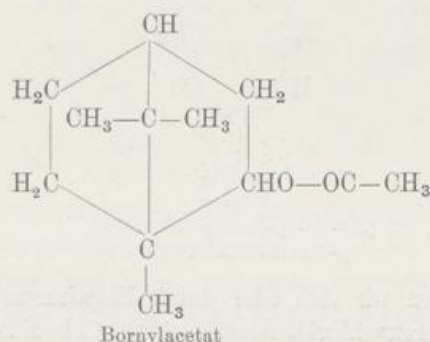


(s. S. 287). Synthetisch kann Borneol dargestellt werden durch Reduktion des Kampfers in alkoholischer Lösung mit Natrium¹⁾ (s. S. 286).

— *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].

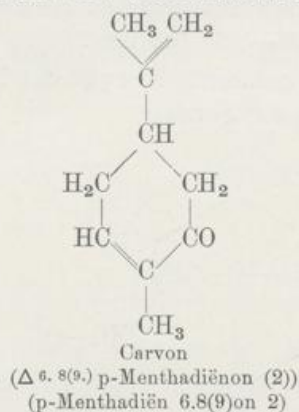
¹⁾ Berthelot, *A.* 110 (1859) 368. Jackson und Mencke, *Americ. chem. Journ.* 5 (1883) 270; 6 (1884) 404. Immendorff, *B.* 17 (1884) 1036.

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

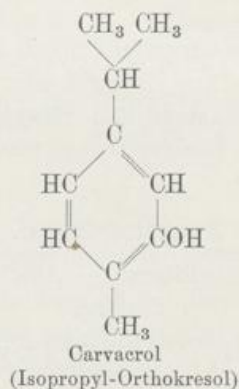
³⁾ Leemans, *Chem. Zeitg.* 1908 Rep. 460.

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⁾:

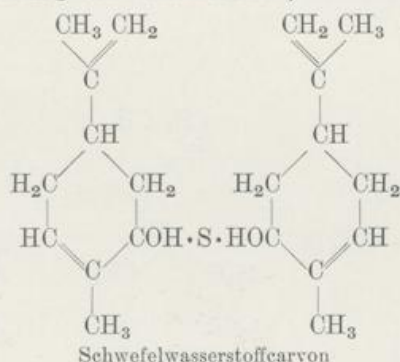


¹⁾ Völckel, A. 35 (1840) 308; 85 (1853) 246. Schweizer, Journ. prakt. Chemie 24 (1841) 271; 26 (1842) 118. Kekulé, B. 6 (1873) 933. Kekulé und Fleischer, B. 6 (1873) 1087. Beyer, Arch. d. Pharm. 221 (1883) 283. Goldschmidt, B. 17 (1884) 1577. Goldschmidt und Zürrer, B. 18 (1885) 1729. Goldschmidt und 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.

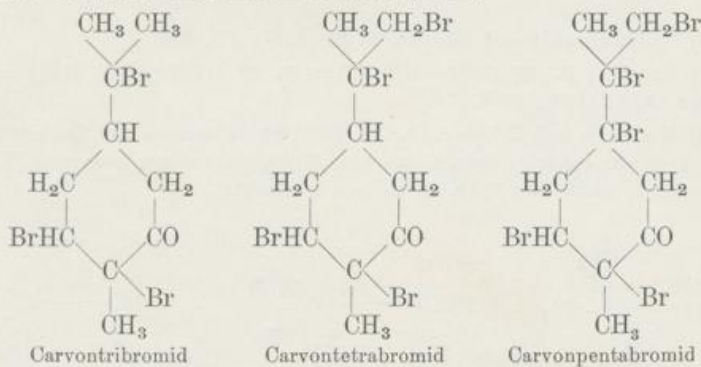
Mit Schwefelwasserstoff bildet Carvon eine Verbindung¹⁾, welche aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 224—225° kristallisiert und zur Isolierung des Carvons aus ätherischen Ölen benützt werden kann. Der Verbindung wird die Formel²⁾



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:



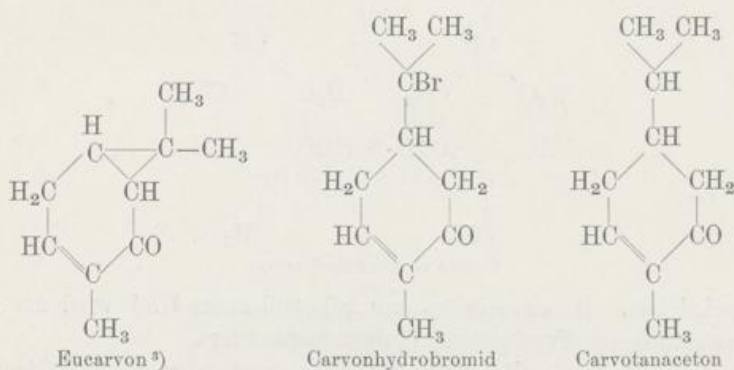
¹⁾ Varrentrapp, Handwörterbuch v. Liebig, Fittig & Wöhler, 1849 IV 686. Flückiger, B. 9 (1876) 470. Baeyer, B. 28 (1895) 640. Wallach, A. 305 (1899) 224.

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:

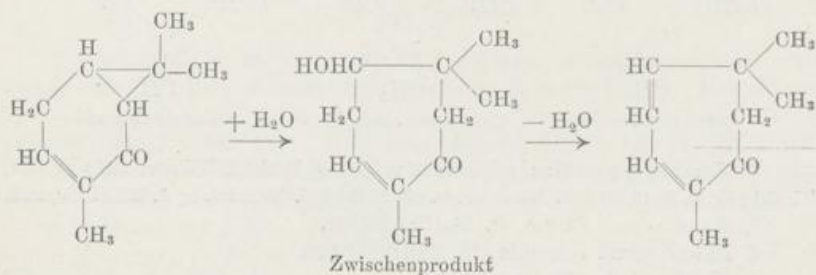


Hydroxylamin verbindet sich mit Carvon zu Carvoxim (Schmelzpunkt 71° für Oxim aus aktivem Carvon, 93° für Oxim aus inaktivem

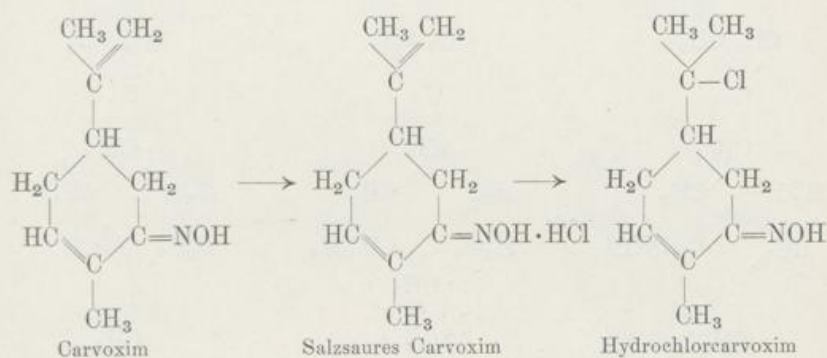
¹⁾ Goldschmidt und Kisser, B. 20 (1887) 487, 2071.

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

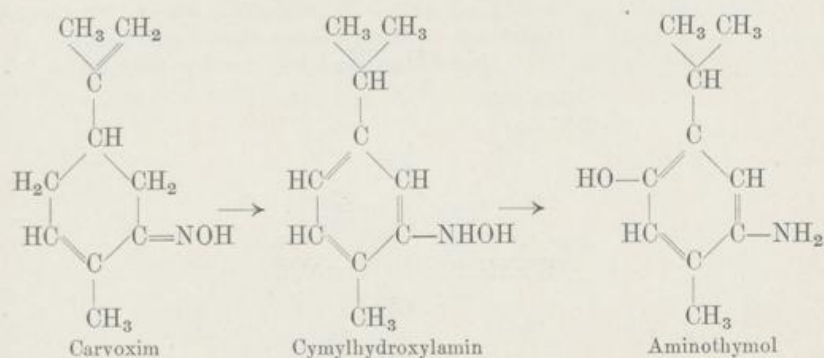
³⁾ Wallach und Köhler, (A. 339 (1905) 94) nehmen an, daß das bicyclische Eucarvon primär entstehe, dann aber, unter Hydrolyse und nachfolgender Wasserabspaltung, in ein stabiles Cycloheptadienon übergehe:



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



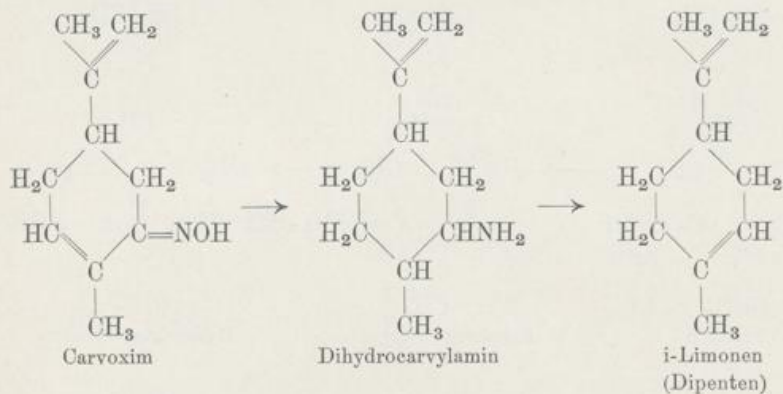
Wird Carvoxim in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, so wird es, indem sich als Zwischenprodukt Cymylhydroxylamin bildet, in Aminothymol umgewandelt²⁾:



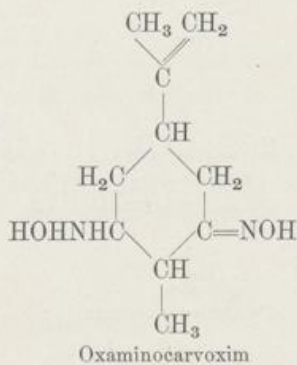
¹⁾ Goldschmidt, B. 17 (1884) 1577. Goldschmidt und Zürrer, B. 18 (1885) 1730. Goldschmidt und Kisser, B. 20 (1887) 488. Wallach, A. 270 (1892) 178. Baeyer, B. 29 (1896) 3.

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⁾:



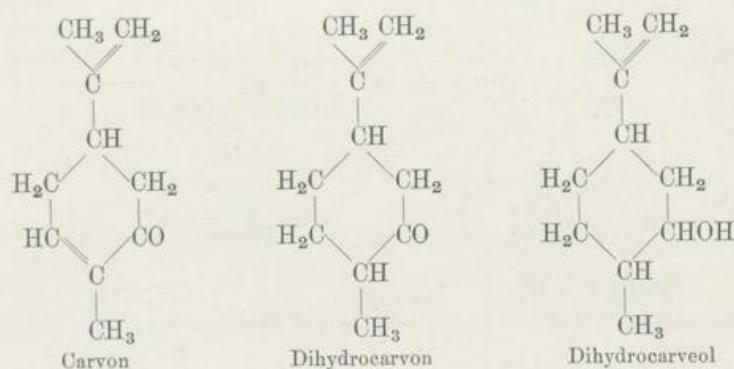
Bei Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin auf Carvon entsteht, neben Carvoxim, Oxaminocarvoxim²⁾:



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

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

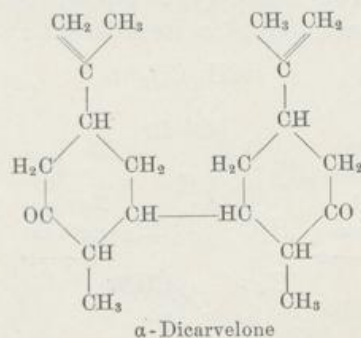
Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge führt Carvon in Dihydrocarvon¹⁾ über, Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert Dihydrocarveol²⁾:



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:

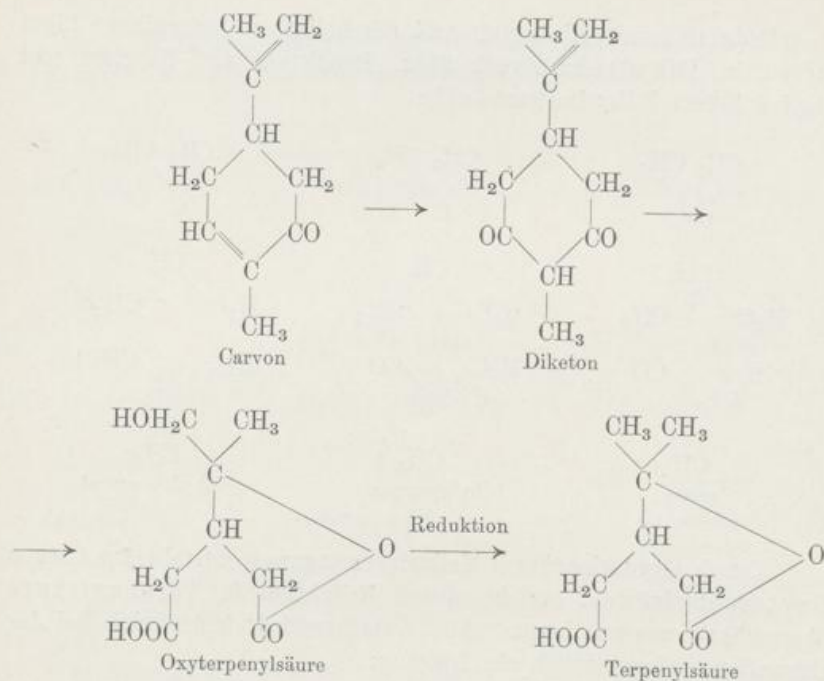
¹⁾ Wallach und Schrader, A. 279 (1894) 377. Wallach, Löhr und Lipeinzi, A. 305 (1899) 223. Harries und Kaiser, B. 32 (1899) 1323.

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

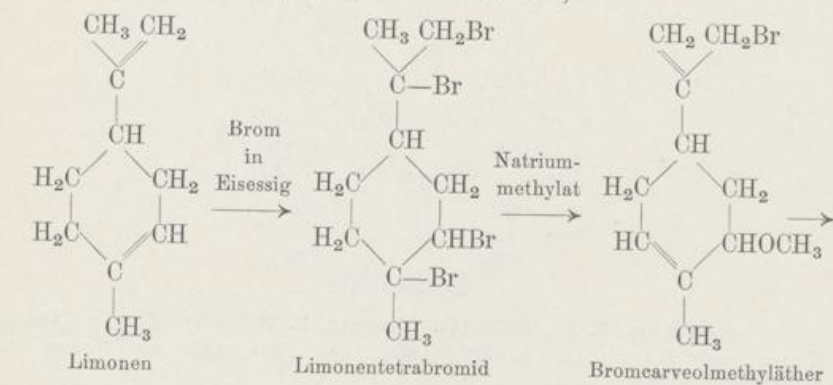


²⁾ Leuckart, B. 20 (1887) 114. Baeyer, B. 26 (1893) 821. Wallach, Kruse und Kerkhoff, A. 275 (1893) 110. Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2141.

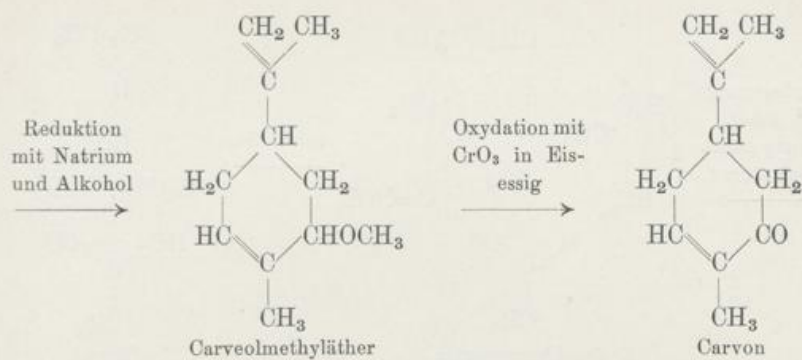
³⁾ Wallach, B. 27 (1894) 1495. Best, B. 27 (1894) 1218, 3333. Harries; B. 34 (1901) 2105.



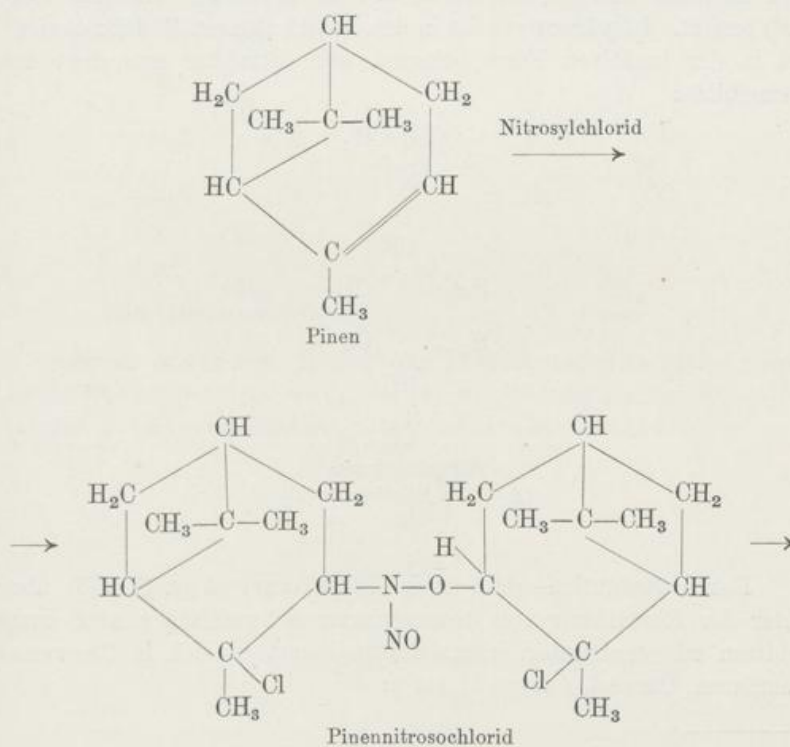
Synthetisch ist Carvon aus dem Limonen darstellbar durch Überführung desselben in Bisnitrosochlorid. *Von Nitrosylchlorid* Aus diesem wird durch Kalilauge Carboxim gebildet, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Carvon liefert (vgl. S. 203). Aus Limonen entsteht Carvon außerdem nach folgenden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



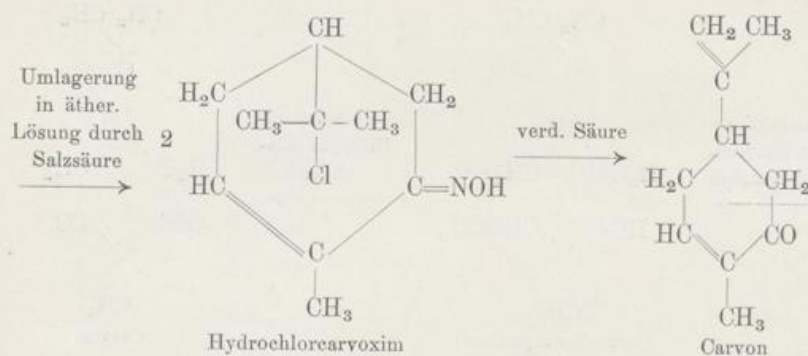
¹⁾ Wallach, A. 225 (1884) 318; 281 (1894) 129.



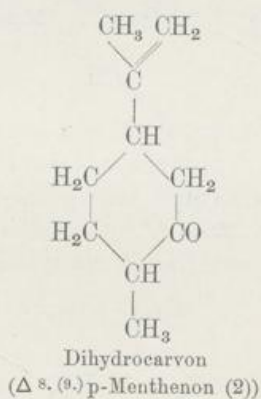
Aus Pinen gelangt man zum Carvon durch folgende Umsetzungen¹⁾:



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



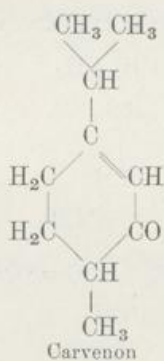
— *Dihydrocarvon*, $C_{10}H_{16}O$, ist ein, bei $221-222^\circ$ siedendes Öl, das nach Menthon und Carvon riecht und das spezifische Gewicht 0,928 (19°) besitzt. Dihydrocarvon ist in den optisch aktiven Modifikationen¹⁾ und in der inaktiven Form bekannt, seine Struktur entspricht dem Formelbilde:



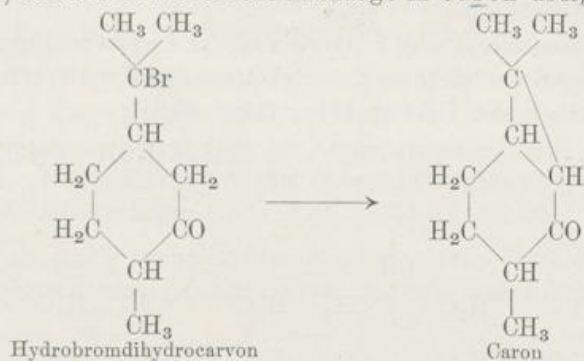
Durch Reduktion geht es in Dihydrocarveol (s. S. 308) über. Unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure lagert es sich in Carvenon (Camphren, Carveol, Carvenol) um²⁾:

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

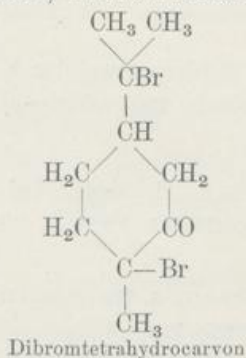
²⁾ Baeyer, B. 27 (1894) 1917. Wallach, A. 286 (1895) 103.



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

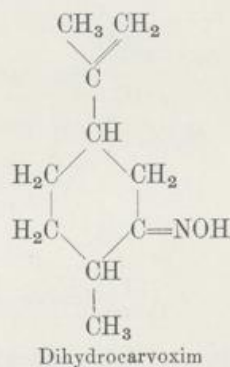


Brom, das in eine Lösung von Dihydrocarvon in Eisessig-Bromwasserstoff eingetragen wird, bewirkt die Bildung des, bei 69,5—70,5° (aktive Form) schmelzenden, Dibromtetrahydrocarvons¹⁾:



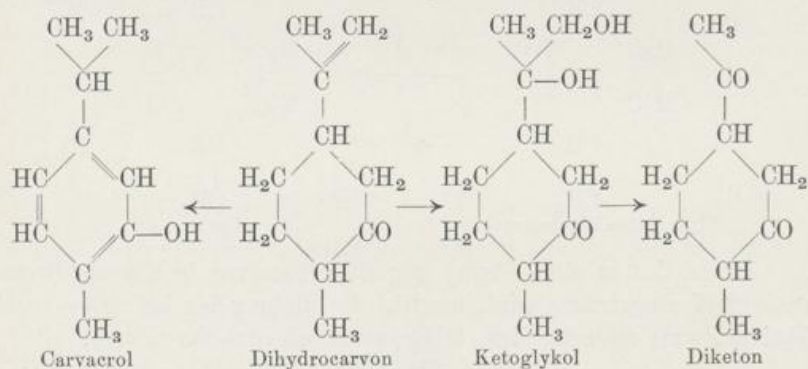
¹⁾ Wallach und Schrader, A. 279 (1894) 389; A. 286 (1895) 127.

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

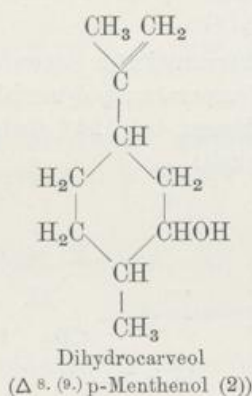
¹⁾ Wallach und Kerkhoff, A. 275 (1893) 116. Baeyer, B. 26 (1893) 823.

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:

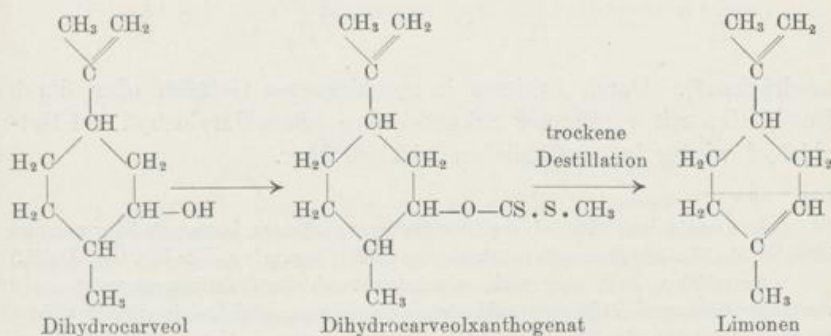


Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Terpinen¹⁾, durch Wasserabspaltung nach der Xanthogenatmethode²⁾ wird Limonen gebildet. Durch Oxydation mit Chromsäure geht Dihydrocarveol in Dihydrocarvon über.

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.

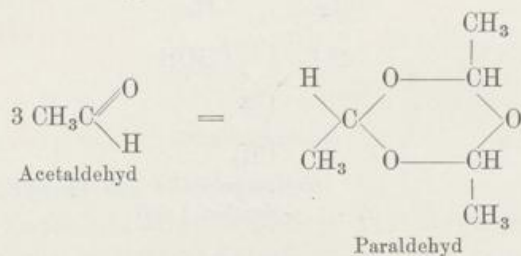
²⁾ Tschugaeff, B. 32 (1899) 3332; 33 (1900) 735.



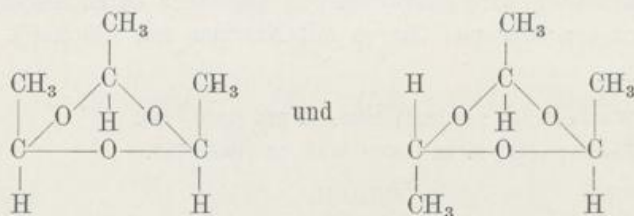
³⁾ Je nach den optischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials entstehen die entsprechenden Modifikationen. Die Drehung des im Kümmelöl aufgefundenen Dihydrocarveols beträgt nach Schimmel & Cie., Ber. 1895, I, 51 $\alpha_D = -6^\circ 14'$.

— *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.