem, Apoth. Zeitg. 16 (1901) 1888; B. 35 (1902) 3195. v. Soden & Rojahn, Chem. Zeitg. 46 (1901) 243.

Beckstroem (Inaug.-Diss. Basel) zieht für das Calameon die Formel



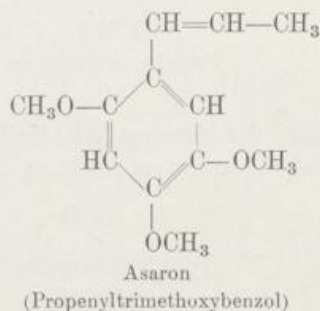
in Betracht.

löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, etwas weniger in Äther und in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Petroläther. Beim Erhitzen sublimiert es in langen, glänzenden Nadeln. Mit Brom und Salzsäure entstehen Anlagerungsprodukte.

Beim Erwärmen mit 50 %iger Schwefelsäure geht das Calameon unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser in Calamen, $C_{15}H_{22}$, eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit (Sdpkt. $_{15,5} = 144^\circ$) über.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die, in glänzenden, säulenförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 153° kristallisierende Calameonsäure, $C_{15}H_{24}O_4 + H_2O$, gebildet.

Asaron¹⁾, $C_{12}H_{16}O_3$ (Asarin), bildet durchsichtige, farblose, bei 61° schmelzende Kristalle, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich sind. Die alkoholische Lösung färbt sich bei längerem Kochen gelb und dann blutrot. Beim Erwärmen mit starker Salzsäure tritt eine Violettfärbung auf. Asaron besitzt die Konstitution

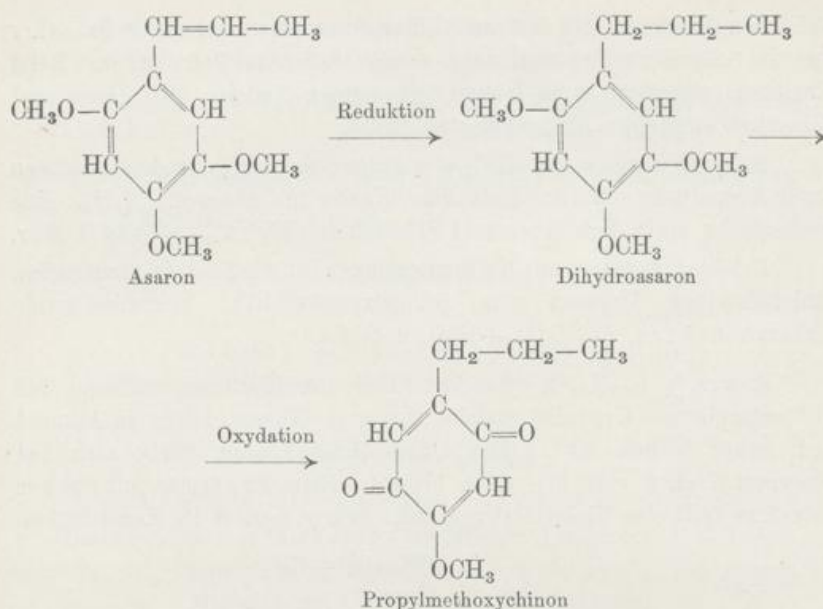


Mit Brom verbindet es sich zu dem leicht zersetzlichen, kristallinischen Dibromasaron, $C_{12}H_{16}Br_2O_3$ (Schmelzpunkt 86°). Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Dihydroasaron²⁾, das durch Oxydation mit Chromylchlorid oder Salpetersäure in 1-Propyl-4-methoxy-2-5-chinon (Schmelzpunkt $110,5^\circ$) übergeht³⁾:

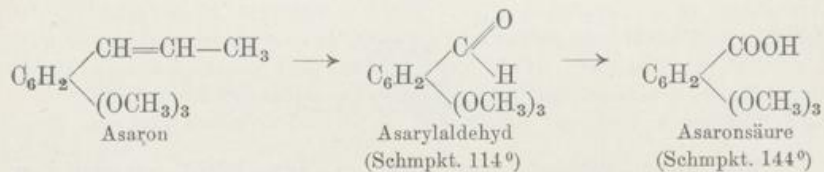
¹⁾ Asaron (Asarumkampfer) wurde zuerst im Haselwurzöl (Asarum europeum) nachgewiesen. Rizza und Butlerow, *B.* 17 (1884) 1159. Poleck und Staats, *B.* 17 (1884) 1415. Petersen, *B.* 21 (1888) 1063. Will, *B.* 21 (1888) 614. Eykman, *B.* 22 (1889) 3172; *B.* 23 (1890) 862.

²⁾ Ciamician und Silber, *B.* 23 (1890) 2294. Klages, *B.* 32 (1899) 1440. Széki, *B.* 39 (1906) 2419.

³⁾ Thoms und Herzog, *B.* 36 (1903) 854. Beckstroem, *Arch. d. Pharm.* 242 (1904) 99.



Bei der Oxydation des Asarons mit Kaliumpermanganat wird Asarylaldehyd und Asaronsäure gebildet:

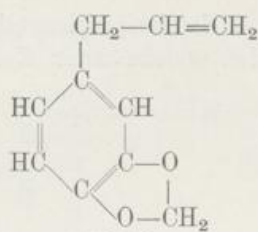


Die Synthese¹⁾ des Asarons verläuft nach folgenden Reaktionen. Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Oxyhydrochinontrimethyläther²⁾, Benzol, Blausäure und Aluminiumchlorid entsteht Asarylaldehyd³⁾. Aus diesem wird durch Einwirkung von

¹⁾ Gattermann & Eggers, B. 32 (1899) 289.

²⁾ Oxyhydrochinontrimethyläther entsteht durch Methylierung des Oxyhydrochinons, das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon dargestellt werden kann. (Thiele, B. 31 (1898) 1247. Gattermann und Köbner, B. 32 (1899) 282.)

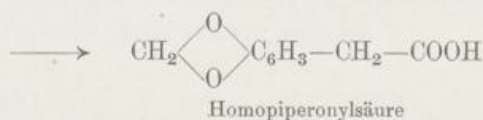
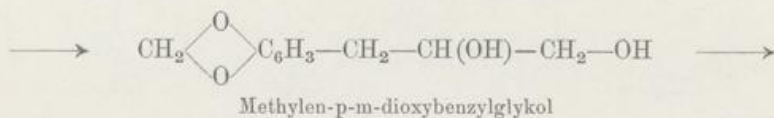
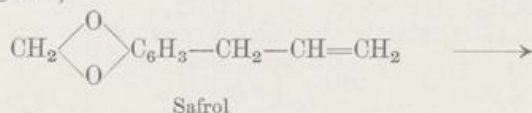
³⁾ Über das anormale Verhalten des Asarylaldehyds gegen Organomagnesiumverbindungen siehe Széki, Chem. Zeitg. 32 (1908) 956.



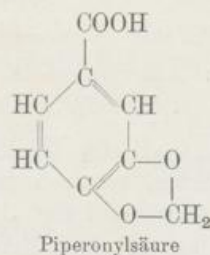
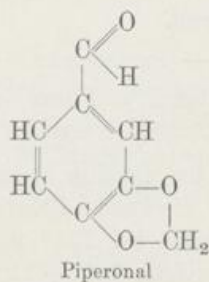
Safrol

(Allylbrenzcatechinmethylenäther)

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es zunächst in ein Glykol übergeführt, das bei weiterer Oxydation in Homopiperonylsäure übergeht¹⁾:



Bei stärkerer Oxydation entsteht Piperonal und Piperonylsäure²⁾:



¹⁾ Schiff, B. 17 (1884) 1935. Wagner, B. 21 (1888) 3355.

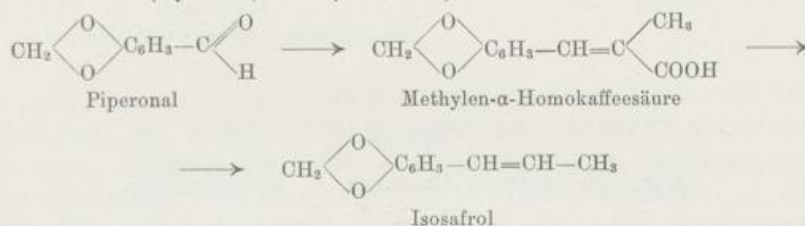
Bei der Oxydation mit Ozon entsteht Homopiperonal (Semmler und Bartelt, B. 41 (1908) 2751).

²⁾ Poleck, B. 19 (1886) 1094. 22 (1889) 2861. Ciamician und Silber B. 23 (1890) 1159.

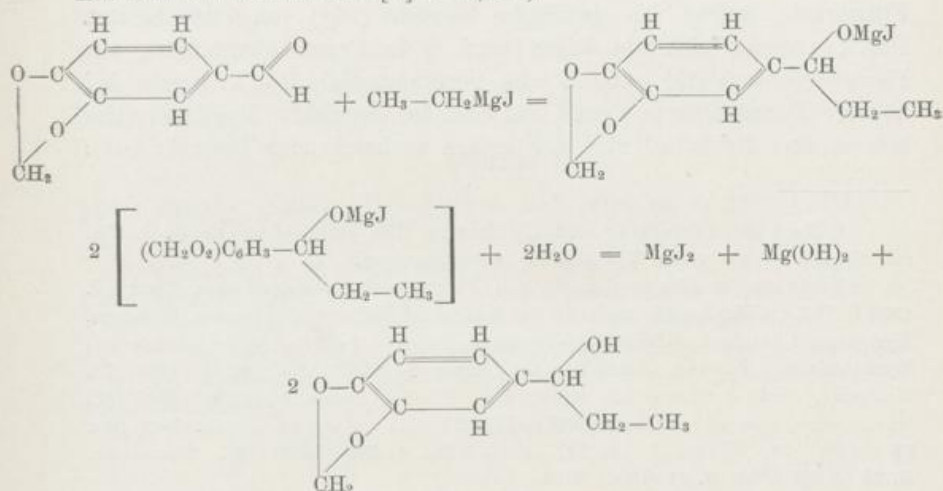
Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali lagert sich Safrol in Isosafrol um¹⁾:

¹⁾ Eykman, B. 23 (1890) 862. Gaßmann, Compt. rend. 124 (1897) 40.

Isosafrol ist synthetisch darstellbar z. B. durch Erhitzen von Piperonal, Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid, es entsteht dabei Methylen- α -Homokaffeesäure, welche durch Erhitzen mit Kalk im luftverdünnten Raum unter CO_2 -Abspaltung Isosafrol liefert (Eykman, B. 22 (1889) 2749):

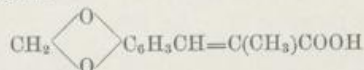


Isosafrol entsteht ferner durch Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Piperonal nach folgenden Umsetzungen (Mameli, Gazz. chimic. ital. 34 II, 409; Atti R. Acad. die Lincei Rom [V] 13 II, 315):

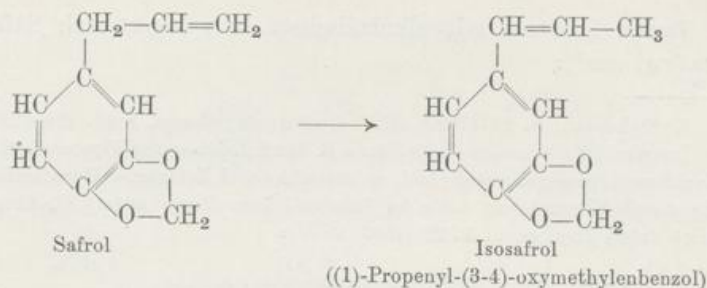


Durch Wasserabspaltung geht diese Verbindung in Isosafrol über.

Nach einer anderen Synthese (Wallach und Evans, A. 357 (1907) 75) wird Piperonal mit α -brompropionsaurem Äthyl und Zink umgesetzt. Es entsteht ein Oxyester, aus dem durch Erwärmen mit Kaliumbisulfat und durch Verseifen Piperonyl- α -methylacrylsäure



gebildet wird. Beim Überhitzen verliert diese Säure Kohlendioxyd und geht in Isosafrol über.



Macis.

Myristica fragrans Houttuyn. — Myristicaceae.

Bestandteile: Ätherisches Öl¹⁾ [enthält: Pinen²⁾ (s. S. 164), Dipenten (s. S. 199), Myristicol, Myristicin, Myristinsäure], Fett³⁾.

Myristicol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, ist eine ölige, bei 212—218° siedende Flüssigkeit, welche das spezifische Gewicht (20°) von 0,946 besitzt. Durch wasserentziehende Mittel wird es in Cymol übergeführt, mit Phosphorpentachlorid entsteht die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$, welche bei höherer Temperatur in Cymol und Salzsäure zerfällt. Möglicherweise kommt dem Myristicol eine der beiden nachstehenden Formeln zu⁴⁾:

¹⁾ Nach Gildemeister und Hoffmann (Die ätherischen Öle (s. S. 474) soll Macisöl qualitativ mit Muskatnußöl übereinstimmen.

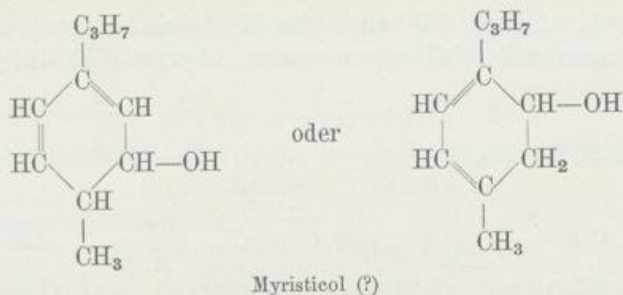
Nach neueren Untersuchungen von Power und Salway (Chem. Centralbl. 1908 I, 734) enthält das ätherische Öl der Muskatnuß d-Pinen, d-Kampfen, Dipenten, Myristicin, d-Linalool, d-Borneol, i-Terpineol, Geraniol, Safrol, Eugenol, Isoeugenol, Myristinsäure. Mulder, Journ. f. prakt. Chemie 17 (1839) 102; A. 31 (1839) 71. Schacht, Arch. d. Pharm. 162 (1862) 106. Cloëz, Compt. rend. 58 (1864) 133. Gladstone, Jahresb. d. Chem. 1863 545; 1872 816. Wright, Journ. chem. Soc. 26 (1873) 549. Wallach, A. 227 (1884) 288; A. 252 (1889) 105. Semmler, B. 23 (1890) 1803; B. 24 (1891) 3818.

²⁾ Das Pinen wurde von Schacht als Macen bezeichnet, das Myristicen Gladstones ist ein Gemisch von Pinen und Dipenten.

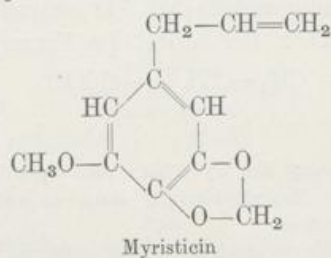
³⁾ Das Fett enthält Myristin (Trimyristin), $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_{14}\text{H}_{27}\text{O})_3$, den Glycerinester der Myristinsäure. Myristin kristallisiert in Blättchen, welche bei 54—55° schmelzen. (Thoms und Mannich, B. d. d. pharm. Gesellsch. 1901 264; vgl. Späth, Forschungsber. f. Lebensm., Hyg. etc. 1895 148.)

Über die Amylodextrinstärke der Macis vgl. Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie 1889 99.

⁴⁾ Brühl, B. 21 (1888) 472.



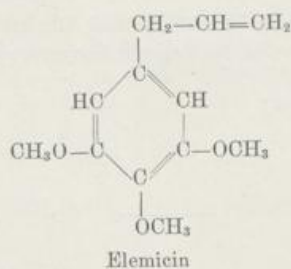
— *Myristicin*¹⁾, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$, stellt eine gelbliche, nach Macis riechende Flüssigkeit dar, welche unter 15 mm Druck bei $149,5^\circ$ siedet und die durch Abkühlen auf -20° nicht zum Erstarren zu bringen ist. Das spezifische Gewicht beträgt (19°) 1,1425. Myristicin ist als Allylmethoxyoxymethylenbenzol der Formel



aufzufassen²⁾. Durch alkoholisches Kali wird es in Isomyristicin

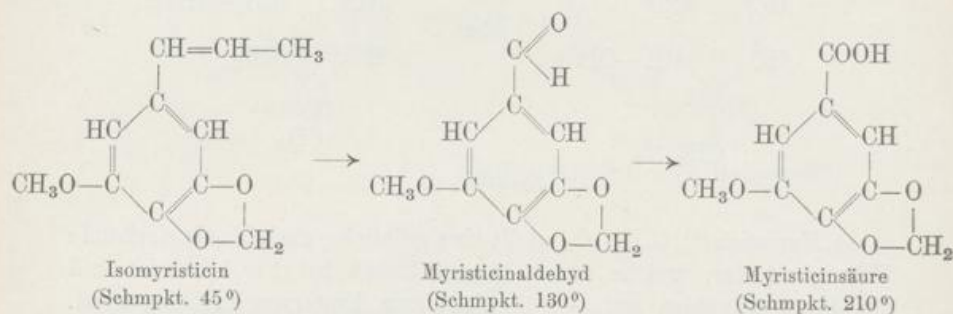
¹⁾ Thoms, B. 36 (1903) 3446; Chem. Zeitg. 27 (1903) 938. Semmler, Chem. Zeitg. 27 (1903) 970. Rimini, Gazzetta chim. ital. 34 (1904) II, 281; 35 (1905) I, 406. Richter, Arb. a. d. pharm. Inst. d. Univ. Berlin IV, 156.

²⁾ Der, dem Myristicin entsprechende Trimethyläther ist das, in den hochsiedenden Anteilen des Manila-Elemi-Öles aufgefundene Elemicin (Allyltrimethoxybenzol):

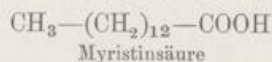


Durch Natrium oder durch alkoholisches Kali geht es unter Wanderung der doppelten Bindung in der Seitenkette in die entsprechende Propenylverbindung (Iso-Elemicin) über. Semmler, B. 41 (1908) 1768, 1918, 2183, 2556.

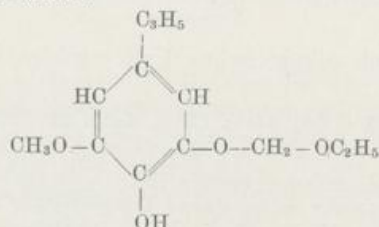
umgelagert¹⁾. Dieses, wie auch das Myristicin selbst, liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Myristicinaldehyd und Myristicinsäure:



— *Myristinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$, kristallisiert aus Alkohol in weißen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 54° schmelzen; der Siedepunkt liegt (15 mm) bei $196,5^\circ$. Sie besitzt die Formel:

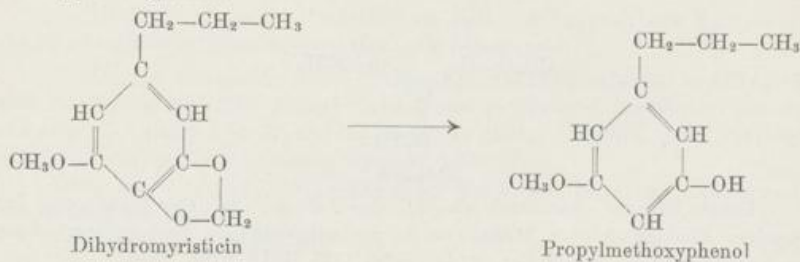


¹⁾ Bei der Umlagerung des Myristicins mit alkoholischem Kali findet eine teilweise Aufspaltung der Methylenbindung statt, es entsteht ein Phenol, dem wahrscheinlich die Konstitution



zukommt.

Isomyristicin läßt sich durch Natrium und Alkohol reduzieren zu Dihydro-myristicin, dabei wird teilweise die Methylenedioxygruppe aufgespalten und Propylmethoxyphenol gebildet:



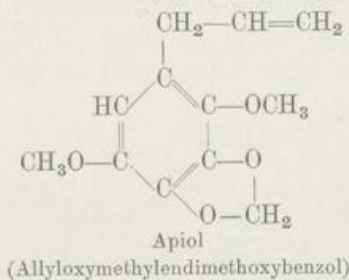
Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entsteht das Myriston, $C_{13}H_{27}-CO-C_{13}H_{27}$, ein bei 75° schmelzender Körper.

Fructus Petroselini.

Petroselinum sativum *Hoffmann*. — Umbelliferae — Apioideae —
 Ammineae — Carinae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Apiol²⁾, 1-Pinen (s. S. 164),
 Palmitinsäure (s. S. 355)], fettes Öl.

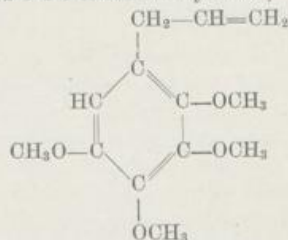
— Apiol³⁾, $C_{12}H_{14}O_4$ (Petersilienkampfer, Petroselinol), kristallisiert in langen weißen Nadeln, welche schwachen Petersiliengeruch besitzen und bei 30° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei ca. 300° . Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blutroter Farbe. Die Konstitution des Apiols wird durch das Formelbild



ausgedrückt.

¹⁾ Blanchet und Sell, **A. 6** (1833) 301. Löwig und Weidmann, **A. 32** (1839) 283. v. Gerichten, **B. 9** (1876) 258, 1477. Ginsberg, **B. 21** (1888) 1192, 2514; **B. 23** (1890) 323. Ciamician und Silber, **B. 21** (1888) 913, 1621, 2129; **B. 22** (1889) 2481; **B. 23** (1890) 2283; **B. 29** (1896) 1800.

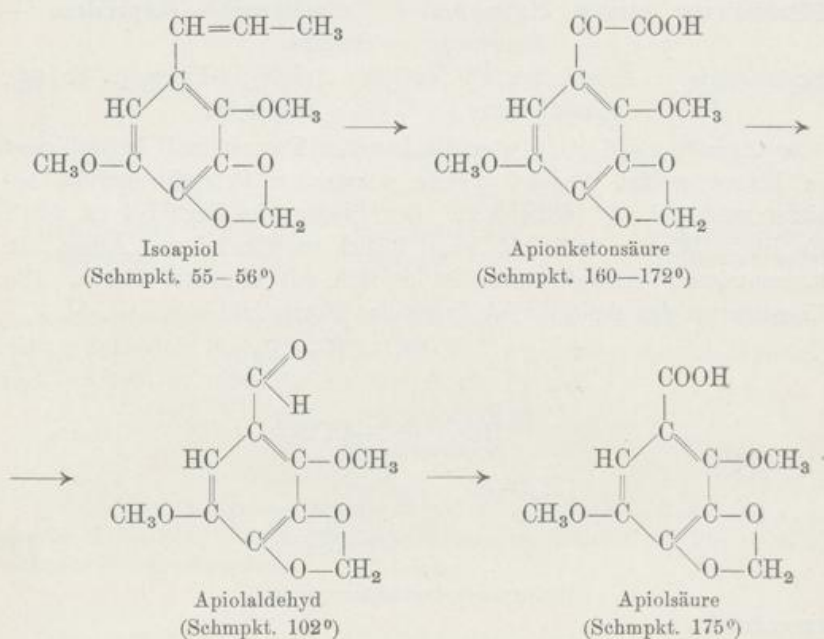
²⁾ Das französische Petersilienöl enthält vorwiegend Myristicin (s. S. 363) und nur wenig Apiol, das deutsche Petersilienöl enthält beträchtliche Mengen Apiol. (Thoms, **B. 36** (1903) 3455.) In französischem Petersilienöl fand Thoms (**B. 41** (1908) 2753) ferner 1-Allyl-2-3-4-5-tetramethoxybenzol,



das in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 25° kristallisiert.

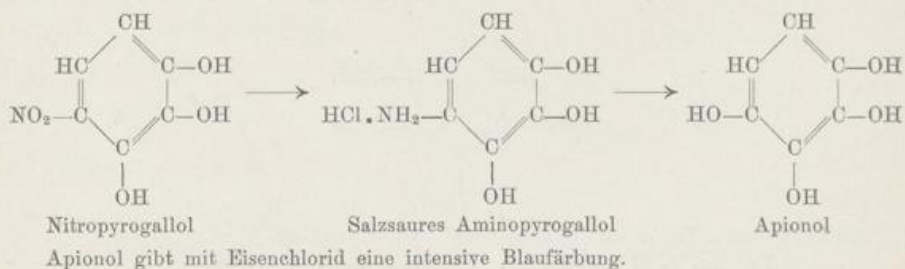
³⁾ Thoms, **B. 36** (1903) 1714. Eykman, **B. 23** (1890) 862.

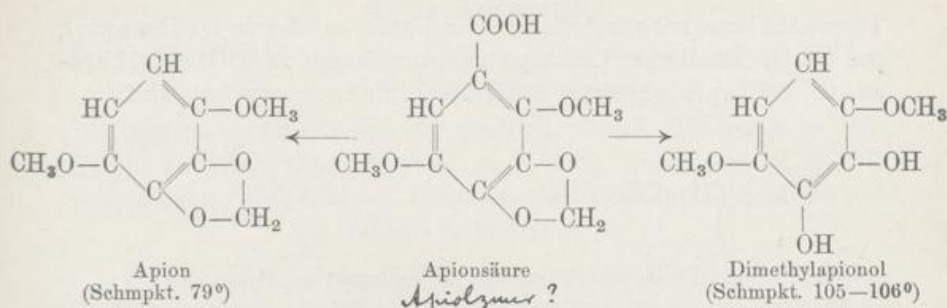
Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wird Apiol in Isoapiol umgelagert. Dieses, wie auch das Apiol selbst, liefert bei der Oxydation Apionketonsäure (Apionylglyoxylsäure), Apiolaldehyd und Apiolsäure:



Wird die Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Einschlußrohr behandelt, so geht sie über in Apion; durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° bildet sich Dimethylapionol¹⁾

¹⁾ Das vierwertige Phenol Apionol wurde von Einhorn, Cobliner und Pfeiffer (B. 37 (1904) 104) aus Nitropyrogallol durch Reduktion und Erhitzen des salzsauren Salzes mit Wasser dargestellt:



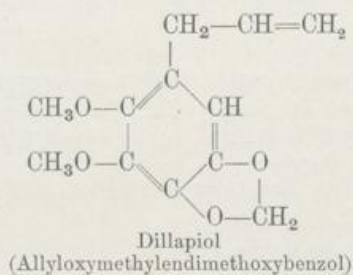


Folia Matico.

Piper angustifolium Ruiz et Pavon. — (Var. α -cordulatum und β -Ossanum.) — Piperaceae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Asaron (s. S. 357), Dillapiol, Petersilienapiol], Gerbstoff.

— *Dillapiol*²⁾, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$, stellt eine dicke, ölige, nahezu geruchlose Flüssigkeit dar, welche bei 285° siedet. Seine Konstitution entspricht der Formel:



¹⁾ Die Beschaffenheit des Maticoöles variiert sehr. Das in früheren Jahren dargestellte Öl enthielt Maticokampfer, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$, eine geruch- und geschmacklose, optisch aktive (linksdrehende) Substanz, welche in hexagonalen Säulen vom Schmelzpunkt 94° kristallisiert. (Flückiger, Pharmacognosie III. Aufl 747. Kügler, B. 16 (1883) 2841. Thoms, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 328.)

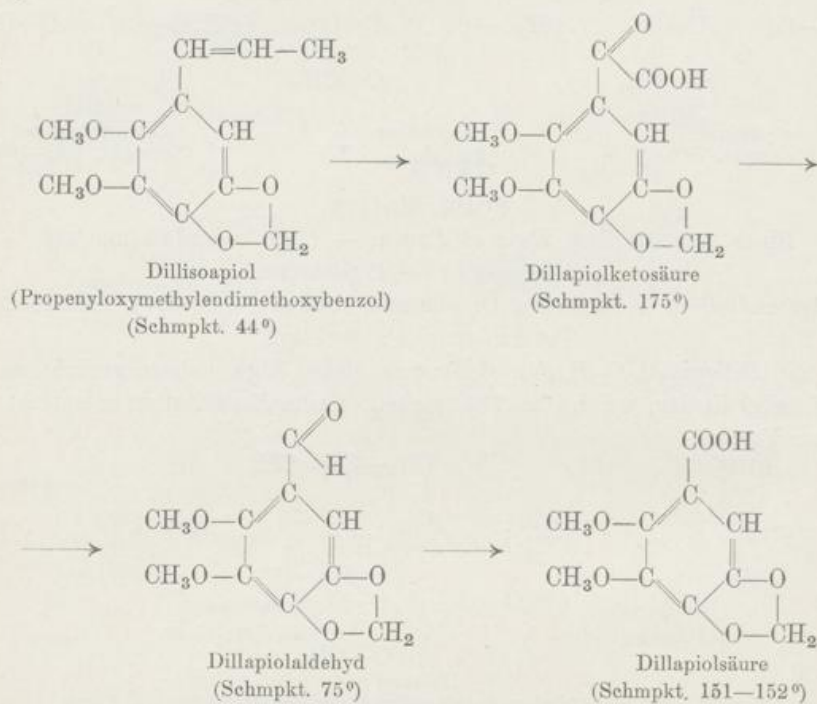
Die neuen Öle enthalten keinen Maticokampfer. Einzelne enthalten Asaron, andere die Apiole und außerdem eine kleine Menge eines Phenoläthers unbekannter Zusammensetzung, sowie einen Kohlenwasserstoff, welcher bei $121-130^\circ$ (13 mm) siedet und bei -18° erstarrt. Thoms, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 328; Pharm. Zeitg. 49 (1904) 811. Arbeiten d. pharmaz. Institut d. Universität Berlin II 100. Schimmel & Cie., Ber. 1898 II 37. Fromm und van Emster, B. 35 (1902) 4347.

Das von Hodges (Jahresb. d. Chem. 1846 863) isolierte Maticin (Maticobitter), sowie die kristallisierbare Artanthasäure von Marcotte (vgl. Guibourt, Drogues simples II (1869) 278, 280) sind zweifelhafte Substanzen.

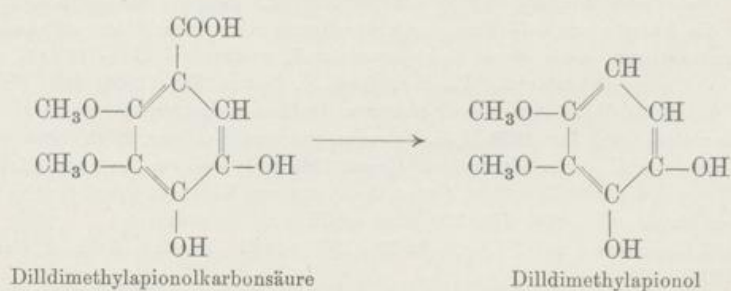
²⁾ Ciamician und Silber, B. 29 (1896) 1800. Thoms, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 344.

Dillapiol ist auch im ostindischen Dillöl enthalten.

Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali geht es über in Dillisoapiol, das durch alkalische Kaliumpermanganatlösung zu Dillapiolketosäure, Dillapiolaldehyd und Dillapiolsäure oxydiert wird:



Aus der Dillapiolsäure entsteht beim Verschmelzen mit Kali Dilldimethylapionolkarbonsäure, welche bei der trockenen Destillation unter Kohlensäureabspaltung Dilldimethylapionol bildet:



Folia Eucalypti.

Eucalyptus Globulus *Labillardière*. — Myrtaceae — Leptospermoideae
— Leptospermeae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl²⁾ [enthält: Cineol, d-Pinen (s. S. 164), Kampfen (s. S. 175), Terpeneol (s. S. 228), Isoborneol (s. S. 286), Athylalkohol, Amylalkohol, Isoamylacetat, Pinocarveol, Sesquiterpenalkohol³⁾, Eudesmol⁴⁾.]

— Cineol, $C_{10}H_{18}O$ (Eucalyptol, Cajeputol), ist eine farblose, kampferähnlich riechende, optisch inaktive Flüssigkeit, welche bei 177° siedet

¹⁾ Cloëz, Compt. rend. 70 (1870) 687; A. 154 (1870) 372. Wallach und Gildemeister, A. 246 (1888) 283. Jahns, B. 17 (1884) 2941; Arch. d. Pharm. 223 (1885) 52. Voiry, Bull. soc. chim. II 50 (1888) 106. Bouchardat und Oliviero, Bull. soc. chim. III 9 (1893) 429. Bouchardat und Tardy, Compt. rend. 120 (1895) 1417. Schimmel & Cie., Ber. 1904 I 47. Wallach, Nachr. K. Gesellsch. Göttingen 1905 Heft 1, 3.

²⁾ Die Eukalyptusöle können nach ihren Bestandteilen oder nach ihrem Geruch in folgende Gruppen eingeteilt werden (Gildemeister und Hoffmann, Die äther. Öle, pag. 690):

Cineolhaltige Öle v. E. Globulus, E. odorata, oleosa, eueorifolia, dumosa, E. amygdalina (enthält vorwiegend Phellandren), E. rostrata, E. populifera (enthält neben Cineol Cuminaldehyd), E. corymbosa, E. resinifera, E. Baileyana, E. microcorys, E. Risdonia, E. Leucoxylon, E. hemiphloia, E. crebra, E. macrorrhyncha, E. capitellata, E. eugenoides, E. obliqua, E. punctata, E. Loxophleba, E. dextropinea (enthält hauptsächlich d-Pinen), E. laevopinea (enthält hauptsächlich Pinen und nur wenig Cineol).

Citronellalhaltige Öle v. E. maculata, E. citriodora, E. dealbata, E. Planchoniana.

Citralhaltige Öle v. E. Staigeriana, Backhousia citriodora.

Pfefferminzartig riechende Öle v. Eucalyptus haemastoma, E. piperita.

Öle v. unbestimmtem Geruch: v. E. diversicolor, E. fissilis, E. goniocalyx, E. gracilis, E. Lehmanni, E. longifolia, E. occidentalis, E. pauciflora, E. Stuartiana, E. tereticornis, E. tessellaris.

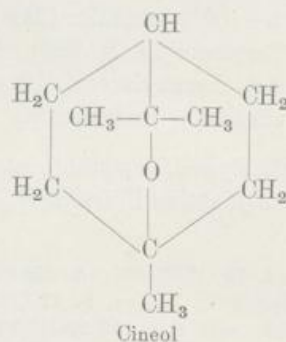
³⁾ Der Sesquiterpenalkohol ist linksdrehend (in 12prozentiger Chloroformlösung $[\alpha]_D = -35.29^\circ$), er kristallisiert in glänzenden fast geruchlosen Nadeln vom Schmelzpunkt 88,5°. Der Siedepunkt (755 mm) liegt bei 283°. Durch Erhitzen mit Ameisensäure spaltet der Sesquiterpenalkohol Wasser ab unter Bildung von zwei Sesquiterpenen (Schimmel & Cie., Ber. 1904 I 45).

⁴⁾ Eudesmol ($C_{10}H_{16}O$?) bildet seidenglänzende Nadeln, welche bei 79–80° schmelzen. Siedepunkt 270–272°. Es ist leicht sublimierbar und optisch inaktiv. (Smith, Journ. and Proc. of the Royal Soc. of New South Wales 31 (1897) 195; 33 (1899) 86.)

Der Vorlauf des Eukalyptusöles enthält Valeraldehyd, Butyraldehyd, Capronaldehyd (Schimmel & Cie., Ber. 1888 I 18).

und bei 20° das spezifische Gewicht 0,9267 besitzt. Bei niedriger Temperatur wird Cineol fest und schmilzt bei -1° ¹⁾.

Seine Konstitution entspricht dem Formelbilde²⁾:



Mit Brom, Halogenwasserstoff, mit Phosphorsäure, Arsensäure, Oxalsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, mit α - und β -Naphthol, Resorcin, Pyrogallol, Jodol usw. bildet Cineol lose Additionsprodukte³⁾, aus denen Cineol leicht regeneriert werden kann. Die Phosphorsäureverbindung⁴⁾ und das Chlorwasserstoffadditionsprodukt wird zur technischen Darstellung des Cineols benützt⁵⁾.

¹⁾ Wallach, A. 239 (1887) 22; 245 (1888) 195.

²⁾ Wallach, A. 291 (1896) 350.

³⁾ Wallach und Brass, A. 225 (1884) 300, 303. Thoms und Molle, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 172. Baeyer und Villiger, B. 34 (1901) 2689. Henning, Chem. Centralbl. 1899 I 764.

Über die Verwendung von Resorcin zur Bestimmung von Cineol in Eucalyptusölen s. Wiegand und Lehmann, Chem. Zeitg. 1908 109; Pharm. Centralhalle 1908 749.

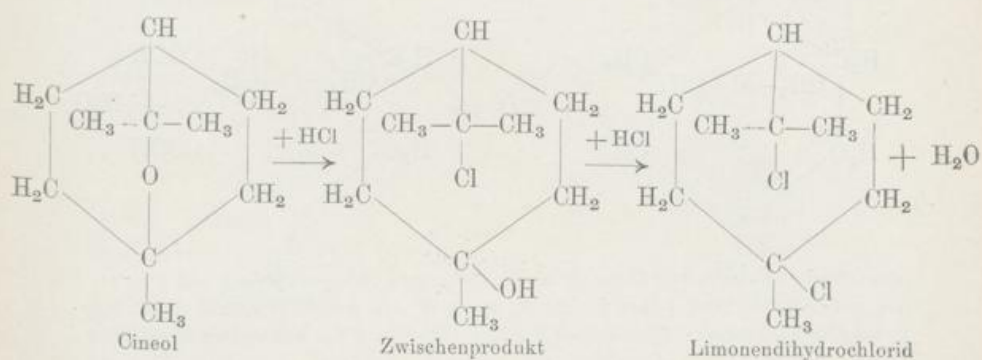
Cineol kann direkt zur Reindarstellung komplexer Säuren verwendet werden. (Baeyer und Villiger, B. 35 (1902) 1206.)

Die Doppelverbindung mit Jodol eignet sich zum schnellen Nachweis von Cineol. In einigen Tropfen des zu untersuchenden Öles wird unter gelindem Erwärmen Jodol aufgelöst. Bei Anwesenheit von Cineol scheidet sich die kristallisierte Doppelverbindung (Schmelzpunkt ca. 112°) aus. (Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 32 (1893) 49, 67. Bertram und Walbaum, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 178.)

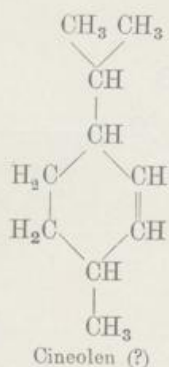
⁴⁾ Scammel, D. R. P. No. 80118.

⁵⁾ In Cineol enthaltende Öle, z. B. Eucalyptusöl, wird trockenes Salzsäuregas unter guter Kühlung eingeleitet. Die ausgeschiedene Kristallmasse wird abgepreßt und mit Wasserdampf destilliert.

Wirkt Halogenwasserstoff längere Zeit oder ohne Kühlung, oder in Eisessiglösung auf Cineol ein, so bilden sich i-Limonendihydrohalogenide¹⁾:



Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Quecksilber entsteht Cineolen, dem möglicherweise die Formel

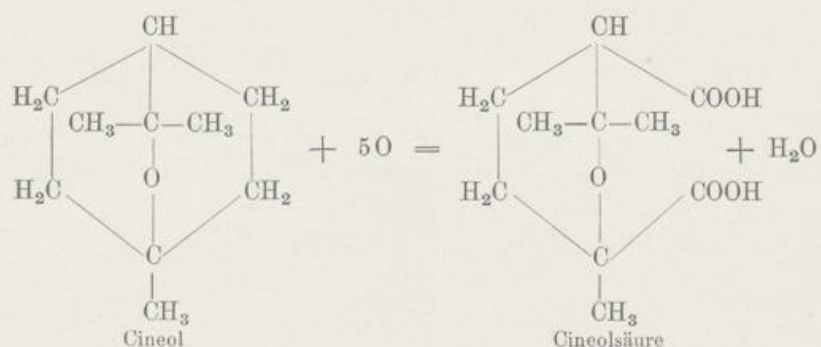


zukommt²⁾

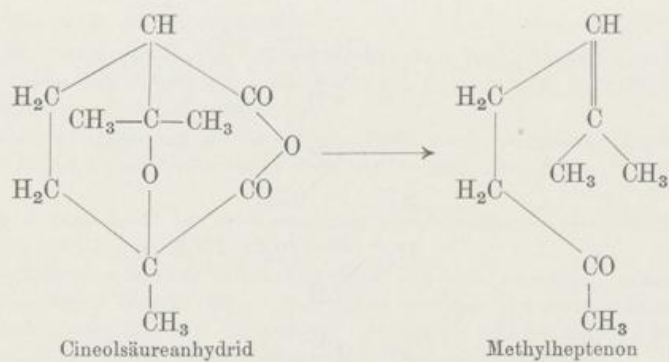
¹⁾ Baeyer. B. 26 (1892) 2863.

²⁾ Thoms und Molle, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 181.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat¹⁾ entsteht neben Essigsäure Cineolsäure²⁾ (Schmpkt. 196—197°):



Cineolsäure geht durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Cineolsäureanhydrid über. Aus diesem wird bei der trockenen Destillation Methylheptenon gebildet³⁾:

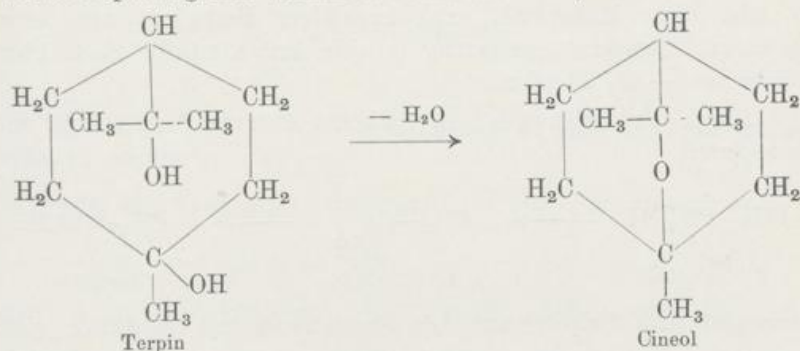


¹⁾ Wallach und Gildemeister, A. 246 (1888) 268.

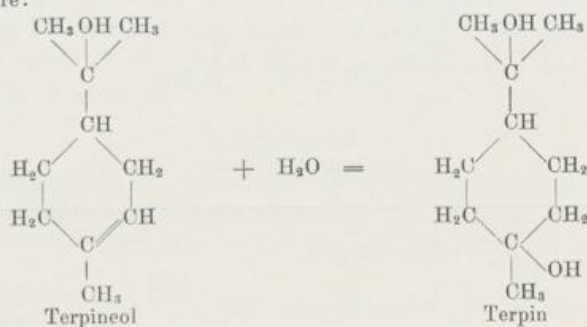
²⁾ Rupe und Mitarbeiter, B. 33 (1900) 1135, 3541; B. 34 (1901) 2191; 38 (1905) 1502; 39 (1906) 4076, 4083; B. 41 (1908) 3952.

³⁾ Wallach, A. 258 (1890) 323.

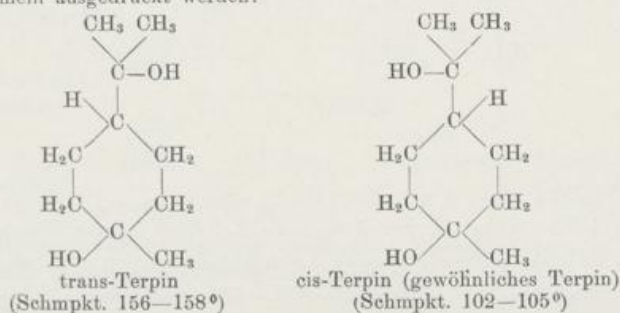
Künstlich kann Cineol dargestellt werden aus Terpin¹⁾ durch Wasserabspaltung mit verdünnter Schwefelsäure²⁾:



¹⁾ Die Darstellung des Terpins geschieht durch Erhitzen des Terpinhydrates, das durch Wasseraufnahme aus Pinen (s. S. 167) gebildet wird (Einwirkung von wäßriger Salpetersäure auf in Alkohol gelöstes Terpentinöl). Terpin entsteht ferner durch Schütteln von Terpeneol (Synthese des Terpeneols s. S. 234) mit 5%iger Schwefelsäure:



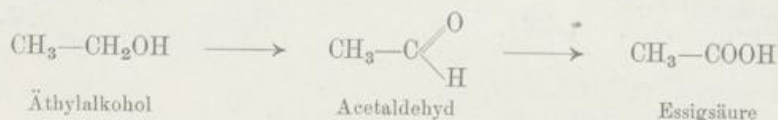
Terpin kommt in zwei stereomeren, inaktiven Formen vor, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



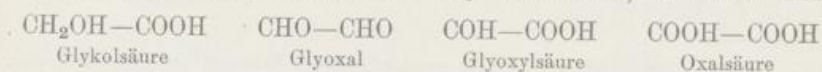
²⁾ Durch alkoholische Schwefelsäure kann aus dem Cineol Wasser abgespalten werden, es geht dabei über in Terpinolen und Terpinen:

— Äthylalkohol, C_2H_6O , siedet bei $78,3^\circ$ und erstarrt in flüssiger Luft zu einer glasartigen Masse. Steigt die Temperatur auf -135° , so geht diese Masse mit explosionsartiger Heftigkeit und unter plötzlicher Temperatursteigerung in eine kristallinische Form über, welche bei $-117,3^\circ$ schmilzt¹⁾.

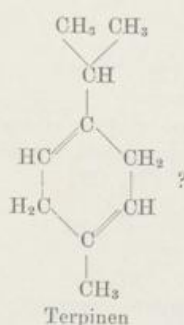
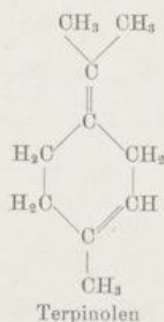
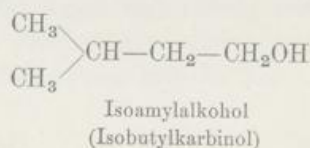
Durch Oxydation geht Äthylalkohol über in Acetaldehyd und Essigsäure,



verwendet man Salpetersäure als Oxydationsmittel, so bilden sich:

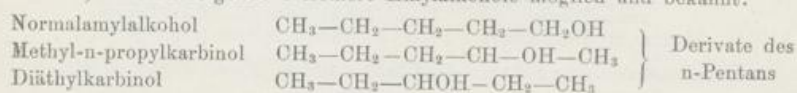


— Amylalkohol²⁾, $C_5H_{12}O$ (Isoamylalkohol), ist eine lichtbrechende, ölige, intensiv riechende Flüssigkeit, welche zwischen $130-132^\circ$ siedet. Er besitzt die Konstitution

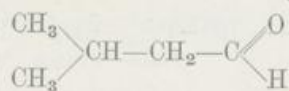


¹⁾ Ladenburg, B. 31 (1898) 1968. Ladenburg und Krügel, B. 32 (1899) 1821; 33 (1900) 638; vgl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie I (1907) 227.

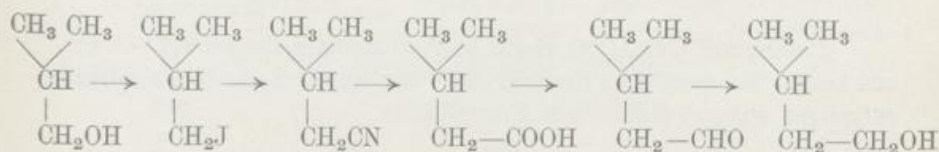
²⁾ Es sind folgende 8 isomere Amylalkohole möglich und bekannt:



und geht durch Oxydation in Isovaleraldehyd über:

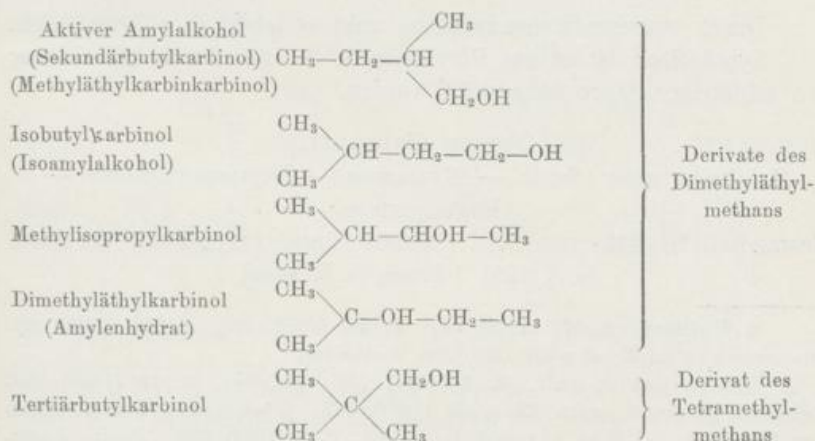


Synthetisch ist er aus Isobutylalkohol in folgenden Umsetzungen erhalten worden¹⁾:



— *Isoamylacetat*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (Essigsäure-Isoamylester), eine farblose, bewegliche, nach Birnen²⁾ riechende Flüssigkeit, siedet bei 138° und besitzt ein spezifisches Gewicht (15°) von 0,875.

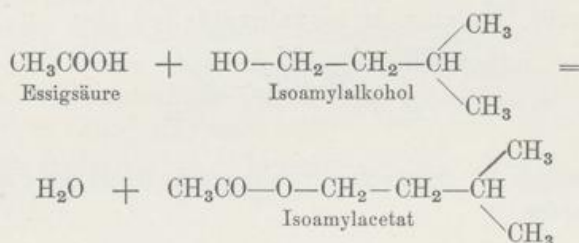
Isoamylacetat kann dargestellt werden durch Eintragen von Eisessig in ein Gemisch von Gärungsamylalkohol und Schwefelsäure, Erwärmen dieser Mischung auf dem Wasserbade und Destillation nach 12stündigem Stehen:



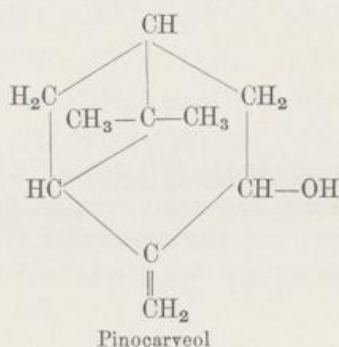
Im Gärungsamylalkohol ist der vorwiegende Bestandteil Isobutylkarbinol, außerdem enthält er aktives Methyläthylkarbinol.

¹⁾ Balbiano, **B. 9** (1876) 1437.

²⁾ Des birnenartigen Geruches wegen dient Isoamylacetat als „Birnlöl“, „Pear-oil“ zur Bereitung von Fruchtesenzen.



*Pinocarveol*¹⁾, C₁₀H₁₆O, riecht terpentinartig, siedet bei 215—218° und besitzt das spezifische Gewicht (22°) von 0,978. Seine Konstitution entspricht wahrscheinlich dem Formelbilde:



Durch wasserentziehende Mittel geht es leicht in p-Cymol über. Synthetisch ist es aus Pinyllamin (s. S. 169) durch Einwirkung von salpetriger Säure dargestellt worden.

Oleum Cajeputi.

Melaleuca minor Smith — Myrtaceae — Leptospermoideae —
Leptospermae.

Bestandteile²⁾: Ätherisches Öl [enthält Cineol (s. S. 369), Terpeneol (s. S. 228), l-Pinen (s. S. 164)].

¹⁾ Wallach, A. 277 (1893) 149; A. 300 (1898) 287; A. 346 (1906) 227. Pinocarveol ist im Eucalyptusöl als Ester vorhanden.

²⁾ Blanchet & Sell, A. 7 (1833) 161. Stickel, A. 19 (1836) 224. Schmidl, Journ. f. prakt. Chem. 82 (1861) 189. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 25 (1872) 1. Wright und Lambert, B. 7 (1874) 598. Pharm. Journ. (London) III, 5 (1874) 234. Wallach, A. 225 (1884) 315. Wallach und Gildemeister, A. 246 (1888) 276. Voiry, Compt. rend. 106 (1888) 1538. Bull. Soc. chim. II, 50 (1888) 108; Journ. de Pharm. et d. Chim. V 18 (1888) 149. Im Vorlauf sind Aldehyde, wahrscheinlich Butyraldehyd, Valeraldehyd und Benzaldehyd enthalten. Südaustralische Cajeputöle scheinen Linalool zu enthalten (Schimmel & Cie., Ber. 1904 I, 100).

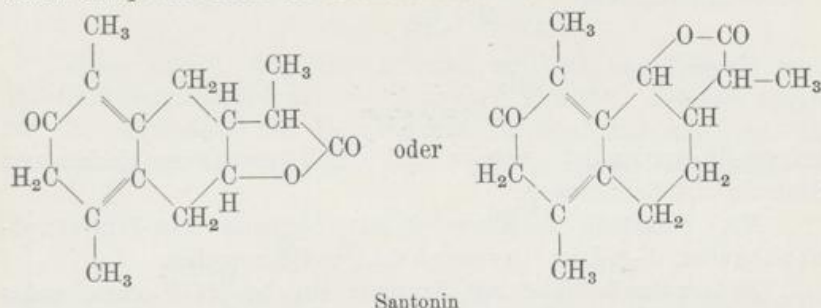
Anthodia Cinae.

Artemisia maritima L. (var. *Stechmanniana* Besser [A. Cina Berg]).

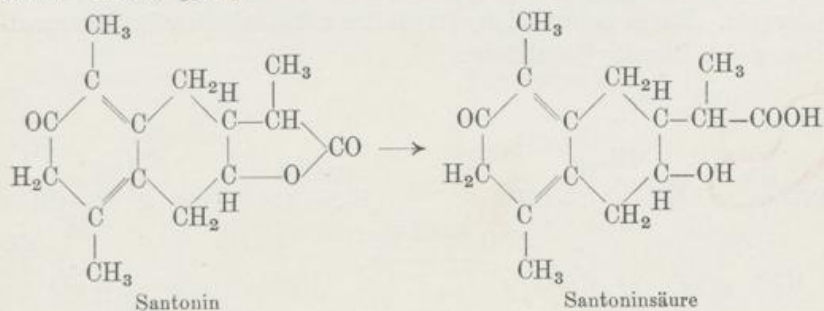
Compositae — Anthemideae — Chrysantheminae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält¹⁾ Cineol (s. S. 369), Dipenten (s. S. 199), Terpeneol (s. S. 228), Pinen (s. S. 164)], Santonin, Artemisin, Betaïn (s. S. 9), Cholin (s. S. 10).

— *Santonin*²⁾, $C_{15}H_{18}O_3$, bildet farblose, bitterschmeckende Blättchen vom Schmelzpunkt 169—170°. Es ist linksdrehend. Seine Konstitution entspricht einer der nachstehenden Formeln:



Santonin ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Wasser, von Alkalien wird es unter Bildung von santonin-sauren Salzen gelöst:

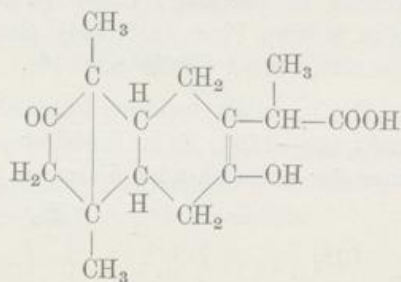


¹⁾ Wallach und Brass, A. 225 (1884) 291. Hell und Stürke, B. 17 (1884) 1970. Schindelmeiser, Ch. Zeitg. 1907 991; Apoth. Zeitg. 22 (1907) 876. Nach Schimmel & Cie., Ber. 1908 II, 143 enthält das Cina-Öl noch Terpinen, Terpinenol (s. S. 235) und ein um 250° siedendes Sesquiterpen.

²⁾ Santonin wurde von Kahler und Alms (Berz. Jahresb. 11 (1832) 290) entdeckt. Mit der Erforschung des Santonins haben sich namentlich Cannizzaro mit seinen Schülern, Andreocci, Francesconi, Montemartini, Wedekind beschäftigt. Die Literatur findet sich zusammengestellt in Wedekind, Die

Die Santoninsäure, weiße rhombische Kristalle, geht leicht wieder in das Anhydrid, das Santonin, über.

Durch längere Einwirkung von Alkalien wird sie zu Santon-säure isomerisiert. Dieselbe Säure, für die die Formel



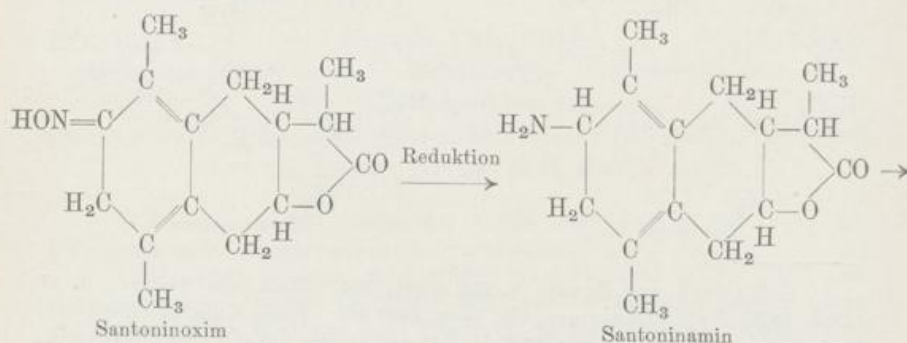
Santonsäure

aufgestellt worden ist, entsteht auch durch 12stündiges Kochen von Santonin mit Barytwasser.

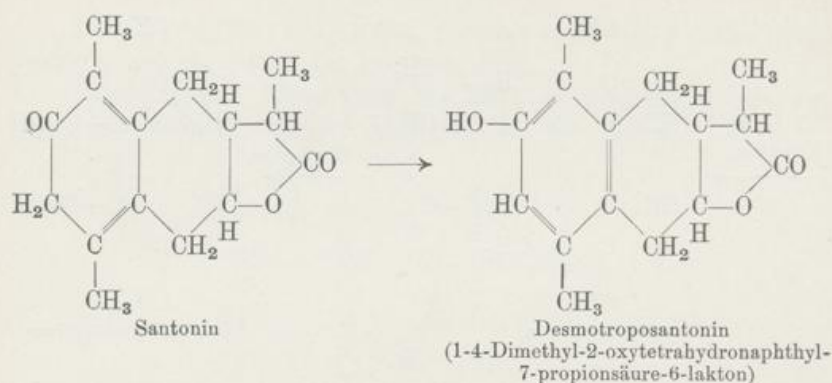
Mit Zinkstaub destilliert liefert Santonin 1-4-Dimethylnaphthalin, 1-4-Dimethylnaphthol und Propylen.

Hydroxylamin bildet mit Santonin ein, bei 217° schmelzendes Oxim, Phenylhydrazin ein, bei 220° schmelzendes Phenylhydrazon.

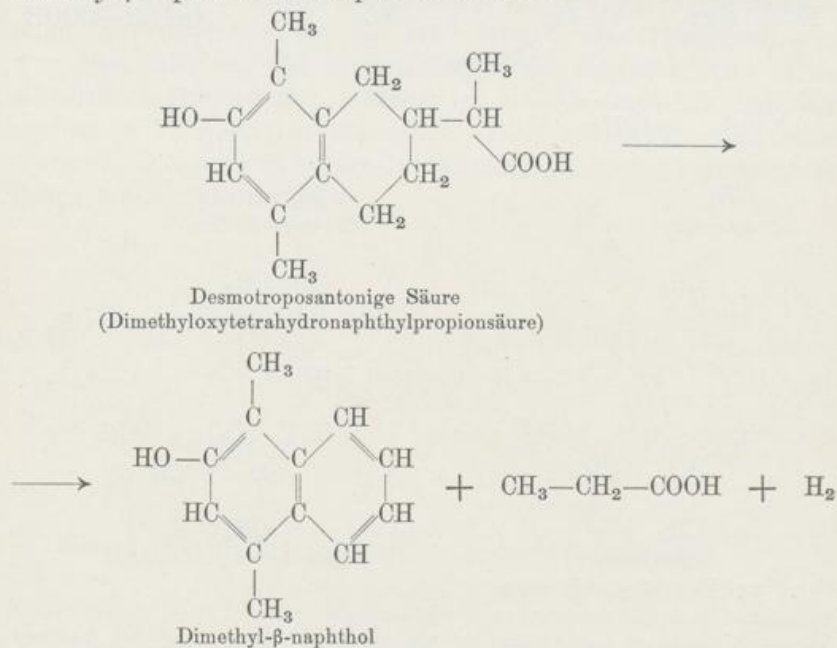
Das Oxim und das Phenylhydrazon des Santonins wird durch Reduktion in Santoninamin verwandelt, welches durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren Ammoniak verliert und in Hyposantonin übergeht. Dieses liefert bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung 3-6-Dimethylphtalsäure:



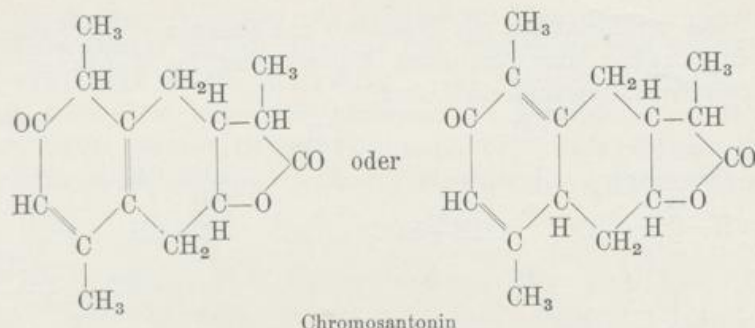
Santonin-Gruppe, Heft 9 der Ahrens'schen Sammlung chemischer und chem. technischer Vorträge, Bd. VIII, 1903; vgl. ferner Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie II, (2) 447. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, Braunschweig, 1905, S. 1045. Wedekind, Arch. d. Pharm. 244 (1906) 623.



Das Desmotroposantonin bildet glänzende, am Licht unveränderliche, bei 260° schmelzende Nadeln und ist im Gegensatz zum Santonin rechtsdrehend. Beim Erhitzen mit Kali auf 220° lagert es sich in das Isodesmotroposantonin um. Durch Reduktion entsteht eine, der santonigen Säure (s. S. 383) isomere Verbindung, die desmotroposantonige Säure, welche, beim Erhitzen mit Kali, Wasserstoff, Dimethyl-β-naphthol und Propionsäure liefert:

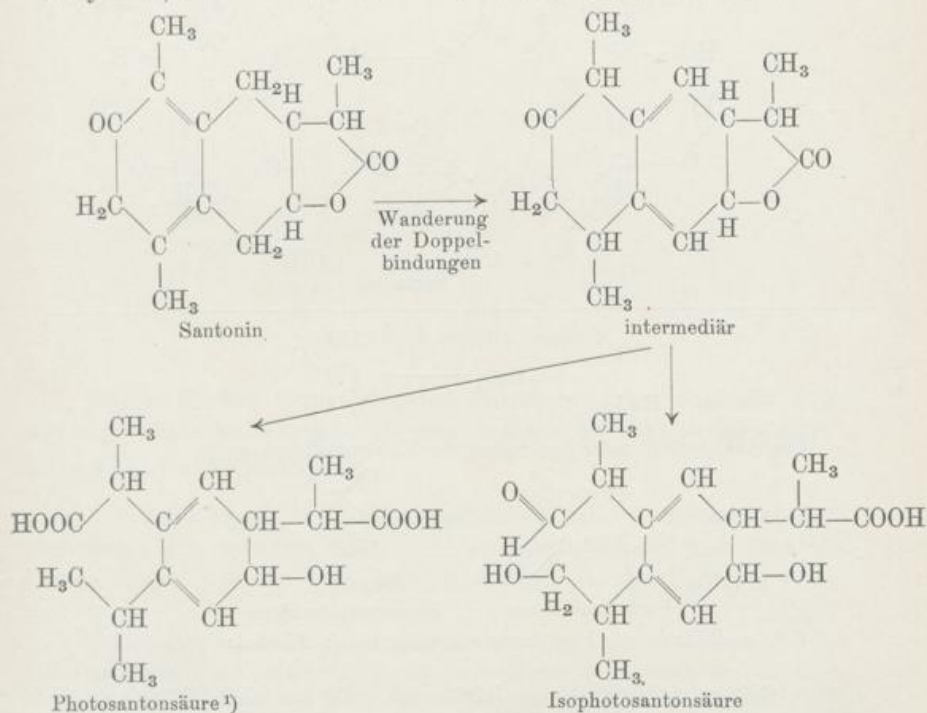


Durch anhaltende Belichtung wird Santonin in das isomere, gelb gefärbte Chromosantonin übergeführt:



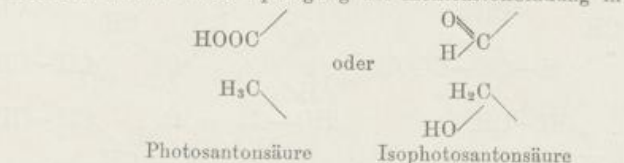
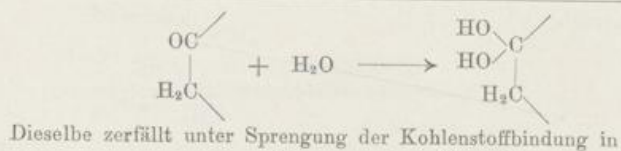
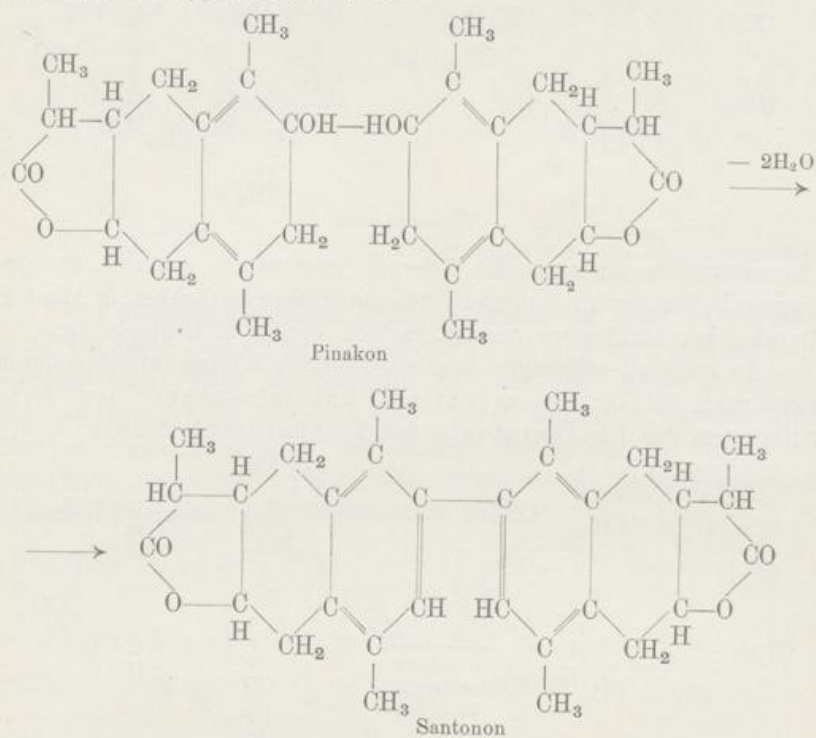
Chromosantonin unterscheidet sich vom Santonin u. a. durch das geringere Drehungsvermögen und durch die größere Löslichkeit in Alkohol. Durch Umkristallisieren wandelt es sich wieder in Santonin um.

In verdünnt-essigsaurer oder alkoholischer Lösung entstehen durch Einwirkung des Lichtes aus Santonin Photosantonsäure bzw. deren Äthylester, das Photosantonin und Isophotosantonsäure:

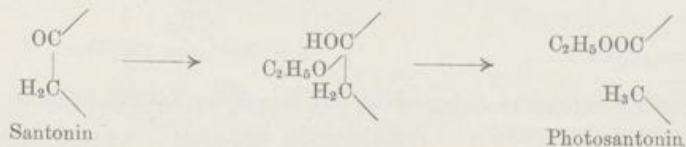


¹⁾ Es wird vor der Aufspaltung des Ringes die Existenz folgender Atomgruppierung angenommen:

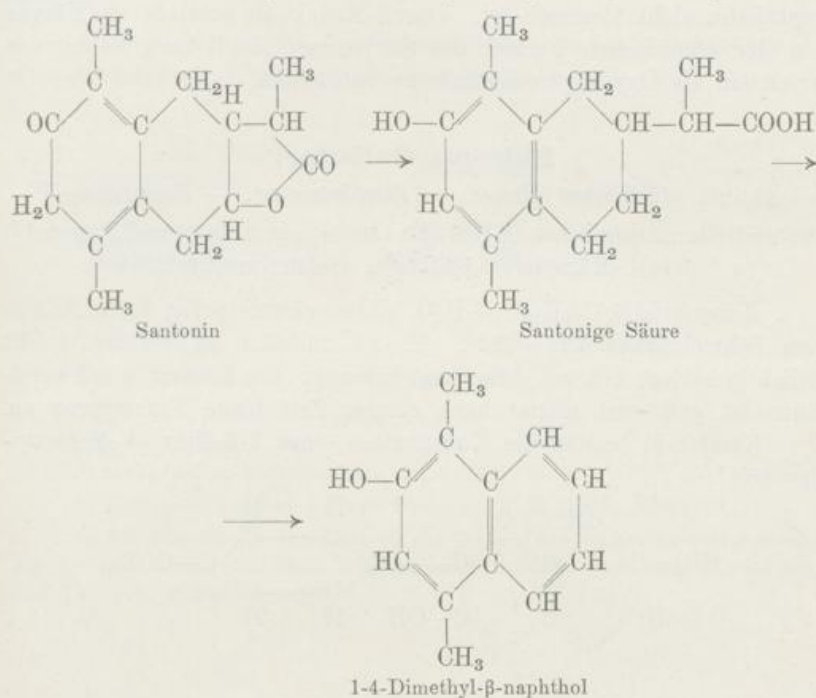
Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure geht Santonin in ein Pinakon über, das durch Wasserverlust das Santonon, ein bimolekulares Hyposantonin liefert:



Bei der Bildung des Photosantonins addiert sich Alkohol:



Durch längeres Kochen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor oder durch Behandlung mit Salzsäure und Zinnchlorür wird Santonin in d-santonige Säure übergeführt. Die santonige Säure bildet Nadeln, welche bei 178—179° schmelzen; mit Barythydrat auf 360° erhitzt, liefert sie 1-4-Dimethyl- β -naphthol. Beim Erhitzen für sich zerfällt sie in Dihydro-1-4-dimethyl- β -naphthol und Propionsäure;



Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure kann Santonin bzw. santonige Säure vollständig reduziert werden zu Oktohydro-p-dimethyläthyl-naphthalin.

Artemisin, $C_{15}H_{18}O_4$ ¹⁾, bildet farblose Kristalle, welche bei 200° schmelzen, sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und leicht in Alkohol lösen. Es ist linksdrehend, enthält wie das Santonin einen

¹⁾ Artemisin wurde im Jahre 1894 von E. Merck aus den Mutterlaugen des Santonins isoliert, vgl. Wedekind, die Santoningruppe, Ahrens'sche Sammlung, Bd. VIII 345. Freund und Mai, Chem. Zeitg. 22 (1898) 203; B. 34 (1901) 3717. Horst, Chem. Zeitg. 26 (1902) 203. Bertolo, Atti d. reale Acad. dei Lincei [5] 10 (1901) II 111; 11 I 486; Chem. Zeitg. 32 (1908) 448; Chem. Centralbl. 1908 II 419.

Laktonring und eine Ketogruppe, wird durch Alkalien zu Salzen der einbasischen Artemisinsäure, $C_{14}H_{19}O_3COOH$, aufgespalten und verbindet sich mit Hydroxylamin zu einem kristallisierenden Oxim.

Bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom liefert das Artemisin einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}$ (Siedepunkt 264°), der mit dem, aus Santonin darstellbaren, Dimethylnaphthalin nicht identisch ist. Durch Reduktion entsteht ein Körper von der empirischen Formel des Santonins. Möglicherweise ist das Artemisin als Oxydihydrosantonin zu betrachten.

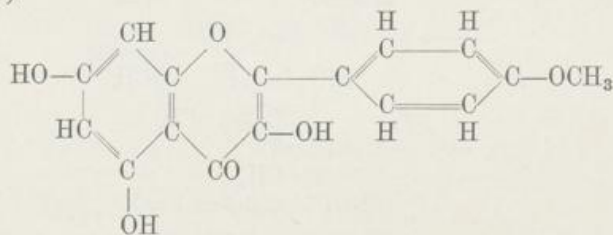
Rhizoma Galangae.

Alpinia officinarum Hance. — Zingiberaceae. — Zingibereae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält Cineol¹⁾ (s. S. 369) und Eugenol²⁾ (s. S. 346)], Kämpferid, Galangin, Galanginmethylether³⁾.

*Kämpferid*⁴⁾, $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$, bildet schwefelgelbe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt $221-222^\circ$. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb und nimmt nach einiger Zeit blaue Fluoreszenz an.

Kämpferid besitzt die Konstitution eines 1-3-Dioxy-4'-Methoxyflavonols⁵⁾:



Kämpferid
(1-3-Dioxy-4'-Methoxyflavonol)

¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1890 I, 21.

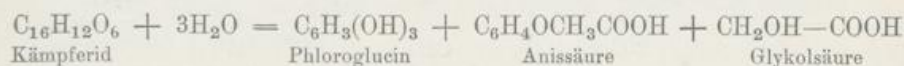
²⁾ Horst, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 39 (1900) 378.

³⁾ Als Bestandteil des Galgants wurde von Jahns auch Alpinin aufgeführt. Nach Untersuchungen von Testoni (Gazz. chim. ital. 30 (1900, II, 372; Jahrb. d. Chemie 1900, 1402) soll aber Alpinin ein Gemisch von Kämpferid und Galangin sein.

⁴⁾ Brandes, A. 18 (1839) 81. Jahns, B. 14 (1881) 2385, 2807; Archiv d. Pharm. 220 (1882) 161; Herstein und Kostanecki, B. 32 (1899) 318. Ciamician und Silber, B. 32 (1899) 861, 995.

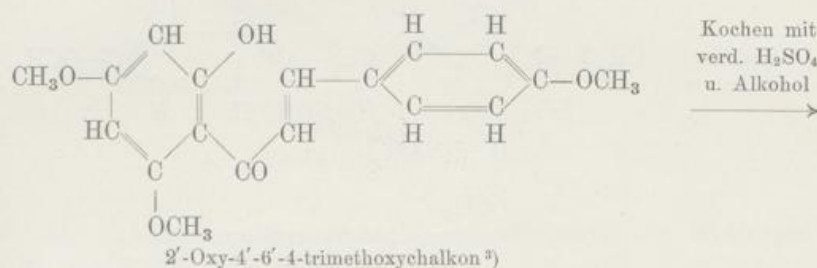
⁵⁾ Als Flavonole werden die im Pyronkern hydroxylierten Flavone bezeichnet. (Über Flavon siehe S. 425, über Flavonol s. b. Morin.)

Durch Schmelzen mit Alkalien wird Kämpferid im Sinne der Gleichung



zerlegt.

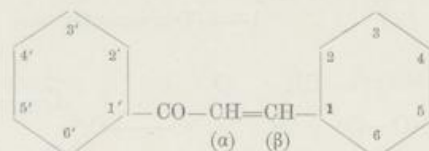
Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Kämpferol¹⁾, das auf folgende Weise synthetisiert wurde²⁾:



¹⁾ Gordin und Kostanecki, **B. 34** (1901) 3723.

²⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, **B. 37** (1904) 2096.

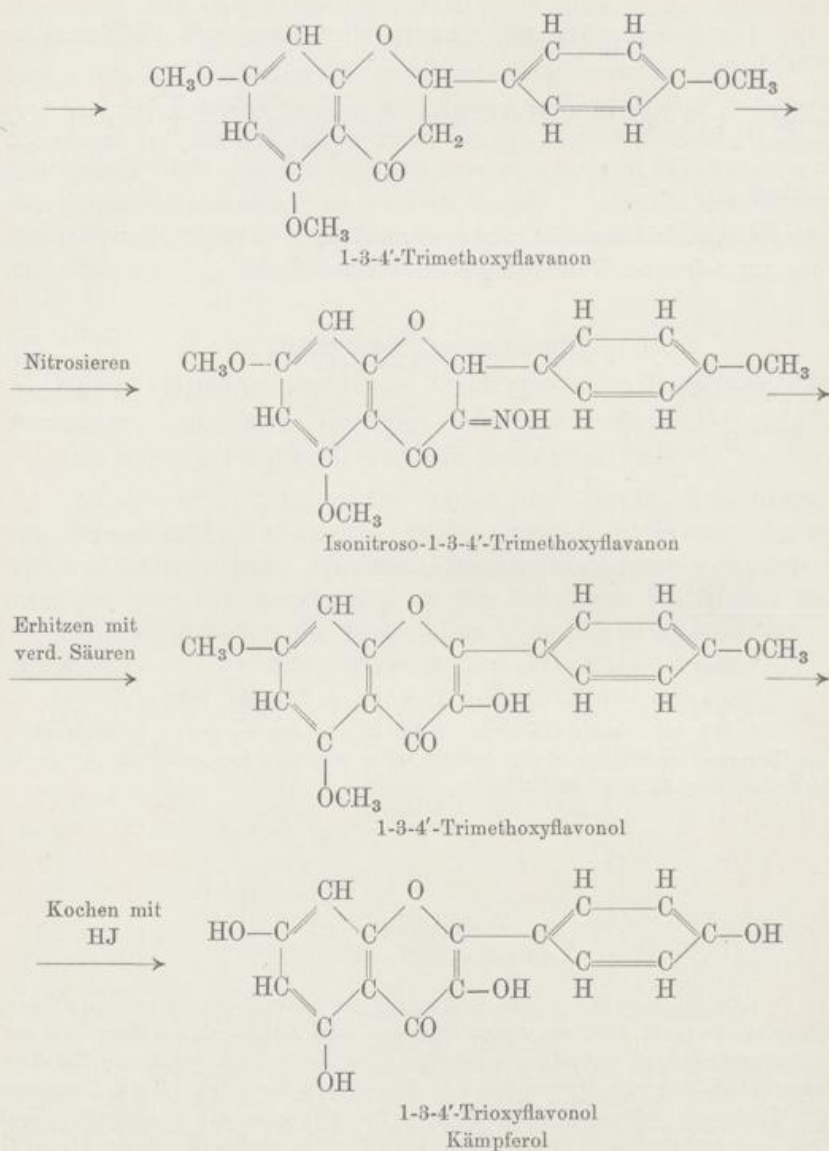
³⁾ Mit dem Namen Chalkon ist das Benzalacetophenon belegt worden; die Derivate werden im Sinne des folgenden Schemas bezeichnet (Kostanecki und Tambor, **B. 32** (1899) 1923):



o-Oxychalkone liefern beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren und Alkohol Flavanone (s. S. 425), aus diesen entstehen beim Nitrosieren mit Amylnitrit und Salzsäure Isonitrosoverbindungen, welche beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Hydroxylamin in Flavonole übergehen. Durch Bromieren der Flavanone, sukzessives Behandeln der Bromflavanone mit alkoholischem Kali und Jodwasserstoffsäure können Flavone dargestellt werden (Kostanecki, Levi und Tambor, **B. 32** (1899) 326).

Die Bromverbindungen substituierter o-Oxychalkone gehen durch Alkali z. T. in Flavone über, z. T. in isomere Benzylidencumaranone (Cumaranon s. S. 390).

2'-oxy-4'-6'-4-trimethoxychalcon entsteht aus Phloracetophenondimethyläther und Anisaldehyd (s. S. 433).

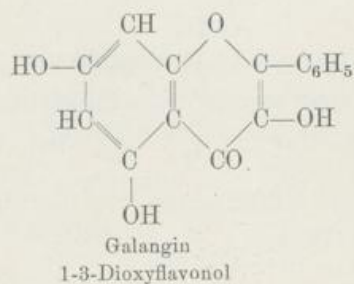


*Galangin*¹⁾, $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblich weißen Nadeln, welche bei 217—218° schmelzen. Es ist

¹⁾ Kostanecki und Tambor, B. 28 (1895) 2302. Kostanecki und Rózycki, B. 34 (1901) 3724.

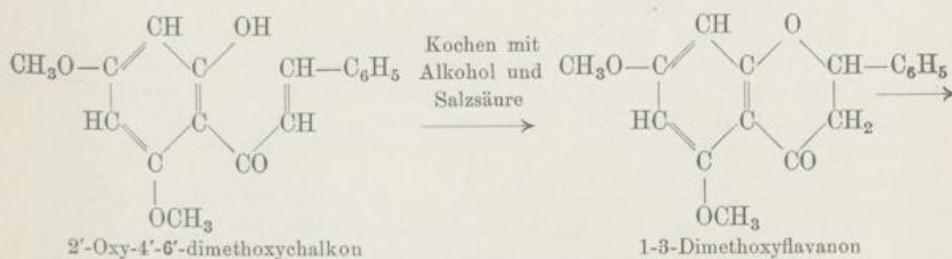
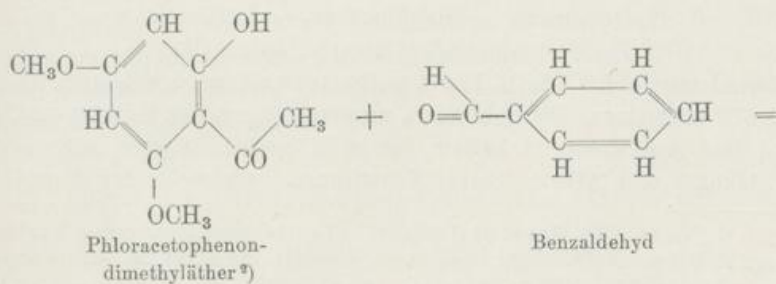
fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Äther. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die stark verdünnte Lösung zeigt nach einigem Stehen blaue Fluoreszenz.

Galangin besitzt die Struktur:



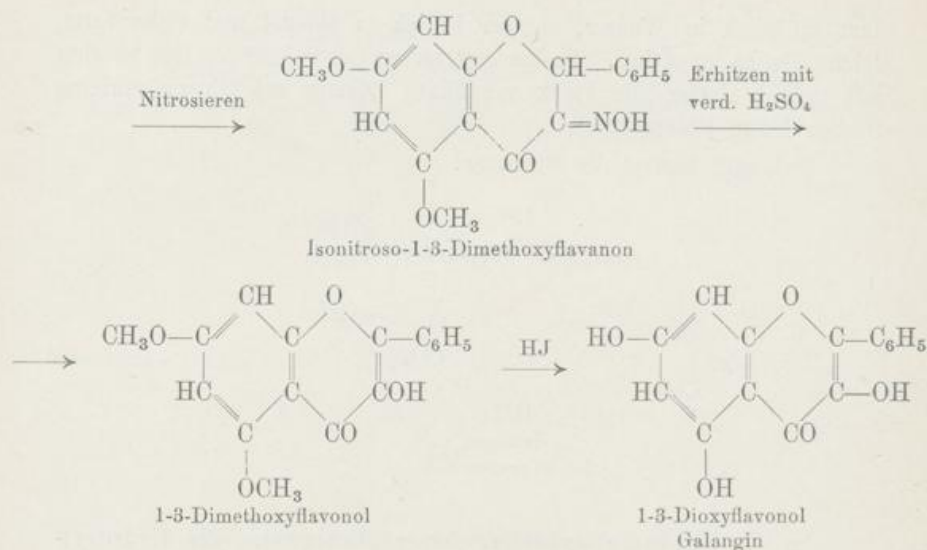
Im Galanginmethylläther ist möglicherweise die Hydroxylgruppe des Pyronringes methyliert.

Die Synthese des Galangins verläuft nach folgenden Reaktionen ¹⁾



¹⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, B. 37 (1904) 2803.

²⁾ Siehe S. 433.



Fabae Tonco.

Coumarouna odorata Aubl. (Dipteryx odorata Willd). —

Leguminosae — Papilionatae — Dalbergieae.

Bestandteile¹⁾: Cumarin, fettes Öl.

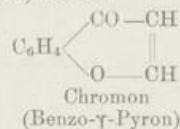
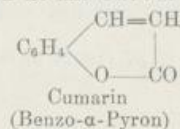
— Cumarin²⁾, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$, bildet weiße, säulenförmige Kristalle, welche bei 67° schmelzen. Es sublimiert unzersetzt³⁾, siedet bei $290-290,5^\circ$ und löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Seine Konstitution entspricht der Formel⁴⁾:

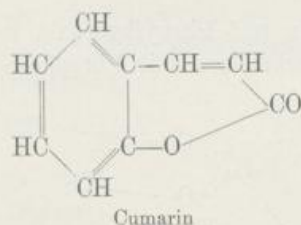
¹⁾ Vogel, Gilb. Annal. **64** (1820) 161. Boullay und Boutron-Charlard, Journ. d. Pharm. **11** (1825) 480. Buchner, Repert. f. Pharm. **24** 126. Delalande, Ann. Chim. u. Phys. [3] **6** (1843) 343; **A. 45** (1843) 332. Gössmann, **A. 98** (1856) 66; Jahresb. **1856** 626.

²⁾ Delalande, **A. 45** (1843) 333. Bleibtreu, **A. 59** (1846) 177. Perkin, **A. 147** (1868) 230; **B. 8** (1875) 1599. Zwenger und Dronke, **A. 123** (1862) 148. Zwenger, **A. Suppl. 5** (1867) 122; **Suppl. 8** (1872) 23. Tiemann und Herzfeld, **B. 10** (1877) 283. Fittig und Ebert, **A. 216** (1883) 139; **A. 226** (1885) 351. Zusammenstellung Cumarin enthaltender Pflanzen (bis 1887) siehe Lojander, Just bot. Jahresb. 1887, I. 181.

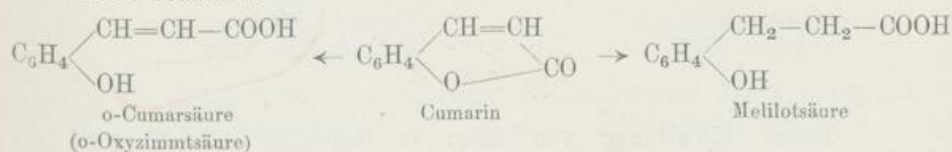
³⁾ Das Sublimationsvermögen wurde zum Nachweis des Cumarins in den Pflanzen benützt. (Nestler, Ber. d. bot. Gesellsch. **19** (1901) 350.)

⁴⁾ Cumarin ist mit Chromon (siehe S. 425) isomer:

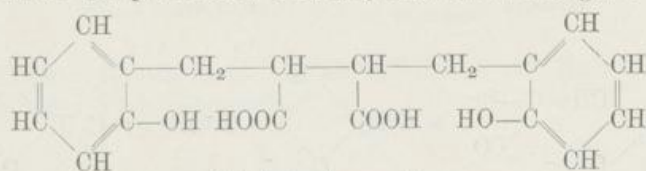




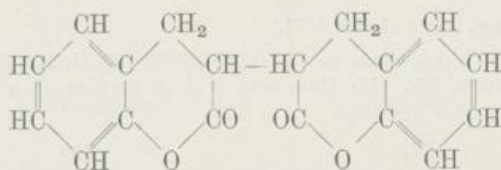
Durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge oder konzentrierter alkoholischer Natriumäthylatlösung wird es aufgespalten unter Bildung von o-Cumarsäure. Durch Natriumamalgam wird es zu Melilotsäure reduziert:



Wird eine alkalische Lösung des Cumarins, unter Zusatz eines großen Überschusses von Zinkstaub, mehrere Stunden gekocht, so bilden sich neben Melilotsäure zwei isomere (α und β) Tetrahydrodicumarsäuren, welche als symmetrisch disubstituierte Bernsteinsäuren zu betrachten sind. Durch Wasseraustritt beim Erhitzen oder beim Kochen der Lösung in Eisessig gehen die Tetrahydrodicumarsäuren in die entsprechenden Tetrahydrodicumarine über¹⁾:



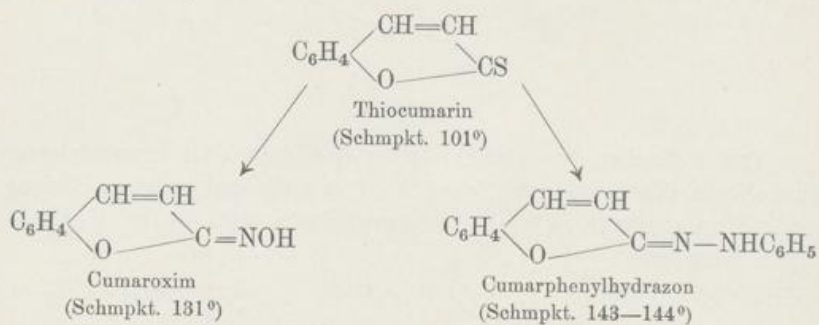
Tetrahydrodicumarsäure
(Schmpkt. α 280—282°, β 158°)



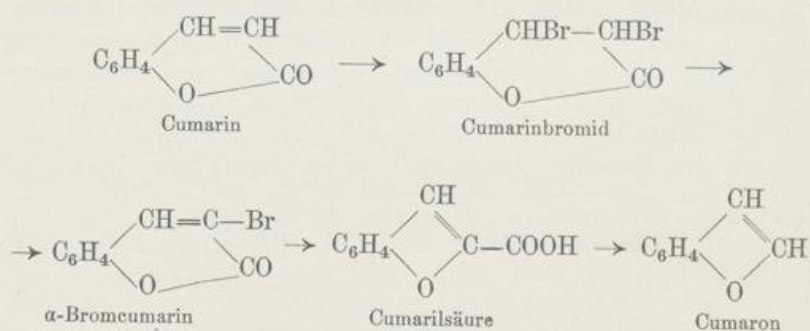
Tetrahydrodicumarin
(Schmpkt. α 284°, β 256°)

¹⁾ Fries und Fickewirth, A. 362 (1908) 35.

Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiert Cumarin nicht, dagegen das, durch Schmelzen mit Phosphorpentasulfid entstehende, Thiocumarin¹⁾:

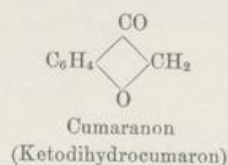
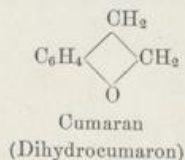


Durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird Cumarinbromid gebildet, das durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in α -Bromcumarin und weiter in Cumarilsäure übergeführt wird. Aus der Cumarilsäure entsteht durch Destillation mit Kalk Cumaron²⁾:

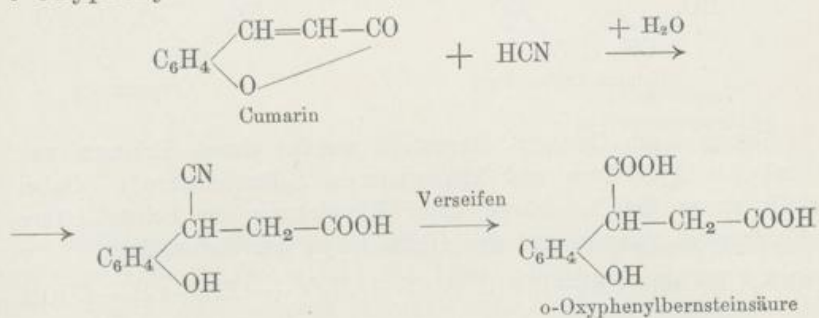


¹⁾ Tiemann, B. 19 (1886) 1661.

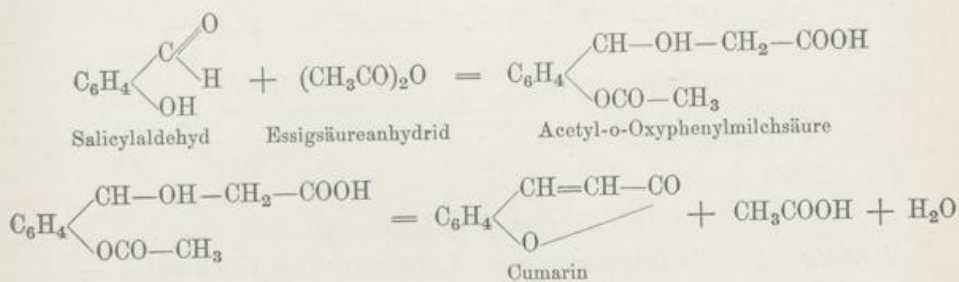
²⁾ Perkin, Journ. chem. soc. 23 (1870) 360; 24 (1871) 37. Fittig und Ebert, A. 216 (1883) 162. Als Cumarin und als Cumaranon bezeichnet man Verbindungen folgender Struktur:



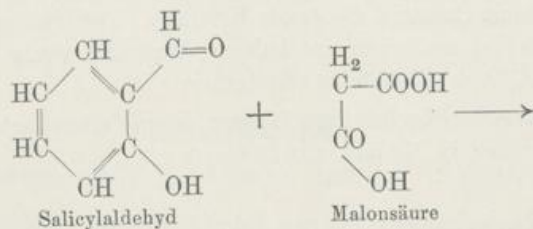
Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht Cumarin in Salicylsäure über. Beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Cyankalilösung entsteht o-Oxyphenylbernsteinsäure¹⁾:



Synthetisch kann Cumarin erhalten werden durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd²⁾,



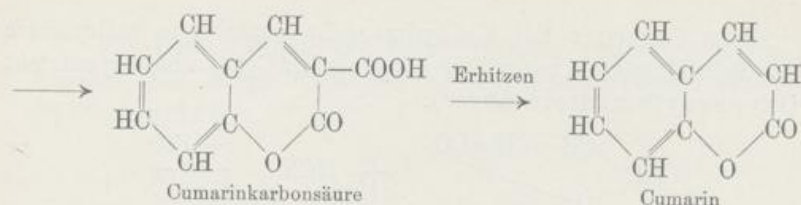
oder durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Malonsäure in Eisessig- oder Pyridinlösung³⁾:



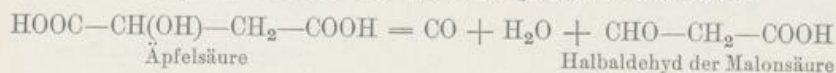
¹⁾ Bredt und Kallen, A. 293 (1896) 366.

²⁾ Perkin, B. 8 (1875) 1599.

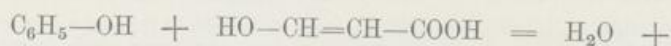
³⁾ Stuart, Journ. chem. Soc. 49 (1886) 366. Knoevenagel, D. R. P. 97734, 97735.



Ferner kann Cumarin dargestellt werden durch Erhitzen von Phenol mit Äpfelsäure und konzentrierter Schwefelsäure¹⁾. Dabei zerfällt zuerst die Äpfelsäure unter Einwirkung der Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Wasser und den Halbaldehyd der Malonsäure:



Dieser kondensiert sich, vielleicht in der tautomeren Form als Oxyacrylsäure, mit dem Phenol:



Herba Meliloti.

Melilotus officinalis Desrousseau. — Leguminosae — Papilionatae — Trifolieae.

Bestandteile²⁾: Cumarin (s. S. 388), Melilotin, Melilotsaures Cumarin.

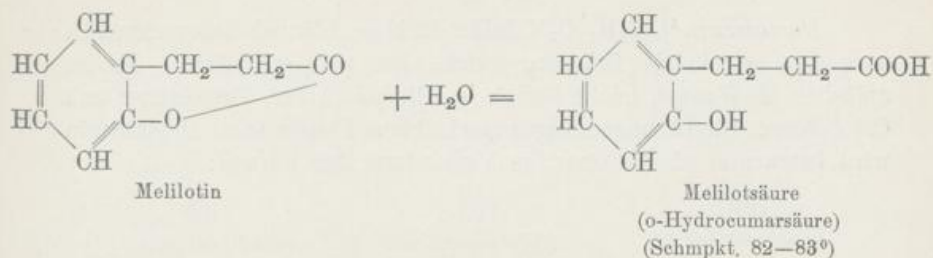
Melilotin, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ (Dihydrocumarin) (Melilotal), bildet, bei 25° schmelzende, nach Cumarin riechende Kristalle. Der Siedepunkt liegt bei 272°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Chloroform.

Durch längeres Kochen mit Wasser oder Kaliumkarbonatlösung geht Melilotin über in Melilotsäure³⁾:

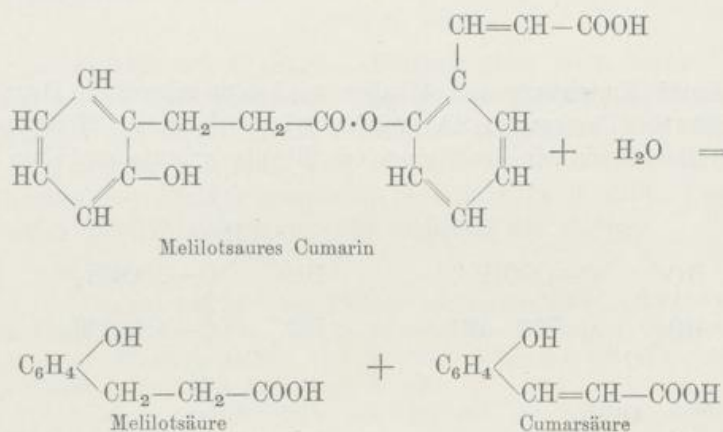
¹⁾ v. Pechmann, B. 17 (1884) 929, 1647.

²⁾ Zwenger und Bodenbender, A. 126 (1863) 257. Phipson, Jahresb. 1875 852; 1878 797.

³⁾ Melilotsäure entsteht aus Cumarin durch Einwirkung von Natriumamalgam, sie geht durch Destillation oder durch Behandlung mit, bei 0° gesättigter, Jodwasserstoffsäure in Melilotin über. (Hochstetter, A. 226 (1884) 359.)



— *Melilotsaures Cumarin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (hydrocumarsaures Cumarin), kristallisiert in Tafeln, welche bei 128° schmelzen und in Wasser wenig löslich sind. Durch Alkalien oder durch Destillation mit Wasserdampf zerfällt melilotsaures Cumarin in Melilotsäure und Cumarsäure:



Semen Nigellae.

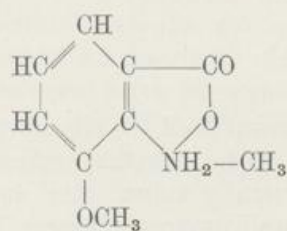
Nigella Damascena L.¹⁾. — Ranunculaceae — Helleboreae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält²⁾]: Damascenin].

¹⁾ Als Gewürz werden ohne Unterschied die Samen von *N. Sativa* und *N. Damascena* verwendet.

²⁾ Die anderen Bestandteile des Öles sind noch nicht ermittelt worden.

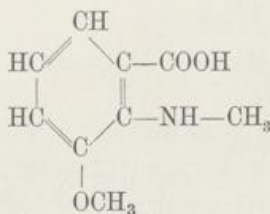
*Damascenin*¹⁾, $C_9H_{11}O_3N$, bildet farblose, bläulich fluoreszierende, narkotisch riechende Prismen, welche bei 26° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Chloroform. Die Lösungen zeigen starke blaue Fluorescenz. Damascenin wird betrachtet als betaïnartige Verbindung der Formel:



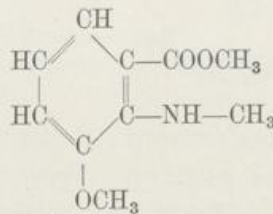
Damascenin

(Methylbetaïn der Methoxyanthranilsäure)

Durch Einwirkung von Alkalien wird es umgelagert in Damasceninsäure (Damascenin S.), welche, wie auch deren Methylester (Methyldamascenin), in den Samen von *Nigella aristata* enthalten ist:



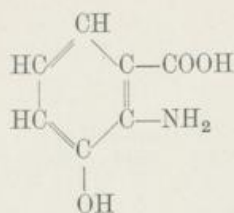
Damasceninsäure
(Damascenin S.)



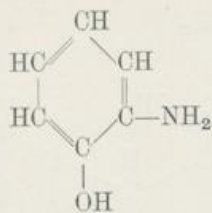
Methyldamascenin

Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure wird aus Damascenin Oxyanthranilsäure, o-Aminophenol und o-Methylanisidin gebildet:

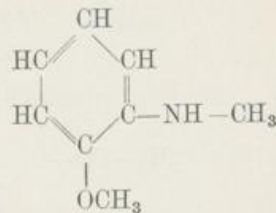
¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1899 II, 40. Schneider, Pharm. Centralhalle 31 (1890) 173, 191. Pommerehne, Arch. d. Pharm. 238 (1900) 531; 239 (1901) 34; 242 (1904) 295. Keller, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 299; 246 (1908) 1.



Oxyanthranilsäure



o-Aminophenol



o-Methylanisidin

Rhizoma Filicis.

Nephrodium Filix mas *Michaux* (Aspidium Filix mas [L.] Swartz). —
Polypodiaceae — Aspidieae.

Bestandteile¹⁾: Atherisches Öl [enthält²⁾: Hexylester und Oktylester der Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Pelargonsäure, freie Fettsäuren von der Propionsäure bis zur Capronsäure], Filixsäure, Albaspidin, Flavaspidsäure, Aspidinol, Phloraspin, Filmaron, fettes Öl³⁾, Gerbstoff⁴⁾, Wachs.

— *Filixsäure*⁵⁾, C₃₅H₃₈O₁₂ (Filicin), bildet kleine blaßgelbe Tafeln, welche bei 184° schmelzen. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Essigäther. Die wäßrige und die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Albaspidin (s. S. 399). Die Konstitution der Filixsäure entspricht vielleicht der Formel:

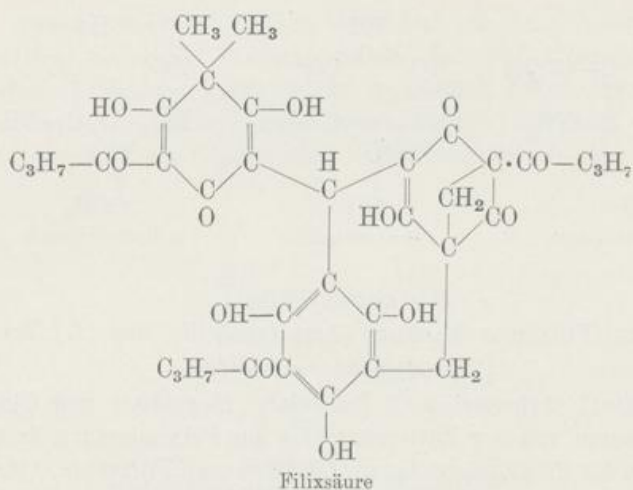
¹⁾ Boehm, Arch. f. exp. Pathol. und Pharmak. **38** 35. Hausmann, Arch. d. Pharm. **237** (1899) 544. Kraft, Schweiz. Wochenschrift f. Chem. und Pharm. **34** (1896) 217; **40** (1902) 322; Arch. d. Pharm. **242** (1904) 489. Über das in Filix-extrakten aufgefundene Aspidin s. S. 403.

²⁾ Bock, Arch. d. Pharm. **115** (1851) 262. Ehrenberg, Arch. d. Pharm. **231** (1893) 345.

³⁾ Das fette Öl besteht nach Katz (Arch. d. Pharm. **236** (1898) 655) aus den Glyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Cerotinsäure. Die von Luck beschriebene Filosmensäure ist mit Buttersäure, die Filixolinsäure mit Ölsäure identisch.

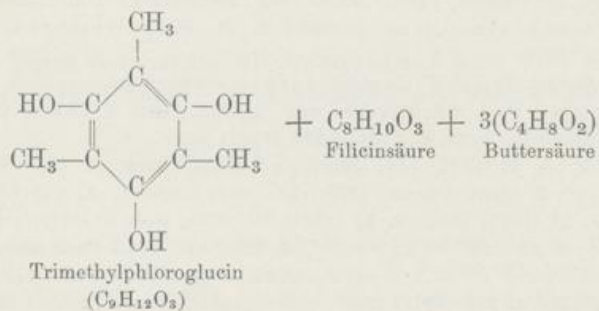
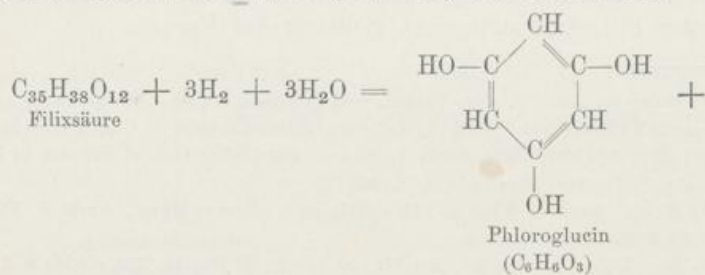
⁴⁾ Der Gerbstoff ist als Filixgerbsäure bezeichnet worden und soll Glykosidcharakter besitzen. Über Filixgerbsäure vgl. Reich, Arch. d. Pharm. **238** (1900) 648. Wollenweber, Arch. d. Pharm. **244** (1906) 466.

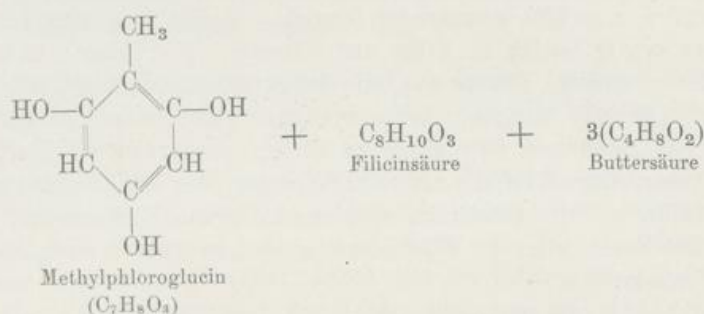
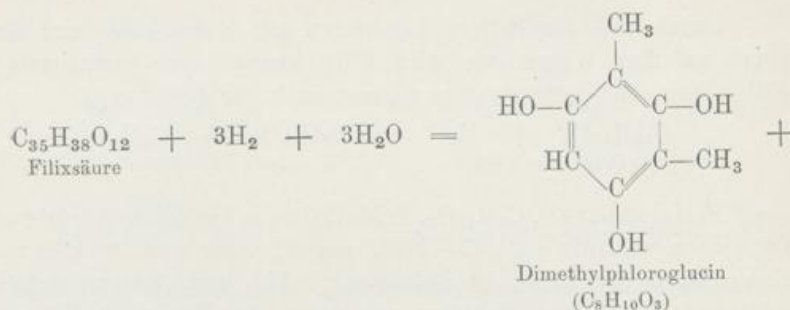
⁵⁾ Luck, A. **44** (1842) 119; Jahrbuch f. prakt. Pharm. **22** 129. Trommsdorff, Jahrbuch f. prakt. Pharm. 1852 129. Grabowski, A. **143** (1867) 167. Dacomo, B. **21** (1888) 2962; B. **27** (1894) Ref. 584; Boll. chimico-farmac. **1896** 19. Paternò, B. **22** (1889) 463. Schiff, A. **253** (1889) 336. Poulsson, Arch. f. exp. Path. und Pharm. **35** 97. Boehm, Arch. f. exp. Path. und Pharm. **38** 35; A. **302** (1898) 171; A. **318** (1901) 253.



Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Phloroglucin und Isobuttersäure, durch Kaliumpermanganat wird Filixsäure zu Essigsäure, Isobuttersäure und Dimethylmalonsäure oxydiert.

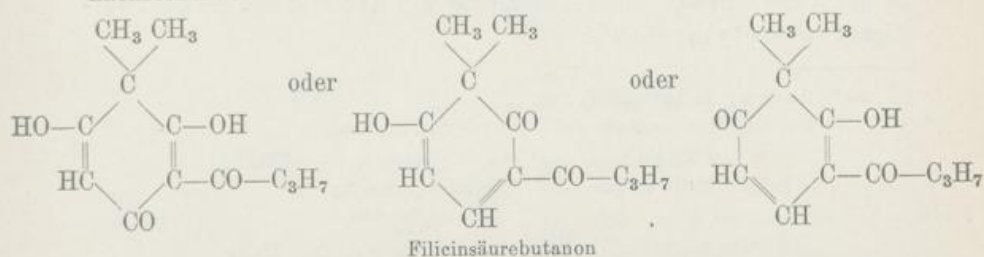
Durch Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge zerfällt Filixsäure in Phloroglucin, Methylphloroglucin, Dimethylphloroglucin, Trimethylphloroglucin, Filicinsäure (s. S. 398) und Buttersäure:





Bei kürzerer Einwirkung von Natronlauge und Zinkstaub bildet sich Filicinsäurebutanon¹⁾, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$, welches wasserfrei in großen, farblosen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 95—97° kristallisiert. Die wasserhaltige Substanz, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, schmilzt bei 65—67° und kristallisiert in dünnen, rechteckigen oder rhombischen Tafelchen, welche luftbeständig sind und über Schwefelsäure Wasser abgeben. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt sich Filicinsäurebutanon in chlorähnlich riechenden Dämpfen.

Für die Konstitution des Filicinsäurebutanons kommt eine der nachstehenden Formeln in Betracht:



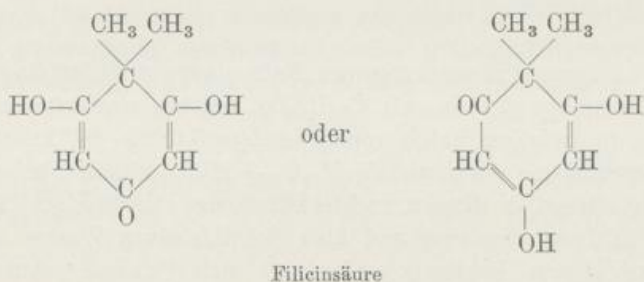
¹⁾ Boehm, A. 318 (1901) 230.

Durch 10—12stündiges Digerieren mit Natronlauge und Zinkstaub auf dem Wasserbade wird Filicinsäurebutanon quantitativ in Filicinsäure und n-Buttersäure zerlegt nach der Gleichung:



Filicinsäure¹⁾, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, kristallisiert in farblosen Würfeln oder Oktaëdern, schmilzt bei 213—215°, reagiert sauer und löst sich unter Kohlensäureentwicklung in Sodalösung. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert Filicinsäure teilweise unzersetzt, die Dämpfe haben einen stechenden, an Chlor erinnernden Geruch. Sie ist löslich in Alkohol, Wasser, wenig löslich in Äther und Eisessig. Ferrichlorid färbt die verdünnte wäßrige Lösung rot, die konzentriertere alkoholische rotbraun. Die, mit farblosem Anilin versetzte, alkoholische Lösung färbt sich beim Erwärmen oder längerem Stehen prachtvoll rotviolett; erwärmt man einige Kristalle mit wenig Eisessig oder Essigsäureanhydrid und Anilin, so tritt allmählich eine smaragdgrüne Färbung ein.

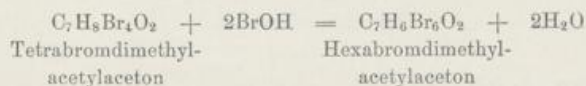
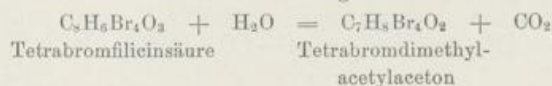
Die Konstitution der Filicinsäure entspricht einer der nachstehenden Formeln:

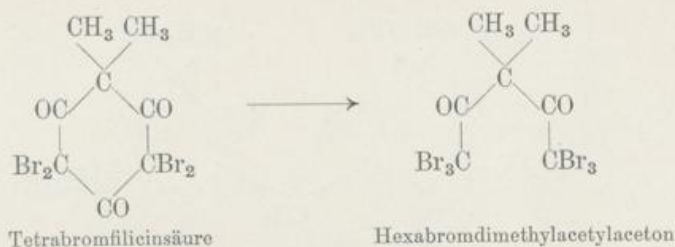


Mit Chlor und Brom bildet Filicinsäure gut kristallisierbare Derivate. Durch Behandlung des Tetrabromderivates mit Alkalien in der Kälte entsteht, unter Abspaltung von Kohlensäure, Hexabromdimethylacetylaceton²⁾:

¹⁾ Boehm, A. 307 (1899) 249.

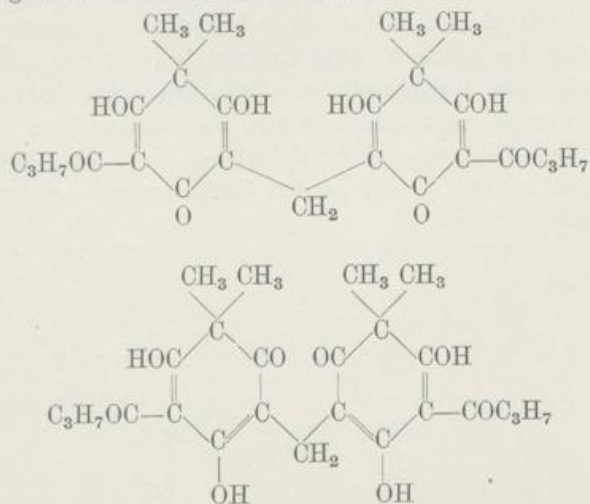
²⁾ Die Reaktion verläuft vielleicht folgendermaßen:



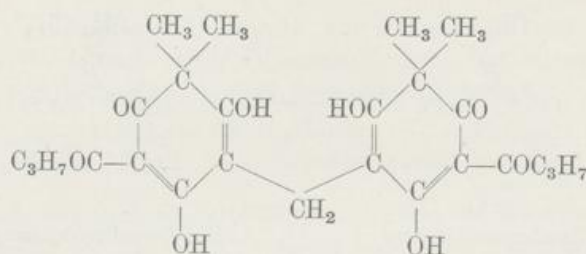


Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird neben kleinen Mengen von Kohlensäure, Isobuttersäure und Essigsäure als Hauptprodukt Dimethylmalonsäure gebildet.

*Albaspidin*¹⁾, $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_8$, kristallisiert in feinen, farblosen, atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 147—148°. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Äther und in Benzol, schwer löslich in Aceton, Eisessig und Äthylalkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Albaspidin mit gelber Farbe, die bei vorsichtigem Erwärmen in Feuerrot übergeht, dabei tritt der Geruch nach Buttersäure auf. Für die Struktur des Albaspidins, das als Methylendisilicinsäurebutanon aufgefaßt wird, kommen, je nach der noch fraglichen Stellung der Substituenten im Filicinsäurebutanon (vgl. S. 397), folgende drei Formeln in Betracht:

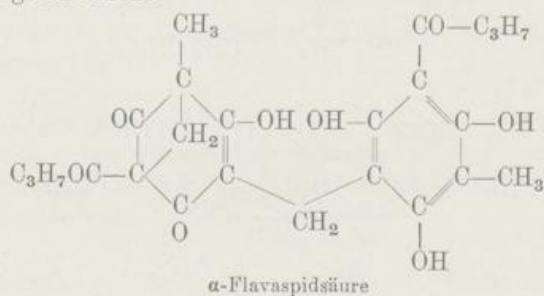


¹⁾ Boehm, A. 318 (1901) 268, 301; Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 38 (1896) 35.

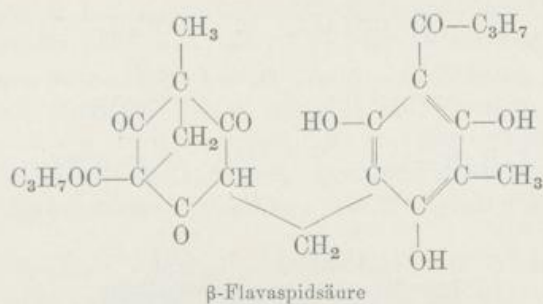


Albaspidin reagiert mit 2 Molekülen Phenylhydrazin unter Bildung eines kristallisierten, farblosen, bei 242° schmelzenden Derivates. In alkoholischer Lösung wird Albaspidin durch Diazoaminobenzol gespalten, es bildet sich dabei Benzolazofilicinsäurebutanon, orangegelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 137°. Bei der Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub wird Filicinsäure und Buttersäure gebildet. Albaspidin entsteht beim Kochen von Filixsäure mit Alkohol; es kann ferner dargestellt werden durch Versetzen einer alkalischen Lösung von Filicinsäurebutanon mit Formaldehyd und Aussäuern des entstandenen Kondensationsproduktes.

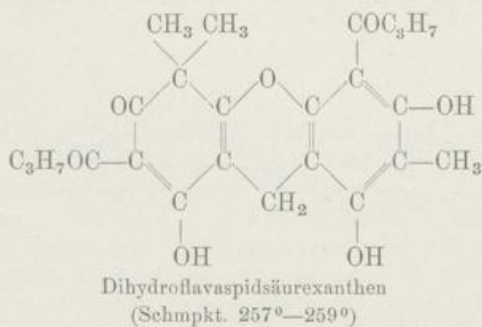
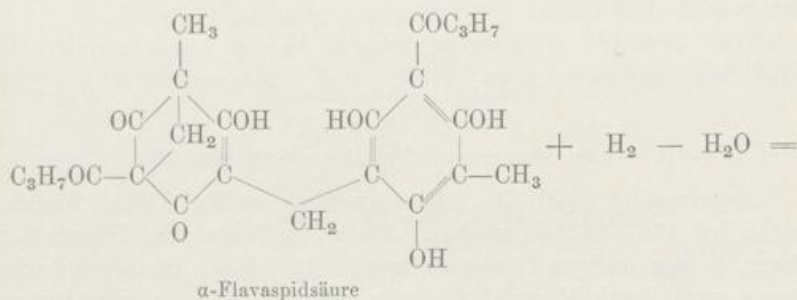
*Flavaspidsäure*¹⁾, C₂₄H₂₈O₈, kristallisiert in intensiv zitronengelben Prismen oder in breiten Tafeln. Sie tritt in zwei, durch den Schmelzpunkt verschiedenen, Modifikationen (α und β) auf, die leicht ineinander überzuführen sind. α-Flavaspidsäure schmilzt bei 92° und verwandelt sich dabei in die β-Modifikation, welche bei 156° schmilzt; dasselbe geschieht beim Umkristallisieren aus heißem Benzol oder Eisessig. Die hochschmelzende Form geht beim Umkristallisieren aus Alkohol in die niedrigschmelzende Modifikation über. Möglicherweise ist die α-Flavaspidsäure als Enol-, die β-Flavaspidsäure als Ketoform aufzufassen. Den beiden Verbindungen werden folgende Formeln zugeschrieben:



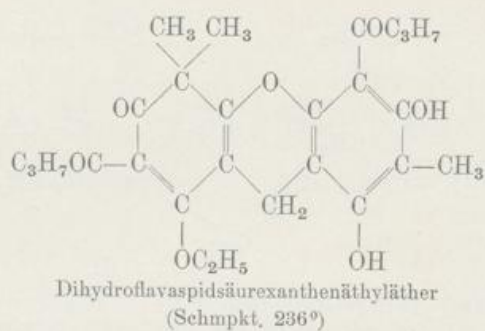
¹⁾ Boehm, A. 318 (1901) 253; A. 329 (1903) 310.



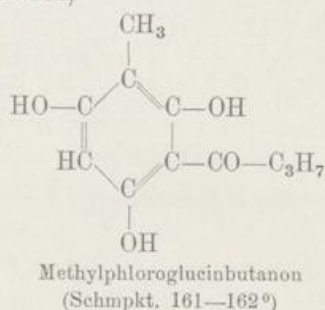
Durch Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge wird Flavaspidsäure gespalten in Filicinsäure (s. S. 398), Filicinsäurebutanon (s. S. 397), Methyl-, Dimethyl-, Trimethylphloroglucin und Buttersäure. Beim Erhitzen mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure geht die Flavaspidsäure über in Dihydroflavaspidsäurexanthen:



Wird Flavaspidsäure mit Äthylalkohol längere Zeit gekocht, so entsteht der Monoäthyläther des Dihydroflavaspidsäurexanthen,

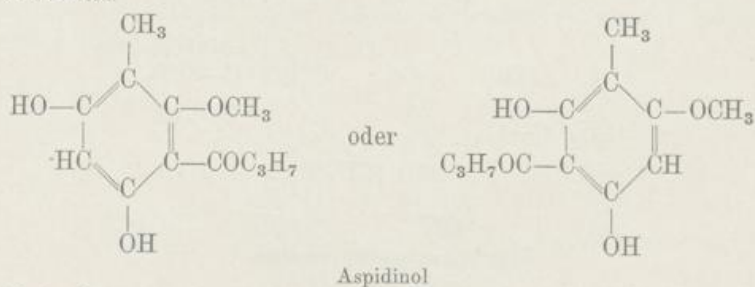


Methylphloroglucinbutanon,



sowie Dihydroflavaspidsäuremonoäthyläther (Schmpkt. 198—200°).

*Aspidinol*¹⁾, $C_{12}H_{16}O_4$, bildet gelblich-weiße, kleine Nadeln, welche bei 156—161° schmelzen. Es ist in Benzol und Petroläther schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Für die Konstitution des Aspidinols (Methylphloroglucin- β -monomethylätherbutanon) kommen die Formeln



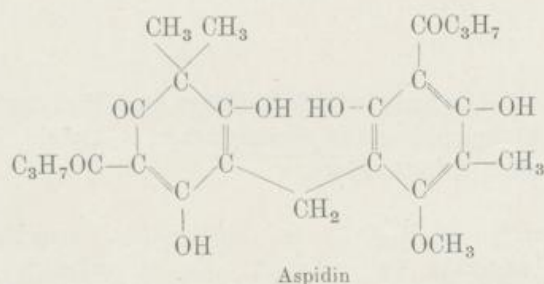
in Betracht.

¹⁾ Boehm, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 33, 35; A. 318 (1901) 245; A. 329 (1903) 286.

Aspidinol bildet eine kristallisierende, bei 95—96° schmelzende Monobromverbindung und liefert bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge Dibenzoylaspidinol, farblose, bei 108—109° schmelzende Prismen. Durch zehnstündige Digestion mit Zinkstaub und Natronlauge wird es quantitativ in Buttersäure und Methylphloroglucinmethyläther gespalten. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht Buttersäure und Methylphloroglucin.

*Phloraspin*¹⁾, $C_{23}H_{28}O_8$, kristallisiert aus heißem Alkohol in schwach gelb gefärbten Kristallen, welche bei 211° schmelzen. Es ist fast unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leichter löslich in Aceton, Chloroform, heißem absolutem Alkohol, Essigäther, Eisessig und kochendem Xylol. Ferrichlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung rotbraun. Gegen Alkalien und konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich wie Filixsäure und Flavaspidsäure und gibt reichlich Buttersäure ab. Es enthält Methoxyl.

*Aspidin*²⁾, $C_{25}H_{32}O_8$, kristallisiert in lichtgelben, dünnen, schief abgeschnittenen, oft zu Kugeln vereinigten Prismen, welche bei 124—125° schmelzen. Seine Konstitution entspricht der Formel:

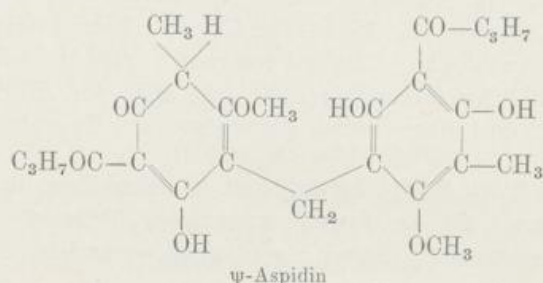


¹⁾ Boehm, A. 329 (1903) 338. Das von Kraft (Schweiz. Wochenschrift f. Chemie und Pharm. 40 (1902) 322; Arch. d. Pharm. 242 (1904) 489) beschriebene Flavaspidin dürfte mit Phloraspin identisch sein.

²⁾ Boehm, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 38 35; A. 302 (1898) 171; A. 329 (1903) 321. Untersuchungen von Hausmann (Arch. d. Pharm. 237 (1899) 544) haben ergeben, daß die Filixextrakte Aspidin enthalten, wenn nicht ausschließlich Aspidium filix mas, sondern auch Aspidium spinulosum verwendet wurde. Das von Poulsson (Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 35 (1894) 97; 41 (1898) 246) aus Polystichum spinulosum gewonnene Polystichin (Polystichumsäure) ist identisch mit Aspidin, ferner ist Polystichalbin mit Albaspidin, Polystichocitrin mit Flavaspidsäure identisch.

Durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 108°, beim Erhitzen mit Anilin bildet sich das, aus Alkohol in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 132° kristallisierende, Aspidinanilid. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich zu einem kristallisierten, bei 208—209° schmelzenden Derivat.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung geht Aspidin über in Dihydroflavaspidinsäurexanthen und Aspidinxanthen. Durch heiße Natronlauge wird es übergeführt in ψ -Aspidin, dem folgende Formel zugeschrieben wird:



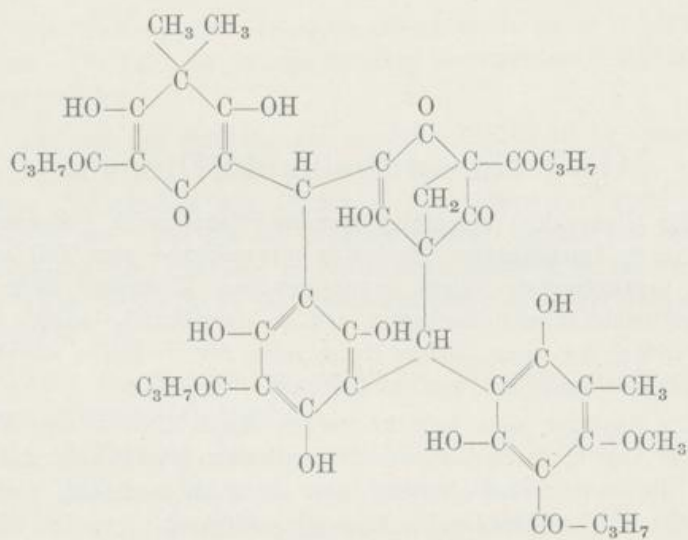
Bei der Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub entstehen aus Aspidin Methylphloroglucin- β -methyläther, ψ -Aspidin, Filicinsäure, Methylfilicinsäure, n-Buttersäure.

— *Filmaron*¹⁾, $C_{47}H_{52}O_{16}$, ist ein gelbes, amorphes Pulver, welches bei ungefähr 60° schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Petroläther, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, Äther, Benzol. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer, Eisenchlorid erzeugt in derselben eine amorphe rotbraune Fällung. In Acetonlösung zersetzt sich Filmaron allmählich in Filixsäure und in Filixnigrine²⁾; durch Einwirkung von Natronlauge und Zinkstaub entstehen Filicinsäurebutanon, Methylphloroglucinmonomethyläther, Phloroglucin, Methyl-

¹⁾ Kraft, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 489.

²⁾ Als Filixnigrine werden braune bis schwarze, amorphe, z. T. nicht schmelzende Substanzen bezeichnet.

Dimethyl-, Trimethylphloroglucin und n-Buttersäure. Für die Konstitution des Filmarons ist nachstehende Formel vorgeschlagen worden:



Filmaron (?)