Chemie der alicyklischen verbindungen / von Ossian Aschan.

Contributors

Aschan, Ossian, 1860-

Publication/Creation

Braunschweig : F. Vieweg und sohn, 1905.

Persistent URL

https://wellcomecollection.org/works/d6xuv2sq

License and attribution

Conditions of use: it is possible this item is protected by copyright and/or related rights. You are free to use this item in any way that is permitted by the copyright and related rights legislation that applies to your use. For other uses you need to obtain permission from the rights-holder(s).

wellcome collection

Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
https://wellcomecollection.org

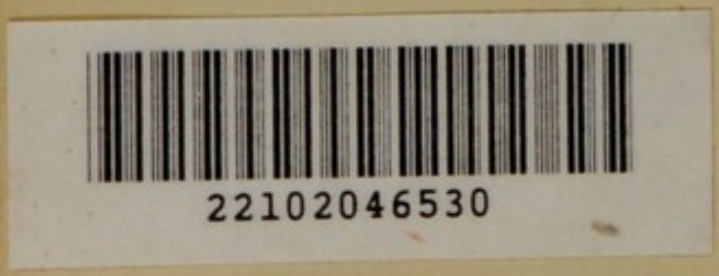
EX LIBRIS

WELLCOME

CHEMICAL RESEARCH

LABORATORIES

LONDON


22102046530

Med
K11119

CHEMIE

DER

ALICYKLISCHEN VERBINDUNGEN

W.C.R.L. 13,306.

CHEMIE

DER

ALICYKLISCHEN VERBINDUNGEN

VON

OSSIAN ASCHAN

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HELSINGFORS

MIT VIER EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1905

WELLCOME LIBRARY

461

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

11008 988

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY
Coll. wellMOmec
Call No. QU

MEINEM

HOCHVEREHRTEN LEHRER UND FREUNDE

ADOLF VON BAEYER

ZUM 70. WIEGENFESTE (1835 31./X. 1905)

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

VORWORT.

Durch meine Beteiligung an der Ausarbeitung der Bände III. bis VI. der „Organischen Chemie“ von Roscoe-Schorlemmer entstand der Gedanke, eine Monographie der alicyklischen Verbindungen zu schreiben. Es ergab sich nämlich beim Abschluß des genannten Werkes, daß dieses große, in den beiden letzten Jahrzehnten eingehender durchforschte Gebiet, mit Ausnahme einiger weniger in den beiden ersten Bänden beschriebenen Körper, fast unberücksichtigt geblieben war. Die Aufgabe, diese recht fühlbare Lücke auszufüllen, war um so mehr für mich eine verlockende, da sich ja meine eigene, allerdings recht bescheidene experimentelle Tätigkeit während der letzten 15 Jahre zum großen Teil gerade in diesem Gebiete bewegt hatte.

Nach der Erledigung der Vorarbeiten zeigte es sich aber, daß der gesammelte Stoff an Inhalt und Ausdehnung viel umfangreicher war, als man es bei der ersten Planlegung erwarten konnte.

Ich war deshalb vor die Frage gestellt, die Bearbeitung entweder nur auf dasjenige zu beschränken, was der allgemeine Teil der Arbeit — allerdings jetzt in einer anderen Form —, sowie der erste Abschnitt des speziellen Teiles enthält, oder auch das gesamte zusammengetragene Material zu bearbeiten.

Für die Erledigung der Aufgabe in der zuerst angedeuteten Richtung sprach zunächst auch meine Überzeugung, daß das Material der organischen Chemie, bei der jetzigen gewaltigen Entwickelung derselben, früher oder später doch getrennt behandelt werden muß, in der Art nämlich, daß das allgemein Theoretische auf die für das eigentliche Studium der Erscheinungen bestimmten Werke, das rein Deskriptive auf die Handbücher verteilt wird.

Da jedoch bis jetzt[1]) keine vollständige und zusammenfassende Bearbeitung des wichtigen und rapid anwachsenden Gebietes der alicyklischen Verbindungen vorlag, so glaubte ich, das gesamte gesammelte Material den Fachgenossen nicht vorenthalten zu dürfen. Und so wurden die drei letzten Abschnitte des speziellen Teiles dem übrigen hinzugefügt.

Bei der Behandlung des Stoffes bin ich ebenso wie in mehreren von mir bearbeiteten Teilen der organischen Chemie von Roscoe-Schorlemmer, z. B. bei denjenigen über die Purinkörper, der Pyridingruppe usw., ans Werk gegangen. Im allgemeinen Teil wurde, soweit es sich um die Ausbildung der Darstellungsmethoden und die Feststellung der Konstitution der wichtigsten Körperklassen handelte, der historische Gang der Entwickelung tunlichst befolgt.

Die zwölf Kapitel des ersten Abschnittes sind mit Bezug darauf aneinander gefügt. In die drei folgenden Abschnitte, in denen der Einfluß der Ringbindung auf die chemische Natur und die physikalischen Eigenschaften, sowie ferner die Stereochemie der alicyklischen Verbindungen dargelegt werden, spielt dagegen das historische Moment nur nebensächlich ein. Was nun den dritten Abschnitt anbetrifft, so möchte ich schon an dieser Stelle darauf hingewiesen haben, daß die wissenschaftliche Ausbeute, wegen Mangels an Angaben über gewisse physikalische Konstanten — viele derselben sind ungenau und nicht vergleichbar — zum Teil äußerst dürftig und wenig befriedigend ist. Ich hatte bei der Ausarbeitung vieler hierher gehörenden Kapitel hauptsächlich die Absicht, durch den negativen Ausfall der Ernte die Aufmerksamkeit der Experimentatoren auf das wichtige Gebiet der physikalischen Eigenschaften zu lenken.

Der spezielle Teil beginnt mit einer systematisch geordneten Übersicht über die Darstellungsmethoden der alicyklischen Stoffe. Darauf folgen drei weitere Abschnitte, hauptsächlich beschreiben-

---

[1]) Die in dem „Lehrbuch der organischen Chemie“ von Meyer-Jacobson vorliegende vortreffliche Bearbeitung der „hydroaromatischen Verbindungen, einschließlich der Terpene und Campherarten“ von C. Harries war damals noch nicht erschienen. Da sie hauptsächlich die Cyklohexanderivate, sowie diejenigen bicyklischen Verbindungen behandelt, welche in dem Titel angedeutet sind, so dürfte das vorliegende, auch sonst in jeder Beziehung ausführlichere Werk neben jenem seinen Platz behaupten.

den Inhaltes, über die mono-, bi- sowie tri- und polycyklischen Verbindungen. Auch hier war es mein Bestreben, der Darstellung eine anschauliche und leicht faßliche Form zu geben; inwieweit mir dies gelungen ist, vermag ich nicht zu beurteilen, ich fürchte aber, daß in dieser Hinsicht manches unvollkommen ist. Bei der Auswahl und Besprechung der einzelnen Verbindungen habe ich die Regel befolgt, nur dasjenige aufzunehmen, was in theoretischer und praktisch technischer oder auch pharmaceutischer Hinsicht wichtig, sowie zur Charakterisierung der einzelnen Verbindungen unentbehrlich ist.

Bei dem verhältnismäßig großen Umfang des zu bewältigenden Materials — das Buch enthält über 5000 Zitate — sind Versehen kaum zu vermeiden gewesen. Ich würde aus diesem Grunde den Fachgenossen zu besonderer Dankbarkeit verpflichtet sein, wenn sie mich auf eventuelle Fehler aufmerksam machen würden.

Die Drucklegung begann im Oktober 1904 und wurde im August 1905 beendet. Während derselben wurden nach und nach neu hinzugekommene Daten in der Korrektur berücksichtigt. Für das dabei wie auch sonst bewiesene Entgegenkommen seitens der Verlagsbuchhandlung bin ich besonders dankbar.

Zum Schlusse spreche ich meinem Freunde, Herrn Ingenieur F. Stolle, welcher mir auch diesmal bei der sprachlichen Korrektur bewährte Hilfe geleistet hat, meinen besten Dank aus.

Helsingfors, im September 1905.

Der Verfasser.

INHALTSVERZEICHNIS.

I. Allgemeiner Teil.

Einleitung.

) **Definition und Begrenzung des Gebietes** 1. Die alicyklischen Verbindungen als Derivate der Cycloparaffine oder Polymethylene 1.

) **Homologie, Isomerie und Nomenklatur bei den einkernigen alicyklischen Verbindungen** 2. Beispiele auf die Entstehung alicyklischer Kerne 2. Die Zahl der Ringatome 2. Die Stammkohlenwasserstoffe 2. Bezeichnung derselben 2. Homologe Reihen 3. Nichthomologie der Stammkohlenwasserstoffe 3. Zahl der Substitutionsprodukte 3. Die Nomenklatur 4. Bezeichnung der gesättigten und ungesättigten Verbindungen 4. Bezeichnung der Derivate des Hexahydrocymols einschließlich der Terpene 5.

) **Bicyklische Verbindungen der alicyklischen Reihe** 6. Einige wichtigere bicyklische Kerne und ihre Bezeichnung 6.

Erster Abschnitt.

Theoretische Entwickelung der Chemie der alicyklischen Verbindungen.

1. Ältere Beobachtungen über alicyklische Verbindungen.

Beobachtungen über Terpentinöl und ätherische Öle 8; über Erdöl 8; über *Campher* 9; über die Oxydationsprodukte des Camphers 10; über Terpene 10. *„Künstlicher Campher“* 11. *Terpin und Terpinhydrat* 11. Tereben und Camphen 11. *Sobrerol* 12. Unterscheidung verschiedener Terpene seitens Berthelots 12. Tildens ältere Untersuchungen über die Terpene 13. *Sylvestren* 13. Stereoptene verschiedener ätherischer Öle 14. *Menthol* 14. *Carvol* 14. *Chinasäure* 14. *Quercit* 14. *Inosit* 15. Synthesen alicyklischer Körper mittels Kohlenoxydkaliums 15. *Krokonsäure, Rhodizonsäure, Leukonsäure* 15, 16. *Suberon* 16. Alicyklische Additionsprodukte des Benzols: *Benzolhexachlorid und -bromid, Benzoltrichlorhydrin, Phenose* 17.

2. Ältere Arbeiten über die Hydrierung der Benzolverbindungen.

Die Hydrierung der Benzoësäure seitens Kolbes und Herrmanns 17. *Tetrahydrobenzoësäure* 17. Hydrophtalsäure und Hydromellitsäuren 18.

Die Struktur der Hydrobenzolverbindungen nach Gräbe 18. Hydrierung der Benzolkohlenwasserstoffe seitens Berthelots, Baeyers und Wreden 19. „Hexahydrobenzol“ und Homologen 20.

3. Die Synthese alicyklischer Verbindungen seitens Freund und Perkin jun.

Entdeckung des Trimethylens 21. Verhalten desselben 21, 22. Synthese des Acetotetramethylens und seiner Carbonsäure 22; der Tetramethylendi- und -monocarbonsäure 22. Feststellung ihrer Konstitution 23. Synthese der Trimethylendicarbonsäure („Vinylmalonsäure“) 24. Ihre Konstitution 24. Synthese von Cyklobutanverbindungen 25.

4. v. Baeyers Spannungstheorie.

Theorie der Ringschließung und doppelten Bindung 26. Eckenwinkel der verschiedenen Ringkerne als Maß für die in denselben herrschende Spannung 27. Bestätigung der Spannungstheorie 28. Begrenzung derselben 29. Bildungswärme ringförmiger Kerne 29. Einfluß der Seitenketten auf die Stabilität des Cyklopropans 29. Die Spannung in ungesättigten Kernen 30.

5. Die oxydative Aufspaltung von Benzolverbindungen unter Bildung von Cyklopentanderivaten nach den Arbeiten von Zincke und Hantzsch.

Übergang des Hexaoxybenzols über die Rhodizonsäure in die Krokonsäure 30. Umlagerung des Dichlor-β-naphtochinons 31. Einwirkung von Chlor auf die alkalische Lösung des Phenols 31. Bildung von Hydrindenderivaten aus halogenisierten Oxynaphtochinonen 32. Umlagerung des Brenzkatechins, des Resorcins 33, 34.

6. Neuere Arbeiten über die Hydrierung von Benzolderivaten.

a) Über die Hydrophtalsäuren 34. Allgemeines 35. Die Arbeiten v. Baeyers über die Succinylbernsteinsäureester 35. Verwandlung derselben in Terephtalsäure und umgekehrt 36. Konstitution des Succinylbernsteinsäureesters 37. Diketo- und Ketohexamethylen 37. Überführung des letzteren in Hexahydrobenzoësäure 38. Identität des Hexamethylens und des Hexahydrobenzols 38. Synthese des Phlorglucintricarbonsäureesters 38.

1. **Hydrierungsprodukte der Terephtalsäure** 39. Die Zahl und Konstitution der Hydroterephtalsäuren 39, 40. $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure als erstes Produkt der Hydrierung mit Natriumamalgam 40. Die Addition an „konjugierten“ Doppelbindungen 40. Wanderung der Doppelbindungen in den ungesättigten Hydroterephtalsäuren 41. Additionsfähigkeit derselben 42, 43. Weitere Hydrierbarkeit ungesättigter Hydroterephtalsäuren 43. Allgemeine Eigenschaften der Hydroprodukte der Terephtalsäure 44, 45.
2. **Die Hydrierungsprodukte der Phtalsäure** 45. Die Zahl und Konstitution der Hydrophtalsäuren 45, 46. Erstes Produkt der Hydrierung von Phtalsäure mit Natriumamalgam 46. Umlagerung der ungesättigten Hydrosäuren durch Alkalien 46, 47; weitere Hydrierbarkeit derselben 47; Additionsfähigkeit derselben 47, 48.

3. Hydrierungsprodukte der Isophtalsäure 48. Synthese der stereomeren Hexahydroisophtalsäuren 48. Darstellung derselben aus Isophtalsäure 49. Weiterer Identitätsbeweis für Hexamethylen und Hexahydrobenzol 49.

b) Die Hydroderivate einbasischer Säuren der Benzolreihe 49.

1. Die Hydrierung der Benzoësäure mit Natriumamalgam 49. Konstitution der Benzoleïnsäure von Herrmann 49. Bildung der Δ^2- und Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure 49, 50. Additionsfähigkeit derselben 50. Verwandlung in Hexahydrobenzoësäure 50. Dihydrobenzoësäuren 51.

2. Hydrierung von Säuren der Benzoësäurereihe vermittelst Natrium- und Amylalkohol 51. Bildung der Hexahydrobenzoësäure 51; der Hexahydrotoluylsäuren 51, 52; Hydrierung der Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure 52; der Anthranilsäure und p-Aminobenzoësäure 53.

3. Hydrierung von Phenolen 54. Elektrolytische Reduktion des Phenols zu Ketohexamethylen 54. Bildung des Dihydroresorcins und Phloroglucins 54.

c) Di-, Tetra- und Hexahydrobenzol 54. Bildung des Chinits aus Diketohexamethylen 55. Bildung des Dihydrobenzols daraus 55. Bildung des Jodcyklohexanols, des Tetrahydrophenols 55. Bildung des Cyklohexanols und Ketohexamethylens 56. Bildung des Tetrahydrobenzols 56; des Cyklohexans 57. Abstufung der Eigenschaften beim Übergang des Benzols in Di-, Tetra- und Hexahydrobenzol 57. Bildung homologer Cyklohexane aus Succinylbernsteinsäureester 58.

d) Die Hydrierung von Naphtalin und seinen Derivaten 58. Additionsfähigkeit des Naphtalins 59. Allgemeine Ergebnisse der Untersuchungen von E. Bamberger 59. Methodik derselben 60.

1. Die Hydroderivate der Aminonaphtaline 60. „Alicyklische“ und „aromatische“ Hydrierung 60, 61. Bildung von ar-Tetrahydro-α-naphtylamin, von ar-ac-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin, von ac- und ar-Tetrahydro-β-naphtylamin 61; von ac-Tetrahydro-α-naphtylamin 62. Basen mit aliphatischer und aromatischer Funktion der Amidogruppe 62, 63. I. *Charakteristik, oxydative Aufspaltung und Reaktion der alicyklischen Tetrahydronaphtylamine* 63, 64, 65; physiologisches Verhalten derselben 65. II. *Charakteristik, Reaktionen und oxydative Aufspaltung der aromatischen Tetrahydronaphtylamine* 65, 66. Siedepunktsunterschiede der beiden Klassen 67. III. *Tetrahydronaphtylendiamine* 67. Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin 67. Verhalten desselben 67, 68. Hydrierung des 1, 4- und 1, 2-Diaminonaphtalins 68, 69. Eigenschaften der Hydroderivate desselben 69. IV. Anhang: *Alicyklisches Tetrahydro-1, 5-aminonaphtol* 69. Eigenschaften desselben 70.

2. Die Tetrahydroderivate der Naphtole 70. Hydrierung des β-Naphtols: ac- und ar-Tetrahydro-β-naphtol 70, 71. Hydrierung des α-Naphtols: ar-Tetrahydro-α-naphtol 71. Bildung des ar-Tetrahydro-α-naphtochinons und -naphtohydrochinons 71, 72. Eigenschaften des ac-Tetrahydro-β-naphtols 72. Ähnlichkeit desselben mit Menthol 73. Unbeständigkeit desselben 73.

3. Dihydronaphtalin und Tetrahydronaphtalin 73. Bildung und Eigenschaften des Tetrahydronaphtalins 73; des Dihydronaphtalins 74. Dibromid, Chlorhydrin, Oxyd und Alkohole aus letzterem 74, 75. Oxydation des Dihydronaphtalins 76.

4. Die Hydrierung der Carbonsäuren des Naphtalins 76.

a) *Die Hydronaphtoësäuren* 76. Di- und Tetrahydro-α- und -β-naphtoë-säure 77, 78. Umlagerung der isomeren Dihydrosäuren 79.

b) *Hydronaphtalsäuren* 79. Tetrahydronaphtalsäure 79.

e) Hydrierung von Benzolkohlenwasserstoffen vermittelst fein verteilten Metallen 80. Die Methode von Sabatier und Senderens 80. Hydrierung der Benzolkohlenwasserstoffe 80; der Terpene, Phenole und Aniline 81.

7. Bildung alicyklischer Verbindungen mittels des Diazo-essigesters und des Diazomethans.

Die Reaktion von Buchner 82. Synthese von Trimethylencarbonsäure 83. Synthese der Pseudophenylessigsäure und ihre Verwandlung in Cycloheptanderivaten 84. Die Isophenylessigsäuren oder Cycloheptatriëncarbonsäuren 84, 85. Bildung anderer Verbindungen 85.

8. Bildung von Ketocykloparaffinen und ihre Anwendung in der Synthese.

a) Bildung von Ringketonen aus zweibasischen Säuren 86. Aus den Säuren der Oxalsäurereihe 86, 87; aus den Estern der zweibasischen Säuren nach Dieckmann 88.

b) Darstellung von cyklischen Ketonen durch doppelte Kondensation 89. Bildung des Succinylbernsteinsäureesters 89; der Dihydroresorcine 89. Aus den 1,5-Diketonsäuren 90, 91. Durch Kondensation von Acetessigester mit Aldehyden nach Knövenagel 91; aus 1,7-Diketonen 92.

c) Darstellung anderer cyklischer Derivate aus den Ringketonen 92. Bildung der Alkohole, Halogenäther und Kohlenwasserstoffe 93; der Aminoderivate aus den Oximen 93; der Oxycarbonsäuren und Carbonsäuren 94. Synthese von Naphtenen 94, 95. Synthesen unter Anwendung der Grignardschen Reaktion auf die Ketone 95, 96; auf cyklische Halogenverbindungen 96, 97. Synthesen durch Einwirkung von Zink und halogenisierte Fettsäureester auf die Ketone 97, 98, 99.

9. Entwickelung der Chemie der Naphtene.

Historisches 99. Die Naphtensäuren 100. Die Arbeiten von Beilstein und Kurbatow 101; von Markownikow und Oglobin 102; von M. Konowalow 103; von Kishner 104; von Aschan 105. Synthese des Hexamethylens seitens v. Baeyers 106. Aufklärung der Konstitution der Wredenschen „Hexahydrobenzole“ 106, 107. Die oxydative Aufspaltung der Naphtene 107, 108. Die Naphtentypen 108, 109.

10. Neuere Untersuchungen über die Terpene und Campher.

Historisches 109. Die Arbeiten von O. Wallach 110; von Brühl 110; von Semmler: Ortho- und Pseudoterpene 111; von Bredt 111; von G. Wagner 112. Aufzählung der Terpene 112.

Nomenklatur bei den Terpenen 112, 113.

I. Monocyklische Terpene.

1. **Die Limonene und das Dipenten** 114. Die erste Wallachsche Formel 114. Terpin und Terpineol 115. Konstitution des letzteren 116, 117. Weitere Arbeiten von Wallach sowie von v. Baeyer 117

118. Ältere Dipentenformel 118. Sobrerol und Pinol 119. Oxydation des Terpineols 120, 121. Beweis für das Vorkommen eines Propenylrestes in Dipenten seitens Tiemanns und Semmlers 121, 122. Synthese von aktivem Limonen seitens Tschugaeffs 123. Totale Synthese des Terpins, Terpineols und Dipentens von Perkin jun. 124, 125.

2. **Sylvestren und Carvestren** 125. Entdeckung und Eigenschaften des Sylvestrens (Atterberg) 125. Bildung des Carvestrens (v. Baeyer) 126. Erkenntnis des Sylvestrens und Carvestrens als m-Cymolderivate (v. Baeyer und Villiger) 127. Konstitution desselben 127, 128. Konstitution des Carons 128. Pseudoform des Sylvestrens 129.

3. **Terpinolen** 129. Bildung und Eigenschaften 129. Konstitutionsbestimmung (v. Baeyer) 130, 131.

4. **Terpinen** 132. Vorkommen, Bildung und Eigenschaften 132. Wahrscheinliche Konstitution 133. Pseudoterpinen 134. Konstitutionsformel des Terpinens von Harries 134, 135.

5. **Phellandren** 136. Vorkommen und Eigenschaften 136. Beziehungen des Phellandrens zu der Carvonreihe 136, 137. Semmlers Arbeiten und Konstitutionsbeweis für das Normal- und Pseudophellandren 138, 139. Dihydrophellandren 139. Die Arbeiten von Wallach und Beschke 140, 141. Konstitution der optisch isomeren α-Phellandrene 140. Die Nitrophellandrene 141. Das β-Phellandren 142.

6. **Isothujen.** Bildung aus Thujonoxim bzw. Thujonamin 142; aus Isothujon 143. Oxydativer Abbau des Isothujons (Semmler) 143. Konstitution des Isothujons und Isothujens 144. Weiteres über die Oxydation des Isothujons (Wallach) 145. Thujamenthol und Thujamenthon 145.

7. **Methyl-1-isopropyl-4-dihydrocymol** 146. Bildung aus dem Succinylbernsteinsäureester (v. Baeyer) 146. Mutmaßliche Konstitution 147.

II. Bicyklische Terpene.

1. **Camphen** 147.

a) *Ältere Untersuchungen* 147. Die Tere- und Bornecamphene 146, 147. Physikalische Eigenschaften 148. Ältere Camphenformeln 149.

b) *Neuere Untersuchungen* 149. Die Untersuchungen von Wagner und Brickner über die Halogenverbindungen der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ 150. Konstitution der Halogenwasserstoffadditionsprodukte des Pinens (Pinenhydrochlorid u. drgl.) 150. Ansichten über die Konstitution des Isoborneols 151. Die Wagnersche Camphenformel 153, 154. Camphenglykol, Camphenylsäure, Camphenilon 153. Konstitution des Isoborneols nach Wagner 154. Carboxyapocamphersäure, Camphencamphersäure, Apocamphersäure (Camphopyrsäure) 155. Synthese der Apocamphersäure 156. Die Verbindungen der Camphenilangruppe (Bredt und Jagelki) 156. Camphenilanaldehyd, Camphenilansäure, Camphenilon 157. Camphoceanverbindungen 158. Ableitung der Konstitution für die Verbindungen der Camphenilangruppe aus der Wagnerschen Camphenformel 158.

2. **Bornylen** 159. Bildung und Konstitution des Bornylens 159.
Anhang: **Cyklen** 160.

3. **Fenchen** 160. Fenchon und Derivate 160. Thujon 161. Ältere Fenchonformel (Wallach) 161. Oxydation des Fenchens 162. Stereo-

mere Fenchylalkohole, Fenchene, Oxyfenchensäuren und Fench
camphorone 163. Bildung von Apocamphersäure aus D-l-Fenchen 16
Konstitution desselben 164. α- und β-Fenchocarbonsäure sowie Carb
fenchonon 164, 165.

4. Pinen 165.

a) *Einleitung* 165. Vorkommen verschiedener optisch isomerer Mod
fikationen: Terebenthen, Australen, inaktives Pinen 165. Ur
lagerung in isomere Terpene 166.

b) *Wallachs Pinenformel* 166. Additionsfähigkeit des Pinens 167. Ve
wandlung des Pinens in Dipenten über das Terpin 167. Pine
Sobrerol (Pinolhydrat) 168. Oxydation des Pinolhydrates 169.

c) *Wagners ältere Arbeiten; die heutige Pinenformel* 170. Konstitutio
des Pinols und Pinolglykols 170, 171; des Sobrerols 171, 172. Oxy
dation des Pinolglykols 172. Übergang des Pinens in Dipenten u
des Pinennitrosochlorids in Hydrochlorcarvoxim 173.

d) *Wagners spätere Arbeiten* 173. Pinenglykol und sein Abbau 17
174. Saure Oxydationsprodukte des Pinens: Pinon- und Pinono
säure 175. Einwirkung von unterchloriger Säure auf Pinen 17
176.

e) *Tiemanns und Semmlers Arbeiten* 176. Die Pinonsäure 17
Oxydative Aufspaltung der Pinonsäure 177. Die Pinenformel v
Tiemann und Semmler 178. Bildung der Pinonsäure 178.

f) *Die Untersuchungen v. Baeyers* 179. Nitrosopinen und Pinennitros
chlorid 179. Konstitution der Pinonsäure 180. Aufspaltung de
selben zu Homoterpenylsäuremethylketon 181. Die Pinsäure, α-Oxy
pinsäure, Norpinsäure 181. Konstitution derselben 182. Pinoy
ameisensäure und Homoterpenoylameisensäure 182. Beweise f
die Wagnersche Pinenformel 183. Die Oxydationsprodukte d
Pinens 184, 185. Hydrolytische Aufspaltung des Piceanringes 18

5. Thujen 186. Bildung 187. Konstitution des Thujons (Semmle
187. Beweise dafür 188. Die Thujaketonsäuren und Tanacetoge
dicarbonsäuren 188, 189. Carvotanaceton 189. Konstitution derselbe
190. Diskussion über die Thujonformel 190, 191. α- und β-Thuje
191.

6. Sabinen 192. Sabinol und Sabinolglycerin 192. Konstitution d
Sabinols 193. Sabinen und Abbau desselben (Semmler) 193. Wah
scheinliche Konstitution 194. Sabinenalkohol 194.

11. Die neueren Arbeiten über die Konstitution des Camphers.

1. Einleitung 194. Die Zusammensetzung des Camphers, der Camphe
säure und des Borneols 195. Zwei Perioden in der Campherforschu
195. Ältere Ansichten über die Beziehungen des Camphers zu p-Cym
und Carvacrol, bzw. zum Camphen und Pinen 195. Die Konstitutio
der Camphoronsäure und ihre Bedeutung für die des Camphers 19

**2. Für die Konstitutionsbestimmung des Camphers verwertba
Forschungsresultate** 196.

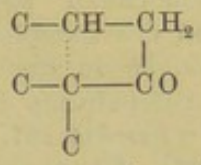
I. *Der Campher ist ein Keton:* Das Oxim, Bromphenylhydrazon d
Camphers; das Bornylamin 197.

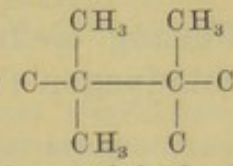
II. *Der Campher enthält die Gruppe* $-CH_2.CO-$ 197. Zwei Deriva
reihen der Camphersäure 197. Die Bildung der Camphersäure 19

Isonitroso-, Oxymethylen- und Benzylidencampher 199. Die Substitution der Halogencampher und Reduktion der Halogennitrocampher 199. Campherchinon, Oxycampher und Campherglykol 200.

III. *Der Campher und die Camphersäure sind gesättigte Verbindungen* 200. Die Untersuchungen von Kanonnikow und Brühl 200.

IV. *Der Campher enthält ein bicyklisches, die Camphersäure ein monocyklisches Ringsystem* 200.

V. *Der Campher enthält die Gruppierung*  200. Die Bildung des Campholids und der Homocamphersäure 201. Die Rückverwandlung dieser Säure in Camphersäure 201. Dehydrohomocamphersäure 201. Diazocampher und Camphenon 202.

VI. *Der Campher enthält die Gruppierung*  202. Die Camphoronsäure, ein normales Oxydationsprodukt des Camphers 202. Konstitution und totale Synthese der Camphoronsäure 203.

VII. *Die Camphersäure enthält die Atomanordnung der α-Methyl-β-dimethylglutarsäure* 204. Die Bildung der Balbianoschen Säure und ihre Konstitution 204.

VIII. *Der Campher und die Camphersäure enthalten, bei Unsymmetrie des Moleküls, zwei asymmetrische Systeme im Sinne van't Hoff-Le Bel* 205. Aschans Arbeiten 205.

IX. *Im Molekül der Camphersäure sind die Bedingungen, auf denen ihre optische Aktivität beruht, mit dem Kohlenstoff des ringförmigen Kernes verknüpft* 205.

X. *Die Asymmetrie im Camphermolekül wird durch die Carbonylgruppe bedingt. Wird diese in Methylen verwandelt, so verschwindet die Asymmetrie* 205. Die Inaktivität des Camphens 206.

XI. *Die Camphersäure ist eine ringsubstituierte Glutarsäure* 206. Die Bildung der Camphansäure 206.

XII. *Die Camphersäure enthält den 1, 1, 2-trimethylierten Pentamethylenring* 206. Stohmanns Arbeiten über die Verbrennungswärme einiger Polymethylendicarbonsäuren und der Camphersäure 207. Die Arbeiten Lapworths über die Camphononsäure 207. Konstitution der Camphononsäure 208.

3. Einige wichtigere neuere Campherformeln 209. 1. *Die Formel von Bredt* 209. Totale Synthese der r-Camphersäure von Komppa 209. Die Bildung der Camphoronsäure durch Oxydation des Camphers 210. 2. *Die Formel von Tiemann* 211. Konstitution der α-Campholensäure 212. 3. und 4. *Die Formeln von Perkin jun. bzw. Perkin und Bouveault* 213. Die Bildung der Isolauronolsäure 213. Konstitution derselben 214. Blancs Arbeiten über Isolauronolsäure 215, 216. Die Konstitution der α-Campholytsäure nach Tiemann, Kerschbaum und Tigges 217. Bildung des Campherphorons und die Synthese desselben 218.

4. Die abnormen Abbaureaktionen des Camphers 219. Umwandlung der α-Campholytsäure in die β-Campholytsäure (Isolauronolsäure)

219. Umlagerung der α-Campholensäure in die β-Campholensäure 219. Konstitution der Isocamphoronsäure 219. Dihydrocampholenlakton 220. Konstitution desselben, sowie die der α- und β-Campholensäure 220, 221. Campholen 221. Konstitution desselben 222. Die Campher-nitrilsäuren 222. Aufspaltung derselben zu 2, 6-Dimethylhepten-5-nitril-1 223. Übergang der Camphersäure in Hexa- und Tetrahydro-m-xylol 224. Verwandlung der Campholsäure bzw. des Campholens in Hexahydropseudocumol 224. Allgemeines über die abnormen Abbaureaktionen des Camphers und der Camphersäure 224, 225. Pinokolinumlagerungen in der Campherreihe 226. Mechanismus der Reaktion bei der Aufspaltung der Camphernitrilsäuren zu 2, 6-Dimethylhepten-5-nitril-1 (Bredt) 227. Verwandlung des Camphers in Carvenon und Cymol 227. Übergang des Camphersäureanhydrids in Derivate der 1, 2, 4-Xylylsäure 228.

12. Überführung olefinischer Campherarten in alicyklische Verbindungen (Terpene und cyklische Ketone).

Olefinische Campherarten 228. Die Anordnung ihrer Kohlenstoffkette 229. Beispiele 229. Kondensationsfähigkeit der olefinischen Campherarten und die dabei stattfindende Ringschließung 229.

a) Synthesen von Hydrocymolderivaten 230. Synthese des *Terpins*, des *Terpineols* und *Dipentens* aus Linalaol und Geraniol 230. Synthese des *Cymols* von Citral 231. Verwandlung des Citronellals in *Isopulegol* 231; in *Methylisopropenylcyklohexenol* und *Cymol* 232. Synthese des *Menthons* aus Rhodinal 232.

b) Synthesen von Tetrahydrobenzolderivaten 232. Synthese der *Cyklocitrale* aus Citral 233. Synthese der *Cyklocitrylidencyanessigsäuren* aus Citrylidencyanessigsäure 234. Kondensation von Pseudojonon zu α- und *β-Jonon* 234. Verwandlung der Geraniumsäure in α- und *β-Cyklogeraniumsäure* 235. Aufbau dicyklischer Körper aus monocyklischen 235.

Zweiter Abschnitt.

Einfluß der Ringbindung auf die chemische Natur der alicyklischen Verbindungen.

1. Einfluß der Natur des Ringkernes auf die Stabilität der alicyklischen Kerne.

Aufspaltung alicyklischer Verbindungen in aliphatische.

Der Mangel an vergleichbarem zahlenmäßigen Material zur Beurteilung der relativen Beständigkeit der verschiedenen Ringsysteme 236.

a) Umlagerung alicyklischer Kerne ineinander 236. Umlagerung der Naphtene bei höherer Temperatur 236. Konstitution des „Hexahydrobenzols" von Wreden nach Kishner 237. Umlagerung des Cyklohexans in Methylcyklopentan (Zelinsky) 237. Umwandlung des Methylcyklohexans in Dimethylcyklopentan 238; des Dimethyl-1, 3-cyklohexans 238. Überführung des Syberyljodids in „Hexahydrotoluol" (Methylcyklohexan und Dimethylcyklopentan) 239. Übergang von Oxybenzolverbindungen in Cyklopentanon-

derivate (Zincke, Hantzsch) 239. Umwandlung des Cyklopentanringes in den Cyklohexanring 240; des Cyklobutanringes in den Cyklopentanring 240; des Cyklohexanringes in den Cykloheptanring 240.

b) Aufspaltung alicyklischer Verbindungen in aliphatische und alicyklische.

1. **Aufspaltung des Tri- und Tetramethylenringes** 241. Aufspaltung des Trimethylens zu Trimethylenbromid 241. Aufspaltung des Trimethylenmethyljodids, sowie des Dimethyltrimethylens 241; des Trimethyltrimethylens 242. Aufspaltung des Trimethylenringes in bicyklischen Gebilden 242. Einwirkung der Wärme auf Trimethylen und Dimethyl-1, 1-trimethylen 242. Beständigkeit der Trimethylencarbonsäuren gegen aufspaltende Agenzien 242, 243. Einfluß der Natur und der relativen Stellung verschiedener Substituenten auf die Beständigkeit des Trimethylenringes (Kötz und Stalmann) 243.
   Aufspaltung des Tetramethylenringes im Bromcyklobutan, in den Truxillsäuren, im Pinen 244.
2. **Aufspaltung von Penta-, Hexa- und Heptamethylenverbindungen zu aliphatischen und heterocyklischen Körpern** 245. Verwandlung des Campheroxims in α-Campholensäurenitril, des Camphenilonoxims in Camphoceensäurenitril 245. Aufspaltung monocyklischer Ketonoxime in ungesättigte Nitrile der Fettreihe 246. Unabhängigkeit der Reaktion von der Gliederzahl der Kernatome 246. Mechanismus der Reaktion (Wallach) 247. Isoxime als Zwischenglieder bei der Aufspaltung 247. Nebenprodukte 247, 248. Weitere Beispiele 248, 249. Reduktion der Isoxime 249, 250. Aufspaltung des Phenols durch galvanische Einwirkung 250.

c) Relative Bildungsleichtigkeit verschiedener Ringsysteme 251. Bildungsbedingungen cyklischer Ketone 251. Bildung von Ketoderivaten der Cyklobutanreihe 251. Ringschließung bei den Estern der Oxalsäurereihe (Dieckmann) 252. Cyklische Ketonsynthese bei den freien Säuren der Oxalsäurereihe 253. Aufspaltung cyklischer Ketonsäureester durch Alkali und Ammoniak 253. Größere Acidität der cyklischen β-Ketonsäureester im Vergleich mit denen der aliphatischen Reihe 254.

2. Einfluß der Ringbindung auf den allgemeinen chemischen Charakter der alicyklischen Verbindungen.

Der allgemeine chemische Charakter der Hydrophtalsäuren (v. Baeyer) und der Hydronaphtalinderivate (Bamberger) 254, 255. Kraffts Ansichten über die gleiche Konfiguration aliphatischer und alicyklischer Gebilde 255, 256. Die graduelle und meistens nur qualitative Ähnlichkeit zwischen den aliphatischen und alicyklischen Verbindungen 256. Ansichten Petrenko-Kritschenkos 256. Verschiedenheiten in der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Addition von Allylbromid an aliphatische und alicyklische Amine 257. Additionsfähigkeit der aliphatischen und alicyklischen Ketone 257. Hydrazon- und Oximbildung bei denselben 258. Kondensationsfähigkeit derselben mit Benzaldehyd (Vorländer) 258, 259. Relative Angreifbarkeit alicyklischer Verbindungen für substituierende Agenzien 259, 260. Cyklohexan steht dem Benzol näher als dem Hexan (Zelinsky) 260. Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure, Chlor, Brom, rauchender Schwefelsäure auf alicyklische Kohlenwasserstoffe 260, 261. Additionsfähigkeit ungesättigter,

aliphatischer Verbindungen 261. Abspaltung von Wasser, Ammoniak, Halogenwasserstoff aus alicyklischen Körpern 261. Schlußsatz 261.

Dritter Abschnitt.

Einfluß der Ringbindung auf einige physikalische Eigenschaften der alicyklischen Verbindungen.

Allgemeines 262. Der Mangel an vergleichbarem Material 262.

1. **Siedepunkt** 263. Einfluß der Homologie bei Kohlenwasserstoffen, Brom- und Aminoverbindungen 263; bei Alkoholen und Ketonen 264. Einfluß hinzutretender Methylgruppen 264, 265. Einfluß der Homologie bei der Verlängerung einer Seitenkette 265. Einfluß der Ringbindung und die darauf beruhende Dehydrierung des Kernes 265, 266; bei Trimethylen- und Tetramethylenverbindungen 266, 267. Einfluß der Äthylenbindung auf den Siedepunkt 267. Einfluß zweier Doppelbindungen 267, 268. Einfluß dreier Doppelbindungen 268. Einfluß des Hydroxyles 269; der Aminogruppe und der Ketogruppe 269, 270.
2. **Spezifisches Gewicht** 270. Allgemeines 270. Einfluß der Ringerweiterung auf das spezifische Gewicht 270, 271. Einfluß hinzutretender Methylgruppen 271. Einfluß der relativen Stellung der Methylgruppen 271, 272. Einfluß einer Verlängerung von Seitenketten 272. Vergleich in letzterer Beziehung mit den Paraffinen und den Benzolkohlenwasserstoffen 272, 273. Einfluß der Doppelbindung 273, 274; zweier Doppelbindungen 274; dreier Doppelbindungen 274. Einfluß successiv eintretender Äthylenbindungen in einem und demselben Kern 275. Vergleich der Dichten bei den gesättigten Cycloparaffinen und den entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffen 275.
3. **Schmelzpunkt** 276. Einfluß der Ringbindung 276, 277. Einfluß der Anzahl der Ringatome 277, 278. Regelmäßigkeiten im Schmelzpunkt bei fumaroïden und malenoïden Dicarbonsäuren der alicyklischen Reihe 278. Einfluß der Stellung der Carboxyle 278. Einfluß hinzutretender Methylgruppen 279.
4. **Molekulares Brechungsvermögen und molekulare Dispersion** 279. Allgemeines über das Brechungsvermögen 280. Einfluß der Ringbindung auf das Brechungsvermögen (Brühl) 280, 281. Ausnahmestellung der Trimethylenverbindungen 281, 282. Tetramethylenverbindungen 282, 283. Gleichheit der Zunahme bei den molekularen Refraktions- und Dispersionskonstanten in der aliphatischen und alicyklischen Reihe 283. Optische Wirkung der doppelten Bindungen in den Hydrobenzolen 283.

   Allgemeines über die molekulare Dispersion (Brühl) 284. Einfluß der Ringbindung auf dieselbe 285. Die Äthylenbindung in den alicyklischen Verbindungen 286. Abweichungen bei den Trimethylenverbindungen 286.
5. **Drehung der Polarisationsebene** 286. Allgemeines 287. Gleichheit der physikalischen Eigenschaften bei Spiegelbildisomeren 287, 288. Einwirkung der Anhydridbildung auf die Drehungskonstante 289. Erhöhung der Drehungskonstante durch die Ringbindung (Haller und Desfontaines) 289; durch die doppelte Bindung 290 (Walden u. a. 290, 291, 292). Einfluß der Enolisierung der Ketone 292, 293. Einfluß

der Ringhomologie auf die Drehung 293, 294. Einfluß eintretender Alkylgruppen in die Amidogruppe des Bornylamins (Forster) 294, 295. Einfluß der alicyklischen cis-trans-Isomerie auf das Drehungsvermögen 295, 296. Einfluß der aliphatischen cis-trans-Isomerie 296.

6. **Magnetische Rotation** 296. Allgemeines (Perkin sen.) 296, 297. Einfluß der Äthylenbindung auf die magnetische Rotation 297, 298. Einfluß der Ringbindung 298. Einfluß der doppelten Ringbindung 299. Einfluß der Erweiterung des Ringes 299.

7. **Dissoziationskonstanten alicyklischer Säuren** 300. Allgemeines (Ostwald) 300. Zusammenstellung über die Dissoziationskonstanten alicyklischer Säuren 300, 301, 302. Einfluß eintretender Methylgruppen auf die Konstante 302. Einfluß der Ringhomologie 302, 303. Einfluß der alicyklischen cis-trans-Isomerie 303, 304. Der Eintritt mehrerer Carboxyle 304. Einfluß der Ringbindung 304, 305. Einfluß der Ringbindung bei einigen Aminen auf die Dissoziationsfähigkeit 305. Eintritt von einer bzw. mehreren Doppelbindungen 305, 306. Einfluß der Ringbindung auf die Acidität bicyklischer Ketone (Dihydroresorcin und Homologen) nach v. Schilling und Vorländer 306.

8. **Verbrennungswärme** 306. Allgemeines 306, 307. Einfluß der Homologie 307; der Stellung der Seitenketten 307, 308. Einfluß der Stellungsisomerie 308. Einfluß der Ringhomologie (Zubow) 308, 309. Thermochemischer Einfluß der Ringbindung (Kleber und Stohmann) 309, 310. Mittlerer Zuwachs des Wärmewertes sowie des Energieverlustes bei dem Anfangssystem durch Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff 310, 311. Der Einfluß einer bzw. mehrerer Äthylenbindungen 311. Der Energiezuwachs bei dem Übergang von Benzol in Hexamethylen (Stohmann, Kleber und Langbein) 311, 312. Verbrennungswärme bei den isomeren Di- und Tetrahydroterephtalsäuren (Brühl) 312, 313.

9. **Farbe** 313. Zugehörigkeit der chinoïden Farbstoffe zur alicyklischen Reihe 313, 314. Die Doppelbindungen als Urheber der Farbe (H. Kauffmann) 314, 315. Die Auxochrome 315. Einfluß der Ringbindung auf das Hervortreten und Vertiefen der Farbe 315, 316. Farbstoffnatur des Diketohydrindens und Bisdiketohydrindens 316. Die gefärbten Einwirkungsprodukte von Malonester auf die Dihalogenindone und die Dihalogennaphtochinone 317. Prototypen der Chromophore 318, 319, 320. Beispiele 320. Besprechung der Prototypen 321. Die Fulvene 322. Weitere gefärbte Kohlenwasserstoffe 323. Weitere gefärbte Verbindungen 324, 325. Die Zunahme der chemischen und physikalischen Aktivität durch die Ringbindung (Vorländer) 325, 326.

Vierter Abschnitt.

Zur Stereochemie der alicyklischen Verbindungen.

1. **Die Konfiguration der Kohlenstoffringe** 327. Die plane Anordnung der Ringatome bei den Tri-, Tetra- und Pentamethylenverbindungen 327; bei den Hexamethylenverbindungen 327, 328. Die Anschauungen Sachses über die Konstitution des Hexamethylens 328, 329. Unzulänglichkeit derselben 329, 330. Verschiedene Phasen der intramolekularen Bewegung 331. Herrmanns Ansichten über die Konfiguration des Hexamethylens 331, 332. Unzulänglichkeit derselben 332. Die plane Anordnung der Ringatome ist die einzige dis-

kutierbare 332. Die Stellung der Ebene der Doppelbindungen gegen die Ringebene 332.

2. Die stereomeren Formen.

a) **Allgemeines** 333. Die Stereoisomerie bei den alicyklischen Verbindungen 333. Historisches 333, 334. Stereoisomerie bei den Terephtalsäuren (v. Baeyer) 334, 335. Weitere Beispiele auf geometrische Isomerie 336. Extracyklische cis-trans-Isomerie der Benzoylester des Oxymethylencamphers 337.

Zusammenfallen der optischen und geometrischen Isomerie bei den alicyklischen Verbindungen 337; die aktiven Camphersäuren 337; die aktiven trans-Hexahydrophtalsäuren 338. Allgemeines über molekulare Asymmetrie 339. Unzulänglichkeit der van 't Hoff-Le Belschen Theorie 340. Präzisierung derselben 340, 341. Die asymmetrische Anordnung der aktiven Moleküle (Pasteur) 342. Moleküle, welche mehrere Ebenen der zusammengesetzten Symmetrie enthalten (Ladenburg, Groth) 342. Beispiele (Hartvall) 343, 344, 345. Präzisierungen des Pasteurschen Satzes 345, 346.

b) **Übersicht der stereomeren Formen** 346.

Graphische Darstellung alicyklischer Stereomeren (Aschan) 346, 347. Beispiele 348, 349. Fälle mit mehrfacher Symmetrie des Moleküles 349.

Beispiele 350. a) *Gesättigte Verbindungen* 350. Dimethyl-2, 5-cyklopentancarbonsäuren-1 351. Menthon 351. Verbindungen mit zwei ungleichen Substituenten 351, 352; mit drei ungleichen Substituenten 352, 353; Methylcyklopentanon 353; Tartrophtalsäure 353, 354. Isolauronsäure 354. Dihydroshikimisäure 354. Campholsäure 355. Camphersäure 355. Chinasäure 355. Pulegon 356. — b) *Monocyklische ungesättigte Gebilde* 356. Δ^1- und Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure 356. Laurolen 357. Isolaurolen 357. Die Limonene (Dipenten), Sylvestren (Carvestren) 357. Terpineol 357. Carvol und Carvenon 358. Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure 358. $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure 358. $\Delta^{3,5}$-, $\Delta^{2,5}$- und $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure 358, 359. Shikimisäure 359. — c) *Stereomere Formen bei bi- und polycyklischen Gebilden* 359. Allgemeines 359, 360. Konfiguration bicyklischer Systeme 360. Anwendung der Anhydridbildung bei zweibasischen Säuren zur Orientierung dieser Systeme 360, 361. Zweikernige Systeme mit nur einem gemeinsamen Kohlenstoffatom 361. Graphische Darstellung derselben 361, 362, 363. Zweikernige Systeme mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen 363. Allgemeines über die Konfiguration derselben 364. Graphische Darstellung 365. Caron 365. Weitere Beispiele 365, 366. Zweikernige Systeme mit drei gemeinsamen Kohlenstoffatomen 366. Graphische Darstellung 367. Beispiele: Nopinon 367; Pinen 367. Systeme mit vier gemeinsamen Kohlenstoffatomen 367.

3. Die Anhydrid- und Laktonbildung bei alicyklischen Säuren.

a) **Anhydridbildung bei Säuren vom Bernsteinsäuretypus** 368. — 1. Trimethylenderivate: Trimethylen-1, 2-dicarbonsäure und -1, 2, 3-tricarbonsäure 369; Phenyl-1-trimethylendicarbonsäure-2, 3 370. — 2. Tetramethylenderivate: Tetramethylendicarbonsäure-1, 2 370. — 3. Pentamethylenderivate: Pentamethylendicarbonsäure-1, 2 370; Pentamethylentricarbonsäure-1, 2, 4 370. — 4. Hexamethylenderivate: Hexahydrophtalsäure 371; Δ^4-Tetrahydro- und $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure 372.

b) **Säuren des Glutarsäuretypus** 372. 1. Tetramethylenderivate: Tetramethylendicarbonsäure-1, 3 372, 373; Norpinsäure 373. — 2. Pentamethylenderivate: Pentamethylendicarbonsäure 373; Apocamphersäure 374; Camphersäure 374. — 3. Hexamethylenderivate: Hexamethylendicarbonsäure-1, 3 375.

c) **Allgemeine Schlußfolgerungen** über die Säuren des Bernsteinsäuretypus 376; über die Säuren des Glutarsäuretypus 377.

d) **Laktonbildung** 378. Beispiele: Camphansäure 378; Lakton aus Tetrabrom-1, 2, 4, 5-hexahydroterephtalsäure 379; aus dem Dibromid der Δ^3-Dihydro-β-naphtoësäure 379; aus dem Dibromid der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure 379; Chinid 379; Lakton aus Hexahydroxy-1-toluylsäure-4 380.

4. Die Umlagerung stereomerer Formen ineinander 380. Allgemeines 380. Beispiele: Pinen, l-Menthon, l-Terpineol, die Borneole, Bromcampher 381; Pulegon 382. Umlagerung durch Erhitzen mit starker Salzsäure 382. Beispiele 382, 383. Umlagerung durch Substitution vermittelst Halogenen und Resubstitution der Halogenatome 383. Umlagerung unter Anhydridbildung 383. Relative Menge der Komponenten in dem Umlagerungsprodukt 383; Umkehrbarkeit der Reaktion 383, 384; Beispiel: die vier Camphersäuren 386, die Pentamethylendicarbonsäuren-1, 3 387. Schlußsätze 386.

II. Spezieller Teil.

Erster Abschnitt.

Bildungs- und Darstellungsmethoden der alicyklischen Verbindungen, systematisch zusammengestellt.

1. Bildung der Kohlenwasserstoffe.

a) **Gesättigte Verbindungen** 389. **1. Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe aus Verbindungen mit offener Kette** 389: Aus Alkylenbromiden mit Natrium 389; mit Zinkstaub und Alkohol 390. **2. Aus anderen carbocyklischen Verbindungen** 390. a) Durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei höherer Temperatur 390. b) Bildung von Kohlenwasserstoffen der Cyklohexanreihe nach der Nickelkontaktmethode von Sabatier und Senderens 391. c) Überführung cyklischer Ketone in gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methode von J. Wislicenus) 391. d) Überführung cyklischer Alkohole und Halogenverbindungen in Kohlenwasserstoffen 391. e) Bildung derselben durch Oxydation cyklischer primärer Hydrazine (Kishner) 392. f) Isolierung der **Naphtene** aus ihren natürlichen Vorkommnissen 382. Unterscheidung von Cyklopentanen von Cyklohexanen vermittelst konzentrierter Salpetersäure 393. Allgemeine Eigenschaften der cyklischen Grenzkohlenwasserstoffe 393.

b) **Ungesättigte Kohlenwasserstoffe** 394. a) Bildung durch Wasserabspaltung aus Alkoholen 394. Ältere Methoden 394. Die Xanthogenatmethode von Tschugaeff 395. Die Oxalsäuremethode von Zelinsky 395. b) Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Halogenverbindungen 395. c) Beim Erhitzen der Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ mit Essigsäure und essigsauren Alkalien 396. d) Durch trockenes Erhitzen der Hydrochloride von primären alicyklischen Aminen (Wallach) 396. Bildung von Cyklohexadiënen aus den Phosphaten primärer alicyklischer Diamine (Methode von Harries) 397. e) Durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus ungesättigten Säuren 397.

2. Bildung von Halogenverbindungen. a) Direkte Substitution vermittelst Halogenen 397. Trockene Chlorierung 397, 398. Feuchte Chlorierung (Methode von Rudewitsch) 398. Bromierung 398. Darstellung der Jodide 398. b) Durch Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe 399. c) Durch Addition von Halogen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe 399. Methodisches 399. d) Aus den Alkoholen durch Ersatz des Hydroxyls 399. e) Einwirkung von Phosphorhaloiden auf die Alkohole 400. Eigenschaften und Verhalten der Halogenverbindungen 400. Die Wichtigkeit der gem.-Dihaloidverbindungen 400, 401.

3. Bildung von Nitroverbindungen. a) Durch direkte Nitrierung (Methode von M. Konowalow) 401. Methodisches 401. Trennung sekundärer Nitroverbindungen von den tertiären 402. b) Aus den Oximen mit Kaliumhypobromit (Methode von Forster) 402.

4. Bildung der Aminoverbindungen. a) Durch Reduktion der Nitroverbindungen 402. Die Reduktionsmittel 402, 403. Gleichzeitige Bildung von Ketonen 403. b) Aus gesättigten Carbonsäureamiden nach der Reaktion von Hofmann 403. c) Durch Erhitzen von Ketonen mit Ammoniumformiat 403. Methodisches 404. d) Durch Reduktion cyklischer Ketoxime 404. e) Durch Hydrierung von Nitrilen 404. f) Durch katalytische Hydrierung nach der Methode von Sabatier und Senderens 404. g) Bildung primärer Diamine aus Dioximen der Ketone 405. h) Durch Reduktion der Oxaminooxime 405. i) Bildung von Aminoalkoholen aus cyklischen Diaminen 406.

5. Bildung primärer Hydrazine. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf dibromierte primäre Amine 406.

6. Bildung alicyklischer Sulfonsäuren. Durch Einwirkung von Alkalibisulfit und schweflige Säure auf $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone 406.

7. Darstellungsreaktionen der alicyklischen Alkohole. a) Aus Halogenverbindungen mit Silberhydroxyd 407, 408; mit Silberacetat und Eisessig 408; mit Kaliumacetat und Eisessig 408; mit Wasser 408. b) Durch Reduktion von Ketonen 408. Methodisches 408, 409. c) Durch Hydrierung von einwertigen Phenolen nach dem katalytischen Verfahren von Sabatier und Senderens 409. d) Durch Reduktion von Carbonsäureestern

mit Natrium und Alkohol (Methode von Bouveault und Blanc) 409. e) Aus den primären Aminen mit salpetriger Säure 409. f) Durch Anlagerung von Wasser an ungesättigte Kohlenwasserstoffe 410. g) Durch Anlagerung von unterchloriger Säure an dieselben 410. h) Bildung zweiwertiger Alkohole durch Oxydation ungesättigter Verbindungen mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung 410. i) Bildung zweiwertiger Alkohole unter Ringschließung und Pinakonbildung 411.

8. Bildung der Aldehyde und Ketone. Bildung der Aldehyde 411. **Bildung der Ketone:** a) Durch trockene Destillation der Salze gesättigter, aliphatischer Dicarbonsäuren 411; der freien Dicarbonsäuren 412. b) Vorkommen alicyklischer Ketone in dem Acetonöl 412. c) Durch innere Kondensation der Ester zweibasischer aliphatischer Dicarbonsäuren 412. d) Bildung ungesättigter Ketone aus aliphatischen 1,5-Diketonen 412. e) Bildung ungesättigter Ketone durch Anlagerung von Natracetessigester an α-β-ungesättigte Ketone der Fettreihe 413; aus α,α-Diacetylglutarsäuren 413. Alkylierung von cyklischen β-Ketonsäureestern 414. Bildung ungesättigter extracyklischer Ketone aus aliphatischen 1,7-Diketonen 414. f) Bildung von Diketonen 415. Synthese von Succinylbernsteinsäureester 415. Bildung von 1,3-Cyklohexandionen aus aliphatischen β-Ketonsäuren 415; durch Anlagerung von Natriummalonsäureester an α,β-ungesättigten aliphatischen Ketonen 415. Bildung von 1,2-Diketonen durch Kondensation von Oxalsäureester mit Estern anderer aliphatischer Diketonsäuren 416.

9. Bildung der Nitrile. Allgemeine Methoden 416. Durch Aufspaltung dicyklischer Ketone 416.

10. Bildungsmethoden der Carbonsäuren. a) Durch Einwirkung von Alkylenbromiden auf Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester (Methode von Perkin jun.) 417. Regelmäßigkeiten bei der Reaktion (Ipatjew) 417. Bildung von Hydrindencarbonsäuren 418. Einwirkung von Alkylendibromiden auf die Dinatriumverbindung des Äthantetracarbonsäureesters 419. b) Durch Kondensation von Natriummalonsäureester mit einfach halogenisierten ungesättigten Säuren der Fettreihe 419. c) Durch Einwirkung von Brom, Jod oder Methylenjodid auf die Dinatriumverbindungen aliphatischer Alkylendimalonsäureester 419. d) Durch Kondensation von Estern zweibasischer Säuren unter Einwirkung von Natrium (Dieckmann) 420. e) Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus monobromierten Säuren bzw. deren Estern 420. f) Bildung von Säuren des Cyklopropans durch Kondensation von Diazoessigester bzw. Diazomethan mit den Estern ungesättigter Carbonsäuren der aliphatischen Reihe (Methode von Buchner) 421. g) Aus den Nitrilen durch Hydrolyse 421, 422. h) Bildung von Oxycarbonsäuren aus den Cyanhydrinen cyklischer Ketone 422. i) Darstellung von Cyklohexancarbonsäuren durch Hydrierung von Benzolcarbonsäuren 422. Unter Anwendung von Natriumamalgam 422; Methodisches 423. Unter Anwendung von Natrium und Amylalkohol 423. Methodisches 424. k) Durch direkte Carboxylierung 424. Methodisches 425.

Zweiter Abschnitt.

Monocyklische Verbindungen.

1. Gruppe des Cyklopropans oder Trimethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe 426. *Cyklopropan oder Trimethylen* 426. Einwirkung von Halogenen 426. Monochlorcyklopropan 427. Dichlorcyklopropan 427. Aminocyklopropan 427. *Methylcyklopropan* 428. Aminomethylcyklopropan 428. Trimethylencarbinol 428. *Dimethyl-1,1-cyklopropan* 429. *Trimethyl-1,1,2-* und *-1,2,3-cyklopropan* 429. Trimethylenäthylenglykol 430. Dimethylcyklopropylcarbinol 430.

2. Ketone 431. *Acetylcyklopropan* 431. *Benzoylcyklopropan* 432. *Methyl-1-benzoylcyklopropan* 432. *Tribenzoyl-1,2,3-cyklopropan* 432.

3. Carbonsäuren.

a) **Monocarbonsäuren** 433. *Cyklopropancarbonsäure* 433. Ester, Amid 433. *Methyl-1-cyklopropancarbonsäure-1* 434. *Isopropyl-2-cyklopropancarbonsäure-1* 434.

b) **Dicarbonsäuren** 434. *Cyklopropandicarbonsäure-1,1* 434. Halbnitril der Säure 435. *Cyklopropandicarbonsäure-1,2* 435. Konfiguration 435. cis-Säure 436. trans-Säure 436. *Methyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2,2* 437. *cis-Methylcyklopropandicarbonsäure-2,3* 438. *cis-Dimethyl-1,2-cyklopropandicarbonsäure-1,2* 438. *Caronsäure* 439. cis-Caronsäure 439. Anhydrid 440. trans-Caronsäure 440. Äthoxy- und Methoxycaronsäure 440. *a-Tanacetogendicarbonsäure* 440. Konstitution 441. Tanacetophoron 441. *Homotanacetondicarbonsäure* 441.

c) **Tri- und Polycarbonsäuren** 442. *Cyklopropantricarbonsäuren-1,2,3* 442. cis-Säure 442; trans-Säure 443. *Cyklopropanhexacarbonsäure* 443. Anhydrid 444. *Methyl-1-cyklopropantricarbonsäure-2,3,3* und *-1,2,3* 444. *Cyklopropandicarbon-1,2-essigsäure-1* 445. *Cyklopropantetracarbonsäure-1,1,2,2* 445. Synthese des Methylesters 446. *Cyklopropantetracarbonsäuren-1,1,2,3* 446. *Tricyan-1,2,3-cyklopropan* 447.

B. Ungesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe 447. *Vinylcyklopropan* 447. *Äthylidencyklopropan* 448.

2. Ungesättigte Carbonsäuren 448. *Methyl-1-cyklopropen-2-dicarbonsäure-2,3* 448. Dibromid 448. *Isoprensäure* 448.

C. Phenylderivate des Cyklopropans.

Phenyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2,3 449. Anhydrid 449. *Phenyl-1-cyklopropantricarbonsäure-2,2,3* 449. *Styryl-1-* und *Phenetyl-1-cyklopropancarbonsäure* 450.

2. Gruppe des Cyklobutans oder Tetramethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsprodukte 450. Cyklobutylamin 451. Oxycyklobutan 451. *Methylcyklobutan* 451. Cyklobutylcarbinol-

. Aminomethylcyklobutan 452. Tetramethylenmethylcarbinol 452. Tetra-thylenphenylcarbinol 452.

2. Ketone 453. *Cyklobutylmethylketon* 453. Cyklobutyläthylketon 453. klobutylphenylcarbinol 453. *Dimethyl-1,3-* und *Diäthyl-1,3-cyklobuta-n-2* 453.

3. Carbonsäuren 453. *Cyklobutandicarbonsäure-1,1* 453. Cyan-1-cyklo-tancarbonsäure-1 453. *Cyklobutancarbonsäure* 454. Amid, Nitril, Ester 454. om-1-cyklobutancarbonsäure-1 454. Oxy-1-, Äthoxy-1 und Acetoxycyklo-tancarbonsäure 454. *Cyklobutandicarbonsäure-1,2* 455. cis-Säure 455. hydrid, Ester 455. trans-Säure 456. *Cyklobutandicarbonsäure-1,3* 456. ns-Säure 456. cis-Säure 457. Anhydrid 457. *Pinonsäure* 458. *Pinoyl-eisensäure* 458. Oxyhomopinsäure 459. *Pinsäure* 459. Monobrom- und Oxy-säure 460. Aldehydonorpinsäure 460. *Norpinsäure* 460. *Pinononsäure* 461.

4. Ketonsäuren 461. *Methyl-1-äthyl-2-keto-3-cyklobutancarbonsäure-1,2*. *α*-Säure und *β*-Säure 462. Weitere Ketocyklobutancarbonsäuren 463. *thio-2,3-cyklobutantetracarbonsäure-1,1,4,4* 463.

B. Ungesättigte Verbindungen.

Methylencyklobutan 464. Brom-2-cyklobutan-1-carbonsäure-1 464. *Cyklo-tandioxalylsäure* 464.

C. Phenylderivate des Cyklobutans.

Die Truxillsäuren 465. *α*-Truxillsäure 466. Anhydrid 466. *β*-Truxillsäure 6. Anhydrid 467. *γ*-Truxillsäure 467. Anhydrid 467. Konstitution 467. Truxillsäure 467. *allo-Cinnamylidenmalonsäure* 468. *Diphenyl-2,4-cyklobutan-acrylsäure-1,3* 468. *Diphenyl-3,4-tetrendicarbonsäure-1,2* 468. *Phenyl-klobutadiën* 469. *Phenyl-1-cyklobutantricarbonsäure-2,3,4* 469.

3. Gruppe des Cyklopentans oder Pentamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe 470. *Cyklopentan* oder *Pentamethylen* 470. Di-entamethenyl 470. *Methylcyklopentan* 470. *Dimethyl-1,3-cyklopentan* 472. *Methyl-1-äthyl-2-cyklopentan* 473. *Methyl-1-äthyl-3-cyklopentan*, aktives 473.

2. Halogenderivate der Cyklopentane 474. Derivate des Cyklo-entans 474. Brom- und Jodcyklopentan 474. Dibrom-1,2-cyklopentan 474. richlor-1,2,4- und Tetrachlor-1,2,3,4-cyklopentan 474. Tetrabromcyklo-entan 474.

Derivate des Methylcyklopentans 475. Methyl-1-chlor-1- und Methyl-1-chlor-2-cyklopentan 475. Methyl-1-jod-3-cyklopentan 475.

Dimethyl-1,3-jod-3-cyklopentan 475. *Methyl-1-äthyl-3-brom-3-cyklo-entan* 475.

3. Nitroderivate der Cyklopentane 475. *Sekundäres* und *tertiäres Methylnitrocyklopentan* 476.

4. Aminoderivate der Cyklopentane 476. *Aminocyklopentan* 476. *Methyl--amino-1-cyklopentan* 476. Methyl-1-amino-2 und Methyl-1-amino-3-cyklo-entan 477. *Trimethyl-1,1,2-aminomethyl-3-cyklopentan* (Isolauronamin) 478. Äthyl- und Diäthylisolauronamin 478. *Pentamethyl-1,1,2,2,4-aminomethyl-5-cyklopentan* 478.

5. Alkohole.

a) **Einwertige Alkohole** 479. *Cyklopentanol* 479. Äthyläther 479. *Methyl-1-cyklopentanol-1* und *-2* 480. *Methyl-1-cyklopentanol-3* 481; aktives

Zweiter Abschnitt.

Monocyklische Verbindungen.

1. Gruppe des Cyklopropans oder Trimethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe 426. *Cyklopropan oder Trimethylen* 426. Einwirkung von Halogenen 426. Monochlorcyklopropan 427. Dichlorcyklopropan 427. Aminocyklopropan 427. *Methylcyklopropan* 428. Aminomethylcyklopropan 428. Trimethylencarbinol 428. *Dimethyl-1, 1-cyklopropan* 429. *Trimethyl-1, 1, 2-* und *-1, 2, 3-cyklopropan* 429. Trimethylenäthylenglykol 430. Dimethylcyklopropylcarbinol 430.

2. Ketone 431. *Acetylcyklopropan* 431. *Benzoylcyklopropan* 432. *Methyl-1-benzoylcyklopropan* 432. *Tribenzoyl-1, 2, 3-cyklopropan* 432.

3. Carbonsäuren.

a) **Monocarbonsäuren** 433. *Cyklopropancarbonsäure* 433. Ester, Amid 433. *Methyl-1-cyklopropancarbonsäure-1* 434. *Isopropyl-2-cyklopropancarbonsäure-1* 434.

b) **Dicarbonsäuren** 434. *Cyklopropandicarbonsäure-1, 1* 434. Halbnitril der Säure 435. *Cyklopropandicarbonsäure-1, 2* 435. Konfiguration 435. cis-Säure 436. trans-Säure 436. *Methyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2, 2* 437. *cis-Methylcyklopropandicarbonsäure-2, 3* 438. *cis-Dimethyl-1, 2-cyklopropandicarbonsäure-1, 2* 438. *Caronsäure* 439. cis-Caronsäure 439. Anhydrid 440. trans-Caronsäure 440. Äthoxy- und Methoxycaronsäure 440. *a-Tanacetogendicarbonsäure* 440. Konstitution 441. Tanacetophoron 441. *Homotanacetondicarbonsäure* 441.

c) **Tri- und Polycarbonsäuren** 442. *Cyklopropantricarbonsäuren-1, 2, 3* 442. cis-Säure 442; trans-Säure 443. *Cyklopropanhexacarbonsäure* 443. Anhydrid 444. *Methyl-1-cyklopropantricarbonsäure-2, 3, 3* und *-1, 2, 3* 444. *Cyklopropandicarbon-1, 2-essigsäure-1* 445. *Cyklopropantetracarbonsäure-1, 1, 2, 2* 445. Synthese des Methylesters 446. *Cyklopropantetracarbonsäuren-1, 1, 2, 3* 446. *Tricyan-1, 2, 3-cyklopropan* 447.

B. Ungesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe 447. *Vinylcyklopropan* 447. *Äthylidencyklopropan* 448.

2. Ungesättigte Carbonsäuren 448. *Methyl-1-cyklopropen-2-dicarbonsäure-2, 3* 448. Dibromid 448. *Isoprensäure* 448.

C. Phenylderivate des Cyklopropans.

Phenyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 449. Anhydrid 449. *Phenyl-1-cyklopropantricarbonsäure-2, 2, 3* 449. *Styryl-1- und Phenetyl-1-cyklopropancarbonsäure* 450.

2. Gruppe des Cyklobutans oder Tetramethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsprodukte 450. Cyklobutylamin 451. Oxycyklobutan 451. *Methylcyklobutan* 451. Cyklobutylcarbinol-

451. Aminomethylcyklobutan 452. Tetramethylenmethylcarbinol 452. Tetramethylenphenylcarbinol 452.

2. Ketone 453. *Cyklobutylmethylketon* 453. Cyklobutyläthylketon 453. Cyklobutylphenylcarbinol 453. *Dimethyl-1,3-* und *Diäthyl-1,3-cyklobutanon-2* 453.

3. Carbonsäuren 453. *Cyklobutandicarbonsäure-1,1* 453. Cyan-1-cyklobutancarbonsäure-1 453. *Cyklobutancarbonsäure* 454. Amid, Nitril, Ester 454. Brom-1-cyklobutancarbonsäure-1 454. Oxy-1-, Äthoxy-1 und Acetoxycyklobutancarbonsäure 454. *Cyklobutandicarbonsäure-1,2* 455. cis-Säure 455. Anhydrid, Ester 455. trans-Säure 456. *Cyklobutandicarbonsäure-1,3* 456. trans-Säure 456. cis-Säure 457. Anhydrid 457. *Pinonsäure* 458. *Pinoylameisensäure* 458. Oxyhomopinsäure 459. *Pinsäure* 459. Monobrom- und Oxypinsäure 460. Aldehydonorpinsäure 460. *Norpinsäure* 460. *Pinononsäure* 461.

4. Ketonsäuren 461. *Methyl-1-äthyl-2-keto-3-cyklobutancarbonsäure-1* 462. α-Säure und β-Säure 462. Weitere Ketocyklobutancarbonsäuren 463. *Dithio-2,3-cyklobutantetracarbonsäure-1,1,4,4* 463.

B. Ungesättigte Verbindungen.

Methylencyklobutan 464. Brom-2-cyklobutan-1-carbonsäure-1 464. *Cyklobutandioxalylsäure* 464.

C. Phenylderivate des Cyklobutans.

Die Truxillsäuren 465. α-Truxillsäure 466. Anhydrid 466. β-Truxillsäure 466. Anhydrid 467. γ-Truxillsäure 467. Anhydrid 467. Konstitution 467. δ-Truxillsäure 467. *allo-Cinnamylidenmalonsäure* 468. *Diphenyl-2,4-cyklobutandiacrylsäure-1,3* 468. *Diphenyl-3,4-tetrendicarbonsäure-1,2* 468. *Phenylcyklobutadiën* 469. *Phenyl-1-cyklobutantricarbonsäure-2,3,4* 469.

3. Gruppe des Cyklopentans oder Pentamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe 470. *Cyklopentan* oder *Pentamethylen* 470. Dipentamethenyl 470. *Methylcyklopentan* 470. *Dimethyl-1,3-cyklopentan* 472. *Methyl-1-äthyl-2-cyklopentan* 473. *Methyl-1-äthyl-3-cyklopentan,* aktives 473.

2. Halogenderivate der Cyklopentane 474. Derivate des Cyklopentans 474. Brom- und Jodcyklopentan 474. Dibrom-1,2-cyklopentan 474. Trichlor-1,2,4- und Tetrachlor-1,2,3,4-cyklopentan 474. Tetrabromcyklopentan 474.

Derivate des Methylcyklopentans 475. Methyl-1-chlor-1- und Methyl-1-chlor-2-cyklopentan 475. Methyl-1-jod-3-cyklopentan 475. *Dimethyl-1,3-jod-3-cyklopentan* 475. *Methyl-1-äthyl-3-brom-3-cyklopentan* 475.

3. Nitroderivate der Cyklopentane 475. *Sekundäres* und *tertiäres Methylnitrocyklopentan* 476.

4. Aminoderivate der Cyklopentane 476. *Aminocyklopentan* 476. *Methyl-1-amino-1-cyklopentan* 476. Methyl-1-amino-2 und Methyl-1-amino-3-cyklopentan 477. *Trimethyl-1,1,2-aminomethyl-3-cyklopentan* (Isolauronamin) 478. Äthyl- und Diäthylisolauronamin 478. *Pentamethyl-1,1,2,2,4-aminomethyl-5-cyklopentan* 478.

5. Alkohole.

a) **Einwertige Alkohole** 479. *Cyklopentanol* 479. Äthyläther 479. *Methyl-1-cyklopentanol-1* und *-2* 480. *Methyl-1-cyklopentanol-3* 481; aktives

481. *Dimethyl-1, 3-cyklopentanol-2* und *-3* 481. *Methyl-1-äthyl-3-* und *Methyl-1-isopropyl-3-cyklopentanol-2* 482. *Dihydropulegenol* 483. *Thujamenthol* 483. *Campholalkohol* 483.

b) **Zweiwertige Alkohole** 484. *Cyklopentandiol-1, 2* 484. Chlorhydrin, Oxyd 484. *Dicyklopentanpinakon* 485. *Dibrom-1, 4-cyklopentandiole-2, 3* 485. Stereoisomerie 486. cis- und trans-Form 486. *β-Campholandiol* 486. Campholanoxyd 487.

6. Ketone.

a) **Monoketone** 487. *Cyklopentanon* (Dumasin, Adipinketon) 487. Dibenzalverbindung 487. Difuralverbindung 489. Bicyklopentenpentanon 489. Tricyklodipentenpentanon 489. *Methyl-1-cyklopentanon-2* und *-3* 490. *Dimethyl-1, 3-cyklopentanon* 491. *Trimethyl-2, 3, 3-* und *-4, 5, 5-cyklopentanon-1* 491. *Dihydrocamphoron* 492. *Dihydropulegenon* 492. *Dihydrocamphoketon* 492. *Thujamenthon* 492.

b) **Diketone** 493. *Cyklopentandion-1, 2* 493. 3-Chlor- und 3-Bromderivat 493, 494. Dioxydiketopentamethylen 494.

7. Carbonsäuren.

a) **Monocarbonsäuren** 494. *Cyklopentancarbonsäure* 494. Nitril 494. Oxy-1- und Oxy-2-cyklopentancarbonsäure 494, 495. *Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-2* und *-3* 495. *Cyklopentanessigsäure* 496. Cyklopentanol-1-essigsäure 496. *Dimethyl-1, 1-cyklopentancarbonsäuren-1* und *-dicarbonsäuren-1-1* 496.

Methylierte Cyklopentanmonocarbonsäuren, welche mit Camphersäure verwandt sind 497. *Aminodihydrocampholytsäure* 497; inneres Anhydrid 498. *Oxydihydrocampholytsäure* 498. *Trimethyl-2, 2, 3-cyklopentanol-5-carbonsäure-3* 499. *Campholakton* 499. Nitro-, Amino- und Bromcampholakton 500. *ψ-Campholakton* 500. *Bihydrolaurolakton* 500. *Isocampholakton* 501. *Campholsäure* 501. Amid, Nitril, Ester 503. Aminocampholsäure 503. Laktam derselben 503. Isocampholsäure 503. *α-Dihydrocampholensäure* 504. Oxy- und Dioxy-α-dihydrocampholensäure 505. *Oxy-β-dihydrocampholensäure* 505. Dihydrocampholenlakton 506. Dioxy-β-dihydrocampholensäure 506.

Anhang: **Naphtensäuren** 506. Vorkommen 507. Abscheidung und Isolierung 507, 508. Konstitution 509. Nomenklatur 509, 510. *Hexanaphtencarbonsäure* 510. *Heptanaphtencarbonsäure* 510. Höhere Naphtensäuren 511.

b) **Dicarbonsäuren der Cyklopentanreihe** 512. *cis-* und *trans-Cyklopentandicarbonsäure-1, 2* 512. Cyklopenten-1-dicarbonsäure-1, 2 512. *Cyklopentandicarbonsäuren-1, 3, cis-* und *trans-* 513. *Apocamphersäure* 514. cis- und trans-Säure 514. *α-* und *β-*Bromapocamphersäure 515.

Camphersäuren 515. *d-Camphersäure* 516. Ester- und Estersäuren 516, 517. d-Camphersäureanhydrid 517. Chlorid, Diamid und Imid der d-Camphersäure 518. Die Camphidone 519, 520. Camphidin 520. — α-Campheraminsäure 520. α-Camphersäureisoamid 521. α-Camphernitrilsäure 521. — β-Campheraminsäure 521. β-Camphersäureisoimid 522. β-Camphernitrilsäure 522. — *Substitutionsprodukte der d-Camphersäure* 522. α-Chlor- und α-Bromcamphersäureanhydrid 522. α-Bromcamphersäure 523. α-Oxycamphersäure 823. Camphansäure 523. Oxycampheraminsäure 524. π-Chlorcamphersäure 524. π-Bromcamphersäure 525. β-Bromcamphersäure 525. trans-π-Camphansäure 525. trans-π-Oxycamphersäure 526. cis-π-Camphansäure 526. cis-π-Oxycamphersäure 527. cis- und trans-Camphotricarbonsäure 527. Konstitution der π-Camphersäurederivate 527, 528.

n-Sulfocamphersäure 528. *l-Camphersäure* 528. Das entsprechende *α*-Bromcamphersäureanhydrid 529. d-Camphansäure 529. *r-Camphersäure* 529. Anhydrid 529. Synthese der r-Camphersäure 529, 530. Dioxy-4,5-camphersäure 530. Ester der r-Camphersäure 530, 531. *α*-Chlor- und Brom-r-camphersäureanhydrid 531. *l-Isocamphersäure* 531. Ester 532. *d-Isocamphersäure* 532. *r-Isocamphersäure* 532.

Andere höher molekulare zweibasische Säuren des Cyklopentans 533. *Cyklopentanbuttercarbonsäure-1,1* 533. *Homocamphersäure* 533. Nitril 534. *α*-Bromhomocamphersäure 534. *Hydrocampherylessigsäure* 534.

c) **Polycarbonsäuren des Cyklopentans** 535. *Cyklopentanhexacarbonsäure* 535. *cis-* und *trans-Cyklopentantricarbonsäure-1,2,4* 535.

8. Ketocarbonsäuren des Cyklopentans.

a) **Ketomonocarbonsäuren** 535. *Cyklopentanon-2-carbonsäure-1* 535. Amino-2-cyklopenten-1-carbonsäure-1-äthylester 536.

Homologe Cyklopentanon-2-carbonsäurerester 537. *Methyl-1-*, *Methyl-3-* und *Methyl-4-cyklopentanon-2-carbonsäure-1-äthylester* 537. *Dimethyl-5,5-cyklopentanon-3-carbonsäure-1* 538. *Camphononsäure* 538.

b) **Ketodi- und polycarbonsäuren** 539. *Cyklopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,4-äthylester* 539. *Methyl-5-cyklopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,4-äthylester* 539. *Dimethyl-5,5-cyklopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,4-äthylester* 540. *Cyklopentantrion-2,4,5-dicarbonsäure-1,3-äthylester* 540. *Cyklopentandion-4,5-tricarbonsäure-1,2,3-äthylester* 540.

B. Ungesättigte Verbindungen der Cyklopentanreihe.

a) Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} und Derivate.

1. **Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.** *Cyklopenten* 541. Monochlorcyklopenten 541. Anilidocyklopenten 541. Piperidyl-cyklopenten 541. Dibrom-1,4-cyklopentene 541. *Methyl-1-cyklopenten-1* und *-2* 542. *Methyl-1-methylen-3-cyklopenten* 543. *Laurolen* 543. Konstitution 544. *Isolaurolen* 544. Konstitution 544. *Campholen* 545. Konstitution 545. *Pulegen* 546. Konstitution 547. *Thujamenthen* 547.

2. **Amine der Cyklopentenreihe** 547. *α-* und *β-Aminocampholen* 548. *α-* und *β-Camphoceenamin* 548. *α-* und *β-Camphylamin* 549. *Fencholenamin* 549.

3. **Ungesättigte Alkohole** 549. *Pentamethyl-1,3,3,4,4-cyklopenten-1-ol-2* 549. *Trimethyl-1,1,2-cyklopenten-2-methylcarbinol-3* 549. *Trimethyl-1,1,2-cyklopentanmethylcarbinol-3* 550. *Isolauronylalkohol* 550. *Fencholen-* und *Isofencholenalkohol* 550. *β-Campholenol-1* 551. *β-Campholandiol*, *Campholenoxyd* 551.

4. **Ungesättigte Ketone.**

a) Monoketone 551. *Cyklopenten-3-on-1* 551. Hexachlorcyklopenten-3-on-1 551. Hexachlorcyklopenten-2-on-1 552. *Methyl-1-cyklopenten-1-on-5* 552. *Methyl-1-acetyl-2-cyklopenten-1* 552. *Campherphoron* 553. Synthese 554. Hydroxylaminverbindung 554. *Isolauronolketon* 555. *Pulegenon* 555. *Isothujon* 555. Konstitution 556. *Desoxymesityloxyd* und *-phoron* 556.

b) Ungesättigte Diketone 557. *Dibrom-2,5-cyklopenten-4-dion-1,3* 557. Dibromid 557. *Dibrom-2,2-cyklopenten-4-dion-1,3* 557. Dibromid 558. *Tribrom-2,2,4-cyklopenten-4-dion-1,3* 558. *Dichlor-2,5-cyklopenten-4-dion-1,3* 558. *Trichlor-2,2,5-* und *-2,4,5-cyklopenten-4-dion-1,3* 558.

5. Ungesättigte Säuren.

a) Monocarbonsäuren 559. *Cyklopenten-1-carbonsäure-1* 559. 2-Bromderivat 559. Aldehydo-1-cyklopenten-1 560. *Methyl-3-cyklopenten-1-carbonsäure-1* 560. *Cyklopentanmethylidencarbonsäure* 560. *Methyl-3-cyklopentanmethylidencarbonsäure-1* 560. *α-* oder *cis-trans-Campholytsäure* 561. Dibromid 561. *Lauronolsäure* 562. *Racemische α-Campholytsäure* 562. *allo-Campholytsäure* 562. *Isolauronolsäure* 563. Ester 564. *Δ^3-Campholytsäure* 564. *Camphoceensäure* 564. Nitril 565. Dihydroxycamphoceensäure 565. Camphoceonsäure 565. Oxycamphoceanlakton 565. *Infracampholensäure* 565. *α-Campholensäure* 566. Nitril 566. Isocampheroxim 566. *β-Campholensäure* 566. *Sulfocampholencarbonsäure* 567. Bromdihydrocampholensulfocarbonsäure 567. *α-* und *β-Fencholensäure* 568. Nitrile derselben 568. *Pinocampholensäure* 568. *Pulegensäure* 569. Nitril 569. Hydrochlorpulegensäuremethylester 569. Isopulegensäure 569. Pulegenolid 569.

b) Ungesättigte Dicarbonsäuren 570. *Cyklopenten-1-dicarbonsäure-1,2* 570. *Methyl-2-cyklopenten-2-dicarbonsäure-1,3* 570. *Dimetyl-2,2-cyklopentendicarbonsäuren-1,3* 571. *Sulfocamphylsäure* 571. Konstitution 572. Chlorid und Bromid 573. *Dehydro-* und *Isodehydrocamphersäure* 573. Dehydrohomocamphersäure 574.

b) Cyklopentadiën und Derivate. *Cyklopentadiën* 574. Bis-Isonitrosocyklopentadiën 575. Nitrocyklopentadiën 575. Dicyklopentadiën 576. Fulvene 576. *Fulven* 577. *Phenylfulven* 577. *Dimethylfulven* 577. *Methylphenylfulven* 577. *Diphenylfulven* 577. *Methyl-4-äthyl-2-cyklopentadiën* 577.

Carbonsäuren des Cyklopentadiëns 577. *Cyklopentadiën-5-oxalester* 577. *Biscyklopentadiëncarbonsäure* 578. Tetrabromid 578. *Methyl-4-cyklopentadiëncarbon-1-propionsäure-2* 578. *Methyl-4-cyklopentadiënpropionsäure-2* 578. *Dimethyl-5,5-cyklopentadiën-1,3-dicarbonsäure-1,4* 579.

C. Arylderivate des Pentamethylens.

1. Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsprodukte 579. *Diphenyl-1,2-cyklopentan* 579. Diphenyl-1,2-cyklopentandiol-1,2 580. *Triphenyl-1,2,4-cyklopentan* 580. *Tetraphenyl-1,2,3,4-cyklopentan* 580. *Triphenyl-* und *Tetraphenylcyklopentadiën* 580. *Methyl-1-diphenyl-4,5-cyklopentan* 581.

2. Carbonsäuren und Derivate.

a) **Monocarbonsäuren** 581. *Diphenyl-4,5-oxy-5-cyklopenten-3-carbonsäure-1* 581. *Diphenyl-4,5-cyklopentenon-2* 581. *Diphenyl-4,5-oxy-5-cyklopenten-3-on-2-essigsäure-1* 581. *Diphenyl-4,5-oxy-4-cyklopenten-5-on-essigsäure-1* 581. *Diphenyl-4,5-cyklopenten-4-on-2-essigsäure-1* 582. *Benzoyl-2-phenyl-3-cyklopentanon-1-carbonsäure-4-methylester* 582.

b) **Dicarbonsäuren** 583. *Phenylcyklopentanondicarbonsäure* 583. *Phenyl-3-cyklopentanon-1-carbonsäure-4* 583. *Phenyl-4-diketo-1,2-cyklopentandicarbonsäure-3,5* 583. *Phenyldihydroisolauronolsäure* 573. Konstitution 584. *Benzylidencampholsäure* 584. *Phenyloxyhomocampholsäure* 584. Phenylbromhomocampholsäure 584.

4. Gruppe des Cyklohexans oder Hexamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe. *Cyklohexan* oder *Hexamethylen* (*Naphten*) 585. Monochlorcyklohexan 586. Dichlorcyklohexane 586. Weitere Chlorierungsprodukte des Cyklohexans 586. Monobromcyklohexan 587. Dibrom-1,2-cyklohexan 577. Chlor-1-jod-2-cyklohexan 587. cis- und trans-Dibrom-1,4-cyklo-

hexan 587. Tetrabromcyklohexan 587. Jodcyklohexan 588. Dijod-1,4-cyklohexan 588. Benzolhexachlorid, α- und β- 588, 589. Heptachlor-1,1,2,3,4,5,6-cyklohexan 589. Benzolhexabromid, α- und β- 589. *Methylcyklohexan* 590. Heptanaphtenchlorid 590. Halogensubstitutionsprodukte des Methylcyklohexans 591.

Dimethylcyklohexane 591. *Dimethyl-1,1-cyklohexan* 591. *Dimethyl-1,2-* und *1,3-cyklohexan* 592. Dimethyl-1,3-cyklohexan, aktives 592. *Dimethyl-1,4-cyklohexan* 593. *Äthylcyklohexan* 593.

Trimethylcyklohexan und Isomeren 593. *Trimethyl-1,2,4-cyklohexan* (Hexahydropseudocumol) 593. *Trimethyl-1,3,3-* und *-1,3,5-cyklohexan* 594. *Methyl-1-äthyl-2-* und *äthyl-3-cyklohexan* 594. *Normalpropylcyklohexan* (Hexahydrocumol) 595.

p-Menthan und Halogenderivate 595. *p-Menthan, Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexan* (Hexahydrocymol) 595. Menthylchlorid-3 596. Carvomenthylchlorid 597. Methyl-1-isopropyl-4-dichlor-3,3-cyklohexan 597. Dipentendihydrochlorid, Limonendihydrochloride 597. cis- und trans-Verbindung 598. Trichlor- und Tetrachlormenthan 598. p-Menthylbromid 598. Tertiäres p-Menthylchlorid 598. Carvomenthylbromid 598. Dipenten- (Limonen-) dihydrochloride, cis- und trans- 599. Tribrom-1,4,8-menthan 599. Dipententetrabromid 599. Limonentetrabromide 600. Menthyljodid 600. Dipentendihydrojodid 600.

Hexahydroisocymol oder m-Menthan 600. Methyl-1-isopropyl-3-chlor-5-cyklohexan 600. Sylvestrendihydrochlorid-, -dihydrobromid und -dihydrojodid 601. Sylvestrentetrabromid 601. Carvestrenhydrochlorid 601.

Höhere Homologen des Cyklohexans 601. *Äthyl-3-menthan* 601. *Diäthyl-1-3-cyklohexan* 602.

Dicyklohexyl und Dimethyl-1,1-dicyklohexyl-3,3 602. *Dicyklohexyl* 603. *Dimethyl-1,1-dicyklohexyl-3,3* 603. *Dimenthyl,* flüssiges u. festes 603.

Anhang: **Höhere Naphtene** 603. Allgemeines über die Naphtene 603, 604. Nomenklatur 604. Reindarstellung aus den Erdölfraktionen 604. *Oktonaphten* 605. Monochloride und Dichloride 605. Oktonaphtylen 605. Oktonaphtenalkohol 605. *Isooktonaphten* 606. Isooktonaphtenchloride, α- und β- 606. *Nononaphten* 606. Chloride 606. Jodid, Nononaphtenalkohol 606. Nononaphtylen 606. Mononitrononononaphtene 607. Nononaphtenamin 607. Nononaphtenketon 607. *Dekanaphtene* 607. α-Monochlorid 607. α-Dekanaphtenalkohol 608. β-Dekanaphten 608. Monochloride und Dichlorid 608. Dekanaphtylene 608. β-Dekanaphtenalkohol 608. Nitro-β-dekanaphtene 609. Andere Derivate der Dekanaphtene 909. *Endeka-, Dodeka-, Tetradeka-* und *Pentadekanaphten* 609.

2. Nitroderivate. *Nitrocyklohexan* 609. *Methyl-1-nitro-1-cyklohexan* 609. *Nitromenthane* 610.

3. Aminoderivate.

a) **Monamine** 610. *Aminocyklohexan* 610. Acetyl-, Benzoylverbindung 611. Alkylderivate 611. Dicyklohexylamin 611. Cyklohexylanilin 611. *Methyl-1-amino-1-* und *Methyl-1-amino-3-cyklohexan* 612. *Aminomethylcyklohexan* 612. *Tertiäres Carvomenthylamin* 613. *Carvomenthylamin* 613. Stereomere Formen 613, 614. *Menthylamin* 614. L-Menthylamin 615. D-Menthylamin 616. Neo- und Isomenthylamine 616. Menthylhydrazin 616. Menthonmenthylhydrazin 617. *Amino-8-menthan* 617. *Tertiäres Menthylamin* 617.

b) **Diamine.** *Diamino-1,2-cyklohexan* 618. *Diamino-1,3-cyklohexan* 619. *Dimethyl-1,5-* und *Methyl-1-isopropyl-5-diamino-1,3-cyklohexan* 619. *Dimethyl-1,1-diamino-3,5-cyklohexan* 619. *Diamino-3,4-menthan* 619. *Diamino-3,8-menthan* 620.

4. Alkohole der Cyklohexanreihe.

a) **Einwertige Alkohole** 620. *Cyklohexanol* 620. Äther 621. Biscyklohexyldiol-1, 1′ 621. *Methyl-1-cyklohexanol-1* 622. *Methyl-1-cyklohexanol-2* 622. *Methyl-1-cyklohexanol-3* 623. *Methyl-1-cyklohexanol-4* 623. *Dimethyl-1, 3-cyklohexanol-2* und *-3* 623. *Höhere synthetische Alkylcyklohexanole* 624, 625. *Cyklohexylcarbinol* 624.

p-Menthol und Isomere 625. *Tertiäres Carvomenthol* 626. *Tertiäres Menthol* (p-Menthanol-4) 626. *Gewöhnliches Menthol* 626. Konstitution 627. Stereomere Modifikationen 627. *Inaktives Menthol* 628. *Thymomenthol* 628. *d-Menthol* 628. Amino-4-menthol-3 628. *Carvomenthol* 629. *Hexahydrocarvacrol* 629. Optisch aktive Carvomenthole 630.

b) **Zweiwertige Alkohole** 630. *Cyklohexandiol-1, 2* 630. Jodhydrin 631. Oxyd 631. Äther 631. *Cyklohexandiol-1, 4* (Chinit) 631. cis- und trans-Form 632. *Terpin* 632. cis- und trans-Terpin 633, 634. *Cineol* 634. Vorkommen, Eigenschaften 636. Cineolsäure 636, 637. *p-Menthandiol-3, 4-* und *-3, 8* 637. *m-Menthandiol-1, 8* oder *Metaterpin* 638.

c) **Dreiwertige Alkohole** 638. *Cyklohexantriol-1, 3, 5* (Phloroglucit) 638. *p-Menthantriol-1, 2, 8* 639. *p-Menthantriol-1, 4, 8* 639. *p-Menthantriol-1, 8, 9* 640. *p-Menthantriol-2, 8, 9* 640.

d) **Vierwertige Alkohole** 642. *Limonetrit* 643. *Sobrerythrit* 643. *Pinolglykol* 643.

e) **Fünfwertige Alkohole** 644. *d-Quercit* 644 l-Quercit 645.

f) **Sechswertige Alkohole** 645. *i-Inosit* 645, 646. Monomethyläther (Bornesit, Dambonit) 646. *d-Inosit* 646. Methyläther (Pinit) 646. *l-Inosit* 647. Methyläther (Quebrachit) 647. *r-Inosit* 647.

5. Gesättigte Ketone der Cyklohexanreihe 648.

a) **Monoketone** 648. *Cyklohexanon* 648. Dibenzalverbindung 648. Dicyklohexenhexanon 649. *Methyl-1-cyklohexanon-2* 649. *Methyl-1-cyklohexanon-3* 650. Stereomere Formen 651. Bismethylcyklohexenhexanon 651. Benzalverbindungen 651. Methode zur Darstellung 4-homologer Ketone und Alkohole der Cyklohexanreihe 652. Racemische Form des Methyl-1-cyklohexanons-3 652. Aceto-4-methyl-1-cyklohexanon-3 653. Methyl-1-cyklohexanon-3-diol-1, 2 653. *Methyl-1-cyklohexanon-4* 653. *Dimethylcyklohexanone* 653. Dimethyl-1, 1-cyklohexanon-4 654. Dimethyl-1, 3-cyklohexanon-2 654. Dimethyl-1, 3-cyklohexanon-5 654. Dimethyl-1, 4-cyklohexanon-3 655. *Trimethylcyklohexanone* 655. *Diäthyl-1, 3-cyklohexanon-2* 655. *Hexahydropropiophenon* 655. *Methyl-1-acetyl-2-cyklohexan* 656.

Menthanone 656. *Gewöhnliches Menthon* 656. Stereomere Formen 657. l-Menthon 657. Darstellung des l-Menthons 658. d-Isomenthon 659. P-Menthon 660. Konstitution des gewöhnlichen Menthons 660. Synthese desselben 660, 661. Menthonisoxim 662. Menthonitril 662. Bisnitrosomenthon 663, 664. Menthoximsäure 664. Nitro-1-menthon 664. Amino-1-menthon 664. Hydroxylamino-8-menthon 664. Nitroso-8- und Nitro-8-menthon 665. Oxymethylenmenthon 665. Benzal-2-menthon 666. Dihydrocamphersäure 666. Alkylmenthone 667. *p-Menthanon-2* (Carvomenthon oder Tetrahydrocarvon) 667. Bildungsreaktionen 668. Konstitution 669. Bisnitrosocarvomenthon 669. Chlor-1-carvomenthon 670. *Ketoterpin* 670. *1, 3-Menthanon-5* 670. *Dihydroisocampher* 670.

b) **Diketone** 671. *Cyklohexandion-1, 3* (Dihydroresorcin) 671. Biscyklohexandion-cyklohexanon 671. Dicyanhydrin 672. Dioxy-1, 3-cyklohexandicarbonsäure-1, 3 672. Heptachlorresorcin 673. *Cyklohexandion-1, 4* (Diketohexamethylen) 673. Chinondichlorid und Chinontetrachlorid 674. Chinondichloriddibromid 674. trans-Dibrom-1, 4-dinitroso- und

-1, 4-dinitro-1, 4-cyklohexan 675. trans-Dichlor-1, 4-dinitroso- und -1, 4-dinitro-1, 4-cyklohexan 676. *Methyl-1-cyklohexandion-2, 3* 676. *Dimethyl-5, 5-cyklohexandion-1, 3* (Dimethylresorcin) 677. *Dimethyl-2, 5-cyklohexandion-1, 4* 677. *Isopropyl*-5-cyklohexandion-1, 3 678.

c) **Polyketone des Cyklohexans.** Triketone 678. *Trichlorbromtriketohexamethylen* 678. *Phloroglucin* 678. Hexachlorphloroglucin 679. Tri-, Penta- und Hexabromphloroglucin 679. Alkylierte Phloroglucine 679, 680. *Filicinsäure* 680.

Tetra- und Polyketone 680. *Trichlor-* und *Tribrom-2, 5, 5-tetraketocyklohexan* 681. *Rhodizonsäure* 681. Hydrocroconsäure 682. *Trichinoyl* (Cyklohexanhexanon) 682.

6. Gesättigte Aldehyde der Cyklohexanreihe 683. *Hexahydrobenzaldehyd* 683. *Hexahydro-m-toluylaldehyd* 683. *Diosphenol* 683.

7. Gesättigte Säuren der Cyklohexanreihe 684.

a) **Monocarbonsäuren und ihre Derivate.** *Cyklohexancarbonsäure* (Hexahydrobenzoësäure) 684. *α-*, *β-*, *γ-* und *δ*-Bromcyklohexancarbonsäure 685. Dibrom-1, 2-, Dibrom-2, 3- und Dibrom-3, 4-cyklohexancarbonsäure-1 686. Aminocyklohexancarbonsäuren 686. *Hexahydroanthranilsäure* 686. *Hexahydro-m-aminobenzoësäure* 686. *Hexahydro-p-aminobenzoësäure* 687. Dimethylaminoderivat 687. Oxy- und Ketoderivate der Cyklohexancarbonsäure 687. *Oxy-1-*, *Oxy-2-*, *Oxy-3* und *Oxy-4-cyklohexancarbonsäure-1* 687. *Cyklohexanon-2-*, *Cyklohexanon-3-* und *Cyklohexanon-4-carbonsäure-1* 688. Tetrahydrocarbazol-p-carbonsäure 689. Methylester der Carboxylcyklohexyliden-*δ*-ketocyklohexancarbonsäure 689. Di- und Polyoxycarbonsäuren 690. *Hydroshikimisäure* 690. 1, 6-Dibromderivat 690. Dioxyhydroshikimisäure 690. *Chinasäure* 691. Umwandlungen der Chinasäure 692. Konstitution derselben 693. Inaktive Chinasäure 693. Triacetylchinid 693.

Homologen der Cyklohexancarbonsäure 694. *Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-2* 694. 2-Oxyderivat 694. *Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-2* 694. *Methyl-1-cyklohexanmalonsäure-3-* und *-essigsäure-3* 695. *Methyl-1-oxy-3-cyklohexanessigsäure-3* und *-propionsäure-3* 695. *Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-4* 696. Oxy-1-methyl-1 und Aminomethylen-1-cyklohexancarbonsäure-4 696. *Hexahydroxylylsäuren* 696. A- und B-Oxyhexahydroxylylsäure 697. *Isolauronsäure* 698. *Dihydro-* und *Tetrahydroisolauronsäure* 699. *Dimethyl-1, 3-cyklohexancarbonsäure-5* 699. *Hexahydrocuminsäure* 699. *Camphonsäure* 700. *Methyl-1-oxy-2-methoessigsäure-4* 700. *Menthancarbonsäure* 701. *2'-Pentolyl-1-cyklohexancarbonsäure-2* 701.

b) **Dicarbonsäuren** 701. *Cyklohexandicarbonsäure-1, 1* 702. *Hexahydrophtalsäure* 702. cis- und trans-Säure 702. Aktive trans-Hexahydrophtalsäuren 703. Anhydride 703. *Hexahydroisophtalsäure* 703. cis- und trans-Säure 704. Oxy-1- und Dioxy-1, 3-cyklohexandicarbonsäure-1, 3 704. *Hexahydroterephtalsäuren* 704. cis- und trans-Säure 705. Bromierte Cyklohexandicarbonsäuren-1, 4 705. Cyklohexanol-4-dicarbonsäuren-1, 4 705, 706. *Δ'*-Tetrahydro-oxy-2-terephtalsäure 706. Dioxy-1, 4-cyklohexandicarbonsäure-1, 4 707. *Cyklohexandion-2, 5-dicarbonsäure-1, 4* 707. Succinylbernsteinsäureester 707. Darstellung 707. Eigenschaften 708. 1, 4-Diacetylderivat 708. Tetra- und Hexahydrodioxyterephtalsäureester 709, 710.

Homologe Cyklohexandicarbonsäuren. *Methyl-1-cyklohexandicarbonsäure-1, 1* 710. *Methyl-5-cyklohexandion-1, 3-dicarbonsäure-4, 6-ester* 710. *Hexahydrohomoisophtalsäure* 710. *Dimethyl-1, 6-* (*bzw. -1, 5-*) *-cyklohexandicarbonsäure-1, 3* 711.

c) **Polycarbonsäuren** 712. *Cyklohexantricarbonsäure-1, 1, 4* 712. *Phloroglucintricarbonsäureester* 712. *Cyklohexandion-1, 4-tetracarbonsäure-2, 3, 5, 6-ester* 713. *Cyklohexantetracarbonsäure-1, 2, 4, 5* 713. *Cyklohexanoktocarbonsäure-1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5* 713. *Hexahydromellitsäure* und *Isohydromellitsäure* 714. Konfiguration 715.

B. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} der Cyklohexanreihe und Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe. *Cyklohexen* oder *Tetrahydrobenzol* 715. *Methyl-1-cyklohexen-1, -2* und *-3* 717. *Dimethyl-1, 3-, Trimethyl-1, 1, 3-* und *Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexen* 718. *α-Cyklogeraniol* 718. *d-Menthen-3 (gewöhnliches Menthen)* 719. Nitrosochlorid und Nitrosomenthen 721. Konstitution des Menthens 721, 722. Chlor-3-menthen-3 722. Isomere Menthene: *Menthen-4* 722. *Menthen-2* 723. Cineolen 723. Inaktives Menthen 723. *Carvomenthen* 723. Trinitro-2, 5, 6-p-menthen-1 724. *Dihydrolimonen* oder *Dihydrophellandren* 724. *Dekanaphtylene* 725. *Thymomenthen* 725. *Methomenthen* 725. *Cyklodihydromyrcen* 725.

2. Aminoderivate der Cyklohexene und Homologen 725. *Isophorylamin* 726. *Dihydrocarvylamin* 726. *Pulegonamin* 726. *Vestrylamin* 727. *Dihydrocarvyldiamin* 727.

3. Alkohole der Cyklohexenreihe 728. *Cyklohexen-3-ol-1* 728. Höhere Homologen 728. *Methyl-1-cyklohexen-1-methylcarbinol-2* und *-4* 728.

Terpineole oder Menthenole 729. *Gewöhnliches Terpinol* 728. Handelsprodukt („flüssiges Terpineol") 729. „Festes Terpineol" 730. Konstitution 730. Nitrosochlorid 731. Nitrolamine 731. Terpineoldibromid 731. *$\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1* 732. Konstitution 732. Dibromid 732. Nitrosochlorid 732. *$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-1* 733. Nitrosochlorid 733. Abbau des $\Delta^{8(9)}$-Menthenols 733. 1, 8, 9-Tribrommenthan 734. Pentabrom-1, 2, 8, 9, 9-menthan 734. *Dihydrocarveol* 734. *Isopulegol* 735.

Sobrerol und Pinol: *Sobrerol* 736. Pinolhydrat 736. *Pinol* 737. Dibromid 737. Bisnitrosochlorid 738. Nitrolamine 738.

4. Ketone $C_nH_{2n-4}O$ der Cyklohexenreihe 738. Allgemeines 738. Verhalten zu Reagenzien 739. Einwirkung von nascierendem Wasserstoff 739, 740. Oxydation mit Kaliumpermanganat 740. Einwirkung von Hydroxylamin 741. Oxaminooxime 741, 742. Einwirkung von Natriumbisulfit 742; von Phosphorpentachlorid 743; von Kalilauge 743; von Natriummalonsäureester 744; von Schwefelwasserstoff 744.

Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 744. *Methyl-1-cyklohexen-1-on-4* 745. *Dimethyl-1, 3-cyklohexen-6-on-5* 745. *Methyl-1-acetyl-2-cyklohexen-1* 745. *Methyl-1-acetyl-4-cyklohexen-1* 746. *Isacetophoron* 746. *Pinophoron* 746. Pinocamphorylalkohol 747. *Isocampherphoron* 747. Konstitution 747, 748. *Metacampher* 748. *Isocampher* 748. *Dihydroisocampher* 749. *o-Menthenon-3* 749.

p-Menthenone 749. *Δ^1-* und *Δ^4-Menthenon-3* 750. *Pulegon* 751. bis-Nitrosopulegon 751. Oxime 751. Konstitution des Pulegons 752. Synthese desselben 753. Pulegenaceton 753. Pulegenmalonsäure-dilakton 753. *Isopulegon* 754. *Isocampherphoron* 754. *Carvenon* 755. *Carvotanaceton* 756. Oxy-8-carvotanaceton 757. *$\Delta^{1(7)}$-Menthenon-2* 757. *Dihydrocarvon* 757. Stereochemisches 758. Konstitution 758, 759. Hydrobromid und Bromide 759.

5. Aldehyde der Cyklohexenreihe 759. *α-* und *β-Cyklocitral* 759. Bildung 760, 761. *Trimethyl-1, 1, 5-tetrahydrobenzaldehyd* 761.

6. Carbonsäuren der Cyklohexenreihe 762.

Einbasische Säuren 762. *Δ^1-*, *Δ^2-* und *Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure* 763. *Shikimisäure* 764. Dibromid 764. *Sedanolsäure* 765, 767. *Sedanolid*

767. *Sedanonsäure* 767. *Tetrahydro-o-toluylsäure* 767. Δ^1- und Δ^3-*Tetrahydro-p-toluylsäure* 768. *Methyl-1-cyklohexen-1-on-3-carbonsäure-6* 768. *Cyklogeraniumsäuren* 769. α-Säure 770. β-Säure 770.

Zwei- und mehrbasische Säuren 770. Δ^1- und Δ^2-*Tetrahydrophtalsäuren* 771. Δ^4-*Tetrahydrophtalsäure*, cis- und trans 772. *Tetrahydroisophtalsäuren* 772. Δ^2-, Δ^3- und Δ^4-*Säure* 773. Δ^1- und Δ^2-*Tetrahydroterephtalsäure* 774. *Methyltetrahydroterephtalsäure* 775. *Tetrahydrouvitinsäuren* 775. *Tetrahydrotrimesinsäure* 775. *Methyltetrahydrotrimesinsäure* 775. *Isohydro-* und *Hydropyromellitsäure* 776.

C. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} der Cyklohexanreihe und deren Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe. *Dihydrobenzol* oder *Cyklohexadiën* 776. Cyklohexadiën-1,3 777. Tetrabromid 777. Cyklohexadiën-1,4 778. *Methyl-1-cyklohexadiën* 779. *Dimethyl-1,1-cyklohexadiën-2,5* und *2,4* 779. Dimethyl-1,1-dichlor-3,5-cyklohexadiën 779. *Dihydro-o-xylol* (Cantharen) 780. *Dihydro-m-xylol* 780. *Dimethyl-1,5-cyklohexadiën-1,3* 781. *Dihydro-p-xylol* 781. *Dihydromesitylen* 782. *Isopropenyl-1-cyklohexen-3* 782.

Monocyklische Terpene (Menthadiëne) 782. *p-Menthadiëne* 783. *Synthetisches Menthadiën* 783. *Terpinen* 783. Darstellung 784. Nitrosit 785. Nitrolamine 785. *Nor-Dipenten* 785. *Phellandren* 786. α-Phellandren 787. Nitrite 787. Nitrophellandren 787. β-Phellandren 787. Nitrite 788. *Likaren* 788. *p-Menthadiën* 788. *Terpinolen* 789. Darstellung 789. Di- und Tetrabromid 790.

Dipenten und Limonene 790. *d-* und *l-Limonen* 790. Synthese 791. *Dipenten* 791. Partielle Synthese 792. Darstellung 793. Limonen- und Dipentenhydrochloride 793, 794. Nitrosochloride 794. Nitrosocyanide 795. *p-Menthadiën-2,8(9)* oder *-3,8(9)* 796.

m-Menthadiëne. *Sylvestren* 797. Darstellung 797. Dihydrochlorid, -bromid und -jodid 798. Nitrosochlorid 798. *Carvestren* 799. Dihydrochlorid 799. m-Terpin 799. *m-Menthadiën-1,5* 799. *Homologe Terpene* 800.

2. Halogensubstitutionsprodukte der Cyklohexadiëne 800. *Chlor-3-cyklohexen-2-on-1* 800. *Brom-3-cyklohexen-2-on-1* 801. *Dichlor-1,3-cyklohexadiën-2,6* 801. *Dibromdihydrobenzol* 801. *Dimethyl-1,1-* und *Trimethyl-1,1,2-dichlor-3,5-cyklohexadiën-2,4* 802. *Dihydrochlor-3-cymol* 802. *Carvondichlorid* 802. *Chlor-2-menthadiën-1,3* und *-2,6* 803. *Chlor-2-α-phellandren* 803. *p-Hexachlorbenzoldichlorid* 803.

3. Aminoderivate der Cyklohexadiënreihe. *Carvylamine* 804. Stereochemisches 804. Benzoylderivate 805.

4. Alkohole der Cyklohexadiënreihe. *Carveol* oder *Limonenol* 805, 806. Methyläther 806. *Isocarveol* 807.

5. Ketone der Cyklohexadiënreihe. *Carvon* 807. Vorkommen 807. Konstitution 808. Aktive Formen 808. Carvoxime 809. Hydrochlor- und Hydrobromcarvoxime 810. Isocarvoxim 810. Oxaminocarvoxim 811. Umwandlung des Carvons in Phellandren 812, 813. Konstitution des Carvons 813, 814. Synthese des Carvons 815, 816.

Verbindungen der Iron- und Jonongruppe 816. *Iron* 816. Abbau des Irons 817, 818. *α-* und *β-Jonon* 819. Bildung 819, 820. Abbau 820, 821. Eigenschaften des *α-* und *β-*Jonons 823. Trennung derselben 823. *Xyliton* 823.

6. Aldehyde der Cyklohexadiëngruppe. *Dihydrobenzaldehyd* 824.

7. Carbonsäuren der Cyklohexadiëngruppe.

a) **Einbasische Säuren.** *$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure* 825. Amid 825. Isomeres Dihydrobenzamid 825. *Dihydrocuminsäure* 826. *Dinitro-5,6-dihydrocuminsäure* 826.

b) **Dicarbonsäuren** 827. *Dihydrophtalsäuren* 827, 828. *Dihydroterephtalsäuren* 828, 829, 830. *Dihydrouvitinsäure* 830.

c) **Tri- und Polycarbonsäuren.** *Methyldihydrotrimesinsäure* 831. *Dihydroxyphenylessigcarbonsäure* 831. *Dihydrodiamidopyromellitsäureester* 832.

Anhang: **Die Chinolverbindungen** 832. Sekundäre und tertiäre Chinole 832. Bildungsmethoden: 1. durch geeignete Oxydation von p-alkylierten Phenolen 833, 834; 2. durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf p-alkylierte Hydroxylamine 835; 3. unter Anwendung der Grignardschen Reaktion 836. Additionsreaktione der Chinole 836. Allgemeines über die chinoïden Umlagerungen 837, 838. Mechanismus der Reaktione bei der Chinolbildung 839. Rückverwandlung in Benzolverbindungen 840, 841, 842. Alkoholnatur der Chinole 841. Wanderung einzelner Gruppen 843 Nomenklatur 844.

Dibrom-2,6-methyl-4-chinol 844. Nitro-4-methyl-4-chinol 844. Tetrabrom-2,3,5,6-methyl-4-chinol 844. *Dimethyl-2,4-chinol* 844. *Dimethyl-3,4-chinol* 845. Tribrom-3,5,6-dimethyl-2,4-chinol 845. *Tetrabrom-2,3,5,6-äthyl-4-chinol* 845. *Trimethyl-2,4,6-chinol* 845. Pseudophenole und Pseudobromide 846, 847.

D. Arylderivate der Cyklohexanreihe.

1. Kohlenwasserstoffe. *Phenylcyklohexan* 846. Sulfonsäure 847. Substitutionsprodukte des Phenylcyklohexans 847. *Diphenyl-1,2-cyklohexan* 847. *Phenyldihydroresorcin* 847. *Phenyl-5-cyklohexandiol-1,3* 847. *m-Methyltetrahydrodiphenyl* 848.

2. Amine. *Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyklohexan* 849. *Benzylhexahydro-m-toluidin* 849.

3. Alkohole 849. *Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanol* 850.

4. Ketone. *Methyl-1-phenyl-3-cyklohexen-6-on-5* 850. *Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanon-5* 851. *Phenyl-1-acetyl-2-cyklohexan* 851. Semicyklische Diketone 852.

5. Carbonsäuren. *Phenyl-1-cyklohexancarbonsäure-2* 852. - *Phenyl-1-cyklohexancarbonsäure-4* 853. Ketonsäuren 854.

5. Gruppe des Cykloheptans oder Heptamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe. *Cykloheptan* oder *Suberan* 854. *Dicykloheptyl* oder *Disuberyl* 854. *Äthylcykloheptan* 855. *Dimethyl-1,2-cykloheptan* 855.

2. Amine des Cykloheptans. *Aminocykloheptan* (Suberylamin) 855. *Dimethylaminocykloheptan* 856. *Dimethylamino-1-cykloheptanol-4* 856.

3. Alkohole des Cykloheptans. *Cykloheptanol* (Suberylalkohol) 856. Chlor-, Brom-, Jodcykloheptan 857. *Dimethyl-1,2-cykloheptandiol-1,2* 857. Dimethyl-1,2-dibromcykloheptan 857.

4. Ketone der Cycloheptanreihe. *Suberon* 857. Abbau und Konstitution 858. Darstellung 859. Oxim und Isoxim 859. *Tetrahydroeucarvon* 859.

5. Cycloheptancarbonsäure und Derivate 860. *Oxysuberancarbonsäure*, Chlorsuberancarbonsäure 860. *Suberancarbonsäure* 861. Brom-1- und Brom-2-suberancarbonsäure 861. Lakton der Oxy-3-cycloheptancarbonsäure-1 862.

B. Cyklohepten und Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe. *Cyklohepten* 862. Bildung 862. Dibromid (Dibrom-1, 4-cyklohepten-2) 863.

2. Aminoderivate. *Amino-1-cyklohepten-2* 863. *Tropilenamin* 863. *Dimetylamino-1-cyklohepten-2* (Δ^2-Methyltropan) 864. *Dimethylamino-1-cyklohepten-3* 865. *Dimethylamino-1-cyklohepten-4* 866. *Tetramethyldiamino-1,4-cyklohepten-2* 866. *Methylamino-1-cyklohepten-4-ol-3* 866. *Dimethylamino-1-cyklohepten-4-ol-3* 867. *Des-ψ-methyltropin* 867. *Dihydroeucarvylamin* 868.

3. Alkohole. *Dihydroeucarvol* 868. Konstitution 869.

4. Ketone. *Tropilen* 869. Konstitution 870. *Dihydroeucarvon* 870.

5. Säuren. *Cyklohepten-1-carbonsäure-1* 870. *Cyklohepten-2-carbonsäure-1* 871. Bromcycloheptencarbonsäure 871. Weitere Cycloheptencarbonsäuren 871, 872. Bromcycloheptan- und Bromcycloheptencarbonsäuren 872. *Suberenessigsäure* 872. *Methylencycloheptan* 872.

C. Cycloheptadiën und Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe. *Cycloheptadiën-1,3* (Hydrotropiliden) 873. *Suberoterpen* 873. *Euterpen* 874.

2. Amine. *α-Methyltropidin* 875. *β-Methyltropidin* 875.

3. Carbonsäuren. *Cycloheptadiën-2,7-carbonsäure* 875. *Hydrotropilidencarbonsäure* 875. Tetrabromid 876. Bromcycloheptadiëncarbonsäure 876.

D. Cycloheptatriën und Derivate.

1. Cycloheptatriën (Tropiliden) 876. Bildung 876, 877. Dibromid 877. Mono- und Dihydrobromid 877.

2. Cycloheptatriëncarbonsäuren 877. *Cycloheptatriën-1,3,5-carbonsäure-1* (α-Isophenylessigsäure) 878. Mono-, Di- und Trihydrobromid 878. *Cycloheptatriën-1,4,6-carbonsäure-1* (β-Isophenylessigsäure) 879. Tetrabromid 879. *Cycloheptatriën-1,3,6-carbonsäure-1* (γ-Isophenylessigsäure) 879. *Cycloheptatriën-2,4,6-carbonsäure-1* (p-Methylendihydrobenzoësäure) 879. *Methyl-3-cycloheptatriëncarbonsäure* 880.

6. Gruppe des Cyklooktans.

a) **Cyklooktanon oder Azelaïnketon** 881.

b) **Ungesättigte Verbindungen der Cyklooktanreihe** 881. *Δ^4-des-Dimethylgranatanin* oder *Dimethylamino-1-cyklookten-4* 882. *Cyklooktadiën* 883. Dicyklooktadiën, Polycyklooktadiën 883. Dibromid des Cyklooktadiëns 883. Bromcyklooktadiën 883. *Cyklooktatriën* 883. Allgemeines über den Cyklooktanring 884.

Cyklooktadiën-3,7 (?) 884. *Dimethyl-1,2-* und *Diphenyl-1,2-cyklooktadiën* 884.

Dritter Abschnitt.

Bicyklische Verbindungen.

1. **Einleitung** 885. Allgemeines 885. Einteilung des Stoffes 886.

2. **Nomenklatur** 886. Prinzipien 886. Beispiele 887. Die v. Baeyersche Bezeichnungsweise für die bycyklischen Verbindungen 888, 889.

3. **Synthesen bicyklischer Verbindungen** 889. 1. Durch Ketonbildung aus monocyklischen Dicarbonsäuren 889. 2. Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus monocyklischen Verbindungen mit Seitenkette 890. 3. Durch Wasserabspaltung aus Benzolverbindungen mit sauerstoffhaltiger Seitenkette 891. 4. Durch die Malonester- und Acetessigestersynthese 892. 5. Durch die **Claisen**sche Reaktion aus o-Phtalsäureester 893. 6. Bildung von Diketohydrindenen aus den isomeren Alkylidenphtaliden 893. 7. Synthesen von Norcaradiëncarbonsäuren nach **Buchner** 893. 8. Durch intramolekulare Wasserabspaltung aus aliphatischen bis-1,5-Diketonen 894. 9. Durch Anlagerung von Acetessigester an Cyklohexenonen 895, 896.

1. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklopropanring.

A. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- un Cyklobutankern.

Derivate des Bicyklo-[0,1,2]-pentans 897. *Dimethyl-5,5-bicyklo-[0,1,2]-pentanon-3-tricarbonsäure-1,2,4-ester* 897. Daraus erhältliche *Dicarbonsäuren* und *Monocarbonsäuren* 899.

B. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cyklopentankern.

Derivate des Bicyklo-[0,1,3]-hexans 903.

1. **Thujon und Derivate** 904. *Thujon* 904. Vorkommen 904. Zwei Thujone 904. Tribromid 906. *Thujylamin* 907. *Thujylalkohol* 907. *α-Thujen* 907. *β*-Thujen 907.

2. **Sabinol und Derivate** 909. *Sabinol* 909. Konstitution 910. *Sabinolglycerin* 910. *Sabinen* 911. *Sabinenglykol* 911. *Sabinensäure* 912. *Salven* 912.

C. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cyklohexankern.

Derivate des Bicyklo-[0,1,4]-heptans.

1. **Gruppe des Carons (Carangruppe).** *Caron* 913. Konstitution 914. Abbau 915. *Carylamin* 916. *Oxycaron* 917. *Eucarvon* 917. Konstitution 918. *Tetrahydroeucarvylamin* 919. *Tetrahydroeucarveol* 919.

2. Norcaradiëncarbonsäure, $C_7H_7.CO_2H$ 919. Konstitution 920. Bildung 920. Darstellung 920. Amid und Anilid 920. Dibromid und Tetrabromid 920. Oxydative Aufspaltung der Norcaradiëncarbonsäure 921. Übergang in Phenylacetamid 921. *Methyl-3-norcaradiën-2,4-carbonsäureäthylester* 921. Amid der entsprechenden Säure 922. Aufspaltung in m- und p-Tolylessigsäureamid 921.

D. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cycloheptankern.

Derivate des Bicyklo-[0, 1, 5]-oktans 922. *Bicyklo-[0, 1, 5]-oktandicarbonsäureester* 922.

2. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklobutanring.

Derivate des Bicyklo-[1, 1, 3]-heptans.

A. Die Pinangruppe.

1. Gesättigte Verbindungen 924. *Dihydropinen* 924. *Pinenglykol* oder *Pinandiol-2, 3* 925. *Nopinon* 926. *Nopinsäure* 927. *Pinocamphon* 927. Pinocampholensäure 927. *Pinocamphylamin* 927.

2. Gruppe des Pinens 928. *d-Pinen* 928. *l-Pinen* 928. *i-Pinen* 929. Die aus Handelsterpentin erhaltenen Pinene 929. Amerikanisches Terpentinöl 929. Französisches Terpentinöl 930. Andere Komponenten der Terpentinöle 930. Darstellung reiner Pinenfraktionen 930. Abstammung der Terpentinöle 931. Handelswert derselben 931. Konstitution der Pinene 931. Chemisches Verhalten 931, 932. Einwirkung verschiedener Reagenzien auf die Pinene 932. Aldehyd aus Pinen 932. Einwirkung von Luftsauerstoff auf die Pinene 932. Aktiviertes Terpentinöl 933.

Additionsprodukte des Pinens 933. *Pinendibromid* oder *Cyklenbromid* 933. *Tricyklen* oder *Cyklen* 933. *Pinennitrosochlorid* und *-bromid* 934. *Pinennitrosocyanid* 935. *Pinennitrolamine* 935. Pinennitrosit 935.

Substitutionsprodukte des Pinens 935. *Nitrosopinen* 935. Konstitution desselben 936. *Pinylamin* 936. *Aminoterebenthen* 936. *Pinenol* 937. *Pinenon* 937.

B. Gruppe des Cantharidins und Anemonins. Allgemeines 937.

1. Cantharidin 938. Historisches 938. Eigenschaften 939. Konstitution 939. *Cantharidinsäure* 939. Imid und Phenylimid 940. Produkte der Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin 940. *Cantharsäure* 940. Imid, Oximid 941. *Isocantharidin* 941. *Isocantharidinsäure* 941. Konstitution des Isocantharidins und der Isocantharidinsäure 942.

2. Anemonin 942. Anemonen- oder Pulsatillacampher 942. *Isoanemonin* 943. *Anemoninsäure* 943. *Anemonsäure* 944. *Anemonolsäure* 945.

3. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklopentanring.

A. Verbindungen mit zwei kombinierten Cyklopentanringen.

Derivate des Bicyklo-[1,2,2]-heptans.

Bicykloheptanon 946.

1. Die Camphan- oder Camphergruppe 946. Nomenklatur 947.

a) **Camphan und die Substitutionsprodukte desselben** 947. *Camphan* 947. *2-Phenylcamphan* 948.

Substitutionsprodukte des Camphans 948. *Chlor-2-camphan* oder *Pinenhydrochlorid (Bornylchlorid)* 948. Tetrahydropinen 949. Nitrochlor-2-camphan 949. *Brom-2-camphan* oder *Pinenhydrochlorid* 949. *Jod-2-camphan* oder *Pinenhydrojodid* 950. *Dichlor-2,2-camphan (Campherdichlorid)* 950. *Brom-2-, Chlor-2-nitrocamphan* und *Jod-2-nitrocamphan* 951. *Nitro-2-camphan* 951. *Nitrocamphan*, sekundäres 952. Pseudonitrocamphan 952. Brom-3-nitro-2-camphan 952. Dibrom-2,3-nitrocamphan 952. Jod-3-nitro-2-camphan 952. *Bornylhydroxylamin* oder *Hydroxylamino-2-camphan* 953.

b) **Die Bornylamine** 953. *Bornylamin* 954. *Neobornylamin* 954. Bornyl- und Isobornylcarbimid 954. Bornylisocyanid 954.

c) **Die Borneole oder Camphanole-2** 954. Vorkommen 955. Darstellung 955, 956. α- und β-Camphole 956. d-Bornylmethyl- und -äthyläther 957. r-Borneol 958. *Aminoborneol* 958. Amino-3-chlor-2-camphan 958. *Camphylglykol* 959. *Dehydrocamphylcarbinol* 959. *Camphylcarbinol* 959.

d) **Campher und Derivate** 960. Vorkommen 960. Synthesen 960, 961. *d-* und *l-Campher* 961. *r-Campher* 962. Campheroxim 963. Campherimin 963.

1. Die Substitutionsprodukte des Camphers. Allgemeines 964. α-, β- π-Derivate 964, 965, 966. *a) Monohalogenderivate des Camphers* 966. α- oder *3-Chlorcampher* 966. *β-Chlorcampher* 966. π-Chlorcampher 967. *α-Bromcampher* 967. *β-Bromcampher* 967. β-Bromcamphersäure 967. *π-Bromcampher* 968. *α-Jodcampher* 968. *b) Dihalogenderivate* 968. *αα'-Dichlorcampher* 968. *α-π-Chlorcampher* 969. *αα'-*, *αβ-* und *απ-Dibromcampher* 969. *αα'-Dijodcampher* 969. *c) Camphersulfonsäuren* 970. *π-Camphersulfonsäure* 970. α-Chlor- und α-Brom-π-camphersulfonsäure 971. *β-Camphersulfonsäure* 972. α-Chlor- und α-Bromcamphersulfonsäure 972. *d) Thioderivate des Camphers* 972. *Thiocampher* und *Thioborneol* 973. *Campher-β-thiol* 974. *e) Nitrocampher und Derivate* 974. *α-Nitrocampher* 975. Anhydrid der Pseudoform 975. Halogennitrocampher 975.

2. Amino- und Oxyderivate des Camphers. *α-Aminocampher* 975. Harnstoff 976. Camphoryl-ψ-semicarbazid 976. Camphorylazoimid 976. *α-Iminocampher* 977. *Diazocampher* 977. *Camphenon* 977. *Azocamphanon* 977. — *Oxycampher* 978. *Campherglykol* 979. *Campherchinon* 979. Monoxim (Isonitrosocampher) 979. Dioxime 980.

3. Methylcampher und Derivate. *Methylcampher* 980. α-Brom-α-methylcampher 980. Methylencampher 980. Brommethylcampher

981. *Oxymethylencampher* 981. Amid, Anilid, Anhydrid, Chlorid 981. Äther und Ester 982. Cyanhydrin 982. Camphermethylencarbonsäure 982. *Bromformylcampher* 983. *Jodformylcampher* 983. *Camphocarbonsäure* 983. Ester 984. Halogensubstitutionsprodukte 984. Nitril (*α*-Cyancampher) 985. Halogen- und Oxycyancampher 985. *α*-Oxycamphocarbonsäure 986.

4. Höhere Alkyl- und Alkylidencampher 986. *Äthylcampher* 986. Bildung der Alkyliden- und Arylalkylcampher 986, 987.

5. Acylcampher und Derivate 987. Bildung 987. Darstellung, Konstitution 988. Eigenschaften 988. *Benzoylcampher* 989. Sekundäre und tertiäre Alkohole aus *α*-Bromcampher 989.

e) **Camphancarbonsäure** 990.

f) **Dicamphanderivate** 990. *Dicampher* und *Dicamphendion* 990. *d-Campherpinakon* 991. *Dicampherpinakon* 991.

g) **Ungesättigte Verbindungen der Camphergruppe** 991. *Bornylene* 991. d- und l-Bornylen 992. d- und l-Bornylxanthogensäuremethylester 992. *Chlorcamphen* 993. Äthyl- und Isobutylcamphen 993. *Nitro-2-, Amino-2-, Oxy-2-bornylen* 994. *α*- und *β-Chlorcamphensulfonsäure* 994, 995. *α-Dichlorcamphen* 995.

2. Die Gruppe des Camphens 995. Allgemeines 995. *Camphen* 995. *Isocamphen* 996. Stereomere Modifikationen des Camphens 996. Darstellung 996. Eigenschaften 998. Brom- und Chlorcamphen 999. Camphennitronnitrosit und -nitrosit 1000. Camphenilnitrit 1000. Dibromid 1001. Hydrochlorid 1001. Hydrobromid und -jodid 1002. *Dihydrocamphen* 1002. *Isoborneol* 1002, 1003. *Camphenglykol* 1004. *Camphenilanaldehyd* 1004. *Camphenilansäure* 1004. *Isocamphenilansäure* 1004. *α*-Brom- und Oxycamphenilansäure (Camphenylsäure) 1005. *Camphenilon* 1005. *Camphenilol* 1006. *Camphenilylchlorid* 1006. *Camphenilen* 1006. *Methylcamphenilol* 1007.

3. Die Gruppe des Fenchons 1007.

1. **Gesättigte Verbindungen** 1008. *Fenchylchlorid* 1008. Sekundäres und tertiäres Fenchylchlorid 1009. *Fenchylbromide* 1009. *Tribromfenchan* 1009. *Fenchylamine* 1010. Derivate 1010.

Alkohole 1011. *D-d-Fenchocamphorol* 1011. *Fenchylalkohole* 1011. D-l- und L-d-Fenchylalkohol 1011. Isocamphenol 1012. *Methylfenchylalkohol* 1012. *Isofenchylalkohole* 1013.

Ketone und Derivate 1014. *Fenchocamphorone* 1014. D-d- und D-l-Fenchocamphoron 1015. *Fenchone* 1015, 1016. *Fenchonitrimin* 1017. *Fenchimin* 1017.

Carbonsäuren der Fenchongruppe 1017. *Fenchocarbonsäuren* 1017. *α*-Säure 1018. *β*-Säure 1019. *D-l-Oxyfenchensäure* 1019. *L-d-Oxyfenchensäure* 1020. *D-d-Oxyfenchensäure* 1020.

2. **Ungesättigte Verbindungen** 1020. *Die Fenchene* 1020. D-l- und D-d-Fenchen 1021. *Chlor-* und *Bromfenchen* 1021.

B. Verbindungen mit einem kombinierten Fünf- und Sechsring.

1. Gruppe des Spiro-[4, 5]-cyklans.

Spiro-[4, 5]-cyklanon 1022.

2. Gruppe des Bicyklo-[0, 3, 4]-nonans.

A. Die Hydrindengruppe 1024. *Hexahydrohydrinden* 1023.

1. **Hydrinden und seine Substitutionsprodukte** 1024. *Hydrinden* 1024. Dibrom-1, 2-hydrinden 1024. Dichlor-1, 2-hydrinden 1025. α- und β-Hydrindensulfonsäure 1025.
2. **Aminoderivate des Hydrindens** 1025. *α-Hydrindamin* 1025. *β-Hydrindamin* 1026. *β-Methyl-α-aminohydrinden* 1026. *Neomethylhydrindamin* 1027.
3. **Alkohole des Hydrindens** 1027. *Oxy-1-hydrinden* 1027. Hydrindenoxychlorid und -oxybromid 1027. Amino-1-oxy-2-hydrinden 1027. *Hydrindenglykol* 1027.
4. **Ketoderivate des Hydrindens** 1028. *α-Hydrindon* 1028. Anhydrobishydrindon 1029. *β-Hydrindon* 1030. *Methyl-1-keto-hydrinden* 1031. *αγ-Diketohydrinden* 1031. Isonitrosodiketohydrinden 1031. Halogenderivate des αγ-Diketohydrindens 1032. *Methyl-2-* und *Dimethyl-2, 2-diketohydrinden* 1033. *Acetyl-* und *Benzoyldiketohydrinden* 1033. *αβγ-Triketohydrinden* 1034.
5. **Carbonsäuren des Hydrindens** 1034. *Hydrinden-2-carbonsäure* 1034. *Methyl-1-hydrindencarbonsäure* 1035.

B. Die Indengruppe 1035. *Inden* 1035. α-Nitrosit 1036. β-Nitroinden 1036. Indenoxalester 1037. Halogenindene 1037. *1-* und *3-Methylinden* 1037. Nitro-2-methyl-3-inden 1038. Halogenindenone 1038, 1039. *Indencarbonsäure-2* 1039. *Methyl-3-indencarbonsäure-2* 1040. Halogenderivate 1040.

3. Gruppe des Bicyklo-[1, 2, 3]-oktans.

Bicyklo-[1, 2, 3]-oktanon-6 1041. *Carbofenchonon* 1042. Kondensationsprodukte aus Bis-1, 5-diketonen vom Typus des Methylenbisacetylacetons 1042.

4. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklohexanring.

A. Gruppe des Bicyklo-[0, 4, 4]-dekans.

Dekahydronaphtalin 1043. Mono- und Dichlorid 1044. *Dekahydro-β-naphtol* 1044. *Oktohydronaphtalin* 1045. *Hexahydronaphtalin* 1045.

1. Gruppe des Santonins 1045. Allgemeines 1045. Santonin 1046, 1047. Oxysantonine 1048. *α-, β-, γ-* und *δ-Oxysantonin* 1048. Konstitution des Santonins 1049, 1050, 1051. *Santoninsäure* 1052. *Santoninamin* 1052. *Hyposantonin* und *Hyposantoninsäure* 1052. *Isohyposantonin* und *Isohyposantoninsäure* 1053. Dihydroisosantinsäure und Dihydrosantinsäure 1053. Santinsäure und Isosantinsäure 1053.

Desmotroposantonin, santonige Säure und Analogen 1054. Charakteristik 1054. *Desmotroposantonin* 1054. *Desmotroposantoninsäure* 1055. *Isodesmotroposantonin* und *Isodesmotroposantoninsäure* 1056. *Lävodesmotroposantonin* und *Lävodesmotroposantoninsäure* 1056. *Racemo-desmotroposantonin* 1056. *d-Santonige Säure* 1057. *l-Santonige Säure* 1058. *d-Desmotroposantonige Säure* 1059.

Chromosantonin 1059. Konstitution 1060.

Photosantonsäure und Isophtosantonsäure 1061. *Photosantonsäure* 1061. Photosantonin (Photosantonid) 1061. *Dehydrophotosantonsäuren* 1061. *Isophtosantonsäure* 1062. Konstitution der Photo- und Isophotosantonsäure 1062, 1063. Bishydroxyphotosantonsäure 1063.

Santonsäure und Abkömmlinge 1064. *Santonsäure* 1064. *Santoninsäureäthylester* 1065. *α-* und *β-Santorsäure* 1066. Konstitution der Santonsäure und der Santorsäuren 1066. *Santoronsäure* 1067. *Ketosantorsäure* 1068. *Santoron* und *Santoren* 1068. *Metasantonsäure* 1068. *Hydrosantonsäure* 1068. *Hydrometasantonin* 1069. *Parasantonsäure* 1070. *Santonid* 1070. *Isosantonsäure* 1070. *Parasantonid* 1070. *α-* und *β-Metasantonin* 1070. *Triketosantonsäure* 1071. *Tribrom-α-santonin* 1071.

2. Tetrahydronaphtalin und Derivate 1071. *Tetrahydronaphtalin* 1071. *Naphtalintetrachlorid* 1072.

Aminoderivate des Tetrahydronaphtalins 1073. Allgemeines 1073. *ac-Tetrahydro-α-naphtylamin* 1073. *ac-Tetrahydro-1, 5-aminonaphtol* 1074. *ac-Tetrahydro-β-naphtylamin* 1074. *ar-Tetrahydro-α-naphtylamin* 1076. *ar-Tetrahydro-β-naphtylamin* 1077. *ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin* 1078. *ar-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin* 1078. *ar-Tetrahydro-1, 4-naphtylendiamin* 1079.

Oxyderivate des Tetrahydronaphtalins 1079. *ac-Tetrahydro-β-naphtol* 1079. *ar-Tetrahydro-α-* und *-β-naphtol* 1080. *ar-Tetrahydrophtochinon* und *-naphtohydrochinon* 1080. *Tetrahydro-o-naphtylenglykol* 1081. Chlor- und Bromhydrin 1081. Tetrahydronaphtylenoxyd 1081. Alkine daraus 1082. *Tetrahydro-m-naphtylenglykol* 1082. *β-Ketotetrahydronaphtalin* 1082. *Naphtendichlorhydrin* 1083. *Naphtenalkohol* 1083.

Carbonsäuren des Tetrahydronaphtalins 1083. *α-* und *β-Tetrahydronaphtoësäure* 1083. *ar-Tetrahydronaphtalin-α-carbonsäure* 1083. *Tetrahydronaphtalin-β, β-dicarbonsäure* 1084.

Jonen und Iren 1084. *Jonen* 1084. Abbau 1085. *Iren* 1086. Abbauprodukte 1086.

3. Dihydronaphtalin und Derivate 1086. *Dihydronaphtalin* 1086, 1087. *Dihydro-β-naphtol* 1087.

Dihydronaphtalincarbonsäuren 1087. *Labile* und *stabile Dihydro-α-naphtoësäure* 1088. *Labile* und *stabile Dihydro-β-naphtoësäure* 1088. *Di-* und *Tetrahydronaphtalsäure* 1088, 1089.

B. Gruppe des Bicyklo-[1, 3, 3]-nonans.

Allgemeines 1089, 1090. *Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonan* 1091. *Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonandiol-5, 7* und *-nonanol-5-on-7* 1091. *Isopropyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonan* 1091. *Isopropenyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonandiol-5, 7* und *-nonanol-5-on-7* 1092.

Bicyklische Kondensationsprodukte aus Methyl-1- und Dimethyl-1, 5-cyklohexen-1-ylidencyanessigester-3 1092, 1093, 1094.

5. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cycloheptanring.

Derivate des Bicyklo-[0, 4, 5]-undekans.

Pheno-2-ketoheptamethylen oder *Bicykloundekanon-2* 1095. *Pheno-2-aminoheptamethylen* 1095.

6. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklooktanring.

Dicyklododekatriën 1097. *Trimethyldicyklododekatriën* 1097.

Vierter Abschnitt.

Tri- und polycyklische Verbindungen.

1. Hydroderivate der höher kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe und ihre alicyklischen Anlagerungsprodukte 1098.

a) **Allgemeines** 1098. Übersicht der Hydroderivate der höher kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe 1099, 1100.

b) **Hydroderivate des Acenaphtens** 1100. *Perhydroacenaphten* 1100. *Tetrahydroacenaphten* 1101. Dihydroacenaphtendibromid 1101.

c) **Gruppe des Pentanthrens** 1101. *Bromtrioxypentanthren* 1102. *Chlorbrom-, Dibrom-* und *Bromjoddioxypentanthren* 1103. *Bromdioxypentanthren* 1103. *Chlortrioxypentanthren* 1103. *Chlor-* und *Bromdiketopentanthrendicarbonsäureester* 1104.

d) **Naphtindenderivate** 1105. *α-Naphtochinonisoindondicarbonsäureäthylester* 1105. Anhang: *Triscyklotrimethylenbenzol* 1105.

e) **Hydroderivate des Fluorens** 1106. *Okto-, Deka-* und *Perhydrofluoren* 1106.

f) **Hydroderivate des Phenanthrens** 1106.

1. Perhydro-, Dodekahydro- und Dekahydroderivate 1106. *Perhydrophenanthren* 1106.

Fichtelit 1107. Historisches 1107. Konstitution 1108. *Dekahydrofichtelit* oder *Dodekahydroreten* 1108.

Abietinsäure 1108. Sylvinsäure 1109. Darstellung der Abietinsäure 1109. Konstitution 1110.

2. Okto- und Hexahydroderivate 1111. *Oktohydrophenanthren* 1111. *Hexahydrophenanthren* 1111. *1, 3-Diketooktohydrophenanthren* 1111. Carbonsäure desselben 1112.

3. Tetrahydrophenanthren sowie Derivate des Dihydrophenanthrens 1113. *Tetrahydrophenanthren* 1113. *Tetrahydroreten* 1113. *Diphenyldioxy-dihydrophenanthrene* 1113. *α*-Verbindung 1114. Anhydrid 1114. *β*-Verbindung 1114. *Phenanthroxylenphenylaceton* 1115. *Phenyl-1-o-diphenylen-2, 3-cyklopentanon* 1115.

g) **Hydroderivate des Anthracens** 1116. *Perhydroanthracen* 1116. *Oktohydroanthracen* 1116. Halogenderivate 1116. *Hexahydroanthron* 1117. *Dihydro-oxanthranol* 1117. *Hexahydroanthracen* 1117. *Tetrahydroanthracen* 1117. *Anthracenchlorid* und *-bromid* 1118.

Hydroderivate der Anthracencarbonsäuren 1118. *Dihydroanthracen-α-carbonsäure* 1118. *Hexahydro-, Tetrahydro-* und *Dihydroanthracen-β-carbonsäure* 1119.

h) **Hydroderivate des Picens** 1119. *Perhydropicen* 1120. *Eikosihydropicen* 1120.

2. Sesquiterpene, Diterpene und Polyterpene 1120. Allgemeines 1120.

a) **Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$** 1121. Einteilung 1121. Eigenschaften 1121. Olefinische Sesquiterpene 1121.

1. Bicyklische Sesquiterpene 1122. *Cadinen* 1122. Additionsprodukte 1122. *Perhydrocadinen* 1123. *Caryophyllen* 1123. Additionsprodukte 1123. *Caryophylenalkohol* 1124. *Zingiberen* 1124. Additionsprodukte 1124. *Humulen* 1125. *Galipene* 1125. i-, d- und l-Galipen 1125.

2. Tricyklische Sesquiterpene 1125. *Cloven* 1125.

3. Einzelne weniger untersuchte Sesquiterpene 1126. *Cedren* 1126. *Cedrol* oder *Cederncampher* 1126. *Cedron* 1126. *Isocedrol* 1126. *Cubeben* 1127. *Cubebenalkohol* oder *-campher* 1127. *Patschulen* 1127. *Patschulialkohol* oder *Patschulicampher* 1127. *Leden* 1128. *Ledumcampher* 1128. *Santalen* 1128. *Santalole* 1129. *Santalal* 1129. *Guajin* 1130. *Guajol* 1130.

b) **Diterpene** 1130. *Copaiven* 1130. *Colophen* 1131. Andere, nicht näher untersuchte Diterpene 1131.

c) **Triterpene** 1131. *α-* und *β-Amyrin* 1131. *Dextro-α-* und *β-Amyrilen* 1131, 1132. *Lävo-α-Amyrilen* 1132.

d) **Tetraterpene** 1132. *Tetraterebenthen* 1132.

Anhang: **Tricyklodekane** 1132. *α-Tricyklodekan* 1132. *β-Tricyklodekan* 1132. Sterische Formeln für dieselben 1133.

I. Allgemeiner Teil.

a) Definition und Begrenzung des Gebietes.

Das vorliegende Werk behandelt diejenigen organischen Stoffe, welche einen ringförmigen Kohlenstoffkern enthalten und den wesentlichen Charakter der aliphatischen Verbindungen aufweisen. Es gehören hierher die gesättigten Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n}, die **Cycloparaffine** oder **Polymethylene,** sowie deren Derivate, auch diejenigen, welche unter Wasserstoffentziehung ableitbar sind, wenn nämlich bei ihnen die qualitative Natur der ungesättigten Körper der Fettverbindungen beibehalten ist. Das Benzol und seine zahlreichen Abkömmlinge, obwohl cyklisch gebaut und sogar aus einer Untergruppe der Cycloparaffine direkt darstellbar, werden aber nicht berücksichtigt, weil diese „aromatischen" Stoffe einen chemisch abweichenden Grundcharakter besitzen.

Die chemische Natur der Cycloparaffine und ihrer Derivate ist in allen Details mit den Fettverbindungen nicht völlig übereinstimmend. Es sind bei jenen Körpern gewisse, hauptsächlich auf dem abweichenden geometrischen Bau des ringförmigen Kernes beruhende Verschiedenheiten vorhanden, wie dies später ausführlicher dargelegt werden soll; doch bleibt der aliphatische Grundcharakter erhalten. Aus diesem Grunde ist der von Eug. Bamberger [1]) vorgeschlagene Klassenname **„alicyklische Verbindungen"** für jene besonders glücklich gewählt [2]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, I, 769 (1889). — [2]) Dagegen sind Bezeichnungen wie „hydroaromatische" und „hydrocyklische" Verbindungen (Krafft, Organische Chemie, 3. Aufl. [1901], S. 395) nicht zweckmäßig. Erstere ist keine genügend umfassende, da die hydroaromatischen Körper in diesem Sinne nur eine Unterabteilung der großen Klasse von alicyklischen Verbindungen darstellen, und andererseits „hydroaromatische" Substanzen bekannt sind, z. B. Piperidin, Pyrrolidin, welche einen heterocyklischen Kern enthalten. Der Name „hydrocyklische Verbindungen" ändert wieder den Sinn der eingebürgerten Klassenbezeichnungen „carbocyklische" und „heterocyklische Verbindungen": die erste Hälfte des Adjektivs bezieht sich nämlich auf die ringbildenden Elemente. „Hydrocyklische" Verbindungen müßten *ex analogia* einen ringförmigen Kern von Wasserstoffatomen enthalten!

b) Homologie, Isomerie und Nomenklatur bei einkernigen alicyklischen Verbindungen.

Ein alicyklischer Kern entsteht, wenn in einer offenen Kette zwei Kohlenstoffatome, welche durch ein oder mehrere Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, unter direkter Bindung zusammentreten. Entzieht man z. B. dem 1,3-Dibrompropan oder dem 1,5-Dibrompentan die Bromatome durch Metalle, so gelangt man zu Cyklopropan (Trimethylen) bzw. Cyklopentan (Pentamethylen):

$$CH_2Br.CH_2.CH_2Br + 2\,Na = 2\,NaBr + \underbrace{CH_2.CH_2.CH_2}_{\text{Cyklopropan}};$$

$$CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br + Zn = ZnBr_2 + \underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2}_{\text{Cyklopentan}}.$$

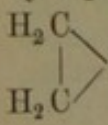
Destilliert man das Calciumsalz der Pimelinsäure, so erhält man ein Derivat des Cyklohexans:

$$\begin{matrix} CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.OCa \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \end{matrix} = CaCO_3 + \underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO}_{\text{Cyklohexanon}}.$$

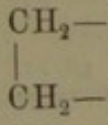
In ähnlicher und anderer Weise lassen sich alicyklische Verbindungen darstellen, welche bis acht Kohlenstoffatome enthalten, doch sind die mit acht Kernatomen nur schwierig darstellbar und bisher wenig untersucht.

Die Verbindungen mit einer bestimmten Gliederzahl im Kern lassen sich nur ausnahmsweise in solche mit einem anderen überführen. Die Zahl der Ringatome erlaubt mithin eine zweckmäßige Einteilung der alicyklischen Stoffe in Gruppen mit drei, vier, fünf, sechs, sieben usw. Ringkernatomen. Als Stammsubstanzen dieser Reihen bieten sich die folgenden gesättigten Kohlenwasserstoffe dar, welche keinen weiteren Kohlenstoff als die Ringkohlenstoffatome enthalten:

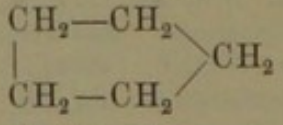
Cyklopropan



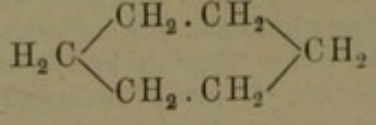
Cyklobutan



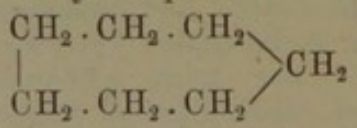
Cyklopentan



Cyklohexan



Cykloheptan

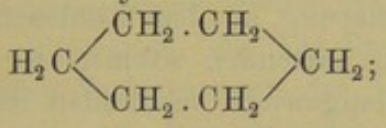


Diese Körper werden häufig auch als Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen und Heptamethylen bezeichnet, weil sie als polymerisiertes Methylen, $—CH_2—$, aufgefaßt

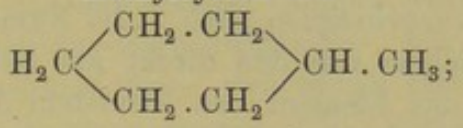
werden können. Die Moleküle der Stammkohlenwasserstoffe bestehen daher aus aneinander gereihten Methylengruppen, welche symmetrisch angeordnet sind.

Durch Ersatz eines Wasserstoffatomes mit Alkyl entstehen homologe Reihen, wie die folgende:

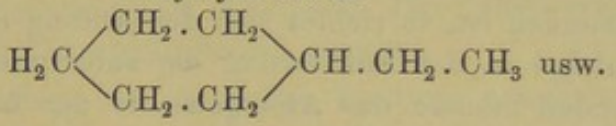
Cyklohexan



Methylcyklohexan

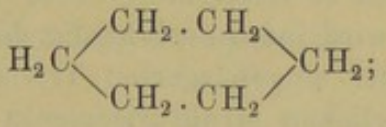


Äthylcyklohexan

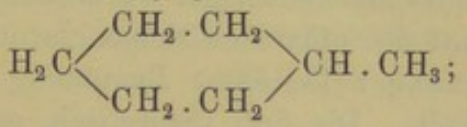


Treten für mehrere Wasserstoffatome in demselben Kerne Methyle ein, so entstehen andere homologe Reihen, z. B.:

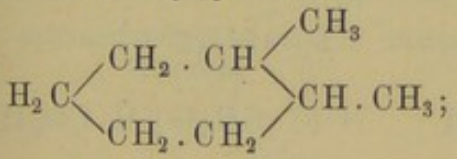
Cyklohexan



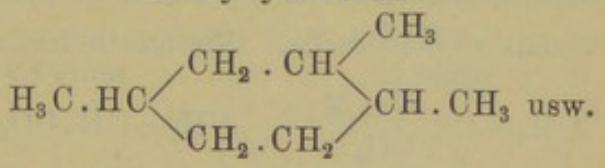
Methylcyklohexan



Dimethylcyklohexan



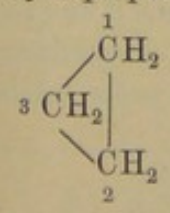
Trimethylcyklohexan



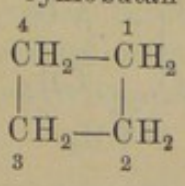
Die Stammsubstanzen selbst sind dagegen in gewöhnlichem Sinne nicht homolog. Um von dem einen Glied einer Reihe zum anderen zu gelangen, ist es nötig, eine Methylengruppe zwischen den Kohlenstoffatomen einzuschieben. Diese Art der Homologie ist aber derjenigen ähnlich, welche z. B. zwischen den Gliedern der Oxalsäurereihe existiert.

Da die Wasserstoffatome der Stammkohlenwasserstoffe symmetrisch angeordnet sind, gibt es von jedem nur ein Monoderivat. Die Anzahl der Disubstitutionsprodukte ist von der Zahl der Ringatome abhängig. Das Cyklopropan z. B. bildet nur zwei, das Cyklobutan und Cyklopentan drei, Cyklohexan und Cykloheptan vier usw. Zur Unterscheidung derselben werden die Ringatome in gewöhnlicher Weise in der Richtung des Uhrzeigers bezeichnet:

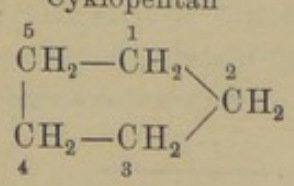
Cyklopropan



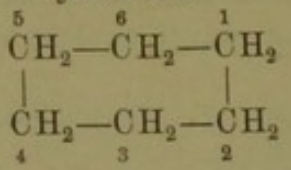
Cyklobutan



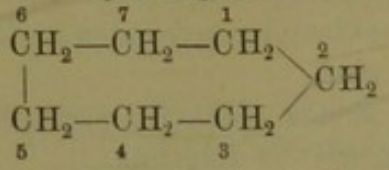
Cyklopentan



Cyklohexan



Cykloheptan

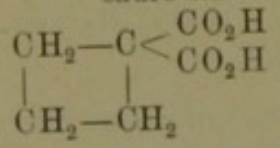


Bei Substituenten verschiedener Größe beginnt, den Genfer Nomenklaturprinzipien nach, „die Numerierung an dem Kohlenstoffatom, mit welchem von den direkt am Kern haftenden Atomen der Seitenketten das Element von kleinstem Atomgewicht verbunden ist“; und „wenn in mehreren Seitengruppen dasselbe Element direkt mit dem Benzolkern verbunden ist, so richtet sich der Anfang der Numerierung bzw. die Reihenfolge in der Aufführung der substituierenden Gruppen nach der steigenden Summe der Atomgewichte der übrigen Elemente, welche in den betreffenden Seitengruppen sich vorfinden[1])“.

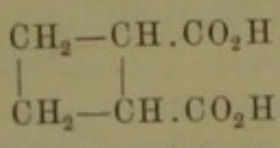
Doch ist zu bemerken, daß man häufig genötigt ist, von der letzteren Regel abzusehen, vornehmlich um Einheitlichkeit in der Nomenklatur zusammengehöriger Verbindungen zu erzielen.

Statt der offiziellen Nomenklatur wird indes auch häufig die ältere Bezeichnungsweise unter Benutzung der eingebürgerten Trivialnamen angewandt. Die drei theoretisch möglichen strukturisomeren Cyklobutandicarbonsäuren werden z. B. auch in folgender Weise bezeichnet:

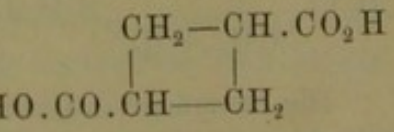
Tetramethylendicarbonsäure-1.1



Tetramethylendicarbonsäure-1.2

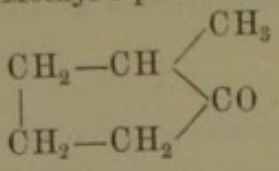


Tetramethylendicarbonsäure-1.3

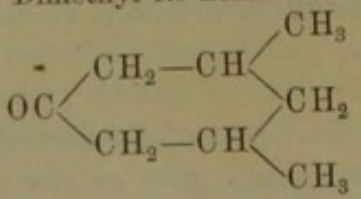


In den meisten Fällen, wie bei Ringketonen, hat die neuere Bezeichnung aus praktischen Gründen allgemeinere Anwendung gefunden, z. B.:

Methyl-1-pentanon-2



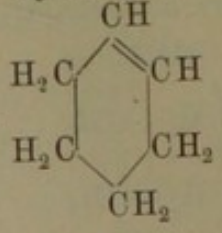
Dimethyl-1.3-hexanon-5



Bei ungesättigten Verbindungen wird an dem Namen statt der Silbe -an die Silbe -en, -diën oder -triën angefügt, je nachdem eine, zwei oder drei Doppelbindungen vorhanden sind, z. B:

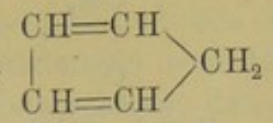
Cyklohexen

I.

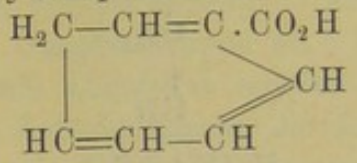


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1625 (1893).

Cyklopentadiën

II. 

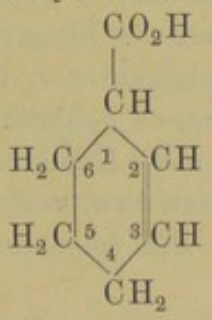
Cykloheptatriëncarbonsäure

III. 

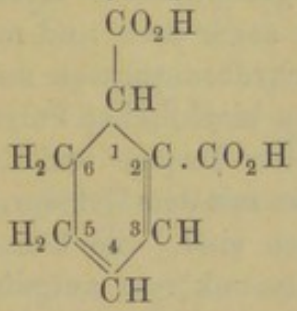
Ausnahmsweise werden für die betreffenden Körper auch ältere Namen angewandt, die ihre Darstellung berücksichtigen. Für die ungesättigten Verbindungen des Hexamethylens, von denen viele durch Hydrierung von Benzolderivaten hervorgegangen sind, kommt diese genetische Bezeichnung zum Ausdruck. Das Cyklohexen z. B. (I. oben) wird dabei auch Tetrahydrobenzol genannt.

Um die Stellung der doppelten Bindung anzugeben, bedient man sich häufig der von Baeyer vorgeschlagenen Nomenklatur, nach welcher das Zeichen Δ dem Namen vorangestellt wird. Man fügt demselben die Ziffern derjenigen Kohlenstoffatome, aus denen die doppelten Bindungen herausgehen, hinzu:

Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure

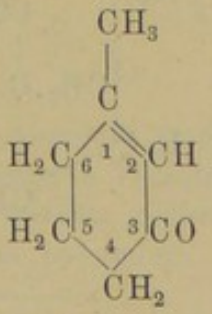


$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure

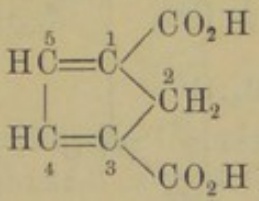


Einfacher und auch in vielen Fällen angewandt ist die Anfügung der die doppelten Bindungen angebenden Ziffer nach der Silbe -en, zum Beispiel:

Methyl-1-cyklohexen-1-on-3



Cyklopentadiën-3,5-dicarbonsäure-1,3.



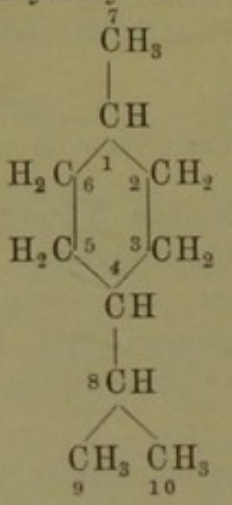
Für die Terpene und ihre zahlreichen Abkömmlinge, welche Derivate des Hexahydrocymols oder 1-Methyl-4-isopropylcyklohexans sind, hat v. Baeyer[1]) die aus folgendem Schema (I.) hervorgehende Numerierung vorgeschlagen. Das Terpineol z. B., für welches die Konstitution II. feststeht, wäre daher Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexen-1-ol-8:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 436 (1894).

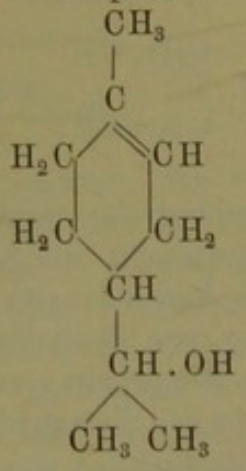
Hexahydrocymolkern

I.



Terpineol

II.



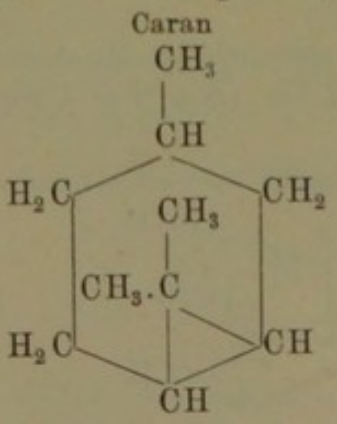
c) Bicyklische Verbindungen der alicyklischen Reihe.

Es gibt eine Menge sowohl natürlich vorkommender, wie künstlich dargestellter Verbindungen, welche zwei Ringkerne mit einem oder mehreren gemeinsamen Kohlenstoffatomen enthalten; ausnahmsweise kennt man sogar drei- und mehrkernige alicyklische Ringsysteme, wie in dem Perhydroanthracen und dem Perhydrophenanthren, $C_{14}H_{24}$.

Zu den bicyklischen Polymethylenverbindungen gehören viele wichtige Stoffe der Terpen- und Camphergruppe, welche Kombinationen des Cyklohexans mit dem Cyklopropan und Cyklobutan bzw. von zwei Cyklopentanringen sind. Sie können als Derivate der folgenden drei gesättigten Stammkörper aufgefaßt werden.

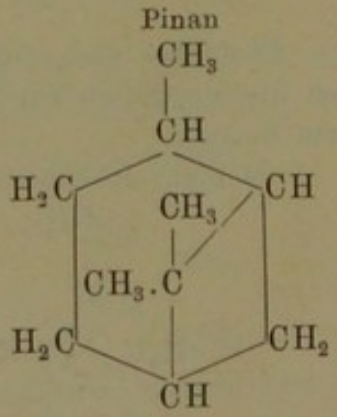
Caran

I.



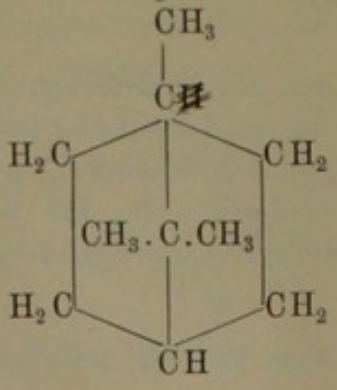
Pinan

II.



Camphan

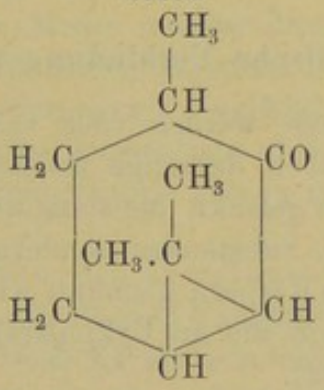
III.



Von I. leiten sich die Verbindungen der Carongruppe, von II. die der Pinengruppe und von III. die der Camphergruppe ab. Da auch diese Verbindungen vom Hexahydrocymol abgeleitet werden können, mit dem Unterschiede, daß das tertiäre Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe nochmals mit einem Ringatom des Hexamethylenkerns verbunden ist, könnte die Numerierung der Kohlenstoffatome in derselben Weise erfolgen, wie v. Baeyer für die einkernigen Hexahydrocymolderivate (siehe oben) vorgeschlagen hat. Demnach käme z. B. dem Caron (I.) die Bezeichnung Caranon-2, dem Campher (II.) der Name Camphanon-2 zu; der α-Bromcampher (III.) wäre Brom-3-camphanon-2, die Camphersulfonsäure (IV.) Camphanon-2-sulfonsäure-9 usw.

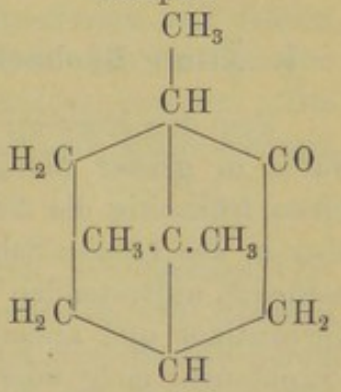
Caron

I.

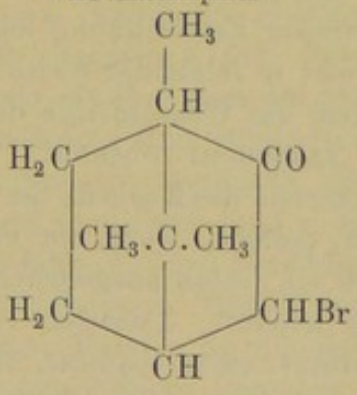


Campher

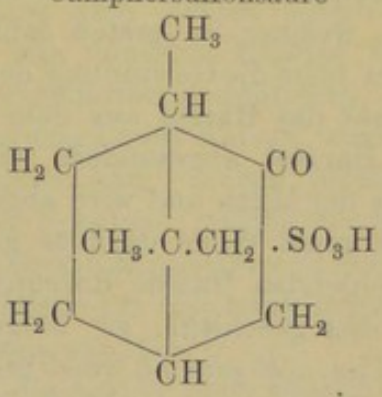
II.



α-Bromcampher



Camphersulfonsäure



Die Systematik und Nomenklatur bicyklischer Systeme, worüber sonst umfassende Vorschläge von M. Richter[1]) und A. v. Baeyer[2]) vorliegen, werden später im zweiten Abschnitte des speziellen Teiles ausführlicher behandelt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 586 (1896). — [2]) Ibid. **33**, 3771 (1900).

A. Theoretische Entwickelung der Chemie der alicyklischen Verbindungen.

1. Ältere Beobachtungen über alicyklische Verbindungen.

Von den Körpern der alicyklischen Klasse werden viele von der Natur in großer Menge erzeugt; daher haben derartige Substanzen schon frühzeitig die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Meistens werden aber in den älteren Schriften nicht die reinen Substanzen, sondern ihre natürlich auftretenden Gemische mit anderen Körpern genannt, wie das Terpentinöl und andere ätherische Öle, sowie die an Cycloparaffinen (Naphtenen) mehr oder weniger reichen Erdöle.

Schon der griechische Naturforscher und Arzt Dioscorides Pedanios, welcher im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung lebte, berichtet über die Gewinnung des Terpentinöles in folgender Weise: „Auch entsteht das Harzöl aus dem Harze, indem das Wasserartige desselben (des Harzes) abgesondert wird; dieses schwimmt obenauf, wie die Molke der Milch und wird abgesondert, während des Kochens des Harzes, indem reine Wolle darüber gehängt wird, welche, wenn sie von dem aufsteigenden Dunste durchnäßt wird, in ein Gefäß ausgedrückt wird; und dies geschieht, so lange das Harz kocht.“ Dasselbe berichtet Plinius: „*E pice fit, quod pissinum appellant, quum coquitur, velleribus supra halitum ejus expansis, atque ita expressis; . . . color oleo fulvus*[1]).“ Nach Ausbildung der Destillation wurde das Terpentin öfters in reinem Zustande dargestellt und von mehreren Gelehrten beschrieben. Noch im 16. Jahrhundert wurde es als eine dem Weingeist ähnliche Substanz betrachtet. Libavius nennt es *spiritus therebenthinae*, N. Lemery *esprit de therebentine;* der letztere hebt indes hervor, dieser Geist sei eigentlich „*une huile aetherée*“.

Andere ätherische Öle waren seit dem 13. Jahrhundert bekannt. Besonders die Anhänger von Paracelsus stellten bei ihren Bemühungen, aus den Pflanzen die „Quintessenz“ auszuziehen[2]), viele von denselben dar. Schon im 17. Jahrhundert nahm man wahr, daß aus vielen äthe-

[1]) Kopp, Geschichte d. Chemie 4, 392. — [2]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. org. Chem. 2, 1140.

rischen Ölen bei längerem Stehen ein kristallinischer Körper abgeschieden wird. Er wurde früher als ein Salz, später von Neumann als Campher betrachtet, bis andere Forscher, wie Brown (1725) und Geoffroy (1727), gegen diese Behauptung auftraten und das aus ätherischen Ölen anschießende Stearopten als flüchtiges Salz (z. B. *sal volatile Thymi*) auffaßten [1]).

Auch das Erdöl wurde frühzeitig erwähnt. Nach Herodotus komme es auf der Insel Zante vor, werde Pissasphaltum genannt und zum Balsamieren gebraucht. Plutarch erwähnt einen brennenden Steinölsee von Ekbatana und Dioscorides sowie Plinius, daß Erdöl für Beleuchtung anwendbar sei.

Der mit brennenden Gasen gesättigte Boden in Baku am Kaspischen Meere machte diese Gegend schon vor Hunderten von Jahren zu einem Sammlungsplatz für die Feueranbeter. Mit der Zeit ist eine Menge von neuen Fundstätten für das Erdöl entdeckt worden. Die technische Ausbeutung desselben und wissenschaftliche Untersuchung der Naphta wurde erst in späterer Zeit begonnen.

Die ersten in reinem Zustande dargestellten alicyklischen Verbindungen dürften Campher und das damit verwandte Borneol gewesen sein. Diese Körper scheinen den alten Griechen und Römern unbekannt gewesen zu sein. Erst im 5. Jahrhundert wurde der Campher von Aetius aus Amido in Mesopotamien unter dem Namen Caphura (Campher, arabisch Káfúr, wahrscheinlich vom Sanskrit, Kapūra, weiß, hergeleitet) erwähnt und als geschätztes Arzneimittel angepriesen. Der damals bekannte Stoff dürfte indes, da er aus dem Lande Kaïsur, unserem heutigen Sumatra, stammte, Borneol gewesen sein. Neben Moschus, Ambra und Sandelholz fand er sich unter den Schätzen, welche der Kalif Omar im Jahre 636 bei der Plünderung des Sassanidenpalastes in Madain am Tigris erbeutete. Später wurde es als kostbares Geschenk erwähnt, das indische Fürsten an die Herrscher Chinas sandten [2]).

Der gewöhnliche Campher kam durch die Araber nach Europa und wurde in einem aus dem 11. Jahrhundert herrührenden medizinischen Werke des arabischen Arztes Abn Dschafar Achmed, welches Synesius [3]) von Konstantinopel ins Griechische übersetzt hat, unter den gangbaren Arzneimitteln genannt. Unter dem Namen Ganphora wurde er im 12. Jahrhundert auch von der heiligen Hildegard erwähnt. Der italienische Reisende Marco Polo (1254 bis 1324) kannte beide Arten von Campher. Der von Kaïsur wäre kostbarer und würde mit Gold abgewogen, der chinesische dagegen billiger und im Südosten dieses Landes aus dem Campherbaum erhältlich. Trotzdem gingen die

[1]) Kopp, Geschichte d. Chemie **4**, 395. — [2]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. organ. Chem. **2**, 1155. — [3]) Synesius, *De febribus*, Editio Bernardi, S. 58 u. 240 (1749); vgl. Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 27 (1899).

Ansichten über den Ursprung des Camphers längere Zeit auseinander, und erst viel später wurde seine vegetabilische Natur erkannt. Agricola (1490 bis 1555) hielt ihn für ein Erdharz bzw. ein daraus sublimiertes Produkt; „der Behauptung einiger, daß derselbe eine Art Harz oder Gummi eines Baumes sei, widersprechen die Ansichten, daß zu seiner Darstellung Wärme angewandt wurde, denn mittels dieser ziehe man nicht aus den Pflanzen die edlen Bestandteile, sondern aus den Fossilien". Über ihren Ursprung berichtet Garcia de Orta 1653, daß nur der chinesische Campher nach Europa käme, da der von Sumatra und Borneo hundertmal teurer sei. Etwas später machte Kämpfer, der 1690 bis 1692 in Japan lebte, abermals auf die Verschiedenheit der beiden Campher aufmerksam.

Der Campher wurde frühzeitig der Einwirkung verschiedener Agenzien unterzogen. Schon Libavius spricht in seiner Schrift „Alchymia" (1595) von der Auflösung des Camphers in Salpetersäure. Kosegarten[1]) gelangte (1785), als er dem Körper durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure sein Phlogiston zu entziehen versuchte, zu einer eigentümlichen Säure, welche später Camphersäure genannt wurde, die der Oxalsäure zwar ähnlich, aber davon doch deutlich verschieden war. Dörfurth erklärte später (1793) die Säure mit als Benzoësäure identisch. Buillon-Lagrange wies aber 1797 ihre Eigentümlichkeit nach, und dies wurde von Buchholz (1809) bestätigt. Die Zusammensetzung des Camphers wurde durch Analysen von Dumas, sowie Blanchet und Sell zu $C_{10}H_{16}O$, die der Camphersäure von Malaguti, Laurent und Liebig zu $C_{10}H_{16}O_4$ festgestellt. Ihre Bildung aus jenem findet daher nach der Gleichung statt:

$$C_{10}H_{16}O + 3O = C_{10}H_{16}O_4.$$

Eine für die Ermittelung des inneren Baues des Camphermoleküles wichtige Entdeckung war die vermittelst Phosphorpentoxyd bewirkte Überführung desselben in Cymol seitens Dumas. Die Feststellung der Konstitution des Abbauproduktes erfolgte allerdings erst viel später (1873). Auch sonst fallen andere wichtige Arbeiten über den Campher in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts, wie die Feststellung der Beziehungen zwischen Campher und Borneol (Berthelot), ferner die Entdeckung der Camphoronsäure und Camphansäure, sowie der Substitutionsprodukte des Camphers.

Eine eingehendere Untersuchung der Hauptbestandteile der ätherischen Öle, der Terpene, begann eigentlich erst, nachdem die organische Elementaranalyse zu einer allgemeineren Anwendung gelangt war. Die Zusammensetzung des Terpentinöles wurde 1833 von Dumas[2]), und fast gleichzeitig von Blanchet und Sell[3]) zu $C_{10}H_{16}$ bestimmt. Nach der Entwickelung der fraktionierten Destillation gelang es auch,

---

[1]) *Dissertatio de Camphora et partibus, quae eam constituunt.* — [2]) Ann. Chim. phys. [2] 50, 225 (1832). — [3]) Berzelius, Årsberättelse 1834, 306.

aus anderen ätherischen Ölen reine und konstant siedende Anteile abzuscheiden, welche nach derselben Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt waren. Da nicht nur der Siedepunkt derselben ungleich war, sondern auch verschiedene Fraktionen das polarisierte Licht in wechselnder Weise drehten, zeigten sie sich häufig isomer. Sogar ein und dasselbe ätherische Öl konnte mehrere isomere Kohlenwasserstoffe enthalten.

Die Additionsfähigkeit der Terpene mit Säuren, Halogenen usw. wurde von diesem Zeitpunkte an genauer untersucht. Den ersten wohlcharakterierten Körper dieser Art hatte Kindt schon im Jahre 1803 dadurch erhalten, daß er auf Terpentinöl Chlorwasserstoff einwirken ließ; wegen der leichten Flüchtigkeit und des campherähnlichen Geruches nannte er diesen festen Körper künstlichen Campher. Die Zusammensetzung desselben wurde von Blanchet und Sell zu $C_{10}H_{16}.HCl$ festgestellt. Ein weiteres festes Umwandlungsprodukt (Terpinhydrat) hatte Geoffroy schon 1727 in altem Terpentinöl beobachtet. Blanchet und Sell[1]) sowie Dumas und Peligot[2]) zeigten, daß diesem sogenannten Terpentinölcampher die Formel $C_{10}H_{22}O_3$ bzw. $C_{10}H_{22}O_3 + aq.$ zukommt. Nach Wiggers[3]) ließ sich dieses Hydrat des Terpentinöls in beliebigen Mengen durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf das Öl in Gegenwart von Alkohol darstellen. Die wasserfreie Verbindung $C_{10}H_{20}O_2$ wurde später von Berzelius Terpin genannt.

Bei einer erneuten Untersuchung der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Terpentinöl fanden Souberan und Capitaine[4]), daß hierbei zwei verschiedene Additionsprodukte von gleicher Zusammensetzung $C_{10}H_{16}.HCl$ entstehen. Das eine stellte den bekannten künstlichen Campher dar, das andere war flüssig. Hieraus schlossen sie, daß in dem Öle zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe enthalten seien, welche auch optisch unterschieden werden konnten. Deville[5]) gab dem Kohlenwasserstoff, dessen Chlorwasserstoffverbindung flüssig blieb, der also anscheinend dem heutigen Dipenten entspricht, den Namen Tereben, während der dem festen Additionsprodukte entsprechende Kohlenwasserstoff den Namen Camphen erhielt. Von Deville rührt der erste Nachweis darüber her, daß die isomeren Kohlenwasserstoffe verschiedener ätherischer Öle bald mit einem, bald mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff zusammentreten können. Von dem Tereben zeigte er, daß es zwei Additionsprodukte, $C_{10}H_{16}.HCl$ und $C_{10}H_{16}.2HCl$, bilden konnte.

Auch die Oxydationsprodukte, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Terpentinöl entstehen, wurden von Deville untersucht. Aus denselben isolierte Cailliot[6]) die Terephtalsäure sowie die Terpentinsäure, $C_7H_{10}O_4$, welche, früher von Bromeis[7])

[1]) Ann. Chem. Pharm. **6**, 267 (1833). — [2]) Ibid. **14**, 75 (1835). — [3]) Ibid. **33**, 358 (1840); **57**, 247 (1846); vgl. Deville, ibid. **37**, 176 (1841). — [4]) Ibid. **34**, 311 (1840). — [5]) Ibid. **37**, 176 (1841). — [6]) Ibid. **64**, 376 (1848). — [7]) Ibid. **37**, 297 (1841).

entdeckt, von Rabourdain näher untersucht und als Terebinsäure bezeichnet wurde.

Die von Sobrero[1]) 1851 aufgefundene kristallinische Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$, welche unter der Einwirkung des Lichtes durch den Luftsauerstoff auf feuchtes Terpentinöl entsteht und später Sobrerol genannt worden ist, hat theoretisches Interesse, weil sie zur Aufklärung der Konstitution des Pinens beigetragen hat.

Die von Berthelot im folgenden Jahre begonnenen Untersuchungen sind in mancher Hinsicht bemerkenswert. Er zeigte[2]), daß das Terpentinöl unter bestimmten Bedingungen zwei Moleküle Chlorwasserstoff aufzunehmen vermag, unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_{16}.2\,HCl$. Ferner läßt sich dem künstlichen Campher der addierte Chlorwasserstoff entziehen, wobei ein fester Kohlenwasserstoff, das Camphen, entsteht[3]). Da man später lehrte, daß letzteres durch Oxydation in den Campher überführbar ist, so wurden die beiden Körperklassen nahe miteinander verknüpft. Von besonderem theoretischem Interesse sind die von Berthelot[4]) entwickelten Anschauungen über die Beziehungen zwischen dem Terpentinöl und den aus seinen Chlorwasserstoffverbindungen entstehenden Kohlenwasserstoffen. Unter diesen wurden folgende genannt und näher charakterisiert:

1. Terebenthen, der Hauptanteil des ätherischen Öles von *Pinus maritima*; es ist linksdrehend und bildet die Verbindungen $C_{10}H_{16}.HCl$ und $C_{10}H_{16}.2\,HCl$.

2. Australen, in dem Terpentin von *Pinus australis*, gleicht dem Terebenthen, ist aber rechtsdrehend.

3. Tereben, ölig, entspricht dem Kohlenwasserstoff von Deville (siehe oben), ist inaktiv und hat denselben Siedepunkt 160 bis 161° wie die beiden Kohlenwasserstoffe 1 und 2.

4. Terecamphen ist fest und wird aus dem Monohydrochlorid des Terebenthens erhalten; linksdrehend.

5. Austracamphen, aus dem Australen in ähnlicher Weise entstehend, dreht nach rechts.

6. Inaktives Camphen.

Alle Camphene treten mit nur einem Molekül Chlorwasserstoff zusammen.

Diese Resultate führten Berthelot zu wichtigen Schlüssen. Daraus, daß das Terecamphen mit dem ursprünglichen Terebenthen isomer ist, zog er den Schluß, daß die molekulare Anordnung des Terbenthenhydrochlorids mit dem des Terebenthens nicht identisch ist, wohl aber mit dem des Terecamphens. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ könnte als Ausgangspunkt für folgende Reihen aufgefaßt werden:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **80**, 106 (1851). — [2]) Ibid. **84**, 350 (1852). — [3]) Ibid. **110**, 367 (1859). — [4]) Ibid. Suppl. **2**, 226 (1862).

1. einer einatomigen, der Campholreihe (Monochlorhydrat, $C_{10}H_{16}HCl$, Camphene, $C_{10}H_{16}$, Campholalkohole, $C_{10}H_{18}.OH$);

2. einer zweiatomigen, der Terpilreihe (Hydrochloride, Terpilen, Hydrate $C_{10}H_{20}O_2$).

Jede dieser beiden Reihen bildet eine größere Gruppe, welche sich wieder in sekundäre Reihen (Australen, Terebenthen usw.) teilt, deren parallele und isomere Glieder sich zu je zweien entsprechen; jede hat als Typus einen inaktiven Kohlenwasserstoff, nämlich in der ersten Gruppe das Camphen, in der zweiten das Terpilen.

Nachdem Barbier[1]) 1872 gefunden hatte, daß das Terpinhydrat bei der Behandlung mit Brom und durch Einwirkung von Kali auf das entstandene Produkt in Cymol übergeht, wurde das Terpentinöl von Kekulé[2]), welcher es direkter durch Einwirkung von Jod in Cymol überführte, als ein Dihydrocymol aufgefaßt; es enthielt also eine unvollständig hydrierte Kette des Benzols, mit welcher Methyl und Isopropyl verbunden ist. Auf den Vorschlag Kekulés[3]) hin wurden die natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ Terpene genannt.

Unter den späteren Arbeiten der älteren Periode, welche zur Aufklärung des durch die häufigen Isomerien verworrenen Gebietes der Terpene gedient haben, sind ferner die von Tilden[4]) besonders erwähnenswert. Seiner Ansicht nach lassen sich die Terpene in zwei Klassen teilen, von denen die der einen gegen 156°, die der zweiten bei 176° sieden. Außerdem lassen sie sich durch ihr Additionsvermögen für Halogenwasserstoff, Halogene und Nitrosylchlorid, mit welchen sie gut charakterisierte Verbindungen eingehen, unterscheiden. Die der ersten Klasse, wozu das Terpentinöl gehört, nehmen nur ein Molekül Chlorwasserstoff auf. Ist der Kohlenwasserstoff feucht, so entsteht daneben das Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16}.2\,HCl$, welches aber kein primäres Reaktionsprodukt ist, da es auch aus den höher siedenden Terpenen der zweiten Klasse entsteht. Unter diesen nennt er das Citren aus Citronenöl, das Hesperiden aus Orangenöl, das Bergamen aus Bergamottenöl, das Carven aus Kümmelöl sowie die Terpene aus Fichtennadelöl und aus der Harzessenz. Dagegen bildet das von Alterberg[5]) im schwedischen und russischen Terpentinöl aufgefundene Sylvestren ein Dihydrochlorid, welches von denen der genannten Terpene verschieden ist.

Eine ähnliche Klassifizierung der Terpene stammt von Armstrong[6]) her.

Die genaue Charakterisierung der Terpene, welche die Erkennung ihrer Konstitution anbahnte, verdanken wir doch erst den wichtigen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 215 (1872). — [2]) Ibid. **6**, 439 (1873); vgl. Oppenheimer, ibid. **5**, 97 (1872). — [3]) Lehrb. d. org. Chem. **2**, 464. — [4]) Journ. Chem. Soc. **31**, 554 (1879); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 549 (1875); **12**, 1131 (1879). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1202 (1877). — [6]) Ibid. **11**, 1698 (1878).

und ausgedehnten Untersuchungen Wallachs, dessen erste Arbeit vom Jahre 1884 über diesen Gegenstand zu ungefähr jenem Zeitpunkt erschien, von welchem an die eigentliche Entwickelung der Chemie der alicyklischen Verbindungen beginnt. Aus diesem Grunde sollen die Arbeiten Wallachs und anderer Forscher, welche das Gebiet der Terpene aufgeklärt haben, in einem späteren Kapitel besprochen werden.

Die ersten Arbeiten über die alicyklischen Verbindungen der Erdöle erschienen um die Mitte des vorigen Jahrhunderts. Da sie aber nur diagnostischer Natur waren, sollen auch sie erst später, zusammen mit den nach 1880 ausgeführten, wichtigeren Untersuchungen über die Naphtene, der alicyklischen Hauptbestandteile vieler Erdöle, berücksichtigt werden.

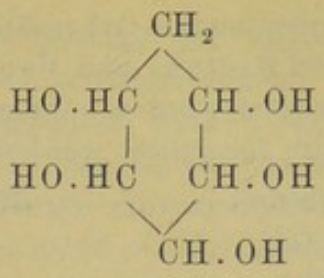
Dagegen sei hier einiger einzelner, zum Teil frühzeitig entdeckter alicyklischer Verbindungen gedacht, die teils in der Natur vorkommen, teils synthetisch dargestellt worden sind.

Oben wurde angegeben, daß die Abscheidung fester Körper, „flüchtiger Salze“ in vielen ätherischen Ölen beobachtet wurde. Von diesen Stearoptenen haben sich das schon im Jahre 1771 von Gaubius in dem Öle von *Mentha piperita* vorkommende Menthol[1]), $C_{10}H_{19}.OH$, sowie das gleichzeitig von Völckel[2]) und Gerhardt in Gemeinschaft mit Cahours[3]) im Fenchel- und Kümmelöl entdeckte Carvol, $C_{10}H_{14}O$, als alicyklisch gezeigt. Ersteres wurde längere Zeit für Japancampher gehalten, bis seine Zusammensetzung von Blanchet und Sell[4]) sowie von Dumas[5]) festgestellt wurde; seine Natur als Alkohol wurde von Oppenheim erkannt. Das Carvol hat dagegen die Eigenschaften eines Ketons, indem es ein Oxim und ein Phenylhydrazon bildet (Goldschmidt[6]). Mit Natrium und Alkohol geht es in den entsprechenden Alkohol, $C_{10}H_{15}.OH$, über (Leuckart[7]), eine Angabe, die sich später als irrig zeigte (vgl. das Carvol).

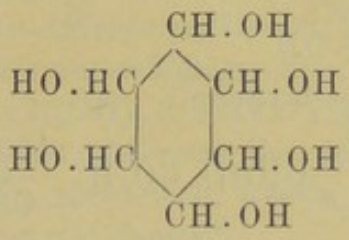
Die Chinasäure, welche sich später als ein Derivat des Cyklohexans und zwar als Tetraoxycyklohexancarbonsäure, $C_6H_7(OH)_4.CO_2H$, herausgestellt hat, wurde zum erstenmal von Hofmann[8]) im Jahre 1790 aus den bei der Mazeration von Chinarinden entstehenden Kalksalzen abgeschieden. Der Körper wurde später (1806) von Vauquelin[9]) von neuem entdeckt. Im Jahre 1849 isolierte Braconnot[10]) aus den Eicheln den Quercit, welchem die Formel eines Cyklohexanpentols

---

[1]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. org. Chem. **2**, 1194. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **35**, 308 (1840); **85**, 246 (1853). — [3]) Ibid. **35**, 309 (1840). — [4]) Ibid. **6**, 293 (1833). — [5]) Ibid. **6**, 252 (1833). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1729, 2220 (1885); **20**, 486 (1887). — [7]) Ibid. **20**, 114 (1884). — [8]) Crells Annalen 2, 314 (1790). — [9]) Ann. chim. phys. **59**, 162 (1806). — [10]) Ibid. [3] **27**, 392 (1849); Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. **81**, 103 (1852).



zukommt. Im folgenden Jahre fand Scheerer[1]) in der Muskelflüssigkeit den Inosit oder Cyklohexanhexol:



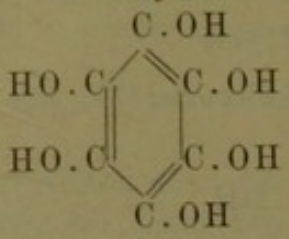
Derselbe Körper wurde später auch als Produkt der Lebenstätigkeit der Pflanzen aufgefunden[2]). Außer in der von Scheerer beobachteten optisch inaktiven Modifikation tritt der Inosit auch in zwei aktiven Formen auf. Die Entdeckung dieser und vieler anderer in der Natur erzeugten alicyklischen Verbindungen gehört doch einer späteren Zeit an, weshalb dieselben ausführlicher im speziellen Teil behandelt werden sollen.

Eine totale Synthese eines alicyklischen Körpers findet unter Vermittelung des Brunnerschen Verfahrens für die Kaliumdarstellung statt. Aus der dabei entstehenden, schon von Berzelius und Wöhler beobachteten schwarzen Masse, welche das sogenannte, auch durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf erwärmtes Kalium darstellbare Kohlenoxydkalium $(COK)_n$ enthält (Brodie[3]), erhielt Gmelin[4]) auf Zusatz von Wasser eine gelbe Lösung, worin das Kaliumsalz einer eigentümlichen, von ihm Krokonsäure (*κρόκον*, Saffran) genannten Verbindung vorhanden war. Ungelöst blieb dabei ein kochenilleroter Körper, der von Heller[5]) als das Kaliumsalz einer zweiten Säure, der Rhodizonsäure, erkannt wurde. Die Krokonsäure ist ein Oxydations- und Spaltungsprodukt der Rhodizonsäure und liefert nach Weil[6]) bei weiterer Oxydation die Leukonsäure. Durch eine spätere Untersuchung von Nietzki und Benckiser[7]) ist es sehr wahrscheinlich geworden, daß das Kohlenoxydkalium die Kaliumverbindung des Hexaoxybenzols, $C_6(OH)_6$, ist, und ferner bewiesen, daß die Rhodizonsäure, $C_6H_2O_6$, noch den Sechsring enthält. Dieser geht aber unter Einwirkung zugesetzten Alkalis in die Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, über, eventuell unter intermediärer

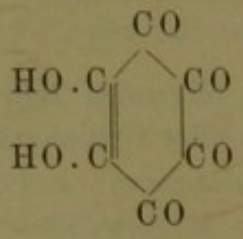
[1]) Ann. Chem. Pharm. **73**, 322 (1850). — [2]) Vohl, ibid. **99**, 125 (1856); **101**, 50 (1857); **105**, 330 (1858). — [3]) Liebig, ibid. **11**, 182 (1834); Brodie, ibid. **113**, 358 (1860). — [4]) Ibid. **37**, 58 (1841). — [5]) Journ. prakt. Chem. **12**, 193 (1837). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 187 (1861). — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 499 (1885); **19**, 293, 772 (1886).

Bildung einer Trioxycyklopentandioncarbonsäure (Zincke[1]). Die Leukonsäure ist schließlich von Nietzki und Benckiser als Cyklopentanpentanon, C_5O_5, charakterisiert worden. Die genannten Umwandlungen könnten in folgender Weise formuliert werden:

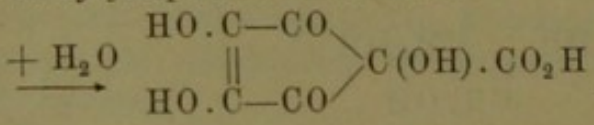
Hexaoxybenzol



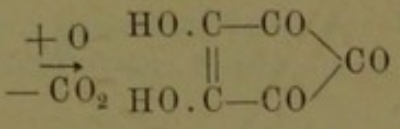
Rhodizonsäure



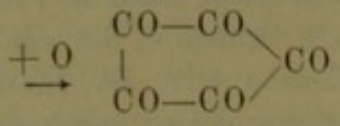
Trioxycyklopentandioncarbonsäure



Krokonsäure



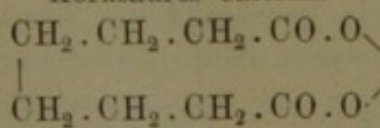
Leukonsäure



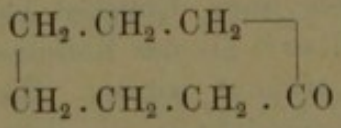
In den alicyklischen Umwandlungsprodukten des Kohlenoxydkaliums liegen daher sowohl gesättigte wie ungesättigte Derivate des Sechs- und Fünfringes vor. Ihre Bildung findet, wie bei den allermeisten älteren Synthesen von alicyklischen Körpern, unter Vermittelung eines zuerst gebildeten Benzolderivates statt.

Eine Ausnahme bildet allerdings das Suberon, welches 1836 von Boussingault[2]) durch die bekannte Synthese aus Korksäure dargestellt wurde. Nach späteren Untersuchungen enthält die Verbindung den Cycloheptanring, da es nach Dale und Schorlemmer[3]) zu α-Pimelinsäure oxydiert wird:

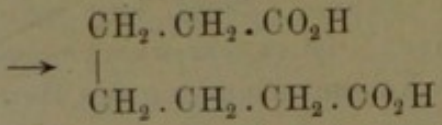
Korksaures Calcium



Suberon



α-Pimelinsäure



Die Konstitution der letzteren Säure ist durch die Synthese bewiesen. Die Suberonbildung stellt das erstere Beispiel der später so wichtig gewordenen Synthese von Ketoderivaten der Cycloparaffine dar (vgl. auch S. 2).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1267 (1887), Fußnote. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **19**, 308 (1836). — [3]) Ibid. **199**, 147 (1879); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 806 (1874).

Dagegen beruht die Bildung der folgenden alicyklischen Körper auf einer Addition an Benzolverbindungen.

Im Jahre 1835 machten Mitscherlich[1]) und gleichzeitig Peligot[2]) und Laurent[3]) die Beobachtung, daß, wenn man Chlor im Sonnenlicht auf Benzoldämpfe einwirken läßt, unter Addition das sogenannte Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, entsteht. Dieses wird durch alkoholisches Kali glatt in symmetrisches Trichlorbenzol übergeführt; Zink reduziert es in alkoholischer Lösung zu Benzol. Es stellt demnach Hexachlorcyklohexan dar. Ähnlich entsteht aus Brom und Benzol Hexabromcyklohexan (Mitscherlich[4]). Beim Zusammenbringen von Benzol mit wässeriger unterchloriger Säure wird fernerhin Benzoltrichlorhydrin, $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ (Cariùs[5]), gebildet. Dieses wird von stark verdünnten Alkalien teilweise in das entsprechende Glykol, die Phenose, $C_6H_6(OH)_6$, verwandelt, welche mit Inosit isomer ist und demnach ein Cyklohexanhexol darstellt.

2. Ältere Arbeiten über die Hydrierung von Benzolverbindungen.

Die Addition von nascierendem Wasserstoff an Benzolverbindungen wurde schon früh beobachtet. Diese Arbeiten bilden den Übergang zu der jetzigen Epoche der Entwickelung unserer Anschauungen über die alicyklischen Verbindungen. Sie werden deshalb getrennt von den über die oben erwähnten Additionsprodukte des Benzols behandelt, was sich auch aus dem Grunde empfiehlt, daß sie die ersten Versuche zur Erklärung der Konstitution der dabei entstehenden Körper enthalten.

Kolbe[6]) hatte im Jahre 1861 beobachtet, daß Benzoësäure in saurer Lösung rasch reduziert wird. Die Untersuchung wurde von Herrmann[7]) weitergeführt. Er ließ Natriumamalgam unter Erwärmen auf eine konzentrierte, wässerige Lösung von Benzoësäure einwirken, die er durch Chlorwasserstoff stets sauer hielt. Dabei entstand, neben neutralen Körpern, eine baldrianähnlich riechende, ölige Säure, die Benzoleïnsäure von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_2$. Ihre Salze erwiesen sich als leicht zu denen der Benzoësäure oxydierbar. Eine ähnliche, wahrscheinlich identische Säure hat Robert Otto[8]) kurz darauf durch Hydrierung von Hippursäure und hydrolytischer Spaltung des primär gebildeten Produktes sowie ferner durch Reduktion der Benzoylglykolsäure erhalten. Er erwähnt auch die Bildung einer wasserstoffärmeren Säure, $C_7H_8O_2$, die beim Umkristallisieren des Calciumsalzes der ersteren Säure entsteht. Nach einer späteren Untersuchung von Aschan[9]) liegt in der Benzoleïnsäure eine Tetrahydrobenzoësäure vor,

---

[1]) Pogg. Ann. **35**, 370 (1835). — [2]) Ann. Chim. Phys. [2] **56**, 66 (1834). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **23**, 68 (1837). — [4]) Ibid. **16**, 173 (1835). — [5]) Ibid. **136**, 323 (1865); **140**, 322 (1866). — [6]) Ibid. **118**, 122 (1861). — [7]) Ibid. **132**, 75 (1864). — [8]) Ibid. **134**, 303 (1865); **145**, 350 (1868). — [9]) Ibid. **271**, 231 (1892).

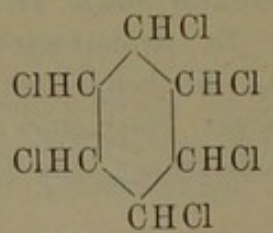
während wohl die letztere Säure ein Gemenge von dieser und von Benzoësäure ist.

1866 entdeckte Born[1]) bei der Behandlung von Phtalsäure mit Natriumamalgam die Hydrophtalsäure, $C_8H_8O_4$, welche von Gräbe[2]) näher untersucht wurde. 1867 beobachtete Mohs[3]) die Addition von Wasserstoff an Terephtalsäure, und Baeyer[4]) studierte 1870 die Hydrierung der Mellitsäure, welche sechs Wasserstoffatome aufzunehmen vermag, unter Bildung zweier isomerer Säuren, $C_6H_6(CO_2H)_6$, die leicht in Benzolderivate zurückverwandelt werden können.

Die Additionsprodukte der aromatischen Körper wurden von der Mehrzahl der älteren Chemiker als molekulare Verbindungen aufgefaßt, und demgemäß z. B. das Benzolhexachlorid als eine Anlagerung von sechs Atomen Chlor an Benzol, $C_6H_6 . Cl_6$, oder von drei Molekülen Chlorwasserstoff an Trichlorbenzol, $C_6H_3Cl_3 . 3\,HCl$, bezeichnet, welche Anschauung mit der leichten Rückverwandlung in Benzolverbindungen übereinstimmte. Ausnahmsweise machte sich die Ansicht geltend, daß jene Körper Fettverbindungen seien, welche Annahme indes diese Rückbildung unerklärt ließ. Eine Theorie, welche die Vorteile beider Anschauungen vereinigte, ohne ihre Nachteile zu besitzen, wurde von Gräbe[5]) gegeben. Den wesentlichen Inhalt seiner Ansicht findet man in folgenden Sätzen:

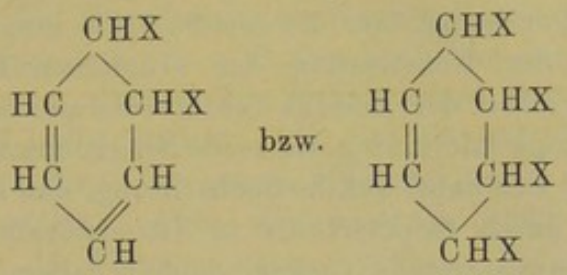
„Nimmt man an, daß für die aromatischen Verbindungen der geschlossene Ring das wesentlichste ist, und daß in den Additionsprodukten diese ringförmige Bindung erhalten bleibt, indem durch den Hinzutritt von zwei, vier oder sechs Verwandtschaftseinheiten zum aromatischen Kern nur die doppelte Bindung von ebensoviel Kohlenstoffatomen in die einfache übergeführt wird, so kann möglicherweise deshalb der leichte Übergang der Additionsprodukte in Körper vom Benzoltypus erfolgen, weil bei dieser ringförmigen Bindung von sechs Kohlenstoffatomen die Art der Lagerung der letzteren, wie sie nach Kekulé im Benzol anzunehmen ist, einen stabileren Charakter trägt, als die weniger innige der Additionsprodukte. Hiermit steht auch im Einklang, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, mehr wie sechs Valenzen zum Benzol zu addieren, während doch acht erforderlich sind, um die doppelte Bindung und die ringförmige Schließung zu lösen."

Nach Gräbe besitzt also das Benzolhexachlorid die Formel:



[1]) Zeitschr. f. Chemie 2, 199 (1866). — [2]) Gräbe und Born, Ann. Chem. Pharm. 142, 330 (1867). — [3]) Zeitschr. f. Chemie 3, 68 (1867). — [4]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 15, 43 (1870). — [5]) Ibid. 142, 333 (1867); 146, 66 (1868).

während einem Di- und Tetraadditionsprodukt die Konstitution



zukäme.

Fast gleichzeitig hatte Berthelot[1]) mitgeteilt, daß die Benzolkohlenwasserstoffe durch rauchende Jodwasserstoffsäure nicht nur sechs Wasserstoffatome aufzunehmen vermögen, sondern auch zuletzt durch weitere Aufnahme von Wasserstoff in Glieder der Paraffinreihe übergehen. Aus Benzol erhielt er dabei Hexan. Baeyer[2]) wiederholte unter Anwendung von Jodphosphonium als hydrierendes Agens diese Versuche. Beim Benzol fand sogar bei 350° keine Reduktion statt, auch Toluol nahm bei 310 bis 350° nur zwei Atome Wasserstoff auf, bei Xylol wurden bei 280 bis 320° vier Atome aufgenommen; nur Mesitylen ging nach mehrtägigem, zuletzt bis auf 320° gesteigertem Erhitzen in Hexahydromesitylen über. Letzteres enthält noch den sechsgliedrigen Kohlenstoffkern, da es bei längerem, gelindem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure „bis zum letzten Tropfen" in Trinitromesitylen übergeht[3]). Dagegen gelang es in keinem Falle, die Hydrierung bis zu einem Kohlenwasserstoff der Methanreihe zu treiben.

Zum selben Resultate gelangte 1877 Wreden[4]). Er hatte einige Jahre früher[5]) vergebens den Paraffinkohlenwasserstoff C_8H_{18} durch Reduktion der Camphersäure darzustellen versucht; die Reaktion blieb bei dem Kohlenwasserstoff C_8H_{16}, welchen er als Hexahydroisoxylol auffaßte, stehen. Auch aus Benzol, Toluol, m-Xylol und Cymol erhielt er nur die entsprechenden Hexahydroverbindungen. Als Reduktionsmittel wurde eine bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure in Gegenwart einer geringen Menge amorphen Phosphors angewandt und eine Temperatur von 280° eingehalten. Berthelots Angabe über die Bildung von Paraffinen schien demnach irrtümlich gewesen zu sein. Derselbe hat in einer späteren Publikation[6]) seine Angaben dahin modifiziert, daß bei mehrmaliger Behandlung des Benzols mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure bei 280° schließlich ein bei 68,5 bis 70° siedendes Produkt entsteht, welches ein Gemisch von Hexahydrobenzol, C_6H_{12}, mit einem

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] **7**, 53 (1867); **9**, 8 (1868). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **155**, 266 (1870). — [3]) Loc. cit. S. 275; M. Konowalow, welcher diesen Versuch wiederholte, erhielt dagegen nennenswerte Mengen von Trinitromesitylen nicht (Wischin, Die Naphtene, S. 12, Braunschweig 1901). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 153 (1877); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **9**, 242 (1877). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1379 (1873). — [6]) Bull. soc. chim. [2] **28**, 497 (1877).

Kohlenwasserstoff C_6H_{14} darstellt. Sonst ist es keinem anderen Forscher gelungen, die Hydrierung über die erstere Stufe hinaus zu treiben.

In betreff der Konstitution der erhaltenen Kohlenwasserstoffe schließt sich Wreden der Ansicht von Gräbe an, indem er annimmt, daß die ringförmige Anordnung der sechs Ringkohlenstoffatome erhalten bleibt. Er stützt sich dabei auf die Beobachtung, daß sich die erhaltenen Hydroprodukte durch Salpetersäure in Nitroderivate der entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe rückverwandeln lassen. Die Angabe hat sich später als ungenau erwiesen; die angebliche Bildung dieser Nitroverbindungen beruht wahrscheinlich auf der Gegenwart von unverändertem Ausgangsmaterial in den erhaltenen Hydroprodukten.

Wreden stellt folgende, mit dem von Baeyer erhaltenen Hexahydromesitylen vervollständigte homologe Reihe der „Hexahydrobenzole" auf:

	Siedepunkt Grad	Spezifisches Gewicht bei 100°
C_6H_{12}	69	0,76
C_7H_{14}	97	0,772
C_8H_{16}	118	0,781
C_9H_{18}	135 — 136	(0,79 [1])
$C_{10}H_{20}$	153 — 158	0,802 [2])

Obwohl diese Angaben Wredens von anderen Forschern teilweise als ungenau erwiesen worden sind, so haben seine Arbeiten doch ein unverkennbares theoretisches Interesse, da sie die erste homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen der Cycloparaffinreihe brachten. Wir werden auf diesen Punkt bei der Besprechung der Konstitution der Naphtene zurückkommen. Vorgreifend sei nur bemerkt, daß die „Hexahydrobenzole" Wredens mit den Kohlenwasserstoffen der Cyklohexanreihe nicht identisch sind, da bei der Hydrierung eine Umlagerung des Sechsringes in den Fünfring stattfindet.

3. Die Synthese alicyklischer Verbindungen seitens Freund und Perkin jr.

Bis vor etwa zwanzig Jahren war es üblich, die organischen Körper in die beiden großen Klassen Fettverbindungen und aromatische Verbindungen einzuteilen. Der abweichende chemische Charakter der letzteren wurde auf die ringförmige Anordnung der Kernatome zurückgeführt. Die oben genannten Additionsprodukte der Benzolverbindungen und andere damals bekannte alicyklische Stoffe wurden zu der aro-

[1]) Die Zahl ist durch Interpolation erhalten. — [2]) Da dieser Kohlenwasserstoff durch Hydrierung von Naphtalin dargestellt wurde, liegt in ihm kein wahres Homologe zu den anderen Gliedern vor.

matischen Reihe gerechnet, obwohl mehrere Reaktionen bekannt waren, welche weit mehr für ihre Zusammengehörigkeit mit den offenkettigen Methanderivaten sprachen. So z. B. das Verhalten des Hexachlor- und Hexabrombenzols zum alkoholischen Kali, welches eine Abspaltung von Halogenwasserstoff leicht bewirkt, oder des Benzoltrichlorhydrins, bei welchem ein Ersatz des Chlors gegen Hydroxyl schon durch sehr verdünntes Alkali erfolgt. Auch die meistens stark hervortretende Additionsfähigkeit der Terpene, deren cyklische Natur, wie erwähnt, durch ihre Zusammengehörigkeit mit dem Cymol frühzeitig erkannt worden war, wurde bei der Systematik nicht gebührend berücksichtigt.

Auf Grund dieser Zweiteilung der organischen Chemie war die Ansicht allgemein verbreitet, daß es nicht möglich sei, ringförmige Kohlenstoffkerne mit weniger als sechs Ringatomen darzustellen; die Versuche, alicyklische Verbindungen synthetisch zu gewinnen, waren aus demselben Grunde auf additionelle Reaktionen bei Benzolkörpern beschränkt.

Von grundlegender Bedeutung war daher die von Freund[1]) im Jahre 1882 gemachte Beobachtung, daß Trimethylenbromid durch Einwirkung von Natrium in einen Kohlenwasserstoff übergeht, in welchem gemäß folgender Gleichung:

$$H_2C\begin{cases}CH_2Br\\CH_2Br\end{cases} + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix} = H_2C\begin{cases}CH_2\\|\\CH_2\end{cases} + 2\,NaBr$$

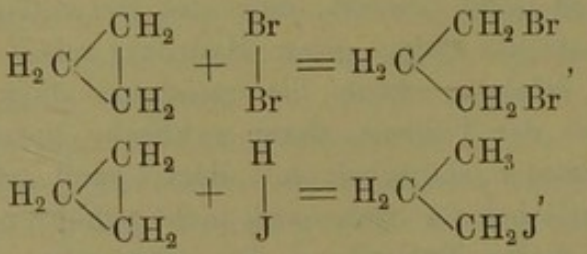
ein Ringkern von drei Kohlenstoffatomen angenommen werden mußte. Frühere Versuche in dieser Richtung von Reboul[2]) hatten den erwünschten Erfolg nicht gehabt. Freund versetzte trockenes Trimethylenbromid mit Natriumstückchen und erhitzte die Flüssigkeit bis auf ihren Siedepunkt. Das entweichende Gas war mit leuchtender Flamme brennbar und zeigte einen dem gewöhnlichen Propylen und Butylen ähnlichen Geruch. Gegen Brom verhielt es sich anders als Propylen. Während letzteres beim Durchleiten durch Brom von demselben leicht und vollständig unter Bildung von Propylenbromid, $CH_3 . CHBr . CH_2Br$, absorbiert wird, wirkte das aus Trimethylenbromid erhaltene Gas anscheinend gar nicht darauf ein. Erst nach mehrmaligem Durchleiten durch überschüssiges Brom entstand eine zur Untersuchung genügende Menge eines Dibromids, welches sich mit dem als Ausgangsmaterial angewandten Trimethylenbromid identisch erwies.

Gegen höchst konzentrierte Jodwasserstoffsäure zeigte sich das Gas bei weitem nicht so indifferent, indem es fast ebenso leicht wie gewöhnliches Propylen in Reaktion trat. Das erhaltene Produkt war primäres Propyljodid, während Propylen unter denselben Umständen Isopropyljodid liefert. Auch hierdurch war also die Isomerie

---

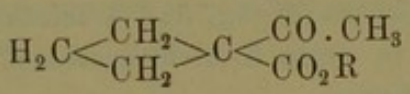
[1]) Monatsh. f. Chem. 3, 625 (1882). — [2]) Compt. rend. 78, 1775 (1874)

der beiden Kohlenwasserstoffe sicher festgestellt worden. Da die Bildung von Trimethylenbromid und primärem Propyljodid nur durch Aufspaltung eines ringförmigen Kernes erklärlich wird, im Sinne der Gleichungen:

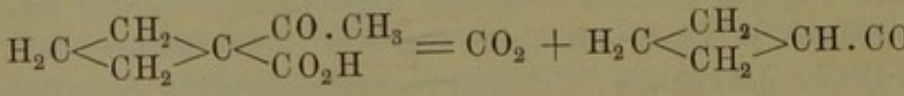


so war dadurch die Konstitution des neuen Kohlenwasserstoffs, welcher von Freund Trimethylen genannt wurde, erwiesen.

Dieser Synthese folgten bald andere, welche zur Bildung von alicyklischen Ketonen und Säuren führten. W. H. Perkin jr. ließ [1]) Trimethylenbromid auf Natracetessigester einwirken und erhielt dabei einen Ester, welchem er die Konstitution

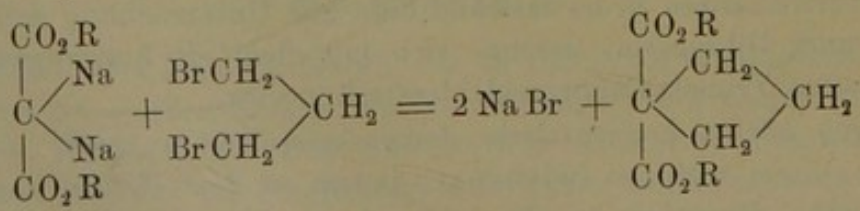


beilegte. In einer späteren Publikation [2]) zeigte er, daß die daraus durch Verseifen erhaltene Säure, die Acetotetramethylencarbonsäure, leicht Kohlendioxyd abgibt, unter Bildung eines Ketons, des Acetotetramethylens:



was mit ihrer Natur als β-Ketonsäure übereinstimmte. Aus Natriumbenzoylessigester erhielt er ähnlich den Ester der Benzoyltetramethylencarbonsäure, welche analog in Kohlendioxyd und Benzoyltetramethylen zerfiel. Letzteres erwies sich bei gewöhnlicher Temperatur gegen Brom indifferent. Es stellte demnach eine gesättigte Verbindung dar und müßte folglich einen Kohlenstoffringkern enthalten.

Ferner gelang es ihm, aus Malonsäureester, zwei Molekülen Natriumäthylat und Trimethylenbromid den nach der Gleichung



entstehenden Ester der Tetramethylendicarbonsäure darzustellen. Nach dem Verseifen stellt letztere eine feste Substanz dar, welche beim Er-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 208 (1883). — [2]) Ibid. **16**, 1787 (1883).

hitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd abgibt, unter Bildung der Cyklobutanmonocarbonsäure:

$$H_2C\begin{<}CH_2\\CH_2\end{>}C\begin{<}CO_2H\\CO_2H\end{} = CO_2 + H_2C\begin{<}CH_2\\CH_2\end{>}CH.CO_2H.$$

Die Konstition der obigen Cyklobutanverbindungen wurde in folgender Weise bewiesen. Die aus Acet- bzw. Benzoylacetessigester entstehenden Verbindungen zeigten sich mit den entsprechenden Allylderivaten nicht identisch, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

a) Siedepunkte.

In der Cyklobutanreihe	Grad	In der Allylreihe	Grad
Ester der Acetyltetramethylencarbonsäure .	223—225	Allylacetessigester . . .	206
Acetyltetramethylen . .	109—110	Allylaceton	128—130
Benzoyltetramethylen . .	258—260	Allylacetophenon	235—238
Tetramethylendicarbonsäureester	223—225	Allylmalonsäureester . .	219—221
Tetramethylencarbonsäure	193—195	Allylessigsäure	183

b) Schmelzpunkte.

Benzoyltetramethylencarbonsäureester	59—60	Allylbenzoylessigester . .	flüssig
Benzoyltetramethylencarbonsäure	142—144	Allylbenzoylessigsäure .	122—125
Tetramethylendicarbonsäure	154—156	Allylmalonsäure	103

Die vom Acet- und Benzoylessigester abgeleiteten Verbindungen zeigten ferner beim Verseifen, selbst beim Erhitzen mit konzentriertem Alkali auf 150°, große Beständigkeit. Dagegen zerfällt der Allylacetessigester schon beim Kochen mit verdünnten Alkalien in Allylessigsäure, Aceton und Kohlensäure. Ähnlich entsteht aus Allylbenzoylessigester mit Kali Benzoësäure, während Benzoyltetramethylencarbonsäure unangegriffen bleibt. Schließlich addieren die Allylverbindungen sogleich zwei Atome Brom, wogegen die Körper des Tetramethylentypus bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen werden.

Bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf Acet- und Benzoylessigester erhielt Perkin jr. [1]) analoge Produkte, welche als Derivate des Trimethylens aufzufassen waren. Inzwischen hatten auch Fittig und Roeder [2]) die Reaktion zwischen Äthylenbromid und Malonsäure-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2136 (1883). — [2]) Ibid. **16**, 372, 2592 (1883); Ann. Chem. Pharm. **227**, 13, 25 (1885); vgl. ferner: Fittig und Marburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3414 (1885).

ester studiert. Sie gelangten dabei zu dem Säureester $C_3H_4(CO_2C_2H_5)_2$, dessen Bildung sie in folgender Weise interpretierten:

$$BrCH_2.CH_2.Br + NaHC\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} = Br.CH_2.CH_2.CH\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} + NaBr;$$

$$Br\,CH_2.CH_2.CH\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} = CH_2:CH.CH\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} + HBr.$$

Auch die dem Ester entsprechende freie Säure, welche demnach Vinylmalonsäure, $CH_2:CH.CH(CO_2H)_2$, wäre, wurde dargestellt. Sie nahm leicht Bromwasserstoff auf unter Bildung einer wohlcharakterisierten Bromäthylmalonsäure, welche mit siedendem Wasser glatt in Butyrolaktoncarbonsäure überging:

Vinylmalonsäure

$$CH_2:CH.CH\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + HBr \rightarrow$$

Bromäthylmalonsäure

$$CH_2Br.CH_2.CH\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

Butyrolaktoncarbonsäure

$$\xrightarrow{-HBr} \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH.CO_2H\\ |\qquad\quad |\\ O\text{———}CO\end{matrix}$$

Aus der Vinylmalonsäure wurde durch Kohlendioxydabspaltung die einbasische Vinylessigsäure erhalten, $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$, welche also nach Fittig und Roeder als mit Crotonsäure isomer aufgefaßt wurde.

Gleichzeitig war auch Perkin jr.[1]) mit dem Studium derselben Reaktion beschäftigt, doch faßte er ihren Verlauf anders auf:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{matrix} + Na_2C\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}C\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} + 2\,NaBr.$$

Die obenerwähnte Vinylmalonsäure wäre demnach Cyklopropandicarbonsäure, die Vinylessigsäure Cyklopropancarbonsäure. Dementsprechend reagiert keine von beiden mit Brom in der Kälte, erst beim Erwärmen tritt Entfärbung unter Bromwasserstoffentwickelung ein. Die von Fittig und Roeder beobachtete Addition von Bromwasserstoff wäre auf die Unbeständigkeit des Trimethylenringes zurückzuführen und der von Freund vermittelst Jodwasserstoff bewirkten Aufspaltung des Trimethylens analog. Um die Einwände Fittigs[2]) gegen diese Auffassung zu entkräften, zeigte Perkin, daß der mit Natriumäthylat versetzte Trimethylendicarbonsäureester mit Benzylchlorid bzw. Äthyljodid nicht reagiert, was sonst bei allen monoalkylsubstituierten Malonsäureestern, zu denen derselbe nach Fittigs Ansicht

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 54 (1884); **18**, 1734 (1885); **19**, 1049 (1886). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **227**, 25 (1885).

gehört, beobachtet worden war. In der Tat spricht das ganze Verhalten der genannten Verbindungen mehr für ihre cyklische Natur. Endgültig wurde letztere erst im Jahre 1899 bewiesen, als es J. Wislicenus[1]) sowie Fichter und Krafft[2]) gelang, die wahre Vinylmalonsäure darzustellen, die sich mit der Trimethylencarbonsäure als nicht identisch erwies.

Später hat V. H. Perkin jr. noch andere Cykloparaffincarbonsäuren synthetisch dargestellt. Aus dem als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} RO.CO \\ RO.CO \end{matrix}\!\!>\!CHNa + BrCH_2.CH_2.CH_2Br + NaHC\!<\!\begin{matrix} CO_2R \\ CO_2R \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} RO.CO \\ RO.CO \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH\!<\!\begin{matrix} CO_2R \\ CO_2R \end{matrix} + 2\,NaBr$$

entstehenden Pentan-ω,ω-tetracarbonsäureester erhielt er, nach Überführung desselben in die Dinatriumverbindung, vermittelst Jod oder Brom die Pentamethylentetracarbonsäureester:

$$H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2.CNa\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO.OR \end{matrix} \\ CH_2.CNa\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO.OR \end{matrix} \end{matrix} + J_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2.C\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO.OR \end{matrix} \\ CH_2.C\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO.OR \end{matrix} \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Nach dem Verseifen des Esters spaltet die freie Tetracarbonsäure beim Erhitzen 2 Mol. Kohlendioxyd ab, unter Bildung der Pentamethylen-1.2-dicarbonsäure[3]).

Zusammen mit mehreren Schülern gelang es Perkin, einige andere Cykloparaffincarbonsäuren darzustellen, die in dem speziellen Teil beschrieben werden sollen. Hier mag nur noch erwähnt werden, daß er in Gemeinschaft mit Colman[4]) durch Einwirkung von 1,4-Dibrompentan auf Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester den 1-Methylpentamethylen-2,2-dicarbonsäureester und den 2-Acetyl-1-methyl-pentamethylen-2-carbonsäureester darstellte, welche nach dem Verseifen und der Abspaltung von Kohlendioxyd 1-Methylpentamethylen-2-carbonsäure (1) und 1-Methylpentamethylenmethylketon (2) lieferten:

$$H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH.CH_3 \\ | \\ CH_2-C(CO_2H)_2 \end{matrix} = CO_2 + H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH.CH_3 \\ | \\ CH_2-CH.CO_2H \end{matrix} \quad (1);$$

$$H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH.CH_3 \\ | \\ CH_2-C\!<\!\begin{matrix} CO.CH_3 \\ CO_2H \end{matrix} \end{matrix} = CO_2 + H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH.CH_3 \\ | \\ CH_2.CH.CO.CH_3 \end{matrix} \quad (2).$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2047 (1899). — [2]) Ibid. **32**, 2799 (1899). — [3]) Ibid. **18**, 3246 (1885); **35**, 2105 (1902). — [4]) Ibid. **21**, 739 (1888); Journ. chem. Soc. **53**, 194, 199 (1888).

Es gelingt wohl, vermittelst der wichtigen Methode von Perkin jun. Derivate des Cyklopropans, Cyklobutans, Cyklopentans und Cyklohexans, nicht aber Abkömmlinge des Cykloheptans[1]), welche nur unter außerordentlicher Schwierigkeit entstehen, darzustellen.

4. v. Baeyers Spannungstheorie.

Von einem sehr wichtigen Einfluß auf die Entwickelung der alicyklischen Chemie war eine 1885 von Adolf v. Baeyer publizierte Abhandlung[2]), betitelt „Theorie der Ringschließung und der doppelten Bindung". Baeyer war damals mit einer Untersuchung über verschiedene Derivate des Acetylens und Diacetylens beschäftigt und hatte dabei Gelegenheit, die große Neigung derselben zum Explodieren zu beobachten. Er erklärte diese Eigenschaft durch die Annahme, daß bei dem Übergang des acetylenförmig gebundenen Kohlenstoffes in gewöhnliche Kohle viel Wärme frei wird. Der Versuch, die Ursache dieser Erscheinung klarzulegen, führte ihn zu Spekulationen über die Natur der Ringbindung, der doppelten und dreifachen Bindung.

Die Ringbindung ist nach ihm diejenige Erscheinung, welche am meisten über die räumliche Anordnung der Atome Auskunft gibt. Wenn sich eine Kette von fünf oder sechs Gliedern sehr leicht, eine von weniger oder mehr Gliedern schwierig oder auch gar nicht schließen läßt, so müssen dafür offenbar räumliche Gründe vorhanden sein. Um diesen Tatsachen Rechnung zu tragen, stellte er, im Anschluß an die Theorie von van 't Hoff und Le Bel, folgende zwei Sätze auf:

„Die vier Valenzen des Kohlenstoffs wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der (als Kohlenstoffatom gedachten) Kugel mit den Tetraëderecken (des Monocarbonidsystems) verbinden, und welche miteinander einen Winkel von 109° 28′ machen.

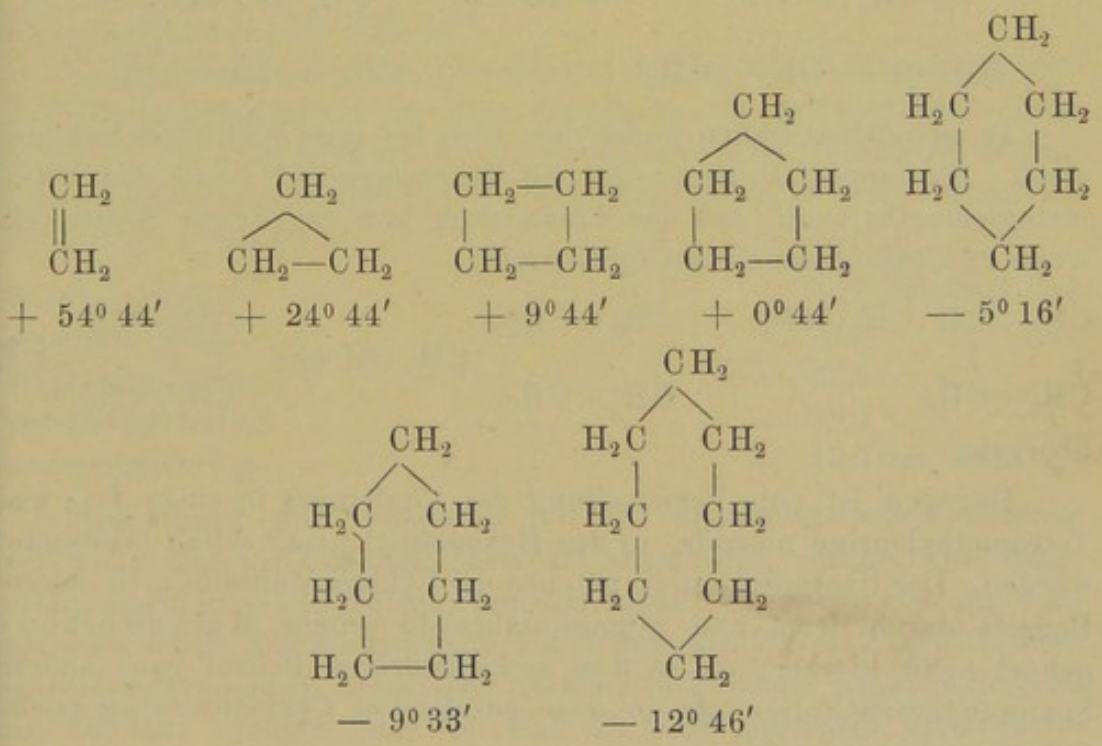
Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat."

Macht man an der Hand geeigneter Modelle den Versuch, eine größere Anzahl von Kohlenstoffatomen ohne Zwang, d. h. in der Richtung der Tetraëderachsen oder der Drähte des Modelles zu verbinden, so erhält man entweder eine Zickzacklinie, oder einen aus fünf Atomen bestehenden Ring, da der Winkel des regelmäßigen Fünfecks 108° nur sehr wenig von dem Winkel 109° 28′ abweicht, den die Valenzrichtungen miteinander bilden. Bei der Herstellung eines größeren oder kleineren Ringes muß man die Drähte verbiegen, d. h. es tritt im Sinne des zweiten Satzes eine Spannung ein.

---

[1]) Freer und Perkin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 738 (1888). — [2]) Ibid. **18**, 2277 (1885); vgl. auch ibid. **23**, 1275 (1890).

Als den einfachsten aus mehreren Methylengruppen bestehenden Ring betrachtet v. Baeyer das Äthylen, welches als Dimethylen aufgefaßt werden kann. Zur Herstellung der darin vorkommenden doppelten Bindung müssen die beiden Achsen soweit gebogen werden, bis sie parallel sind, d. h. eine jede Achse muß um $^1/_2$ 109° 28′ = 54° 44′ von ihrer Ruhelage abgelenkt werden. Beim Trimethylen beträgt der Winkel, den die Achsen miteinander bilden, 60°, die Ablenkung einer jeden ist daher $^1/_2$ (109° 28′ — 60°) = 24° 44′; beim Tetramethylen $^1/_2$ (109° 28′ — 90°) = 9° 44′; beim Pentamethylen, entsprechend dem Winkel des regelmäßigen Fünfecks von 108°, $^1/_2$ (109° 28′ — 108°) = 0° 44′; beim Hexamethylen $^1/_2$ (109° 28′ — 120°) = —5° 16′, d. h. die Achsen müssen um je 5° auseinander gebogen werden. Wir können hinzufügen, daß derselbe Winkel für Heptamethylen, von welchem zur Zeit der Aufstellung der Spannungstheorie kein Derivat sicher bekannt war, $^1/_2$ (109° 28′ — 128° 34′) = —9° 33′ beträgt, für Oktomethylen $^1/_2$ (109° 32′ — 135°) = — 12° 46′, vorausgesetzt, daß die Ringkohlenstoffatome sämtlich in einer Ebene liegen. Folgende Zusammenstellung gibt über diese Verhältnisse eine klare Vorstellung:

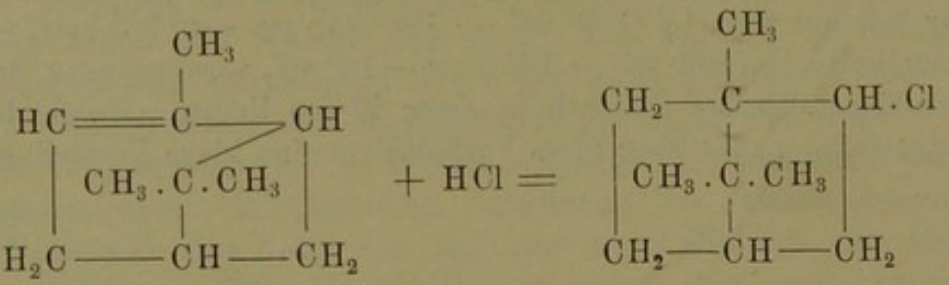


v. Baeyer hebt nun hervor, daß das Dimethylen in der Tat der lockerste Ring ist, welcher von Bromwasserstoff, Brom und sogar von Jod gesprengt wird, das Trimethylen wird nur von Bromwasserstoff, aber nicht durch Brom (in der Kälte) aufgelöst, das Tetramethylen und Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen.

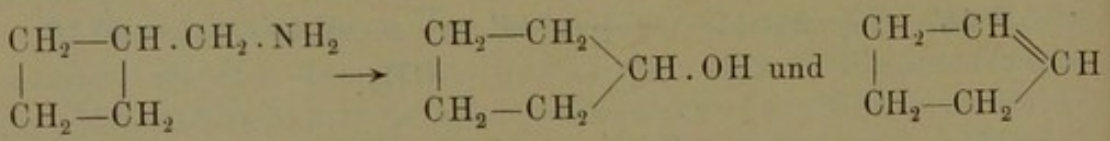
Spätere Untersuchungen haben gelehrt, daß die scharfsinnige Hypothese v. Baeyers sich in allem Wesentlichen gut bewährt hat. Außerdem wirkte sie auf die synthetische Ausarbeitung des alicyk-

lischen Gebietes anregend und fruchtbringend, weshalb ihr in der Geschichte des letzteren ein hervorragender Platz zukommt.

Die durch die Spannungstheorie vorgesehene größte Stabilität des Pentamethylenringes ist durch eine Unzahl von Beobachtungen bestätigt worden, wie wir in den folgenden Kapiteln sehen werden. Seine Aufspaltung findet im allgemeinen nur unter Oxydation statt. Unter Zufuhr von Wärme gehen sogar die Kohlenwasserstoffe der Cyklohexan- und Cykloheptanreihe in die der Cyklopentanreihe über, und wenn der Hexamethylenkern mit Sauerstoff beladen ist, findet die Umlagerung sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur statt (siehe folgendes Kapitel). Bei der Besprechung der Terpene sind mehrere Fälle beschrieben worden, in denen der dicyklisch gebundene Kohlenstoffring des Tetramethylens die Neigung zeigt, in den Fünfring überzugehen, z. B. bei der Verwandlung des Pinens in Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid[1]):



In geeigneten Fällen findet dies auch bei monocyklischen Gebilden statt. So fanden Demjanow und Lutschinow[2]), daß das Tetramethylenmethylamin, bei der Einwirkung von salpetriger Säure, teilweise in Cyklopentanol und Cyklopenten



übergeht.

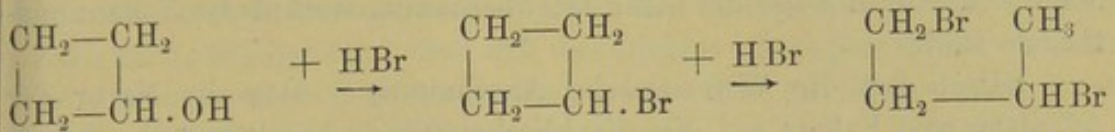
Dagegen ist eine Verwandlung des Fünfringes in einen Tri- und Tetramethylenring niemals, in den Hexamethylenring selten beobachtet worden. Der Übergang von Naphtenen der Cyklopentanreihe in bromierte Benzole durch Brom und Aluminiumbromid seitens Markownikows gehört nicht hierher, da in dem sechsgliedrigen Benzol ganz andere Spannungsverhältnisse als in dem gesättigten Cyklohexanring (siehe unten) vorhanden sind.

Bei den gesättigten Verbindungen der Cyklopentan- und Cyklohexanreihe findet, in Übereinstimmung mit der Spannungstheorie, niemals Ringspaltung durch Halogen oder Halogenwasserstoff statt, sofern nicht eine Oxydation gleichzeitig mit eintritt oder die Bindung durch Anhäufung von Sauerstoffatomen an dem alicyklischen Kern gelockert ist.

---

[1]) Wagner und Brickner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2302 (1899). — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 26 (1903).

Dagegen ist in der Reihe des Cyklobutans (Tetramethylens) eine solche Aufspaltung später beobachtet worden, und zwar schon durch Bromwasserstoff. Der Tetramethylenalkohol (Cyklobutanol) geht nämlich beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure teilweise in 1.3-Dibrombutan über (Perkin jr.[1]):



Weiteres über die relative Beständigkeit der verschiedenen Polymethylenringe wird später im 13. Kapitel gegeben. Dort wird auch die relative Leichtigkeit, womit diese Ringe entstehen, besprochen. Perkin jr., welcher durch seine zahlreichen Synthesen große Erfahrung in letzterer Hinsicht erworben hat, spricht sich 1902 dahin aus[2]), „daß die Spannungstheorie genauer ist und der Wahrheit näher kommt in bezug auf die positiven Spannungswinkel, z. B. beim Äthylen, Trimethylen, Tetramethylen und Pentamethylen, als in bezug auf die Beständigkeit von Kohlenstoffringen, für welche ein negativer Spannungswinkel in Frage kommt, wie dies beim Hexamethylen, Heptamethylen, Oktomethylen usw. der Fall ist".

Die Berechnung des Energieverlustes infolge der Ringspaltung und der Wasserstoffaufnahme bei dem Übergang der Polymethylene (einschließlich des Dimethylens) in die entsprechenden gesättigten aliphatischen Verbindungen ergibt nach den Untersuchungen von Stohmann und Kleber[3]) für den

Dimethylenring	32,3 bis 38,5	Cal.
Trimethylenring	38,1	„
Tetramethylenring	42,6	„
Pentamethylenring	16,1	„
Hexamethylenring	13,9 bis 14,8	„

Dies stimmt nur annähernd mit der Spannungstheorie überein, auch wenn man die Dimethylenderivate ausschließt, welche keine Ringverbindungen in gewöhnlichem Sinne darstellen. Es scheint aber von vorn herein natürlich, daß mechanische Gesichtspunkte für die Stabilität bzw. das Bildungsvermögen chemischer Systeme nicht allein ausschlaggebend sein können, sondern daß von Fall zu Fall außerdem konstitutive Einflüsse sowie Affinitätsverhältnisse der beteiligten Atome und Gruppen mit hineinspielen. Es hat sich gezeigt, daß z. B. die Anhäufung von Seitenketten in dem Trimethylenkerne ihre Stabilität bedeutend vermindert, und andererseits wird die Schließung des Tetramethylenkernes durch den indirekten Einfluß gewisser Seitenketten, wie der Carbäth-

[1]) Chem. News **69**, 202 (1894); Chem. Centralbl. 1894, **1**, 1023. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2105 (1902). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 475 (1892); vgl. V. Meyer und Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie **2**, 7.

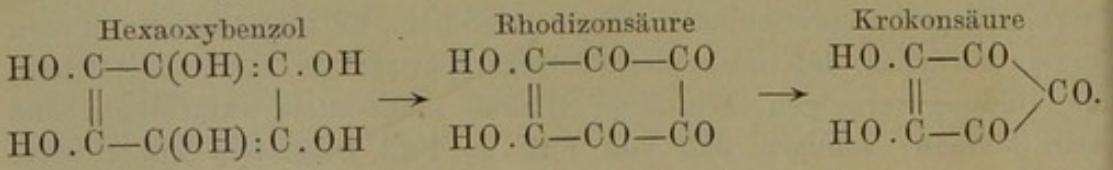
oxylgruppe, der Methyl- und der Äthylgruppe, entschieden begünstigt. Hierüber verweisen wir auf das 13. Kapitel. Man gelangt zu dem Schlusse, daß die Spannungstheorie v. Baeyers kein Gesetz ist, sie gibt nur ein in breiten Zügen versinnlichtes Bild der Verhältnisse wieder, ebenso wie die Annahme van 't Hoffs und Le Bels von einer konstanten Lage der Affinität überhaupt, worauf die Spannungstheorie fußt.

Bloch hat die Wernersche Anschauung[1]) über die Natur der Affinität und Valenz auf die alicyklischen Ringe übertragen[2]). Seiner Ansicht nach werden die „Spannungsverhältnisse" dadurch besser erklärt als durch die Theorie von v. Baeyer.

Die erwähnten Spekulationen v. Baeyers beziehen sich nur auf alicyklische Systeme mit einfach gebundenen Kohlenstoffatomen. Wenn Äthylenbindungen im Kerne vorhanden sind, so treten andere Spannungsbeträge auf. In betreff der Entfernungen zwischen einfach und doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen liegen Berechnungen von A. König[3]) vor. Bezeichnet man die Entfernung im ersten Falle mit a, so ist sie für die doppelte Bindung im Cyklopenten, C_5H_8, gleich 0,7501588 a, im Dihydrobenzol (Cyklohexadiën), C_6H_8, gleich 0,70719 a, im Tetrahydrobenzol (Cyklohexan), C_6H_{10}, gleich 0,68792 a.

5. Die oxydative Aufspaltung von Benzolverbindungen unter Bildung von Cyklopentanderivaten nach den Arbeiten von Zincke und Hantzsch.

Früher (S. 15) wurde die Bildung der Krokonsäure aus dem Hexaoxybenzol bzw. der Rhodizonsäure unter Einwirkung von Alkalien kurz erwähnt. Nach der jetzigen Anschauung oxydiert sich das Kaliumsalz des Hexaoxybenzols zu Rhodizonsäure, welche dann unter weiterer Oxydation und Umlagerung des Sechsringes in einen Fünfring in Krokonsäure übergeht, im Sinne der Gleichungen:



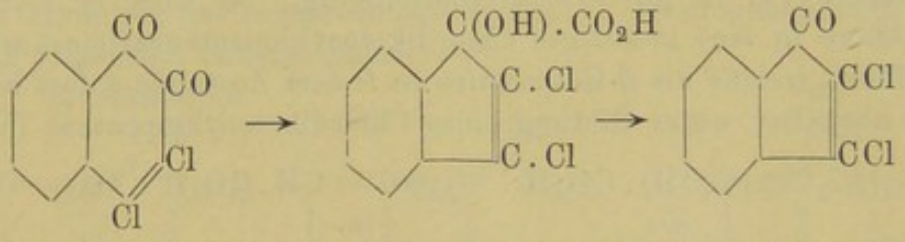
Die Arbeiten von Zincke und Hantzsch, welche kurz nach der Aufstellung der Spannungstheorie v. Baeyers erschienen, haben gezeigt, daß diese Umlagerung keineswegs alleinstehend ist, sondern daß

---

[1]) Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz, Vierteljahrsschr. der naturforsch. Ges. in Zürich 36, 129 (1891). — [2]) E. Bloch; A. Werners Theorie des Kohlenstoffatoms und die Stereochemie der carbocyklischen Verbindungen (Carl Fromme, Wien und Leipzig 1903), S. 27. — [3]) Inaug.-Diss. Leipzig 1889. Handb. d. Stereochemie von Bischoff-Walden 1894, S. 94.

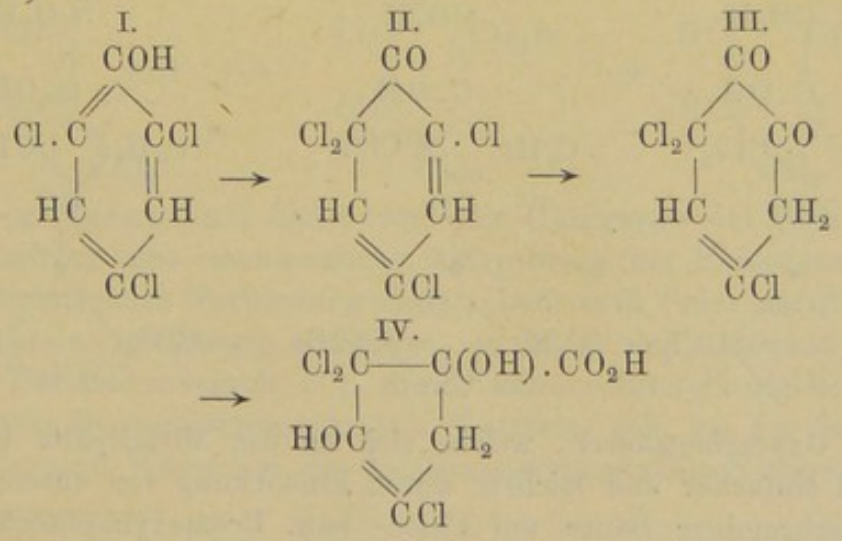
sie ziemlich oft und in gewissen Fällen sogar sehr leicht eintritt, wenn der Cyklohexanring mit negativen Atomen, wie Chlor und Sauerstoff, stark beladen ist. Diese Arbeiten lieferten die erste Bestätigung für die von v. Baeyer vorausgesagte größere Beständigkeit des Cyklopentanringes.

Die ersten Umlagerungen dieser Art beobachtete im Jahre 1886 Zincke[1]), welcher fand, daß sich das Dichlor-β-naphtochinon in kalter Natronlauge zu einer Säure auflöst, welche sich zu einem Keton weiter oxydieren läßt, im Sinne folgender Formel:



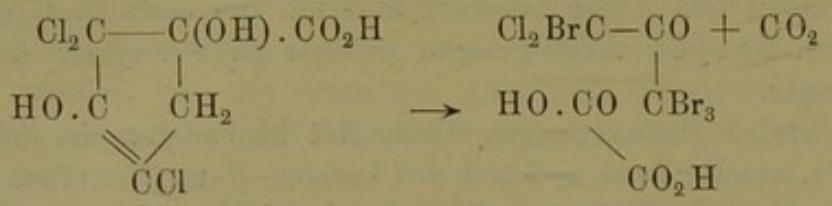
Diese Konstitution hat sich später als richtig herausgestellt. Da das Ausgangsmaterial ein Benzoderivat eines Diketodihydrobenzols darstellt, gehört dasselbe, wie auch das gebildete Benzocyklopentanderivat, zu den alicyklischen Verbindungen.

Zu gleicher Zeit war Hantzsch[2]) mit der Einwirkung von Chlor auf die alkalische Lösung des Phenols beschäftigt. Dabei entstand eine Säure von der Formel $C_6H_5Cl_3O_4$, welche er, auf die Erfahrungen Zinckes gestützt, als ein Ketocyklopentanderivat auffaßte. Ihre Bildung wurde in folgender Art erklärt. Das zuerst gebildete Trichlorphenol (I.) geht unter Einwirkung der unterchlorigen Säure in ein Keton (II.) über, welches dann ein Diketocyklohexenderivat (III.) liefert, und dieses lagerts ich unter dem Einflusse des Alkalis, eventuell unter intermediärer Aufspaltung des Ringes, in eine Oxycyklopentancarbonsäure (IV.) um:

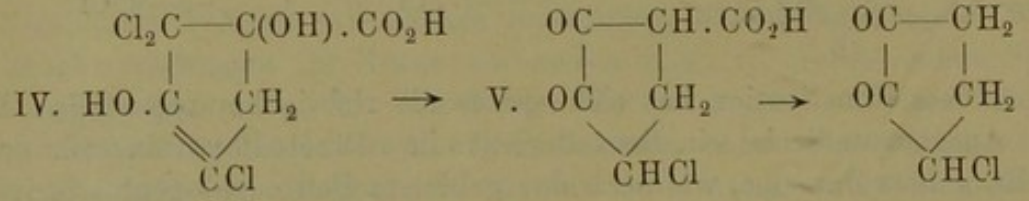


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2500 (1886); Zincke und Frölich, **20**, 1265 (1887); **20**, 2053, 2890 (1887). — [2]) Ibid. **20**, 2780 (1887); **22**, 1238 (1889).

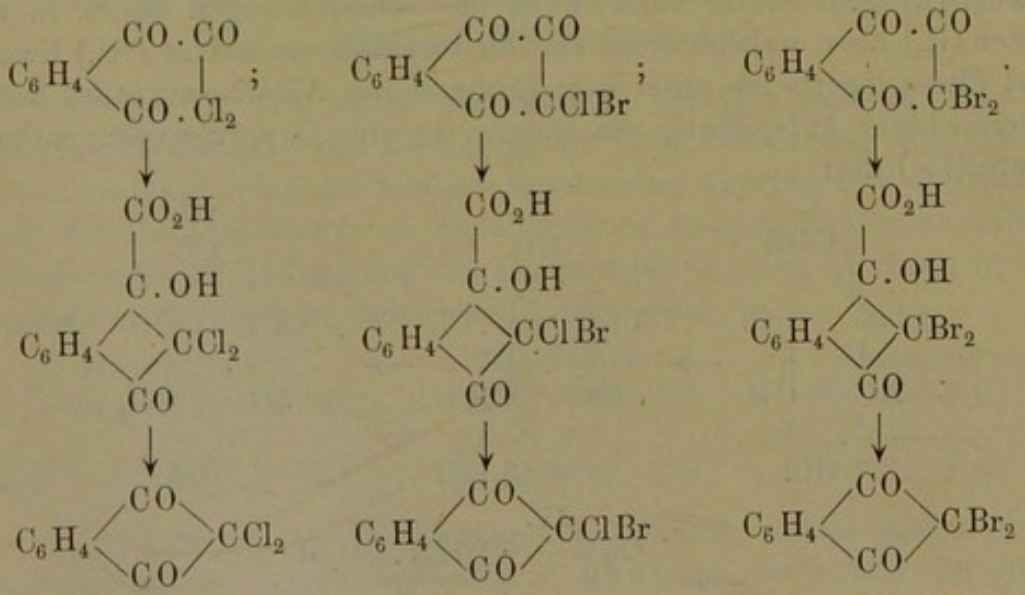
Durch die Einwirkung von Brom und Wasser wird der Körper IV. weiter in Kohlensäure, Oxalsäure und Dichlortetrabromaceton gespalten:



Mit der gegebenen Konstitution stehen auch andere Reaktionen des Körpers IV. in guter Übereinstimmung. So wird er z. B. von Natronlauge in eine gesättigte Chlordiketocyklopentancarbonsäure (V.) übergeführt, welche als β-Ketonsäure in freiem Zustande sofort Kohlendioxyd abspaltet, unter Bildung eines Chlordiketocyklopentans (VI.):



Inzwischen hatte auch Zincke seine Untersuchungen auf die Phenole ausgedehnt. Er erhielt zunächst[1]), durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Dichloroxy-, Dibromoxy- bzw. Chlorbromoxy-naphtochinon, Triketoderivate, welche unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Carbonsäuren eines Ketooxyhydrindens übergehen. Letztere liefern bei der Oxydation halogenisierte Diketohydrindene:



Die Oxycarbonsäuren, welche sich an der Mittelspalte befinden, entstehen einfacher und leichter durch Einwirkung von unterchloriger und unterbromiger Säure auf Chlor- bzw. Bromoxynaphtochinon in Gegenwart von Soda.

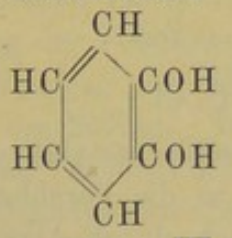
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2379 (1888).

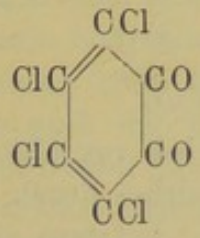
Die weiteren Untersuchungen Zinckes betreffen hauptsächlich die Einwirkung von unterchloriger Säure in statu nascendi auf mehrwertige Phenole der Benzolreihe. Einige typische Fälle seien nachstehend besprochen.

Brenzkatechin[1]) liefert zuerst das Tetrachlorderivat des Orthochinons (I.), welches durch weitere Einwirkung von Chlor in Hexachlor-o-diketo-R-hexen (II.) übergeht. Letzteres wird beim Erwärmen mit Wasser in eine Oxycarbonsäure eines Cyklopentens (III.) (nach Zinckes Nomenklatur[2]) Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure) verwandelt, welche durch Oxydation das entsprechende Keton IV. (Hexachlor-keto-R-penten) gemäß folgendem Schema liefert:

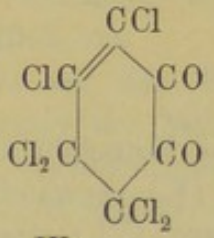
Brenzkatechin



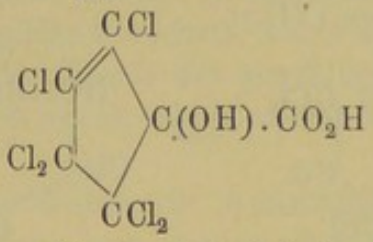
I.



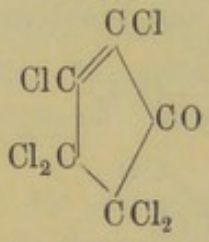
II.



III.

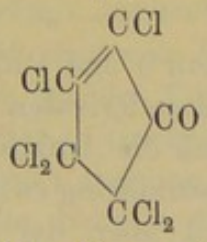


IV.

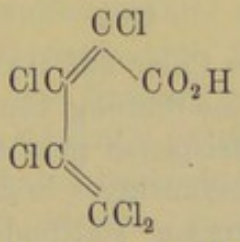


Das Keton IV. spaltet sich in Perchlorvinylakrylsäure (V.) auf, welche bei der Reduktion in Äthylidenpropionsäure (VI.) übergeht, woraus die Konstitution der letztgenannten Verbindungen erklärt wird:

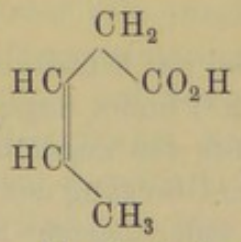
IV.



V.



VI.

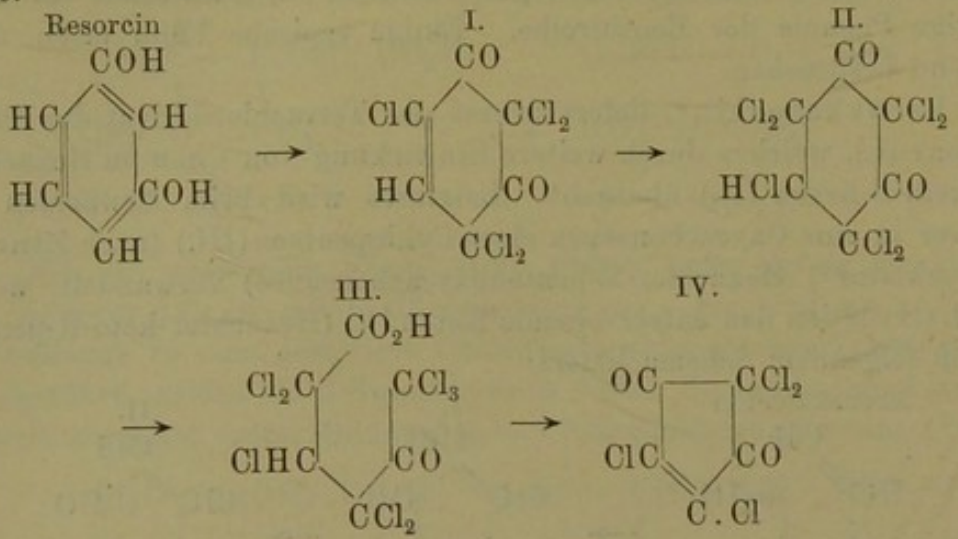


Beim Resorcin[3]) findet vor dem Übergange des Sechsringes in den Fünfring eine nachweisliche Aufspaltung der Kohlenstoffkette zu einer aliphatischen Verbindung statt. Läßt man Chlor auf die Lösung des Resorcins in Eisessig einwirken, so bildet sich zunächst das sogenannte Pentachlorresorcin (I.), durch weitere Einwirkung sodann das sogenannte Heptachlorresorcin (II.). Letzteres geht bei der Behandlung mit Chlor und Wasser in die Trichloracetylpentachlorbuttersäure (III.)

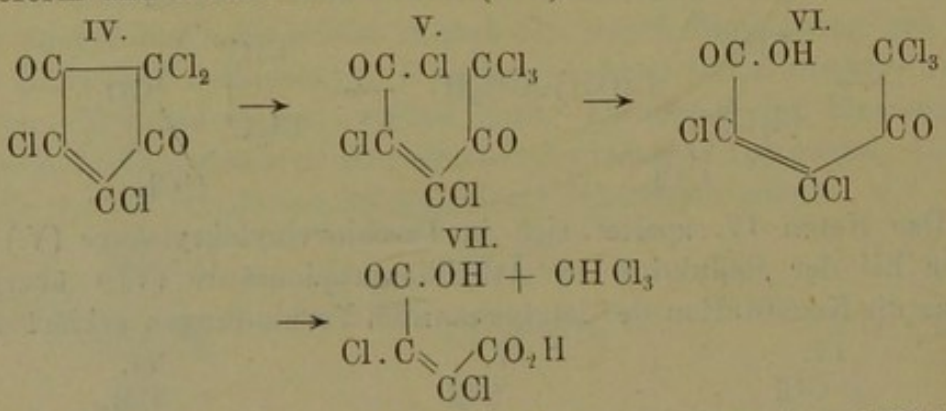
---

[1]) Zincke und Küster, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2719 (1888); **22**, 486 (1889); **24**, 908 (1891); **26**, 2104 (1893); **27**, 3364 (1894). — [2]) Ibid. **21**, 2720 (1888). — [3]) Zincke und Rabinowitsch, ibid. **24**, 912 (1891); Zincke und v. Lohr, ibid. **25**, 2219 (1892).

welche beim Kochen mit Wasser das Tetrachlordiketo-R-penten (IV.) liefert:



Das Ketochlorid IV. wird von Chlor in Perchloracetylakrylsäurechlorid (V.) verwandelt, welches durch Wasser in die Perchloracetylakrylsäure (VI.) übergeht. Letztere spaltet sich durch Alkalien in Chloroform und Dichlormaleïnsäure (VII.):



Bei der Einwirkung von Chlor auf Hydrochinon[1]) und Phloroglucin[2]) findet dagegen keine Bildung von Cyklopentanderivaten statt.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß die Aufspaltung bei dem Übergang des Cyklohexanringes in den Cyklopentanring zwischen zwei benachbarten Ketogruppen stattfindet. Wird aber der Ring zwischen einer Ketogruppe und einer CCl_2-Gruppe gespalten, so bilden sich meistens Verbindungen mit offener Kette.

6. Neuere Arbeiten über die Hydrierung von Benzolderivaten.

a) Über die Hydrophtalsäuren.

Früher wurde angegeben, daß es v. Baeyer[3]) schon im Jahre 1870 gelungen war, die Mellitsäure, $C_6(CO_2H)_6$, durch Natriumamalgam in

[1]) Zincke u. Fuchs, Ann. Chem. Pharm. **267**, 1 (1892). — [2]) Zincke und Kegel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1467 (1889). — [3]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. **7**, 15, 43 (1870).

ihr Hexahydroderivat, $C_6H_6(CO_2H)_6$, überzuführen, sowie, daß die Hydrierung des Benzolringes am leichtesten bei den Carboxylderivaten stattfindet. Hinzuzufügen ist noch, daß die Zahl der Carboxyle hierbei einen Einfluß ausübt. Die Benzoësäure geht erst bei 100°, und auch dann noch schwierig, in Tetrahydrobenzoësäure über, während die Addition bei den Dicarbonsäuren schon bei 0° beginnt und leicht bis zum Tetrahydroderivat fortschreitet. Bei 100° kann sogar Hexahydroterephtalsäure erhalten werden. Die Mellitsäure dagegen nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur sechs Wasserstoffatome auf.

Die im 2. Kapitel (S. 19) erwähnten älteren Arbeiten über die Hydrierung der Phtalsäure und Terephtalsäure ließen die Konstitution der erhaltenen Produkte nicht erkennen und übten daher auf die Entwickelung der alicyklischen Chemie fast keinen Einfluß aus.

v. Baeyer war in den Jahren 1885 bis 1894 mit dem Benzolproblem beschäftigt. Die Frage nach der Bindungsart der sechs ungesättigten Valenzeinheiten in dem Benzol blieb zwar unentschieden, weil sie vom Standpunkte der Strukturlehre überhaupt nicht erklärt werden kann. Aber diese Arbeit, in experimenteller Hinsicht wohl die glänzendste des genialen Forschers, war von allergrößter Bedeutung für die Entwickelung der Chemie der alicyklischen Stoffe. Wir gehen in Rücksicht hierauf auf die Resultate dieser Untersuchungen etwas ausführlicher ein.

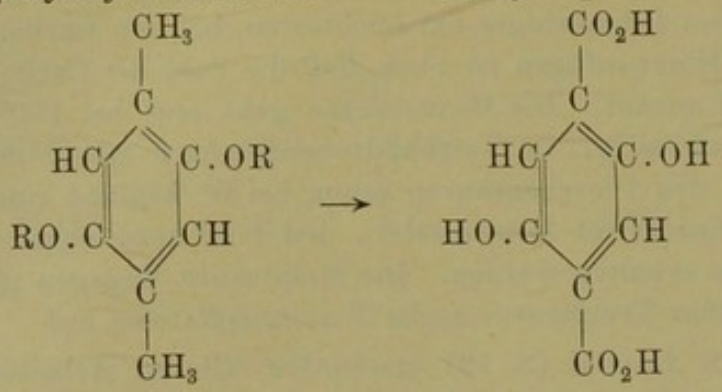
v. Baeyer suchte die Konstitutionsfrage des Benzols einerseits durch Überführung von aliphatischen Körpern in Benzolverbindungen, und andererseits durch Umwandlung geeigneter Körper der Benzolreihe in gesättigte Verbindungen aliphatischer Natur zu lösen, und zwar unter genauem Studium der Zwischenprodukte.

Infolge des ersteren Gedankens wählte er zunächst zum Ausgangsmaterial den von Fehling[1]) entdeckten Succinylbernsteinsäureester, welcher bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Bernsteinsäureester in Gegenwart von Alkohol[2]) entsteht. Herrmann, welcher den Körper genauer studiert hatte, beobachtete[3]), daß derselbe in Derivate des Benzols übergeführt werden kann. v. Baeyer wies nun nach[4]), daß der von Herrmann durch Einwirkung von Brom auf Succinylbernsteinsäureester erhaltene Chinondihydrodicarbonsäureester ein Dioxyterephtalsäureester ist. Denselben Beweis brachten kurz darauf Heymann und Koenigs[5]), welche zeigten, daß durch Oxydation des Phosphorsäureesters des p-Xylohydrochinons eine Dioxyterephtalsäure nach folgender Gleichung entsteht:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **49**, 192 (1844). — [2]) Duisberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 133; Volhard, ibid. **16**, 134 (1883). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **211**, 306 (1882). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 428 (1886); vgl. Geuther, Ann. Chem. Pharm. **219**, 125 (1883). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2395 (1887).

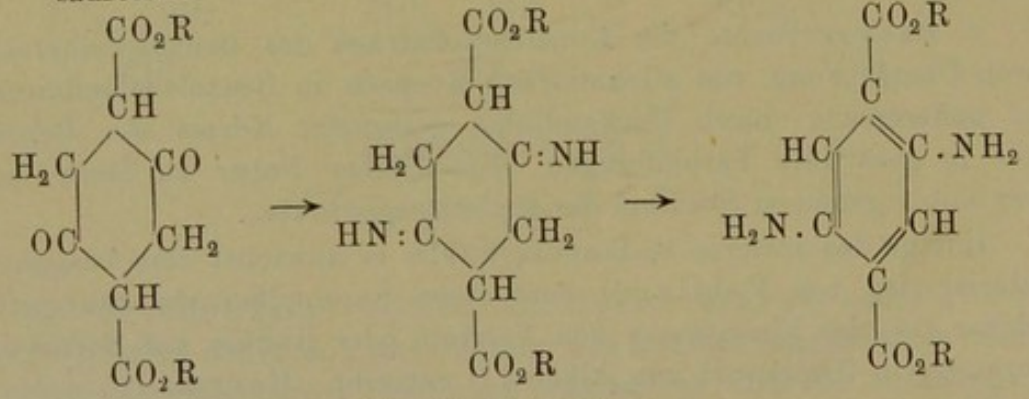
p-Xylohydrochinonester → Dioxyterephtalsäure



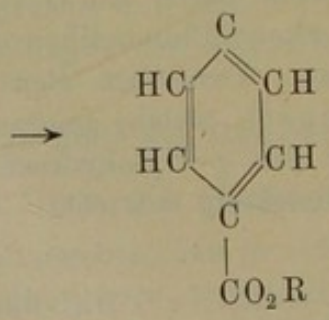
welche mit der Chinondihydrodicarbonsäure von Herrmann identisch ist.

Die Verwandlung des Succinylbernsteinsäureesters in die Terephtalsäure gelang v. Baeyer in folgender Weise. Durch Schmelzen mit Ammoniumacetat wurde jener in den Diiminosuccinylbernsteinsäureester übergeführt, welcher, mit Brom behandelt, Diaminoterephtalsäureester lieferte; darin wurden durch Diazotieren die Aminogruppen durch Wasserstoff ersetzt, wobei der Terephtalsäureester resultierte:

Succinylobernsteinsäureester → Diiminoderivat → p-Diaminoterephtalsäureester

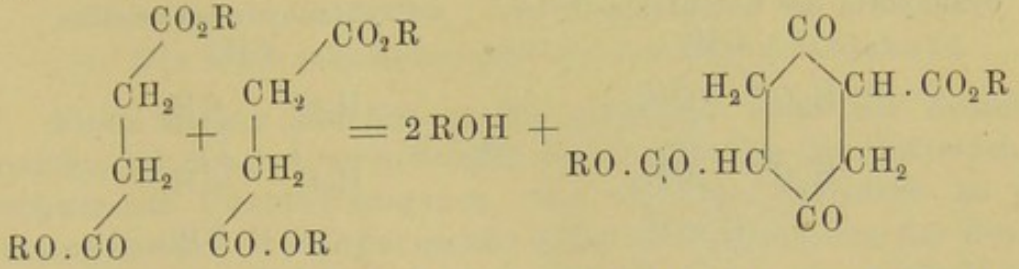


Terephtalsäureester



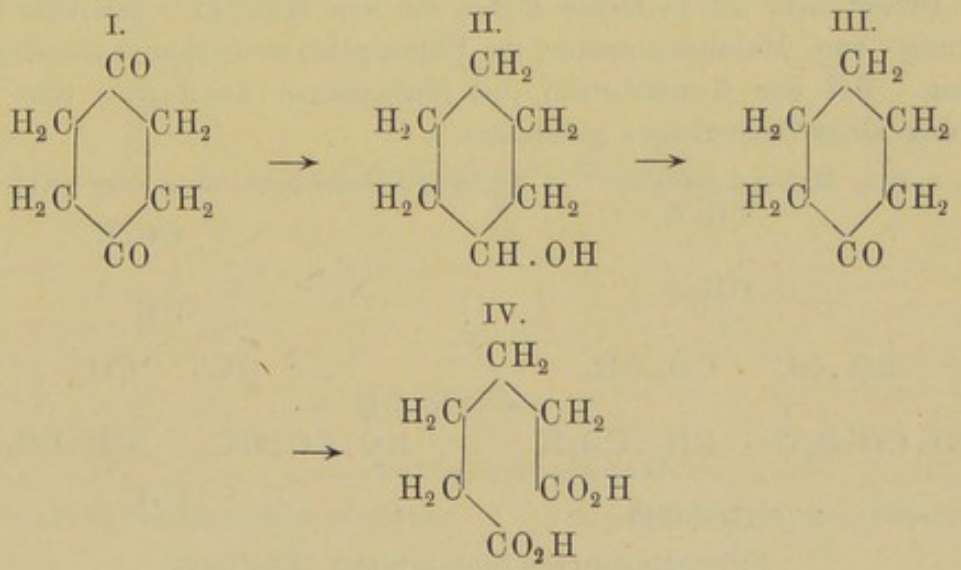
Umgekehrt ließ sich der Dioxyterephtalsäureester durch Reduktion in Succinylobernsteinsäureester überführen. Da 2 Mol. Bernsteinsäureester nur in einer, und zwar in der folgenden Weise unter Bildung

eines Kohlenstoffsechsringes zusammentreten können, worin die Carboxäthyle die p-Stellung einnehmen[1]):



so ist zugleich sehr wahrscheinlich gemacht, daß der Succinylbernsteinsäureester ein p-Diketohexamethylen-p-dicarbonsäureester ist.

Bei der theoretischen Wichtigkeit dieser Frage mag noch folgender Beweis für das Vorhandensein des Sechsringes im Succinylbernsteinsäureester gegeben werden. Die dem letzteren entsprechende Säure geht durch Abspaltung der beiden Carboxyle in das sogenannte Diketohexamethylen (I.) über, welches durch eine Reihe von Verwandlungen, die weiter unten (S. 55) beschrieben werden sollen, in den Hexamethylenalkohol (II.) übergeführt wird; aus diesem läßt sich durch Oxydation dasselbe Ketohexamethylen (III.) gewinnen, welches J. Wislicenus und Mager[2]) durch Destillation von pimelinsaurem Calcium erhielten und dessen Konstitution durch die Oxydation zu Adipinsäure (IV.) sichergestellt ist:



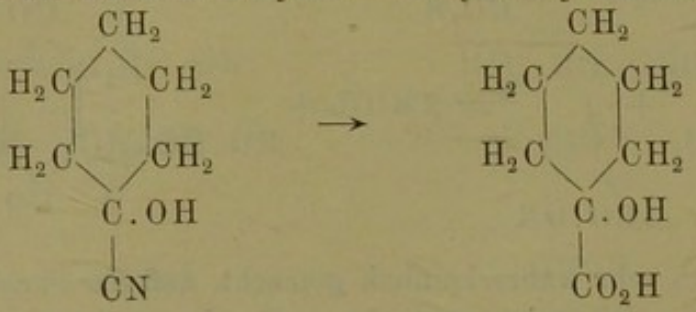
Wie Bucherer[3]) zeigte, nimmt das Ketohexamethylen Cyanwasserstoff auf unter Bildung des Cyanhydrins einer Oxysäure, welche durch Reduktion in die von Aschan[4]) aus Benzoësäure durch eine Reihe bei

---

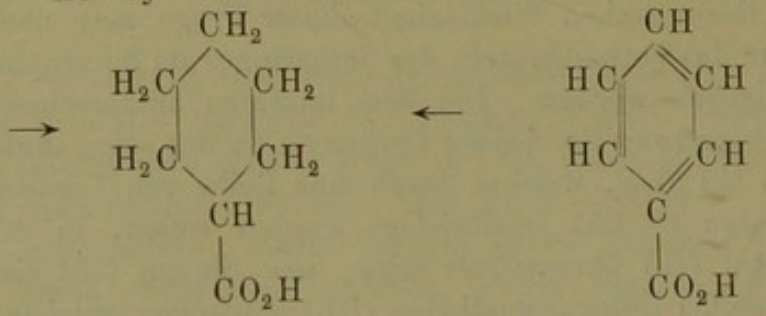
[1]) Vgl. einen weiteren Beweis für die p-Stellung dieser Gruppen: Hantzsch und Herrmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2800 (1887); **21**, 1084 (1888). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 361 (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1230 (1894). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **271**, 260 (1892).

niedriger Temperatur verlaufender Reaktionen dargestellte Hexahydrobenzoësäure verwandelt wird:

Cyanhydrin des Ketohexamethylens — α-Oxyhexahydrobenzoësäure



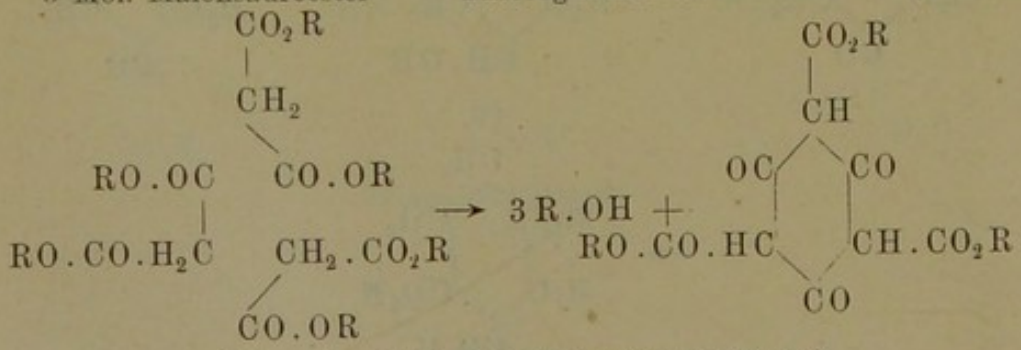
Hexahydrobenzoësäure — Benzoësäure



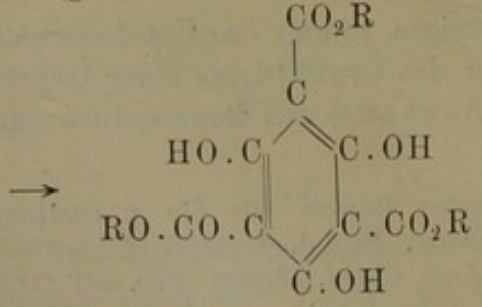
Aus der Verwandlung des Succinylbernsteinsäureesters in den Dioxyterephtalsäureester zog v. Baeyer den wichtigen Schluß, daß das Hexamethylen mit dem Hexahydrobenzol identisch ist.

Dieser Satz wurde ferner durch die von Baeyer[1]) bewirkte Überführung von Malonsäureester in Phloroglucintricarbonsäureester bewiesen. Bei der Konstitution der Malonsäure kann dies nur unter Bildung eines Sechsringes geschehen:

3 Mol. Malonsäureester — Phloroglucintricarbonsäureester (Ketoform)



Phloroglucintricarbonsäureester (Enolform)



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 3454 (1885).

Daß dieser Ring in der Tat gebildet wird, wurde durch die Überführung des gewonnenen Esters in das Phloroglucin bewiesen.

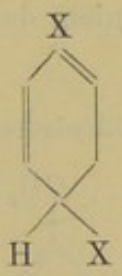
1. Die Hydrierungsprodukte der Terephtalsäure.

Einem tieferen Einblick in die chemische Natur der Zwischenprodukte bei diesen Umwandlungen stand indes der die Untersuchung erschwerende Umstand entgegen, daß dieselben Sauerstoff an dem Kern enthalten. v. Baeyer suchte daher die Konstitution des Benzols durch successive Hydrierung von Benzolkörpern zu ermitteln. Er wählte zum ersten Gegenstande die Hydrierung der Terephtalsäure, welche er in drei Abhandlungen beschrieb[1]).

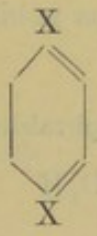
Unter der Annahme, daß die Hydrierung successiv unter Auflösung der drei Doppelbindungen im Benzolkern erfolgt, waren folgende sieben strukturisomere, nach dem S. 5 erwähnten Schema bezeichnete Hydroterephtalsäuren zu erwarten (Carboxyl = X):

I. Dihydrosäuren.

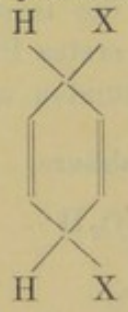
1. $\Delta^{1,5}$-Dihydro-



2. $\Delta^{1,3}$-Dihydro-



3. $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure

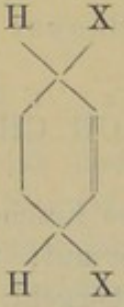


4. $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure

II. Tetrahydrosäuren.

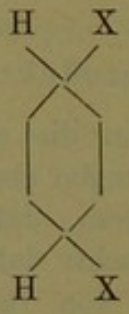
5. Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure

6. Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure



[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 103 (1888); **251**, 257 (1889); **258**, 1 (1890); vgl. Rupe, ibid. **256**, 1 (1889).

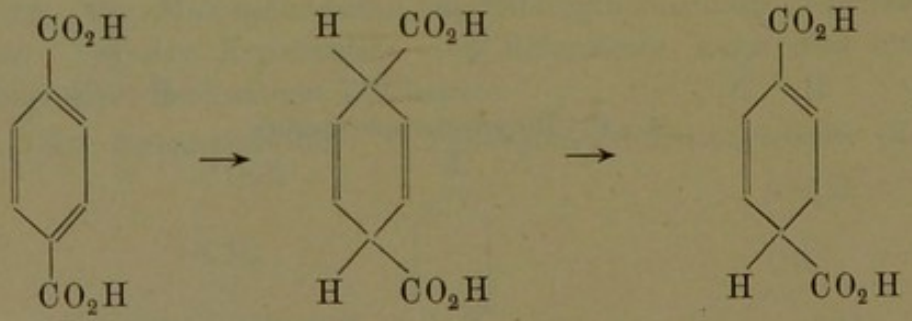
III. Hexahydrosäure.



Es gelang v. Baeyer, alle diese und außerdem die weiteren geometrisch isomeren Formen darzustellen, da die $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure, die Δ^{2}-Tetrahydro- und die Hexahydroterephtalsäure wegen der in ihnen auftretenden „relativen Asymmetrie“ (vgl. den späteren Abschnitt über die Stereochemie) stereomer auftreten können.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Terephtalsäure bei niedriger Temperatur und Einleitung von Kohlendioxyd entsteht zunächst die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure. Sie wird von Natronlauge schon in der Kälte in die isomere $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure umgelagert. Diese entsteht daher als erstes Produkt, wenn das gebildete Alkali nicht durch Kohlensäure gebunden wird:

Terepthalsäure $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure



Unter Annahme der Kekuléschen Formel stellt die Bildung der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure das erste Beispiel für die später öfter (Thiele[1]) beobachtete abnorme Anlagerung an zwei konjugierte Doppelbindungen vgl. auch v. Baeyer und Rupe[2]):

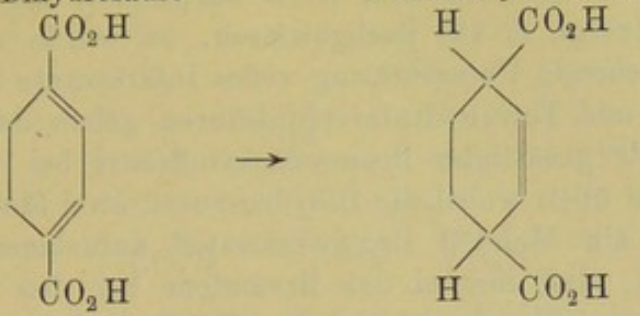
$$-\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H.\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H- \xrightarrow{+\,2H} -\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-$$

dar. Dieselbe Erscheinung tritt bei der Reduktion der $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure auf, welche durch Natriumamalgam in die Δ^{2}-Tetrahydrosäure übergeht.

---

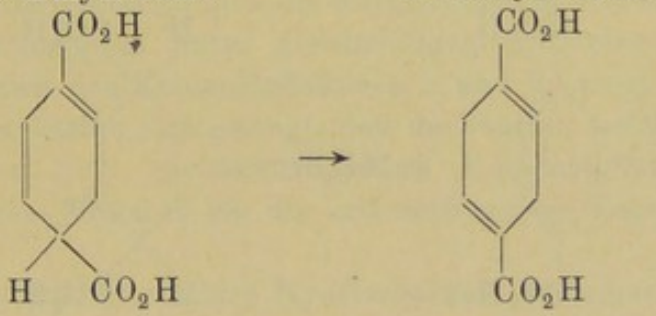
[1]) Ann. Chem. Pharm. **306**, 94 (1899). — [2]) Ibid. **256**, 1 (1890).

$\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure → Δ^{2}-Tetrahydrosäure



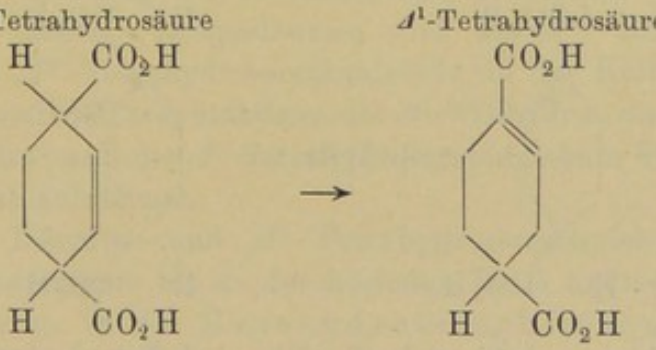
Der Übergang der $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure in die $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure, welche unter dem Einfluß des Alkalis stattfindet, hat sich ebenfalls als eine allgemeine Reaktion herausgestellt. Diejenigen ungesättigten Säuren, welche die doppelte Bindung in der Stellung 2,3 zum Carboxyl enthalten, gehen mehr oder weniger leicht, am leichtesten beim Kochen mit Natronlauge, in die isomeren Δ^{1}-, Δ^{3}- bzw. Δ^{4}-ungesättigten Säuren über. Ein weiteres Beispiel hierfür bietet der Übergang der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure in die $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure, welcher durch Natronlauge in der Kälte langsam, beim Kochen sofort bewirkt wird:

$\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure → $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure



sowie die beim Kochen mit Natronlauge eintretende Verwandlung der Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure in die Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure:

Δ^{2}-Tetrahydrosäure → Δ^{1}-Tetrahydrosäure

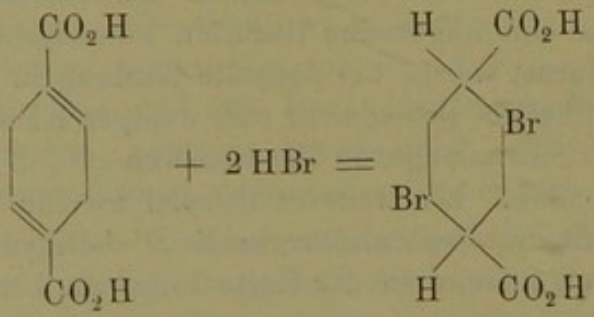


Fittig[1]) hat bekanntlich später nachgewiesen, daß dieselbe Erscheinung auch in der aliphatischen Reihe auftritt. Nur ist die Umwandlung hier niemals vollständig, sondern sie ist umkehrbar[2]). Ob sie in derselben Weise auch bei den alicyklischen Verbindungen mit

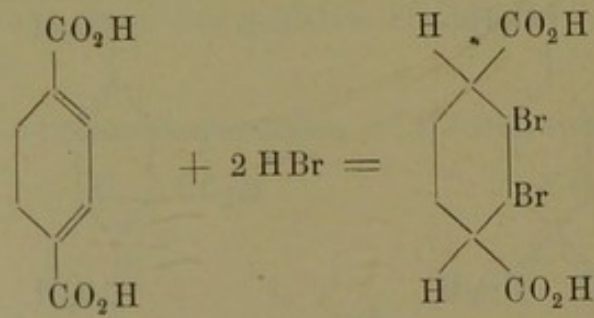
[1]) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2658 (1894). — [2]) Vgl. auch Rupe, Ronus und Lotz, ibid. **35**, 4265 (1902).

den Doppelbindungen an dem Kern stattfindet, ist bisher nur ausnahmsweise (vergl. S. 46) nachgewiesen, es würde aber eine dahin zielende eingehende Untersuchung vieles Interessante bieten.

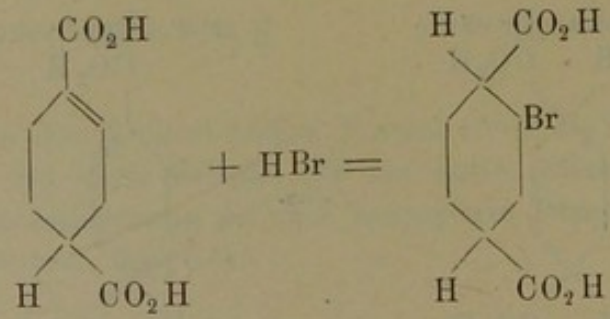
Die Di- und Tetrahydroterephtalsäuren gehen durch die Behandlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei 100° in gesättigte Hydrobromide über, wobei die Dihydrosäuren zwei Moleküle, die Tetrahydrosäuren ein Molekül Bromwasserstoff aufnehmen. Es hat sich herausgestellt, daß hierbei das Bromatom bei den Säuren mit Δ^1-Stellung das vom Carboxyl entferntere Kohlenstoffatom 2 aufsucht. Die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure liefert dabei die 2,5-Dibromhexahydroterephtalsäure



die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure die 2,3-Dibromhexahydrosäure

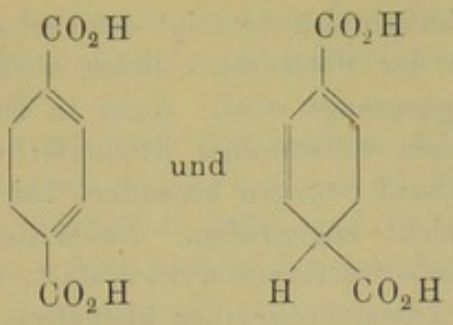


Ähnlich gibt Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure die 2-Bromhexahydroterephtalsäure:

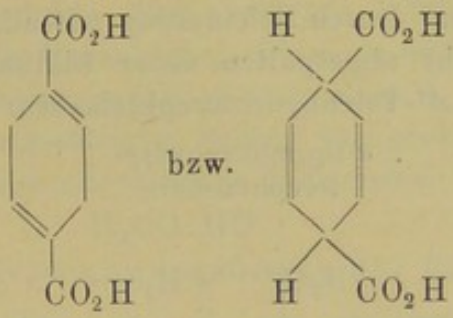


Gegen Brom zeigen sich die Di- und Tetrahydroterephtalsäuren ebenfalls ungesättigt. Im allgemeinen nehmen die Dihydrosäuren nur dann vier Atome Brom auf, wenn die doppelten Bindungen nicht direkt miteinander verbunden (konjugiert) sind (Herb[1]). Die Dihydrosäuren von der Konstitution $\Delta^{1,3}$ und $\Delta^{1,5}$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **258**, 2 (1890).



geben nur Dibromide, während $\Delta^{1,4}$- bzw. $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure



vier Atome Brom aufnehmen. Im ersten Falle macht sich wohl die oben bei der Addition von Wasserstoff erwähnte Neigung geltend, bei benachbarten Äthylenbindungen die hinzutretenden Atome an die Atome 1 und 4 aufzunehmen, unter gleichzeitigem Auftreten einer Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 (vergl. S. 40 und 47).

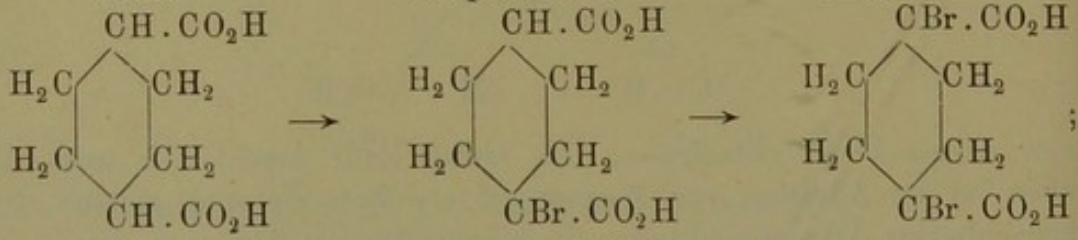
Überhaupt hat es sich gezeigt, daß die Säuren, welche die doppelte Bindung neben dem carboxyltragenden Kohlenstoffatom enthalten, schwieriger Brom addieren als die mit entfernterer Lage der Äthylenbindung.

In bezug auf die weitere Hydrierbarkeit verhalten sich die ungesättigten Hydroterephtalsäuren verschieden. Als Regel gilt, daß nur diejenigen Säuren Wasserstoff leicht aufnehmen, welche die doppelte Bindung in der Stellung 1, 2 enthalten, also in direkter Verbindung mit dem Carboxyl stehen. Beispielsweise wird die $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure und die Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure in der Kälte nicht weiter hydriert, während die Terephtalsäure, die $\Delta^{1,5}$-Dihydro-, die $\Delta^{1,3}$-Dihydro-, die $\Delta^{1,4}$-Dihydro- und die Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure Wasserstoff zum Teil sehr leicht aufnehmen.

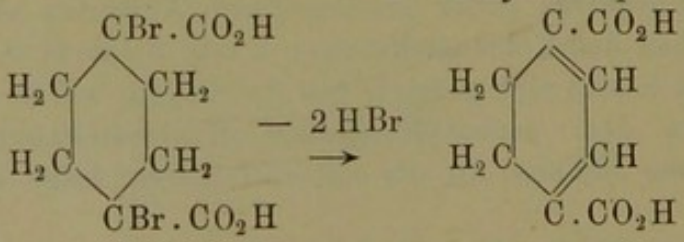
Die $\Delta^{1,4}$-Dihydro- und Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure lassen sich durch Natriumamalgam bis zu der höchsten Stufe hydrieren, indem sie, obwohl schwierig, in die Hexahydroterephtalsäure übergehen. Außer nach diesem Verfahren läßt sich die letztere Säure durch Reduktion der Hydrobromide der Tetrahydrosäuren, sowie derjenigen Dihydrobromide der Dihydrosäuren erhalten, welche die beiden Bromatome nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten. Falls aber die Bromatome benachbart sind, werden sie von nascierendem Wasserstoff, und zwar von Zink und Essigsäure, einfach herausgenommen unter Bildung der entsprechenden Tetrahydrosäure.

Die Hexahydroterephtalsäure zeigt das Verhalten einer gesättigten zweibasischen Säure der Fettreihe. Brom wirkt substituierend ein, ohne daß der Ring gesprengt wird. Auch in bezug auf die Art der Substitution zeigt sich vollständige Analogie: die freie Säure wird schwer, das Säurechlorid dagegen besonders bei Gegenwart von Phosphorverbindungen leicht angegriffen. Dabei findet mit Vorliebe die Bildung des Dibromsubstitutionsproduktes statt, aber auch eine Monobromsäure ist unter Anwendung einer kleineren Menge Brom darstellbar. Das Brom tritt nachweislich, wie bei den Säuren der Fettreihe, in die α-Stellung ein. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali wird Bromwasserstoff leicht abgespalten unter Bildung von $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure bzw. Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure:

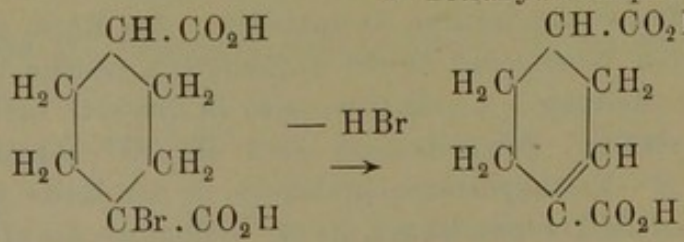
Hexahydroterephtalsäure — α-Bromhexahydroterephtalsäure — $\alpha\alpha$-Dibromhexahydroterephtalsäure



$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure



Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure



Nascierender Wasserstoff führt die Bromsubstitutionsprodukte wieder in die Hexahydrosäure über.

Aus diesen Untersuchungen zog v. Baeyer[1]) nun folgenden wichtigen Schluß (vgl. Kap. 14):

„Die Reduktionsprodukte der Terephtalsäure, die Di-, Tetra- und Hexahydroterephtalsäuren, besitzen nicht mehr den Charakter von Benzolderivaten, sondern müssen trotz der ringförmigen Anordnung der Kohlenstoffatome ihrer chemischen Natur nach zu den Körpern der Fettreihe gezählt

[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 107 (1888); vgl. ibid. **251**, 257 (1889).

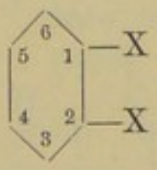
werden, indem die Di- und Tetrahydrosäuren den ungesättigten, die Hexahydrosäure den gesättigten Säuren an die Seite zu stellen sind."

Diese Ähnlichkeit wurde noch durch die von v. Baeyer[1]) entdeckte Permanganatprobe erhärtet, welche auf der Oxydierbarkeit der ungesättigten Säuren der aliphatischen Reihe und der teilweise hydrierten Terephtalsäuren beruht. Eine Lösung der betreffenden Säuren in Soda entfärbt nämlich eine Permanganatlösung momentan, während die gesättigten Säuren der Fettreihe und die Hexahydroterephtalsäure bzw. deren Substitutionsprodukte dies nicht tun. Wie letztere verhalten sich auch die Säuren der Benzolreihe. Diese als wichtiges diagnostisches Mittel geschätzte Reaktion gestattet auch sonst in den meisten Fällen die Unterscheidung ungesättigter Säuren von gesättigten, gleichgültig, ob sie aliphatischer oder alicyklischer Natur sind.

2. Die Hydrierungsprodukte der Phtalsäure.

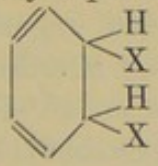
Die Untersuchungen v. Baeyers[2]) über die Hydrophtalsäuren bestätigten die wichtige Tatsache, daß die alicyklischen Verbindungen den chemischen Charakter aliphatischer Verbindungen qualitativ zeigen.

Der Theorie nach waren elf strukturisomere Hydrophtalsäuren zu erwarten, nämlich sechs Dihydrophtalsäuren, vier Tetrahydrophtalsäuren und eine Hexahydrophtalsäure, außerdem müßten einige derselben in stereomeren Modifikationen vorkommen. Es wurden die untenstehenden vier Dihydrosäuren, vier Tetrahydrosäuren und die Hexahydrosäure dargestellt, welche von v. Baeyer, in Analogie mit den hydrierten Terephtalsäuren, unter Benutzung des folgenden Schemas bezeichnet wurden:

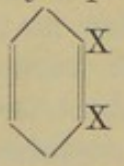


I. Dihydrosäuren.

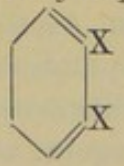
1. $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure



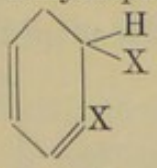
2. $\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure



3. $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure



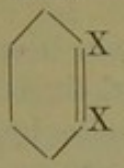
4. $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure



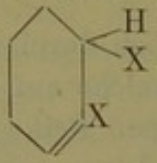
[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 146 (1888). — [2]) Ibid. **258**, 145 (1890); **269**, 145 (1892).

II. Tetrahydrophtalsäuren.

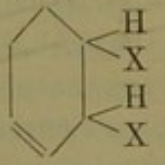
1. Δ^1-Tetrahydrophtalsäure



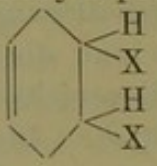
2. Δ^2-Tetrahydrophtalsäure



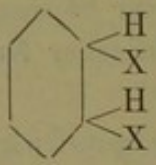
3. Δ^3-Tetrahydrophtalsäure



4. Δ^4-Tetrahydrophtalsäure



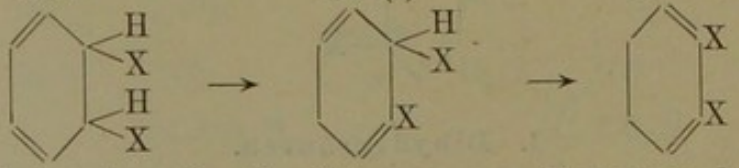
III. Hexahydrophtalsäure.



In der Hydrophtalsäurereihe sind die Verhältnisse nicht so einfach wie bei den Hydroterephtalsäuren, einerseits wegen des unsymmetrischen Baues der Phtalsäure, welche die Zahl der Hydrierungsprodukte vergrößert, andererseits weil alle vorauszusehenden Formen nicht dargestellt worden sind.

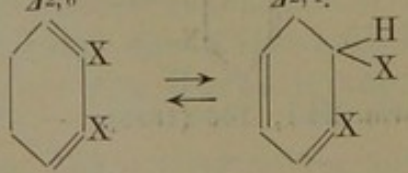
Wird Phtalsäure unter Eiskühlung mit Natriumamalgam bei gleichzeitiger Neutralisation des Alkalis mit Essigsäure reduziert, so entsteht als erstes Produkt die $\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure. Durch Kochen mit Alkalien geht sie, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung der unbekannten labilen $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure, in die stabile $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure über, welche als einziges Produkt entsteht, wenn Phtalsäure unter Abstumpfung des Alkalis mit Kohlensäure hydriert wird:

$\Delta^{3,5}$ $\Delta^{2,5}$ (?) $\Delta^{2,6}$



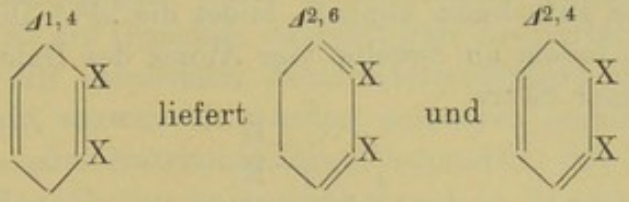
Man findet hier dieselbe Neigung zum Versetzen der doppelten Bindungen nach den Carboxylen hin, welche bei den ungesättigten Hydroterephtalsäuren beobachtet wurde. Auffallend ist allerdings, daß die $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure durch konzentrierte Natronlauge in $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure übergeht, wobei die eine doppelte Bindung vom Carboxyl abwärts wandert. Die Reaktion ist indes hier umkehrbar, indem die letztere Säure bei gleicher Behandlung die ursprüngliche zurück liefert:

$\Delta^{2,6}$ $\Delta^{2,4}$.

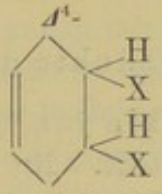


In der aliphatischen Reihe liegt ein ähnlicher Fall in dem von Delisle[1]) beobachteten Übergang der Citraconsäure in Mesaconsäure vor und umgekehrt, welches Zurückbilden ebenfalls unter der Einwirkung von konzentriertem Alkali erfolgt.

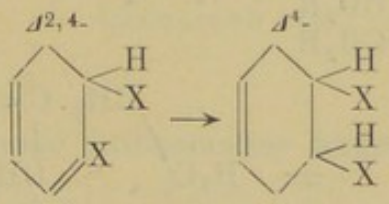
Die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure geht beim kurzen Kochen mit verdünnten Alkalien in ein Gemenge von $\Delta^{2,6}$- und $\Delta^{2,4}$-Dihydrosäure über:



Von den Tetrahydrosäuren ist die Δ^2-Säure und die Δ^1-Säure gegen Natronlauge stabil, nur erleidet die letztere bei Einwirkung von sehr konzentrierter Kalilauge eine Umwandlung in die Δ^2-Säure. Auch die Δ^4-Säure wird von Natronlauge nicht verändert, was wohl auf ihrer symmetrischen Struktur beruht:



Über die weitere Reduzierbarkeit in der Phtalsäurereihe liegen von seiten Baeyers andersartige Beobachtungen als in der Terephtalsäurereihe vor (S. 43). Von den bekannten Dihydrosäuren nimmt nur die $\Delta^{2,4}$-Säure Wasserstoff auf, unter Bildung von Δ^4-Tetrahydrosäure:



Der Wasserstoff wird hier nicht, wie in der Terephtalsäurereihe, an den endgelegenen Kohlenstoffatomen der Kette

$$\overset{1}{-}CH=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H-$$

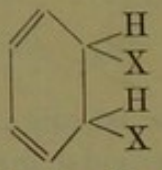
aufgenommen, was nach v. Baeyer dadurch erklärlich ist, daß dem Kohlenstoffatom 4 hier eine Methylengruppe benachbart ist. Von den Tetrahydrosäuren wird die Δ^1-Säure in der Kälte von Natriumamalgam nicht hydriert, wohl aber beim Kochen damit in Hexahydrophtalsäure verwandelt. Die Δ^2-Säure wird nur äußerst langsam weiter reduziert. Die beiden anderen Säuren sind in dieser Hinsicht nicht untersucht worden.

In bezug auf die Fähigkeit, Bromwasserstoff und Brom aufzunehmen, verhalten sich die ungesättigten Hydrophtalsäuren, soweit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3620 (1891).

sie daraufhin geprüft worden sind, den entsprechenden Terephtalsäurederivaten analog.

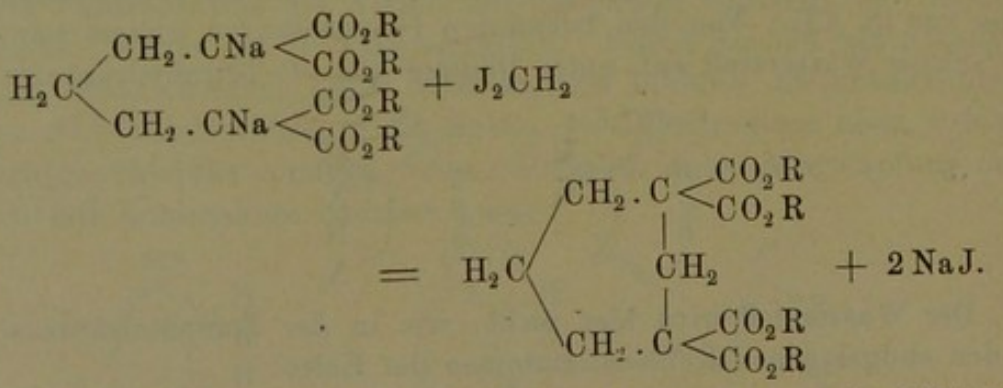
Bei den Säuren mit einer dem Carboxyl benachbarten Äthylenbindung scheint das Bromatom des Bromwasserstoffs in die β-Stellung einzutreten. Von der von Herb[1]) aufgestellten Regel, daß die Dihydrosäuren, welche zwei benachbarte Äthylenbindungen enthalten, nur zwei Bromatome aufnehmen können, bildet die $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure eine Ausnahme, indem an dieselbe vier Atome des Halogens angelagert werden. In dieser Säure



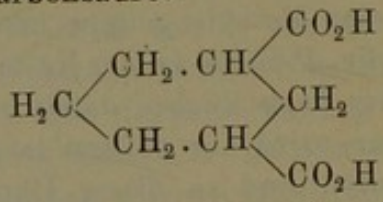
befindet sich aber keine der beiden Doppelbindungen in direkter Verbindung mit dem Carboxyl, was bei den übrigen Dihydrophtalsäuren, wenigstens einmal der Fall ist.

3. Hydrierungsprodukte der Isophtalsäure.

Im Jahre 1891 hatte Perkin jun.[2]) auf synthetischem Wege die Hexahydroisophtalsäure dargestellt. Er erhielt durch die Einwirkung von Methylenjodid auf die Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters den 1, 1, 3, 3-Cyklohexantetracarbonsäureester:



Durch Verseifung des Esters und Abspaltung zweier Moleküle Kohlendioxyd aus der freien Cyklohexantetracarbonsäure entsteht dann die Cyklohexan-1, 3-dicarbonsäure:



Die synthetische Darstellung dieser Säure war von besonderem Interesse, weil sie mit der noch nicht dargestellten Hexahydroisophtal-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 2 (1890). — [2]) Journ. Chem. Soc. 59, 798 (1891).

säure identisch sein müßte. Falls sich dies bestätigte, wäre ein neuer Beweis für die Identität des Hexamethylens mit dem Hexahydrobenzol geliefert.

Villiger[1]) stellte nun 1893 in v. Baeyers Laboratorium die Hexahydroisophtalsäure dar. Er reduzierte Isophtalsäure bei 40 bis 50° mit Natriumamalgam unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure und erhielt ein Gemenge ungesättigter hydrierter Säuren, welches ohne weiteres mit rauchender Bromwasserstoffsäure in das gesättigte Additionsprodukt verwandelt wurde. Letzteres ergab, mit Zinkstaub und Essigsäure oder Natriumamalgam behandelt, die Hexahydrosäure, die in jeder Beziehung der synthetischen Säure glich.

Perkin jun. hatte beobachtet, daß die Cyklohexan-1-3-dicarbonsäure in zwei geometrisch isomeren Formen auftritt, welche vermittelst der Calciumsalze getrennt werden konnten. Dabei wurde eine leichter lösliche Säure vom Schmelzpunkt 118 bis 120°, und eine bei 161 bis 163° schmelzende, schwerer lösliche Säure erhalten. Dieselben Formen traten nun als letzte Hydrierungsprodukte der Isophtalsäure auf; Villiger beobachtete für die leichter lösliche Form den Schmelzpunkt 118 bis 120°, für die schwerer lösliche den Schmelzpunkt 161 bis 163°. Auch sonst verhielten sich die beiden Säuren mit den von Perkin jun. erhaltenen gleich, z. B. was die später zu erörternde Anhydridbildung und die Umlagerung ineinander betrifft. Hierin liegt ein neuer Beweis dafür, daß

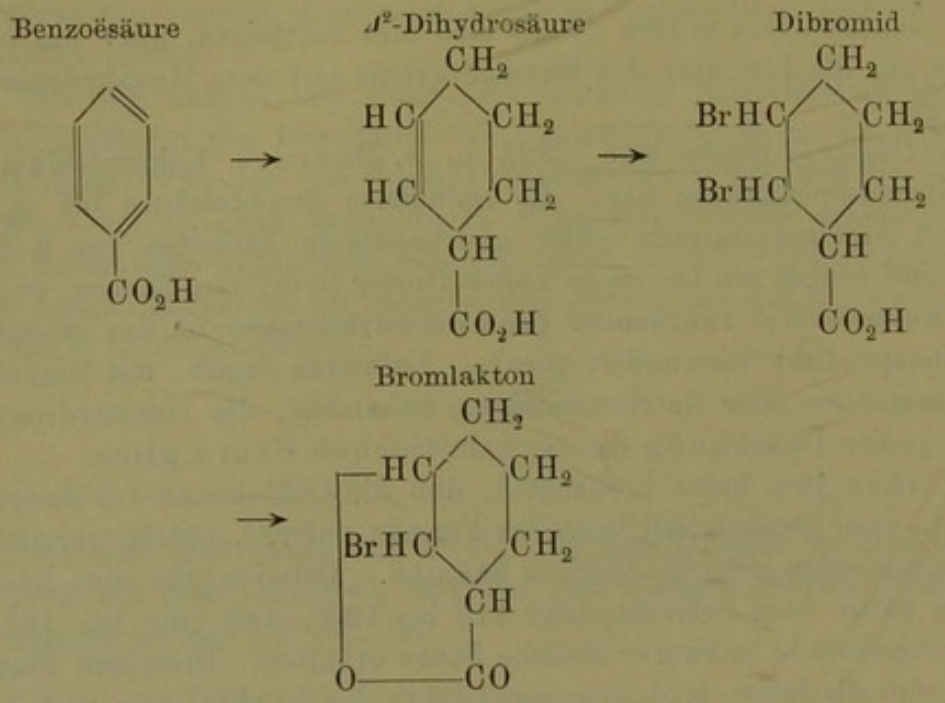
das Hexamethylen (Cyklohexan) mit dem Hexahydrobenzol identisch ist.

b) Die Hydroderivate einbasischer Säuren der Benzolreihe.

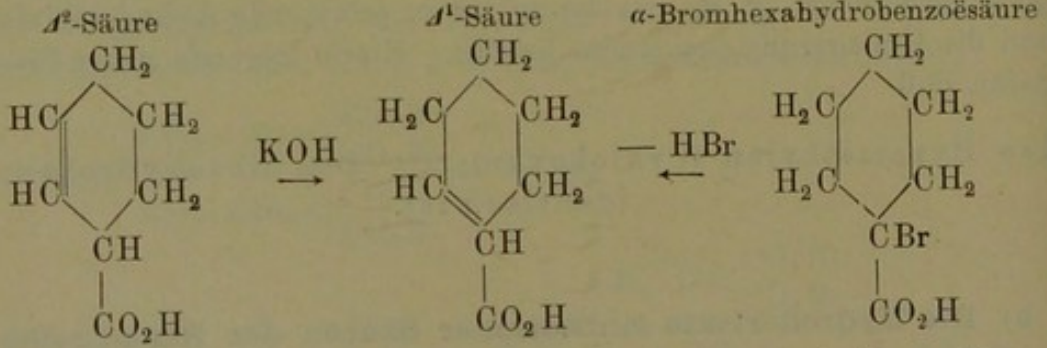
1. Die Hydrierung der Benzoësäure.

Früher (S. 17) wurde schon angegeben, daß die Benzoësäure in Gegenwart von Salzsäure vier Wasserstoffatome aufnimmt, unter Bildung der sogenannten Benzoleïnsäure (Herrmann). Es gelang später Aschan[2]), die Hydrierung der Benzoësäure auch in alkalischer Lösung und zwar durch gleichzeitiges Einleiten von Kohlensäure bei Wasserbadtemperatur durchzuführen; er zeigte, daß hierbei die Säure von Herrmann entsteht und legte ihr die Konstitution einer Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure bei, eine Ansicht, die sich später nach der synthetischen Darstellung der Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure (siehe diese) seitens Perkin jun. bestätigt hat. Sie bildet ein Hydrobromid und ein Dibromid; letzteres liefert, mit Soda gekocht, ein Bromlakton. Diese Produkte sind daher nach folgenden Formeln zusammengesetzt:

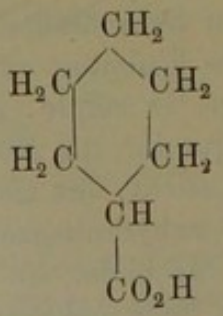
[1]) Ann. Chem. Pharm. **276**, 255 (1893). — [2]) Ibid. **271**, 231 (1892).



Durch Kochen mit Natronlauge geht die Δ^2-Säure in die Δ^1-Säure über, welche auch aus dem α-Bromsubstitutionsprodukt der Hexahydrosäure vermittelst alkoholischem Kali entsteht:



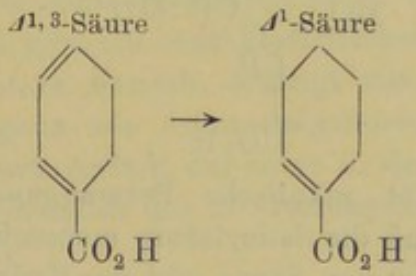
Sowohl die Δ^2- wie die Δ^1-Dihydrosäure nehmen zwei Atome Brom und ein Molekül Bromwasserstoff auf. In letzterem Falle nimmt das Brom, wie in der Terephtalsäurereihe, nachweislich die β-Stellung ein. Das Hydrobromid der Δ^2-Tetrahydrosäure liefert schließlich mit Natriumamalgam die Hexahydrobenzoësäure



welche alkalische Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt und auch sonst den gesättigten Charakter der Monocarbonsäuren der Methanreihe aufweist. Ihr Chlorid wird von Brom in der α-Stellung substituiert.

Dieselbe Säure wurde später von Haworth und Perkin jun.[1]) durch Einwirkung von Pentamethylenbromid auf Natriummalonsäureester synthetisch dargestellt, sowie von Bucherer[2]), welcher sie von Ketocyklohexan ausgehend gewann (vgl. S. 38).

Bei der direkten Hydrierung der Benzoësäure konnte keine Dihydrosäure isoliert werden. Zwei Verbindungen dieses Typus sind aber in anderer Weise dargestellt worden. Hutchinson[3]) erhielt eine Dihydrosäure von unbekannter Konstitution durch Hydrierung von Benzamid in alkalischer Lösung und Verseifen des primär gebildeten hydrierten Amids. Ein zweites Isomere wurde von Einhorn[4]) durch Oxydation des Dihydrobenzaldehyds erhalten, welches bei der Aufspaltung des Anhydroecgonindibromids beim Erwärmen mit Alkalicarbonaten entsteht. Der Säure kommt wahrscheinlich die Konstitution $\Delta^{1,3}$ zu, da sie bei weiterer Hydrierung die Δ^{1}-Tetrahydrobenzoësäure von Aschan (siehe oben) liefert:



Die Säure von Einhorn geht in ein Dibromid, $C_6H_7Br_2 . CO_2H$, welches gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung unbeständig ist, sowie in ein gegen das Reagens beständiges Tetrabromid, $C_6H_7Br_4 . CO_2H$, über, und zeigt demnach das Verhalten der zweifach ungesättigten alicyklischen Säuren.

Die Wasserstoffadditionsprodukte der einfachsten Benzolcarbonsäure verhalten sich also denen der Benzoldicarbonsäuren ähnlich.

2. Hydrierung von Säuren der Benzoësäurereihe vermittelst Natrium und Amylalkohol.

Markownikow[5]) hatte die Hexahydrobenzoësäure unter Anwendung einer anderen, von Bamberger bei der Hydrierung der Naphtylamine (S. 60) angewandten Methode dargestellt, nämlich durch Behandlung der amylalkoholischen Lösung der Benzoësäure mit metallischem Natrium; hierbei wird sogleich die höchste Hydrierungsstufe erreicht. Außer dieser Säure wurden die drei Toluylsäuren zu den

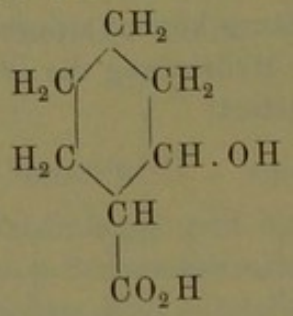
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2248 (1893). — [2]) Ibid. **27**, 1230 (1894). — [3]) Inaug.-Diss. Würzburg 1892, S. 30. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 177 (1891). — [4]) Ibid. **20**, 1227 (1887); Einhorn und Eichengrün, ibid. **23**, 2870 (1890); Einhorn, ibid. **26**, 454 (1893). — [5]) Ibid. **25**, 370, 3355 (1892).

entsprechenden Hexahydrosäuren hydriert[1]). Die Hexahydro-p-toluylsäure und Hexahydro-m-toluylsäure stellte Willstätter[2]) in der gleichen Weise dar und untersuchte dieselben näher. Diese verhalten sich wie gesättigte Fettsäuren und lassen sich durch Bromieren in Monobromsubstitutionsprodukte überführen, welche ebenfalls gesättigt sind. Die Hexahydro-m-toluylsäure war schon früher von Freer und Perkin jun.[3]) nach der Methode der letztgenannten synthetisch dargestellt.

Zu gleicher Zeit hatte Einhorn in Gemeinschaft mit Willstätter[4]) und Meyenberg[5]) die Hydrierung der Oxy- und Aminobenzoësäuren nach derselben Methode aufgenommen.

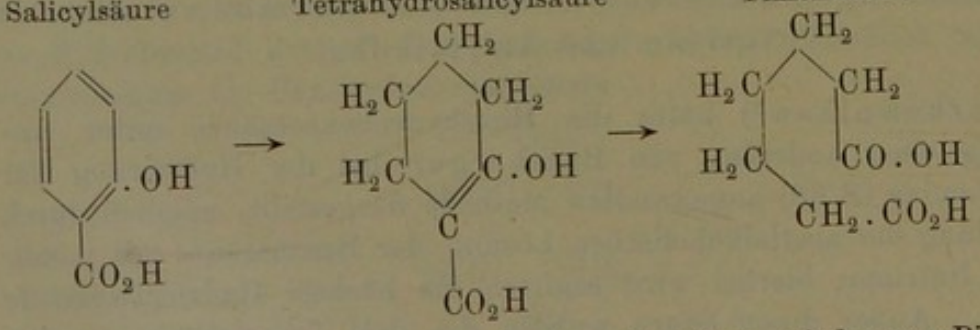
Aus Salicylsäure wurde somit die Hexahydrosäure



dargestellt; sie entfärbt alkalische Permanganatlösung erst nach längerem Stehen, während die Salicylsäure momentan angegriffen wird. Im Gegensatz zu der letzteren Säure gibt das Hydroprodukt mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion. Auch die m-Oxybenzoësäure läßt sich in der angegebenen Weise hydrieren.

Später gelang es Einhorn und Willstätter nicht, die Hexahydrosalicylsäure nochmals zu erhalten, indem jedesmal statt derselben die Pimelinsäure entstand[6]). Diese interessante Aufspaltung des Cyklohexanringes erklären die Autoren in der Weise, daß zunächst eine Tetrahydrosalicylsäure entsteht, welche dann unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Pimelinsäure übergeht:

Salicylsäure Tetrahydrosalicylsäure Pimelinsäure

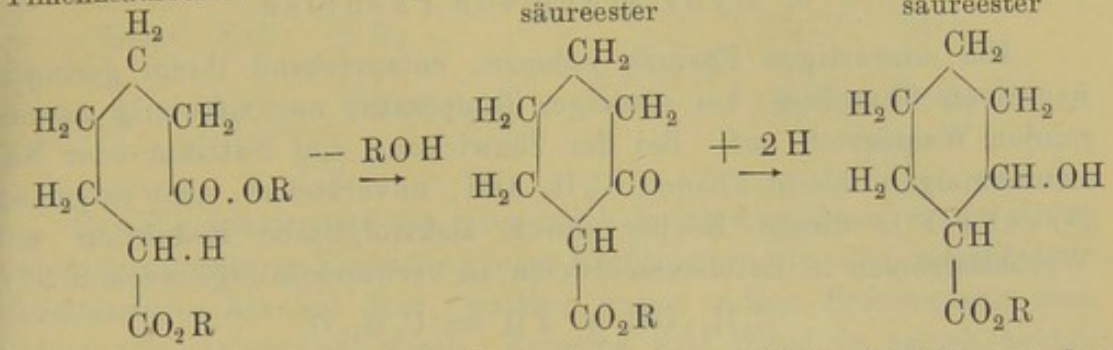


Interessant ist, daß die Hexahydrosalicylsäure wieder aus Pimelin-

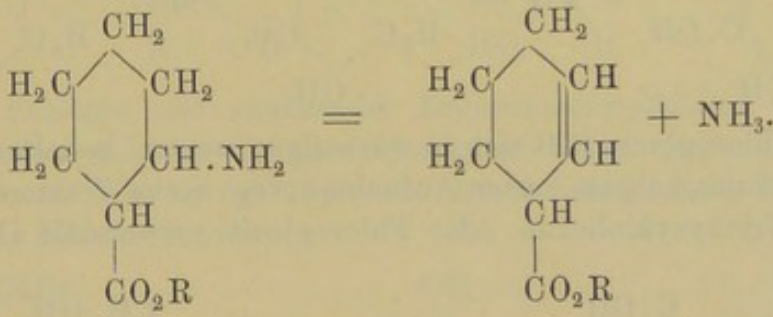
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, Ref. 195 (1894); Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 64 (1894). — [2]) Inaug.-Diss. München 1894, S. 106 ff. — [3]) Journ. chem. Soc. **53**, 209 (1888). Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2246 (1893). — [4]) Ibid. **26**, 2914 (1893). — [5]) Ibid. **27**, 2466, 2829 (1894). — [6]) Ibid. **27**, 331 (1894); vgl. auch ibid. **27**, 2472, Fußnote.

säure synthetisch darstellbar ist. Der Ester der letzteren kondensiert sich, wie später ausführlich angegeben wird, unter Einwirkung von Natrium zu β-Ketocyklohexancarbonsäureester. Durch Reduktion geht dieser weiter in den Hexahydrosalicylsäureester über [Dieckmann[1])]:

Pimelinsäureester — β-Ketocyklohexancarbonsäureester — Hexahydrosalicylsäureester



Die von Einhorn und Meyenberg ausgeführte Hydrierung der Anthranilsäure ergab als Hauptprodukt Hexahydroanthranilsäure, welche die Eigenschaften der Aminofettsäuren zeigt. Sie reagiert in wässeriger Lösung neutral und gibt ein charakteristisches, blaues Kupfersalz. Der Äthylester riecht stark basisch, erzeugt mit Salzsäuredämpfen Nebel und verhält sich ganz wie Aminoessigsäureester. Beim Destillieren unter normalem Druck zerfällt der Ester in den Ester einer Tetrahydrobenzoësäure, wahrscheinlich den Δ^2-Tetrahydroester, und Ammoniak:



Hierin gleicht der Körper anderen cyklischen Aminen, deren salzsaure Salze beim Erhitzen leicht in Ammoniumchlorid und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht Hexahydroanthranilsäure normalerweise in die oben erwähnte Hexahydrosalicylsäure über.

Neben dem normalen Hydrierungsprodukt liefert Anthranilsäure kleine Mengen von Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure, welche wohl von intermediär entstandener Hexahydrosalicylsäure bzw. Tetrahydrobenzoësäure herrühren.

Bei der Hydrierung der p-Aminobenzoësäure und der Dimethyl-p-aminobenzoësäure erhielten Einhorn und Meyenberg nur geringe Mengen der normalen Hydrierungsprodukte, wogegen Hexahydrobenzoësäure als Hauptprodukt entsteht. Wahrscheinlich wird die Amino- bzw. Dimethylaminogruppe unter Bildung einer Tetrahydrobenzoësäure ab-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 103, 2475 (1894).

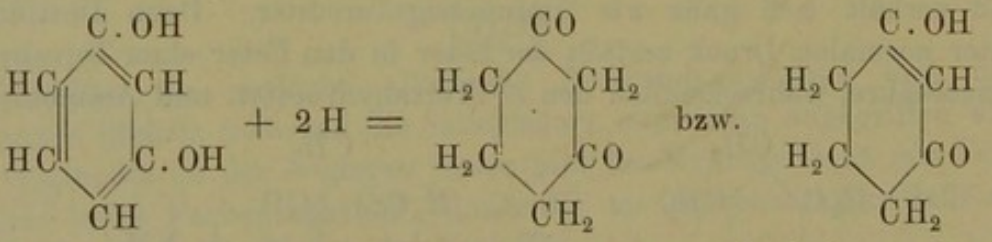
gespalten, welche dann weiter zur Hexahydrosäure hydriert wird. Die Hexahydro-p-aminobenzoësäure und ihr aus der Dimethyl-p-aminobenzoësäure erhaltenes N-Dimethylderivat zeigen wieder die Eigenschaften der Aminofettsäuren. Sie sind gegen Kaliumpermanganat beständig.

3. Hydrierung von Phenolen.

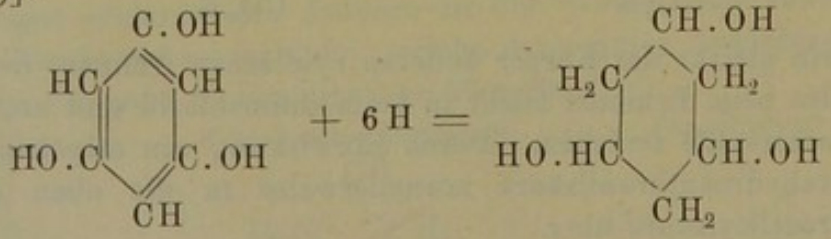
Die einwertigen Phenole nehmen, entsprechend ihrem geringen negativen Charakter, bei niedriger Temperatur nur schwierig nascierenden Wasserstoff auf. Bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam bleibt Phenol, $C_6H_5.OH$, unverändert, aber es gelang Drechsel[1]), diesen Körper durch elektrolytische Reduktion mit Wechselströmen in Ketohexamethylen zu verwandeln (vgl. auch S. 97):

$$C_6H_5.OH + 4H = C_6H_{10}O.$$

Mit der Zahl der Hydroxyle, besonders wenn sie in der m-Stellung vorkommen, wächst das Reduktionsvermögen. Resorcin nimmt, wie Merling[2]) fand, durch die Einwirkung von Natriumamalgam und Kohlendioxyd in siedender alkoholischer Lösung zwei Wasserstoffatome auf, unter Bildung von Dihydroresorcin:



Das Phloroglucin läßt sich in wässeriger, neutral gehaltener Lösung durch Natriumamalgam unter Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen zu 1, 3, 5-Trioxycyklohexan oder Phloroglucit verwandeln [W. Wislicenus[3])]:



c) Di-, Tetra- und Hexahydrobenzol.

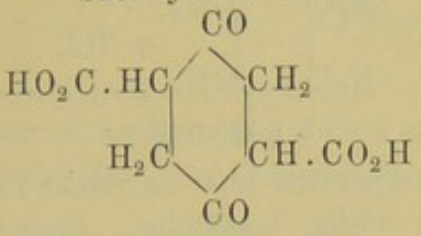
v. Baeyer nahm seine Untersuchungen (vgl. S. 35) über Succinylbernsteinsäureester später wieder auf[4]) und gelangte dabei durch bei niedrigerer Temperatur verlaufende Reaktionen, bei denen eine Umlagerung der sechsgliedrigen Kohlenstoffkette ausgeschlossen war, zu dem Hexahydrobenzol, sowie zu dem Tetra- und Dihydrobenzol.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 38, 65 (1888). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 278, 28 (1894). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 357 (1894). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 278, 88 (1894).

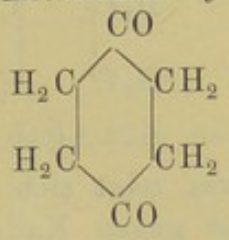
Als Ausgangsmaterial diente das von Herrmann[1]) durch Kohlendioxydabspaltung aus Succinylbernsteinsäure erhaltene Tetrahydrochinon, welches von v. Baeyer Diketohexamethylen genannt wurde:

Succinylbernsteinsäure



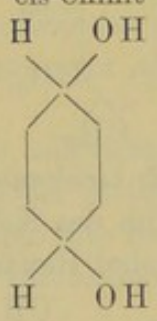
$= 2\,CO_2 +$

Diketohexamethylen

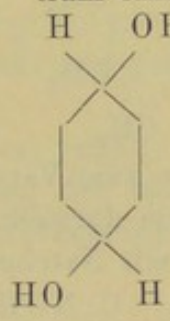


Das Diketohexamethylen ging durch Natriumamalgam in der Kälte, unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure, in den zugehörigen di-sekundären Alkohol über, welcher wegen seiner Beziehungen zum Chinon Chinit genannt wurde; derselbe tritt dabei in seinen beiden stereomeren Formen, dem cis- und trans-Chinit, auf:

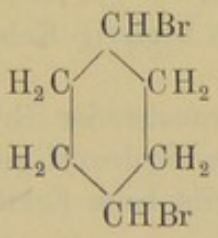
cis-Chinit



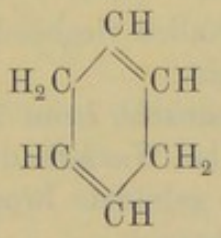
trans-Chinit



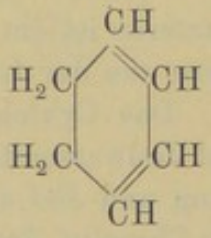
Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure wurde der Chinit, einerlei ob man die cis- oder trans-Form anwendet, in das trans-Dibromderivat übergeführt, und dieses lieferte beim Kochen mit Chinolin das Dihydrobenzol:



$= 2\,HBr +$



oder

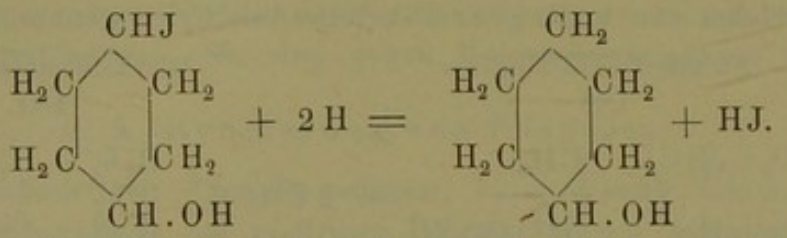


Der Kohlenwasserstoff enthält zwei Äthylenbindungen, da er mit Brom zu dem Tetrabromid, $C_6H_8Br_4$, zusammentritt.

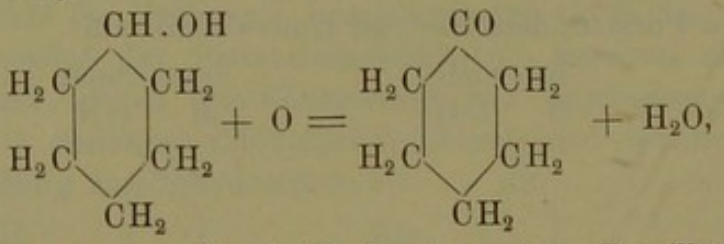
Aus dem Chinit entstand durch Einwirkung von Jodwasserstoff das entsprechende Dijodcyklohexan, welches in einer festen und einer flüssigen Modifikation erhalten wurde. Bei gemäßigter Einwirkung der Jodwasserstoffsäure wurde nur das eine Hydroxyl unter Bildung des Jodhydrins, $C_6H_{10}J.OH$, oder Jodcyklohexanols angegriffen. Letzteres lieferte beim Erhitzen mit Chinolin das Tetrahydrophenol, $C_6H_9.OH$, ein nach Caprylalkohol riechendes Öl, welches Kaliumpermanganat sofort

[1]) Ann. Chem. Pharm. **211**, 321 (1882).

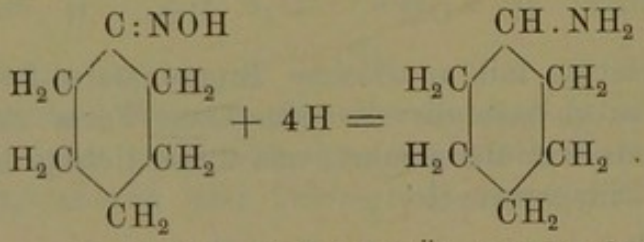
reduziert. Zinkstaub und Essigsäure führen das Jodcyklohexanol in Cyklohexanol über:



Letzteres zeigt sich bei niederer Temperatur fest; es riecht fuselartig und ist gegen Kaliumpermanganat völlig beständig. Salpetersäure oxydiert es zu Adipinsäure, ein Beweis, daß der Cyklohexanring in den genannten Derivaten vorhanden ist. Sonst zeigt es den Charakter aliphatischer, gesättigter Alkohole. Durch gemäßigte Oxydation geht es in Ketohexamethylen über:

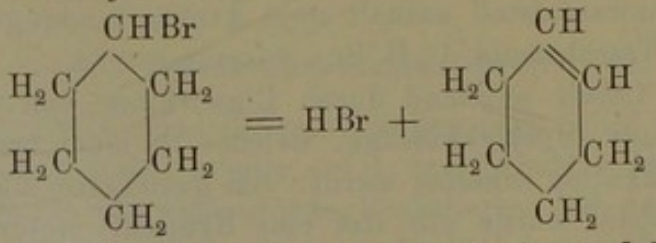


welches v. Baeyer zum Vergleich durch trockene Destillation von pimelinsaurem Calcium darstellte. Das Oxim des Ketocyklohexans liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Hexamethylenamin:



Letzteres ist ein coniinähnlich riechendes Öl, welches begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Das Cyklohexanol tauscht beim Erhitzen mit rauchender Brom- und Jodwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur sein Hydroxyl gegen Brom und Jod aus. Das gebildete Bromcyklohexan gibt beim Erhitzen mit Chinolin Tetrahydrobenzol:



Letzteres enthält eine Äthylenbindung und nimmt daher zwei Atome Brom auf. Mit Nitrosylchlorid entsteht ein Nitrosochlorid; Amylnitrit und Salpetersäure erzeugen, wie beim Amylen[1]), das Nitrosat,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 243 (1888); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 229 (1893).

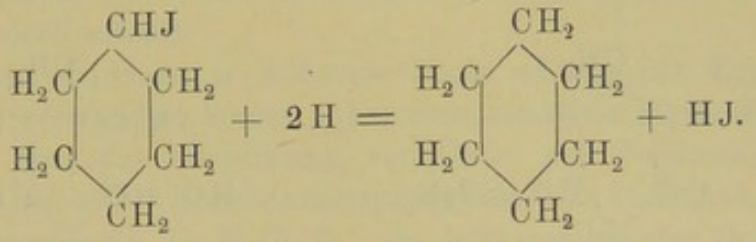
$$C_6H_{10}\begin{matrix}NO\\O.NO_2\end{matrix},$$

Natriumnitrit und Essigsäure das Nitrosit,

$$C_6H_{10}\begin{matrix}NO\\O.NO\end{matrix},$$

welche beständige Körper sind.

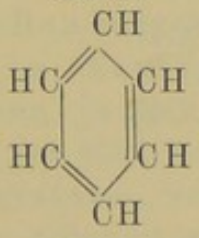
Das Jodcyklohexan liefert schließlich, mit Essigsäure und Zinkstaub behandelt, das Cyklohexan



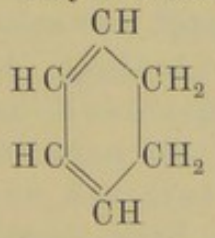
Der Kohlenwasserstoff ist gegen Kaliumpermanganat beständig, nimmt kein Brom additionell auf und wird von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen.

Die erwähnten alicyklischen Körper zeigen, wie ersichtlich, in ihren Eigenschaften die gleiche Abstufung der letzteren, wie die entsprechenden Hydroderivate der Benzolcarbonsäuren; sie werden in den folgenden Formeln veranschaulicht:

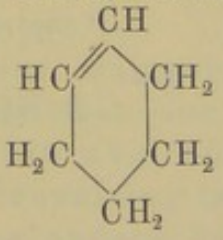
Benzol



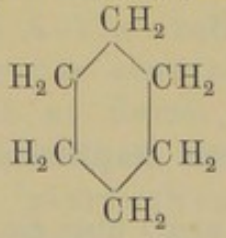
Dihydrobenzol



Tetrahydrobenzol



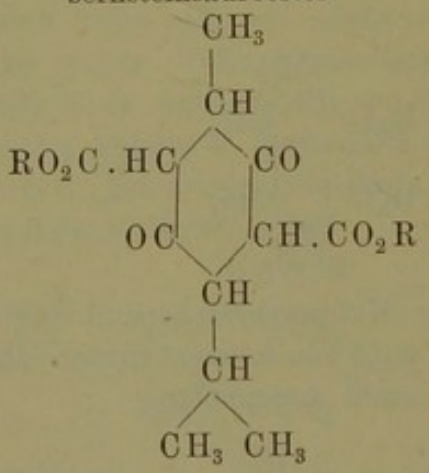
Hexahydrobenzol (Cyklohexan)



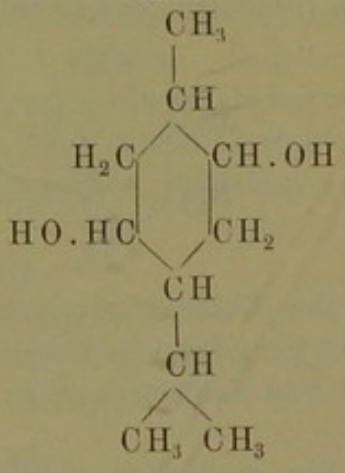
Aus dem aromatischen Körper ist bei der Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen eine alicyklische, ungesättigte Verbindung mit zwei Äthylenbindungen, das Dihydrobenzol, unter totaler Veränderung seiner Eigenschaften entstanden; bei weiterer Hydrierung bleibt die alicyklische Natur der Produkte beibehalten. In dem Tetrahydrobenzol liegt fortwährend eine ungesättigte Substanz mit nur einer Äthylenbindung, im Hexahydrobenzol, dem gesättigten Endprodukt der Hydrierung, ein Körper mit den Eigenschaften der Methankohlenwasserstoffe vor.

Von den alkylsubstituierten Succinylbernsteinsäureestern ausgehend, stellte v. Baeyer[1]) alkylierte Chinite und daraus ähnliche Derivate wie die obigen dar. Von besonderem Interesse ist unter diesen das Methylisopropyldihydrobenzol, $C_{10}H_{16}$, welches den Terpenen isomer und nahe verwandt ist. Seine Synthese hatte folgende Zwischenstufen durchzumachen:

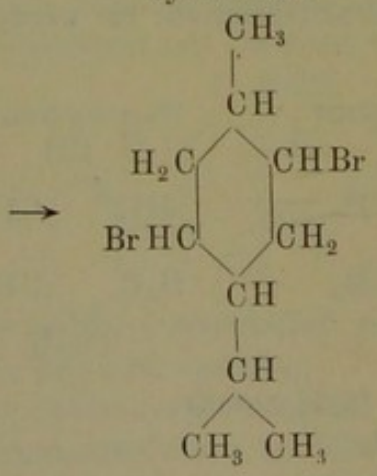
Methylisopropylsuccinylbernsteinsäureester



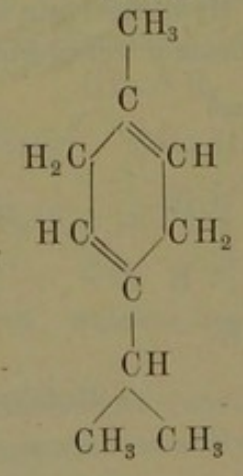
Methylisopropylchinit



Methylisopropyldibromcyklohexan



Methylisopropyldihydrobenzol



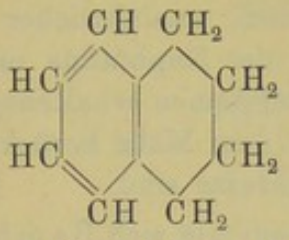
d) Die Hydrierung von Naphtalin und seiner Derivate.

Die Arbeiten Bambergers[2]) über die Hydroprodukte der Naphtylamine und Naphtole ergänzen in jeder Hinsicht die Untersuchungen Baeyers über die hydrierten Phtalsäuren, von denen sie unabhängig entstanden sind, in bezug auf das allgemeine Verhalten der alicyklischen Verbindungen. Jene Hydroprodukte haben den gesättigten Charakter

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 232 (1893). — [2]) Ibid. **20**, 2915 1887); **21**, 847, 1112, 1786, 1892 (1888); **22**, 625, 767, 777, 943, 951, 1295, 1311, 1374, 1760, 1912 (1889); **23**, 197, 215, 291, 876, 885, 1124 (1890).

der völlig hydrierten Ringkörper. Zugleich sind sie auch Benzolverbindungen, indem sie von dem asymmetrisch hydrierten Naphtalin



ableitbar sind, welches einen Benzolkern mit einem Tetrahydrobenzolkern kombiniert enthält.

Daß dem Naphtalin in höherem Maße additionelle Eigenschaften als dem nahe verwandten Benzol zukommen, ist schon durch die Arbeiten Laurents über die Einwirkung von Chlor auf Naphtalin bekannt. Er erhielt dabei, neben Substitutionsprodukten, das Dichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$, und das Tetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$ [1]). Da letzteres bei der Oxydation zu Phthalsäure oxydiert wird, enthält es die additionellen Atome an einem und demselben Benzolringe. Ferner hatte Baeyer ein Tetrahydronaphtalin durch Erhitzen von Naphtalin mit Jodphosphonium dargestellt [2]); derselbe Kohlenwasserstoff entsteht nach Gräbe [3]) unter Anwendung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 220 bis 240°. Er wird leichter als Naphtalin zu Phtalsäure oxydiert und enthält anscheinend auch die additionellen Atome an einem und demselben Ringsysteme des bicyklischen Naphtalins.

Die allgemeinen Ergebnisse seiner umfassenden Untersuchungen stellte Bamberger in folgenden drei Sätzen zusammen [4]).

„Im Naphtalin und denjenigen seiner Derivate, in welchen jedes der acht Kohlenstoffatome mit nur einwertigen Radikalen verbunden ist, existieren zwei Kohlenstoffsysteme, von welchen das eine kein Benzolring ist, zu einem solchen aber dadurch wird, daß das andere System vier Atome Wasserstoff aufnimmt." — (Satz I.)

„Wenn von den zwei Kohlenstoffsystemen des Naphtalins und seiner Derivate das eine vier Atome Wasserstoff aufnimmt, so übernimmt es damit die Funktionen einer offenen (aliphatischen) Kette." — (Satz II.)

„Die Wirkung der vierfachen Hydrierung in der Naphtalingruppe besteht darin, daß das Reaktionsprodukt sich wie ein Benzolabkömmling mit aliphatischen Seitenketten verhält. Der hydrierte Teil wird zum Träger der aliphatischen, der nichthydrierte zum Träger der Benzolfunktionen." — (Satz III.)

---

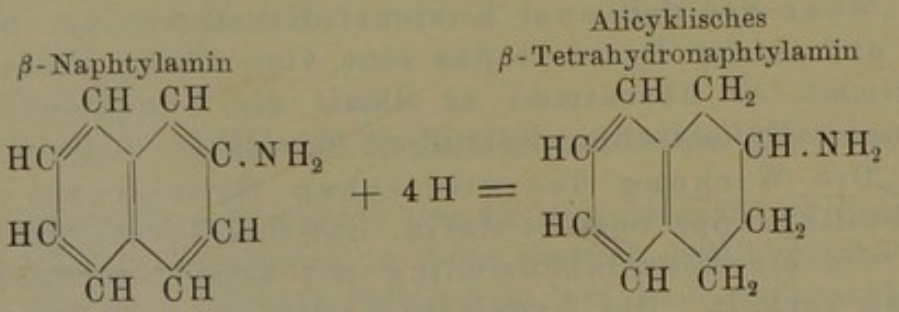
[1]) Ann. chem. Pharm. **8**, 8 (1833). — [2]) Ibid. **155**, 276 (1870). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 677 (1872); Gräbe und Guye, ibid. **16**, 3028 (1883). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **257**, 1 (1890).

Im folgenden werden hauptsächlich nur diejenigen Ergebnisse der Bambergerschen Arbeiten, welche für die Chemie der alicyklischen Verbindungen wichtig sind, ausführlicher beachtet. Seine Schlüsse betreffs der Konstitution des Naphtalins und der daraus durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen erhaltenen Verbindungen mit wahrer Benzolnatur sollen nur in dem Maße berücksichtigt werden, als sie für die erstere Frage von Interesse sind.

Bei der Hydrierung bediente sich Bamberger der von v. Baeyer entdeckten, sogenannten Natriumalkoholatmethode, welche früher hauptsächlich von Ladenburg zur Hydrierung von Pyridinverbindungen angewandt worden war. Bamberger modifizierte sie dahin, daß er statt des früher benutzten Äthylalkohols Amylalkohol in Anwendung brachte. Er ließ eine kochende amylalkoholische Lösung in kontinuierlichem Strahl zur Gesamtmenge des im Reaktionsgefäß befindlichen Natriums hinzufließen, wobei der Inhalt des Gefäßes fortwährend bei der Siedetemperatur des Amylalkohols gehalten wurde. Die Methode war für den Zweck sehr geeignet, weil bei ihrer Anwendung niemals mehr, aber auch niemals weniger als vier Wasserstoffatome aufgenommen wurden. Vereinzelt, z. B. bei der Hydrierung des Naphtalins selbst, konnte auch Äthylalkohol als wasserstoffabgebendes Material angewandt werden.

1. Die Hydroderivate der Aminonaphtaline.

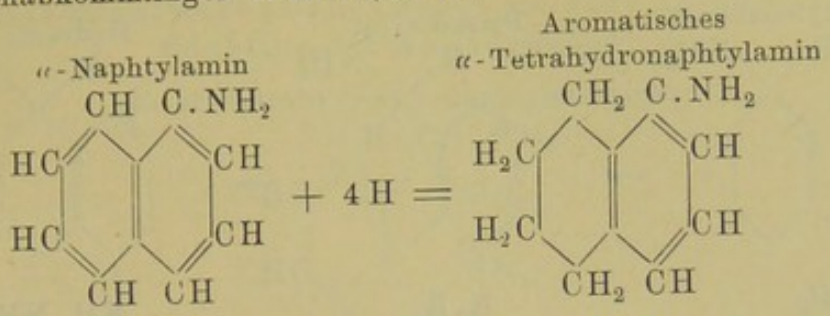
Als Ausgangsmaterial benutzte Bamberger teils α- und β-Naphtylamin und verschiedene Naphtylendiamine, teils die entsprechenden Naphtole. Je nach der Stellung der Substituenten im Naphthalinkern ist die Wirkung der Hydrierung verschieden, indem sie entweder dasjenige System betrifft, welches den Substituenten enthält, oder das andere. Im ersten Falle — Bamberger nannte ihn „alicyklische“ Hydrierung — resultieren Hydroderivate mit aliphatischen Funktionen, z. B.[1]):



Im zweiten Falle — dem der „aromatischen“ Hydrierung — bleibt der aromatische Charakter der Ausgangssubstanz auch in ihren

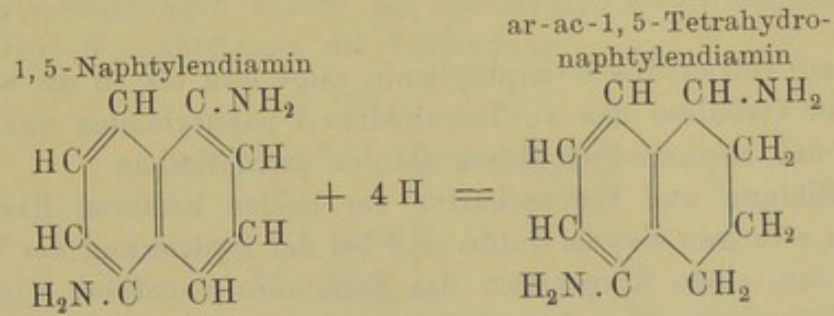
[1]) Da die Frage nach der Struktur des Naphtalins, welche von Bamberger eingehend behandelt wurde, hier nicht berücksichtigt wird, benutzen wir die gewöhnliche Gräbesche Naphtalinformel.

Wasserstoffabkömmlingen erhalten, z. B.:



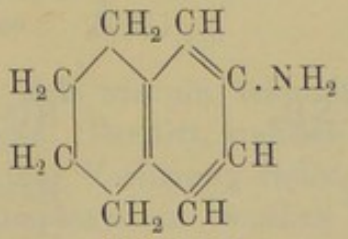
Die Verbindungen des ersten Typus wurden von Bamberger kurz **ac**-Tetrahydronaphtalinderivate, die des zweiten Typus **ar**-Tetrahydronaphtalinderivate genannt.

Bei der Reduktion von binuklear substituierten Naphtalinderivaten entstehen alicyklisch-aromatische Substanzen, z. B.:



in deren Molekülen die Eigenschaften der Methan- und Benzolgruppe vereinigt sind.

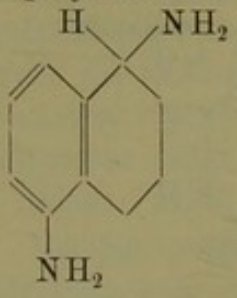
Während das α-Naphtylamin bei der Hydrierung mit Natrium- und Amylalkohol nur das ar-Tetrahydro-α-naphtylamin erzeugt, treten bei der gleichen Behandlung des β-Naphtylamins, neben dem ac-Tetrahydro-β-naphtylamin (siehe oben), kleine Mengen des ar-Tetrahydro-β-naphtylamins



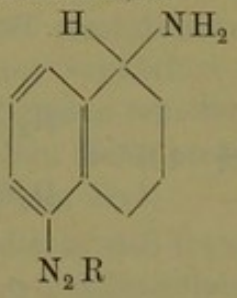
auf, d. h. der Wasserstoff wird zum kleineren Teil an dem nichtsubstituierten Kern fixiert. Letzterer zeigt nun dasselbe Verhalten wie das ar-Tetrahydro-α-naphtylamin und ist dem Anilin völlig vergleichbar.

Bamberger gelang es, eine zweite alicyklische Base aus dem oben genannten ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin darzustellen. Durch Diazotieren bei niedriger Temperatur wurde zunächst das ar-Diazoderivat dargestellt, welches in gewöhnlicher Weise zu dem entsprechenden ar-Hydrazin verwandelt wurde. In letzterem wurde nachher der Hydrazinorest durch Wasserstoff ersetzt:

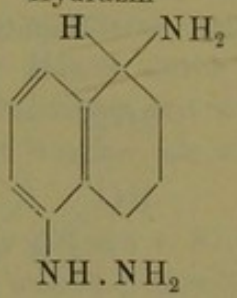
ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin



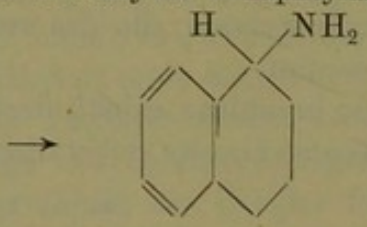
Diazoderivat



Hydrazin



ac-Tetrahydro-α-naphtylamin

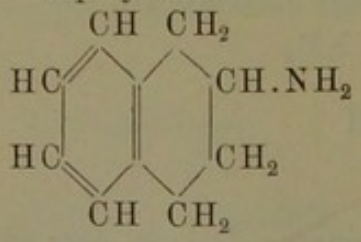


Das ac-Tetrahydro-α-naphtylamin zeigt nun bis in die kleinsten Details das Verhalten des ac-Tetrahydro-β-naphtylamins und ähnelt viel mehr den aliphatischen Basen als den aromatischen.

Die Bildung und Eigenschaften der beiden letzteren Basen enthalten den strengen Beweis dafür, daß bei der Hydrierung der Wasserstoff nur dem einen Ringsystem des Naphtalins zugeführt wird, und daß der aliphatische Charakter der alicyklischen Basen allein auf dem Vorhandensein der Gruppe $CH.NH_2$ beruht. Zum besseren Verständnis seien noch die beiden verschiedenen Klassen von tetrahydrierten Naphtylaminen zusammengestellt:

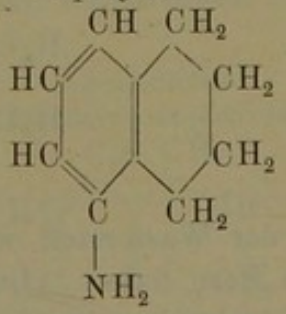
I. Basen mit aliphatischer Funktion der Amidogruppe:

ac-Tetrahydro-β-naphtylamin

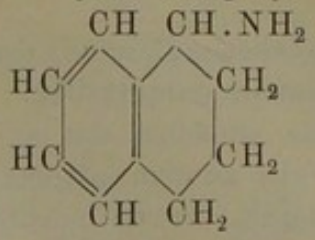


II. Basen mit aromatischer Funktion der Amidogruppe:

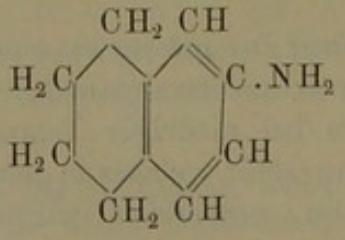
ar-Tetrahydro-α-naphtylamin



ac-Tetrahydro-α-naphtylamin



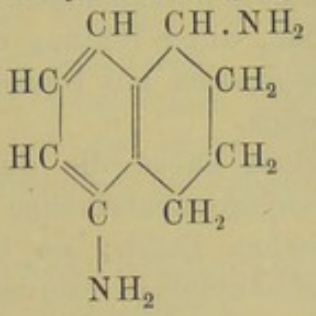
ar-Tetrahydro-β-naphtylamin



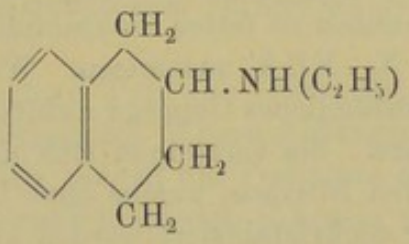
Zugefügt sei noch die oben erwähnte

III. Base mit sowohl aliphatischer als auch aromatischer Funktion der Amidogruppe:

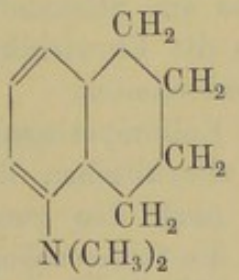
ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin



Außer den primären Naphtylaminen wurden auch ihre N-Alkylverbindungen der Reduktion unterworfen. Dadurch wurden aus den β-Naphtylverbindungen wieder ac-Tetrahydroderivate erhalten, z. B. aus N-Äthyl-β-naphtylamin die Verbindung:



aus N-Dimethyl-α-naphtylamin dagegen das aromatische Derivat:



Ersterer Körper verhält sich wie ein sekundäres aliphatisches Amin, letzterer wie Dimethylanilin. Der Ort, welchen die Ausgangsbasen dem eintretenden Wasserstoff zur Verfügung stellen, steht zur Stellung des substituierenden Atomkomplexes in deutlich erkennbarer Beziehung. Aromatische Abkömmlinge wurden von Bamberger aus α-Naphtylamin, α-Äthylnaphtylamin, α-Dimethylnaphtylamin und 1, 4-Naphtylendiamin, alicyklische dagegen aus β-Naphtylamin, β-Äthylnaphtylamin, β-Dimethylnaphtylamin und 1, 2-Dinaphtylamin erhalten.

Die oben mit I., II. und III. bezeichneten Typen von Aminoderivaten lassen sich in folgender Weise genauer charakterisieren.

I. Die alicyklischen Tetrahydronaphtylamine. ac-Tetrahydro-α-naphtylamin und ac-Tetrahydro-β-naphtylamin zeigen zunächst ein von dem als Ausgangsmaterial angewandten Naphtylamin gänzlich abweichendes Verhalten.

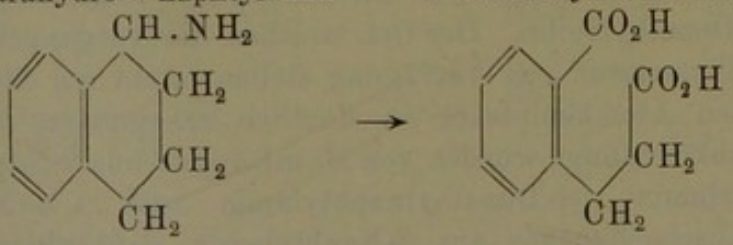
Das β-Naphtylamin z. B. ist eine Base von geringer Affinitätsgröße, ohne ammoniakalischen Geruch, ohne alkalische Reaktion, weder fähig, Kohlensäure zu fixieren, noch Schwefelkohlenstoff zur Bildung eines Sulfocarbaminats aufzunehmen. Es ist schon bei 0° von salpetriger Säure angreifbar, unter Bildung einer gewöhnlichen Diazoverbindung, und der Kombination mit Diazokörpern unter Erzeugung von Azofarbstoffen zugänglich.

Alle diese Eigenschaften haben die durch Wasserstoffaufnahme sich ableitenden ac-Tetrahydronaphtylamine eingebüßt. Sie gehören zu den stärksten organischen Basen; sie besitzen durchdringenden ammoniakalischen, piperidinähnlichen Geruch und stark alkalische Reaktion, bilden neutral reagierende Salze, absorbieren begierig und unter beträchtlicher Wärmetönung Kohlensäure, mit welcher sie zu neutralen und sogar sauren Carbonaten zusammentreten. Mit Schwefelkohlenstoff erzeugen sie schon bei 0° die entsprechenden Sulfocarbaminate, mit Diazoverbindungen geben sie keine Farbstoffreaktionen, treten vielmehr mit denselben zu fetten Diazoamidoverbindungen von der allgemeinen Formel $R.N_2.NHR'$ zusammen. Was den ac-Tetrahydronaphtylaminen ihr eigentümliches Gepräge aufdrückt, ist die Wirkungsart der salpetrigen Säure. Sie vereinigen sich damit zu gut kristallisierenden, leicht löslichen Nitriten, welche ohne Gefahr der Zersetzung aus kochendem Wasser umkristallisiert werden können [1]).

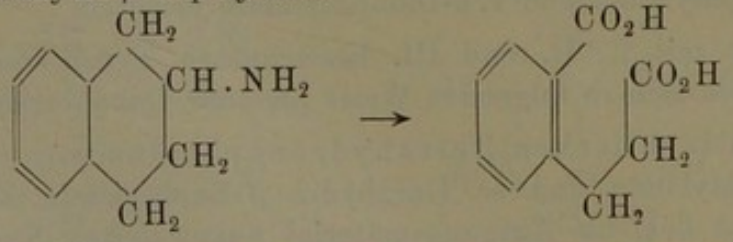
Diese Eigenschaften sind allen primären alicyklischen Tetrahydronaphtalinbasen eigen [2]). Die am Stickstoff alkylierten Basen zeigen in einigen Details, z. B. was die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff betrifft, unwichtigere Verschiedenheiten.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bilden die primären Basen unter Eröffnung des alicyklischen Ringes eine Orthodicarbonsäure des Benzols, welche noch den ganzen Kohlenstoffgehalt der ursprünglichen Base enthält: die Orthocarbonhydrozimmtsäure:

ac-Tetrahydro-α-naphtylamin — o-Carbonhydro-zimmtsäure



ac-Tetrahydro-β-naphtylamin



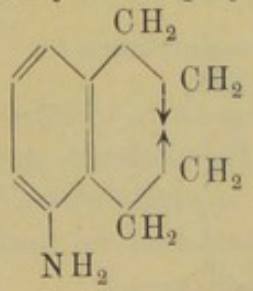
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 848 (1888). — [2]) Ibid. 22, 770 (1889).

Von Ferrichlorid werden die salzsauren Salze aller alicyklischen Basen affiziert. In der Kälte tritt keine, in der Hitze eine tief rotbraune Färbung auf. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure werden sie nicht verändert. Reduzierende Eigenschaften fehlen ihnen gänzlich. Der Einfluß der Stellung der Aminogruppe ist bei den alicyklischen Basen erheblich vermindert. Während α- und β-Naphtylamin in mehrerer Hinsicht voneinander abweichen, sind ihre Hydroderivate einander sehr ähnlich und zeigen keinen Unterschied im Aussehen, Geruch, Oxydationsverhalten und Farbenreaktionen, auch kaum im Siedepunkt.

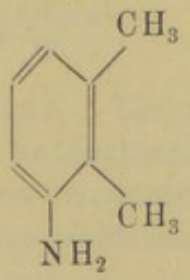
Nur im physiologischen Verhalten äußert sich ein bestimmender Einfluß der Stellung der Aminogruppe. Während ac-Tetrahydro-β-naphtylamin und andere ac-β-Basen starke Mydriasis und eine beträchtliche Temperaturerhöhung hervorbringen, ist das ac-Tetrahydro-α-naphtylamin in dieser Hinsicht indifferent. Trägerin der physiologischen Wirkung ist daher die Gruppe $CH.NH_2$ [1]), welche mit zwei völlig hydrierten Kohlenstoffatomen verbunden ist.

II. Die aromatischen Tetrahydronaphtylamine. Diejenigen Basen, welche die additionellen Wasserstoffatome in dem nicht substituierten Kern enthalten, zeigen das Verhalten der homologen Aminobenzole, mit denen sie gemäß folgenden Schemas vergleichbar sind:

ar-Tetrahydro-α-naphtylamin



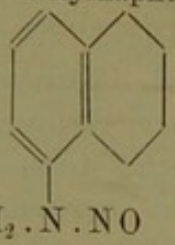
Xylidin



Ebenso entsprechen die N-alkylierten ar-Tetrahydronaphtylamine den um vier Wasserstoff ärmeren Gliedern der Benzolreihe. Die primären ar-Tetrahydrobasen sind in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich, ohne Reaktion auf Pflanzenfarbstoffe, ohne Verwandtschaft zur Kohlensäure und der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff bei niederen Temperaturen unzugänglich. Ihre Salze mit Mineralsäuren zeigen saure Reaktion. Sie besitzen ferner ein kräftiges Reduktionsvermögen, welches den Lösungen edler Metalle gegenüber zum Ausdruck kommt. Im Zusammenhang damit stehen die Farbreaktionen, welche sie sowohl mit Eisenchlorid als mit Kaliumbichromat in saurer Lösung geben. Sie werden von salpetriger Säure in wahre Diazokörper verwandelt, während sich ihre n-Alkylverbindungen wie die entsprechenden Anilinderivate verhalten: die sekundären liefern somit Nitrosamine, z. B.:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 777 (1889).

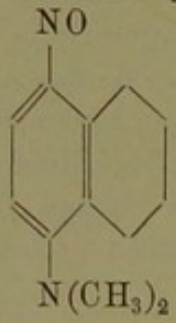
Nitrosoderivat des
ar-Tetrahydro-α-äthylnaphtylamins



$CH_3 . CH_2 . N . NO$

die tertiären gehen dagegen in Paranitrosobasen über, z. B.:

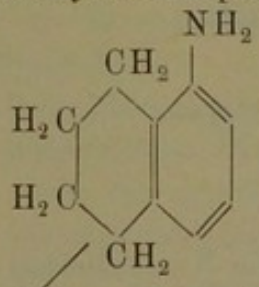
p-Nitrosoderivat des
ar-Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamins



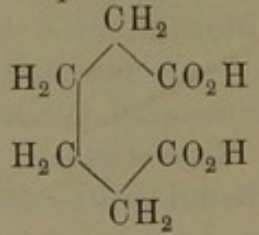
Mit Diazokörpern sind das ar-Tetrahydro-α-naphtylamin und andere aromatische Tetrahydronaphtylaminbasen zu Farbstoffen kombinierbar.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geben die ar-Tetrahydronaphtylamine, in diesem Falle unter Zerstörung des Benzolkernes, Adipinsäure:

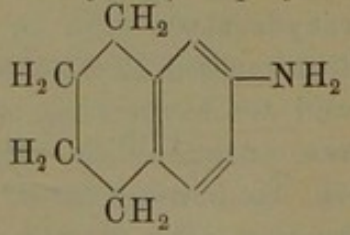
ar-Tetrahydro-α-naphtylamin



Adipinsäure



ar-Tetrahydro-β-naphtylamin



In den Siedepunkten zeigen die aromatischen und alicyklischen Tetrahydronaphtylamine bemerkenswerte Unterschiede. Beide Reihen sieden niedriger als die nicht hydrierten Substanzen, aber die Depression ist ungleich stärker, wenn der Wasserstoff im substituierten, als in dem nichtsubstituierten Kern aufgenommen wird, wie folgende Tabelle zeigt[1]):

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 772 (1889).

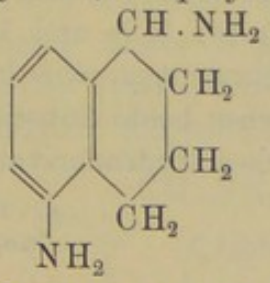
Unhydrierte	Siedepunkt Grad
α-Naphtylamin	300
β- „	299,5
α-Äthylnaphtylamin	303
β- „	305
α-Dimethylnaphtylamin	274,5
β- „	305

Hydrierte

aromatische	Siedep. Grad	alicyklische	Siedep. Grad
Tetrahydro-α-naphtylamin	275	Tetrahydro-α-naphtylamin	246,5
„ -β- „	276,5	„ -β- „	249,5
„ -α-äthylnaphtylamin	286—287	— —	—
Tetrahydro-β-äthylnaphtylamin	291,5	Tetrahydro-β-äthylnaphtylamin	267
Tetrahydro-α-dimethylnaphtylamin	261—262	— —	—
Tetrahydro-β-dimethylnaphtylamin	287	Tetrahydro-β-dimethylnaphtylamin	?

III. Tetrahydronaphtylendiamine. Bei der Einwirkung von Natrium und Amylalkohol nimmt 1, 5-Naphtylendiamin[1]), wie erwähnt, vier Wasserstoffatome auf; bei dem symmetrischen Bau des Ausgangsmaterials ist die Konstitution des Produktes eindeutig folgende:

Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin



Der Beweis für diese Struktur ist in dem Umstande enthalten, daß durch Eliminierung der aromatischen Amidogruppe das Tetrahydro-α-Naphtylamin entsteht (S. 62), welches alicyklischen Charakter zeigt und bei der Oxydation o-Carbonhydrozimmtsäure liefert (S. 64).

Das Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin vereinigt in seinem Molekül die Eigenschaften der Aminobenzole und der aliphatischen Amine. Bamberger konnte nach Belieben den Charakter beider Klassen zum

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 943, 951 (1889).

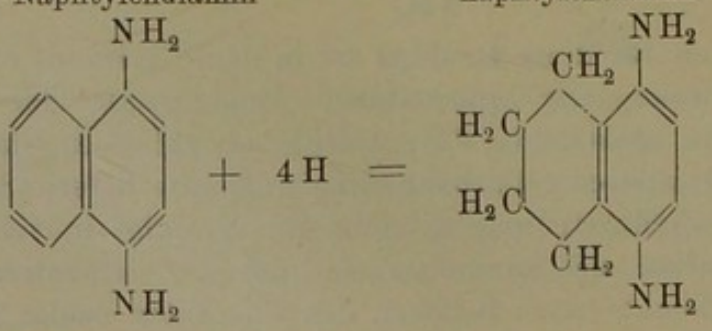
Ausdruck bringen. Bei Anwendung spezifisch aliphatischer Reaktionen tritt die rechte Hälfte des Moleküls in Tätigkeit, während die linke neutral bleibt. Bei spezifisch aromatischen Reaktionen dagegen tritt der aromatische Charakter der linken Hälfte hervor, während die rechte untätig bleibt. Endlich beteiligt sich das ganze Molekül an solchen Reaktionen, welche sowohl den Aminen der Methan- als auch denen der Benzolreihe gemeinsam sind.

Seine aliphatische Natur zeigt Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin durch die starke Basizität, indem es Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und auf Pflanzenfarbstoffe einwirkt. Auch der piperidinähnliche Geruch, die kratzende Einwirkung seiner Dämpfe im Schlund charakterisiert den Körper als alicyklische Base. Sie zieht Kohlensäure aus der Luft an und verbindet sich bei niedriger Temperatur mit Schwefelkohlenstoff mit explosionsartiger Heftigkeit. Zu den spezifisch aromatischen Eigenschaften gehören die Diazotierbarkeit und Verbindbarkeit mit Diazokörpern der Benzolreihe zu Azofarbstoffen.

Seine Doppelnatur als alicyklisches und aromatisches Amin zeigt das Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin in seinem Verhalten zum Schwefelkohlenstoff. In der Kälte entsteht unter Beteiligung der alicyklischen Aminogruppe ein Sulfocarbaminat, welches noch die Reaktionen der aromatischen Amidogruppe zeigt. Im Gegenteil führt die Einwirkung des Reagenzes in der Wärme zur Bildung eines indifferenten Ditetrahydronaphtyldisulfoharnstoffes, welcher weder diazotierbar ist noch mit Diazosalzen kuppelt. An seinem Aufbau müssen sich also die beiden Hälften des Moleküles beteiligt haben.

Bei dem Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin konnte die Hydrierung nur in einer einzigen Weise stattfinden. Die Frage, an welchem Kerne sich die vier hinzutretenden Wasserstoffatome bei unsymmetrischen Diaminen des Naphtalins verteilen würden, studierte Bamberger zusammen mit Schieffelin[1]) bei 1,2- und 1,4-Diaminonaphtalin. Die Antwort fiel im gleichen Sinne aus, wie bei den einfach amidierten Basen. Beim letzteren, welches beide Substituenten in α-Stellung enthält, entstand ein aromatisches Hydroderivat:

1,4-Naphtylendiamin + 4H = ar-Tetrahydro-1,4-naphtylendiamin

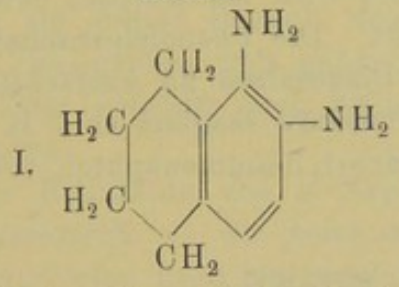


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1374 (1889).

Das Produkt hatte alle Eigenschaften eines aromatischen Diamins. Durch saure Oxydationsmittel wurde es unter Entwickelung von α-Naphtochinongeruch zersetzt. Mit Kaliumpermanganat verwandelte es sich in Adipinsäure, woraus die Konstitution hergeleitet werden konnte.

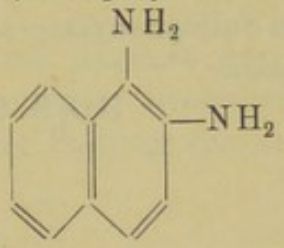
Aus dem 1, 2-Naphtylendiamin dagegen, bei dem der eine Substituent sich in der β-Stellung befindet, entstehen gleichzeitig ar- und ac-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin:

ar-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin

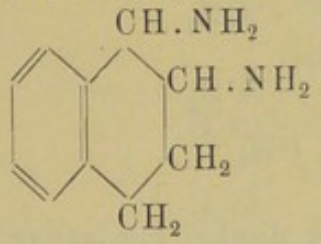


I.

1, 2-Naphtylendiamin



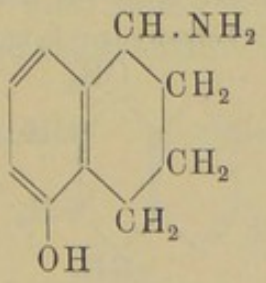
ac-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin



II.

Ersteres (Formel I.), welches kein Carbonat bildete, ließ sich wieder durch Kaliumpermanganat in Adipinsäure überführen. Letzteres (Formel II.), das nur in sehr kleiner Menge erhalten wurde, ist dagegen eine kräftige Base, welche auf Pflanzenfarben alkalisch reagierte, ein Carbonat bildete und alle sonstigen Eigenschaften der alicyklischen Basen zeigte.

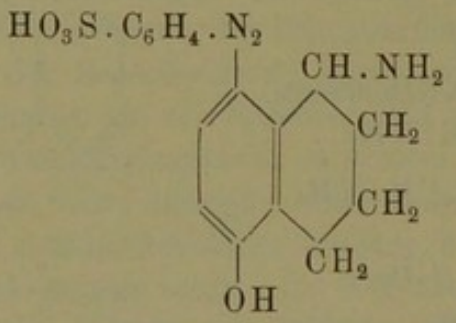
IV. Anhang: Alicyklisches Tetrahydro-1, 5-aminonaphtol[1]). Die Entstehung dieses Körpers, welche auf der Zersetzung des Diazoderivates des Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamins durch Wasser beruht und dem folglich folgende Konstitution zukommt:



ist für das Verhalten der letzteren Base sehr charakteristisch. Er bildet zugleich den Übergang zu den nachfolgend beschriebenen Tetrahydronaphtolen und ist auch deshalb erwähnenswert.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 960 (1889).

Da das ac-Tetrahydro-1, 5-aminonaphtol die additionellen Wasserstoffatome in dem die Aminogruppe enthaltenden Ringe trägt, zeigt es die Eigenschaften der alicyklischen Basen. Es ist ein scharf nach Pflanzenbasen riechender, öliger Körper, welcher, mit Wasserdampf erhitzt, Kratzen im Schlunde erzeugt, alkalische Reaktion und starke Verwandtschaft zu Kohlensäure zeigt. Mit Eisenchlorid gibt das salzsaure Salz keine, in der Wärme eine rotbraune Färbung. Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen keine Farbenreaktion. Wegen des ausgesprochenen Basencharakters wird der Körper, obwohl er ein Phenol ist, in Alkalien nicht gelöst. Die Phenoleigenschaften treten aber dadurch hervor, daß er mit Diazosalzen zu Azofarbstoffen kombinierbar ist. Mit Diazobenzolsulfonsäure reagiert er z. B. unter Bildung von Sulfophenylazo-ac-tetrahydro-1, 5-aminonaphtol, von folgender Konstitution:

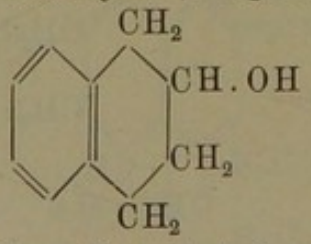


dessen Natriumsalz von Wasser mit dunkel bordeauxroter Farbe aufgenommen wird, und welches durch Chlornatrium aussalzbar ist. Die alicyklische Amidogruppe befähigt die Farbsäure, mit Mineralsäuren salzbildend zusammenzutreten.

2. Die Tetrahydroderivate der Naphtole.

Bamberger hat auch die beiden Naphtole auf ihr Verhalten gegen Natrium und Amylalkohol geprüft. Das β-Naphtol[1]) nimmt hierbei, wie β-Naphtylamin, vier Atome Wasserstoff gleichzeitig in den substituierten und in den unsubstituierten Kern auf. Die beiden entstehenden hydrierten Körper sind in ihren Eigenschaften gänzlich verschieden. Das Produkt der ersteren Reaktion:

ac-Tetrahydro-β-naphtol

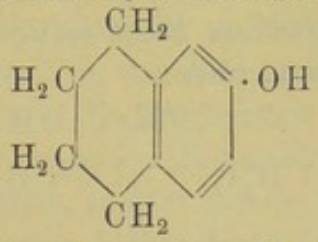


verhält sich wie ein sekundärer Fettalkohol; aus dem leicht kristallisierenden, alkalilöslichen und als Farbkomponente so wertvollen β-Naphtol ist durch die alicyklische Hydrierung ein zähflüssiges Öl geworden,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 197, 885 (1890).

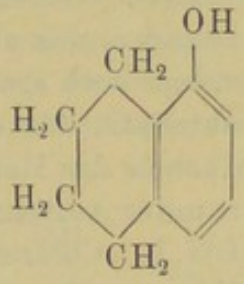
unlöslich in Alkalien und ohne Neigung, mit Diazoverbindungen farbstoffbildend in Kombination zu treten. Das andere Derivat

ar-Tetrahydro-β-naphtol



ist dagegen ein echtes Phenol, welches die Grundeigenschaften des β-Naphtols im großen und ganzen bewahrt hat (vgl. auch unten). Derselbe Körper entsteht auch beim Diazotieren des ar-Tetrahydro-β-naphtylamins.

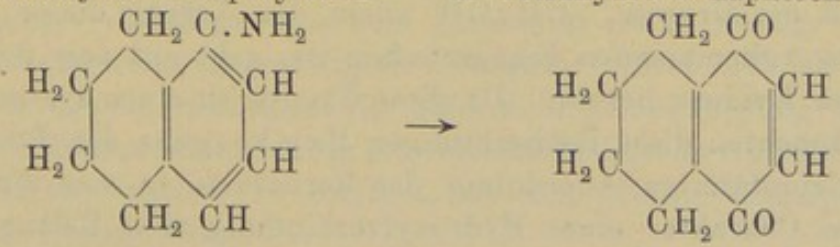
Bei der Reduktion von α-Naphtol[1]) wird dagegen der hinzutretende Wasserstoff — wie beim α-Naphtylamin — ausschließlich in den nicht hydrierten Kern aufgenommen, unter Bildung von ar-Tetrahydro-α-naphtol:



welches wieder die Eigenschaften eines Phenols besitzt. Sowohl das ar-Tetrahydro-β-naphtol, wie die letztgenannte Verbindung unterscheiden sich in charakteristischer Weise von den entsprechenden nicht hydrierten Naphtolen durch ihre wahre Phenolnatur. Während letztere im Gegensatz zum Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte in saure Schwefelsäureester übergehen (Nietzki[2]), treten die aromatisch hydrierten Abkömmlinge nicht in Reaktion[3]).

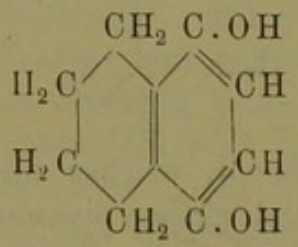
Die vierte Isomere, ac-Tetrahydro-α-naphtol, konnte dagegen nicht dargestellt werden, weil es an einer dafür geeigneten Methode fehlt[4]). Dagegen gelang es Bamberger[5]) durch Oxydation von ar-Tetrahydro-α-naphtylamin, welches sich auch hierin wie ein wahres Anilin verhält, mit Natriumbichromat und Schwefelsäure das entsprechende Chinon darzustellen:

ar-Tetrahydro-α-naphtylamin — ar-Tetrahydro-α-naphtochinon



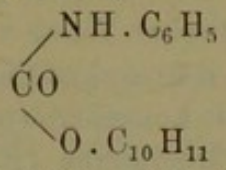
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 215 (1890). — [2]) Ibid. **15**, 305 (1882). — [3]) Ibid. **23**, 1127 (1890). — [4]) Ibid. **23**, 199 (1890). — [5]) Ibid. **23**, 1131 (1890).

Dieses Chinon ist ein echtes Parachinon der Benzolreihe und gleicht namentlich — sogar bis auf den Schmelzpunkt — dem o-Xylochinon. Ebenso wie Benzochinon ist es gelb gefärbt, leicht flüchtig, sublimierbar und riechend. Schweflige Säure führt es in das Hydrochinon, ar-Tetrahydro-α-naphtohydrochinon, über:

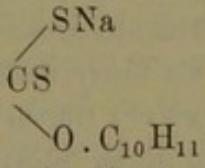


welches dem Benzohydrochinon sehr ähnlich ist. Bei vorsichtiger Oxydation liefert es zunächst ein Chinhydron von brauner Farbe, welches auch durch Vermischen kochender, wässeriger Lösungen des Chinons und Hydrochinons dargestellt werden kann. Kräftige Oxydationsmittel wandeln das Hydrochinon in das Chinon um.

Die Eigenschaften des einzigen Vertreters der im hydrierten Kern substituierten Hydroxylverbindungen, das obengenannte ac-Tetrahydro-β-naphtol, $C_{10}H_{11}.OH$, mögen hier noch etwas ausführlicher besprochen werden, da dabei eine Charakteristik für die Ringalkohole überhaupt gewonnen wird [1]). Wie die Alkohole der Methanreihe, bildet der Körper mit Fettsäuren beim Erhitzen unter Austritt der Elemente des Wassers Ester vom Typus $C_{10}H_{11}.O.CO.R$. Chlorwasserstoffsäure wirkt darauf ein unter Bildung des Chlorides $C_{10}H_{11}.Cl$. Mit Phenylcyanat vereinigt es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu dem Urethan:



Seine Natriumverbindung fixiert Schwefelkohlenstoff zu dem Xanthogenat,



welches sich mit Kupfersalzen zu der Kupferverbindung umsetzt, die dem gewöhnlichen Kupferxanthogenat in Farbe, Löslichkeit und anderen Eigenschaften völlig gleicht.

Daß die Gruppe $>CH.OH$ allein der Träger dieser den Fettalkoholen zukommenden Eigenschaften ist, geht aus dem Angeführten mit voller Evidenz hervor. Da diese Gruppe zu einer cyklischen Kette gehört, brachten diese Beobachtungen Bambergers den Beweis dafür, daß die ringförmige Anordnung der Kernatome in sich für den allgemeinen Charakter einer Hydroxylverbindung ohne Belang ist. Die Phenolnatur der aromatischen Hydroxylderivate beruht einzig und allein

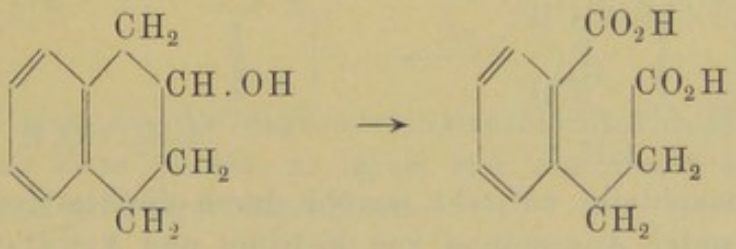
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 198 ff. (1890).

auf der eigentümlichen noch unbekannten Bindungsart der Kohlenstoffatome im Benzolmolekül, welches bei Wasserstoffaufnahme verändert wird. Aus dem Phenol wird dadurch eine Hydroxylverbindung mit allen Eigenschaften der Fettalkohole, und dies, obwohl der Träger der Hydroxylgruppe fortwährend an der Ringbindung teilnimmt.

Bamberger weist[1]) auf die Ähnlichkeit hin, welche zwischen dem Menthol[2]) und dem ac-Tetrahydro-β-naphtol besteht. Wie jenes in Menthen und Wasser zerfällt, spaltet dieses, z. B. beim Schmelzen mit Kali, Wasser leicht ab, unter Bildung von Dihydronaphtalin. Ebenso zerfallen seine Benzoë- und Essigsäureester leicht in den Kohlenwasserstoff und die entsprechenden freien Säuren. Ferner spaltet sein Chlorid, ebenso leicht wie Bornylchlorid und Menthylchlorid, Chlorwasserstoff ab:

$$C_{10}H_{11}Cl = HCl + \underset{\text{naphtalin}}{\overset{\text{Dihydro-}}{C_{10}H_{10}}}.$$

Durch diese Reaktionen nähert sich das ac-Tetrahydro-β-naphtol mehr den tertiären Fettalkoholen. Die zu erwartende Überführung in das entsprechende Keton gelingt dagegen nicht, indem die Oxydation gleich unter Ringsprengung weitergeht und zur Bildung einer zweibasischen Säure, der Orthocarbonhydrozimmtsäure, führt:



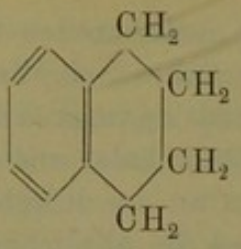
3. Dihydronaphtalin und Tetrahydronaphtalin.

Bei der Untersuchung der alicyklischen Amino- und Oxykörper begegneten Bamberger und seine Mitarbeiter dem Stammkohlenwasserstoff dieser Verbindungen, dem Tetrahydronaphtalin und dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Dihydronaphtalin. Von letzteren ausgehend, wurden einige weitere Derivate des Tetrahydronaphtalins alicyklischer Natur dargestellt.

Das Tetrahydronaphtalin entsteht nach Bamberger und Bordt[3]) durch Diazotierung des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins, Verwandlung des Diazoderivates in das Hydrazin und Kochen desselben mit Kupfersulfatlösung. Im Gegensatz zum Naphtalin ist es flüssig. Es zeigt eigentümlicherweise ungesättigten Charakter, färbt sich an der Luft allmählich braun, absorbiert in Schwefelkohlenstofflösung Brom und entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung momentan. Diese Eigenschaften machen es fraglich, ob dem Tetrahydronaphtalin die erwartete Konstitution:

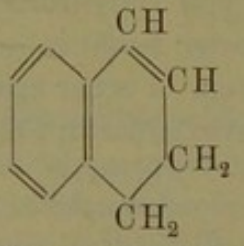
---

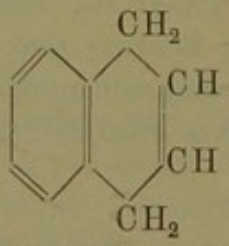
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 200 (1890). — [2]) Vgl. Arth, Ann. chim. phys. [6] **7**, 433 (1886). — [3]) Ber. d. deutsch chem. Ges. **22**, 631 (1889).



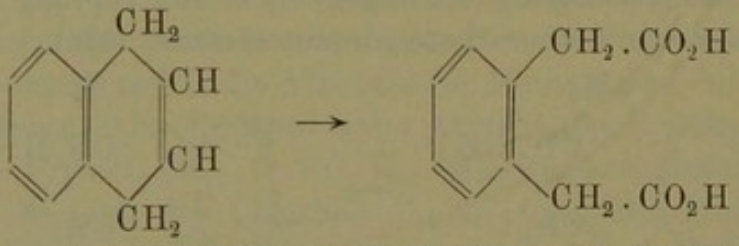
zukommt.

Eine Äthylenbindung enthält dagegen das Dihydronaphtalin sicher. Zwischen den zwei möglichen Formelbildern

I. 

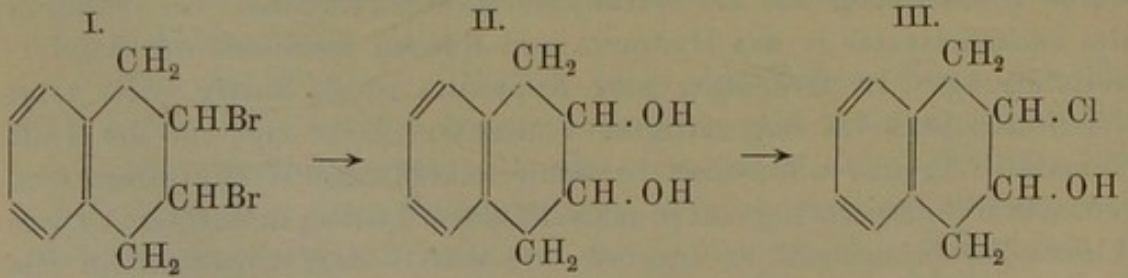
II. 

entscheidet der Umstand zu Gunsten der Formel II., welche den Körper als den Stammkohlenwasserstoff des α-Naphtochinons erscheinen läßt, daß er, nach Durchlaufung verschiedener Zwischenstadien, schließlich zur o-Phenylendiessigsäure oxydierbar ist:



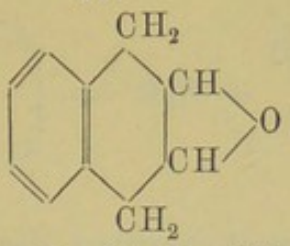
Dihydronaphtalin entsteht sowohl durch direkte Hydrierung des Naphtalins, unter Anwendung von Natrium und Äthylalkohol[1]), als durch Abspaltung von Wasser aus ac-Tetrahydro-β-naphtol[2]), von Chlorwasserstoff aus ac-Hydro-β-naphtylchlorid[3]), sowie von Ammoniak aus ac-Tetrahydro-β-naphtylamin.

Seinem Verhalten nach bildet es das völlige Analogon zum Äthylen. Es nimmt leicht zwei Atome Brom auf, unter Bildung eines Dibromids (I.), welches beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung das entsprechende Glykol (II.) liefert. Letzteres wird durch erhitztes Chlorwasserstoffgas in das Chlorhydrin (III.) verwandelt, und dieses ist durch alkalische Agenzien in das entsprechende Oxyd (IV.) überführbar:

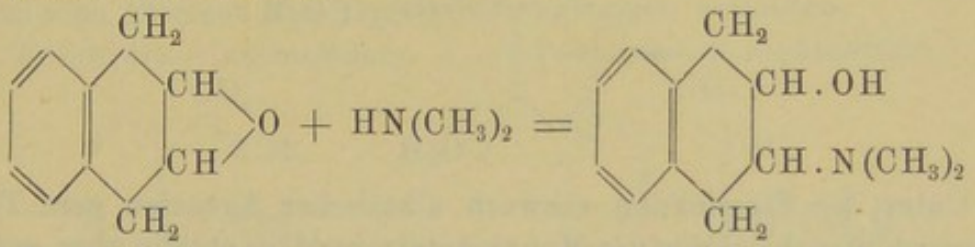


[1]) Bamberger und Lodter, Ann. Chem. Pharm. **288**, 74 (1895); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1833 (1893). — [2]) Ibid. **23**, 201 (1890). — [3]) Ibid. **23**, 202 (1890).

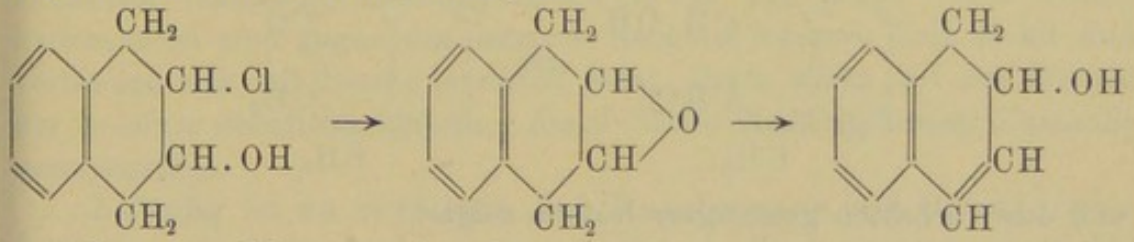
IV.



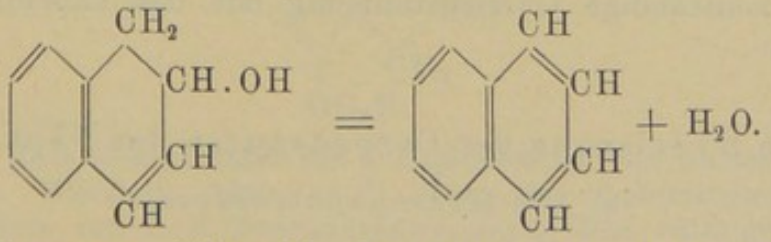
Das Tetrahydronaphtylenoxyd zeigt ebenfalls die weitgehendste Analogie mit dem Äthylenoxyd. Es fixiert die Elemente des Chlor- und Bromwasserstoffs unter Bildung der entsprechenden Chlor- und Bromhydrine. Seine durch den Spannungszustand innerhalb der Oxydgruppe bedingte Additionsfähigkeit geht so weit, daß es einer alkoholischen Ferrichloridlösung Salzsäure entzieht und das Metalloxyd ausfällt; hierbei resultiert Tetrahydronaphtylenchlorhydrin. Mit Wasser erzeugt das Oxyd, obwohl schwieriger, das Tetrahydronaphtylenglykol; mit organischen Basen, wie Dimethylamin, Diäthylamin, Pipiperidin usw., entstehen alicyklische Alkine, z. B.:



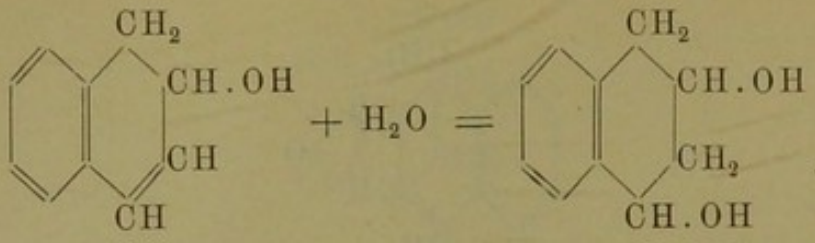
Überläßt man das Tetrahydronaphtylenchlorhydrin längere Zeit der Einwirkung eines Alkalis, so lagert sich das zuerst entstandene Oxyd in das isomere Dihydronaphtol um:



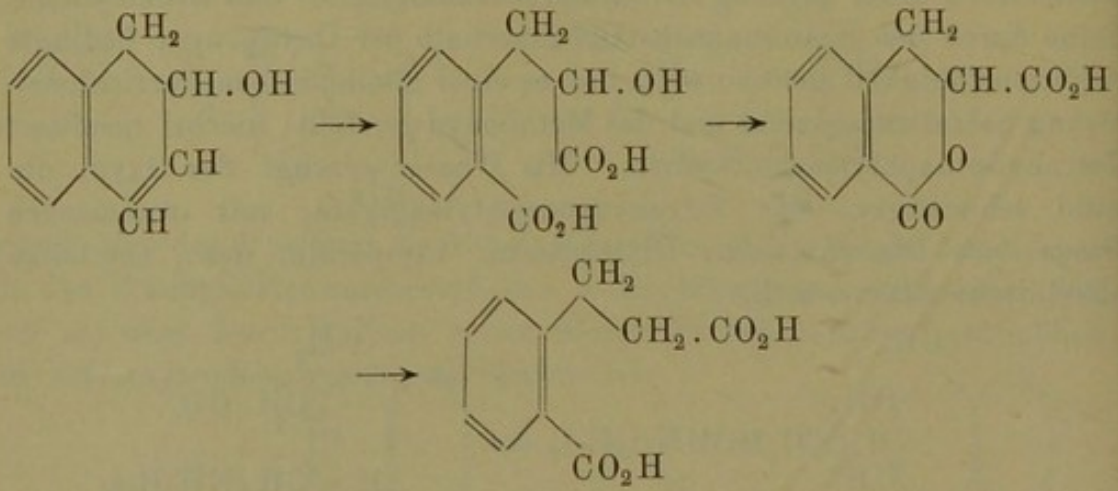
Letzterer Körper zeigt den Charakter eines ungesättigten alicyklischen Alkohols. Er ist unlöslich in Alkalien, ohne Einwirkung auf Diazosalze und entfärbt Kaliumpermanganat und Bromlösung augenblicklich. Natrium löst sich in seiner absolut-ätherischen Lösung unter Wasserstoffentwickelung. Schon eine Spur einer Mineralsäure genügt, um seine Umwandlung in Naphtalin zu bewirken:



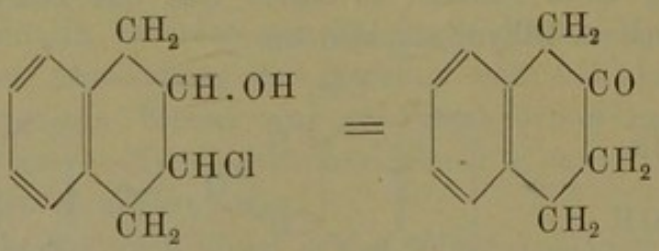
Mit Wasser vereinigt sich das Dihydronaphtol zu einem zweiwertigen Alkohol, welcher wahrscheinlich Tetrahydronaphtylen-m-glykol



darstellt. Kaliumpermanganat oxydiert das Dihydronaphtol zu einer einbasischen Laktonsäure, welche von Jodwasserstoff und Phosphor in Orthocarbonhydrozimmtsäure übergeführt wird:



Unter der Einwirkung schwach alkalischer Agenzien geht Tetrahydronaphtylenchlorhydrin in Monoketotetrahydronaphtalin über, welches dem Ketocyklohexan entspricht:



und das Verhalten gesättigter Ketone zeigt.

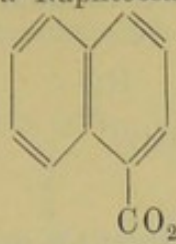
Die Hydrierungsarbeiten Bambergers und seiner Schüler in der Naphtalinreihe haben also, wie ersichtlich, zu dem Ergebnis geführt, daß die Derivate des einkernig hydrierten Naphtalins Eigenschaften aufweisen, welche sie vom Naphtalin und dessen Substitutionsprodukten vollkommen unterscheiden. Dagegen zeigen sie in chemischer Hinsicht eine fast vollständige Übereinstimmung mit den aliphatischen Verbindungen.

4. Die Hydrierung der Carbonsäuren des Naphtalins.

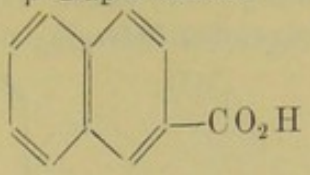
a) Die Hydronaphtoësäuren.

Um das Verhalten einbasischer Carbonsäuren bei der Hydrierung zu untersuchen, wurden die beiden Naphtoësäuren

α-Naphtoësäure



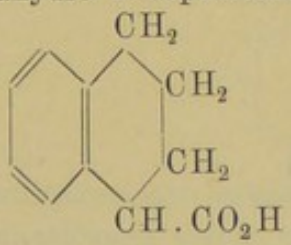
β-Naphtoësäure



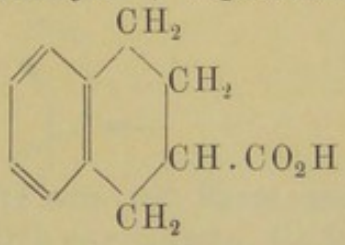
in v. Baeyers Laboratorium von Schoder[1]) und Besemfelder[2]) hydriert. Etwas später erschien eine Mitteilung über denselben Gegenstand von v. Sowinski[3]), welche v. Baeyer zu einer Zusammenstellung der Resultate von Schoder und Besemfelder veranlaßte[4]).

Die Hydrierung der Naphtoësäuren führte nur zur Bildung von Di- und Tetrahydroderivaten, wegen des Vorhandenseins des zweiten Benzolringes, welcher nicht angegriffen wird. Die Dihydrosäuren haben wieder den Charakter von ungesättigten Fettsäuren, während die Tetrahydrosäuren gesättigt sind, da sie einerseits den Benzolkern, welcher von additiven Reaktionen nicht affiziert wird, andererseits das gesättigte alicyklische Element von vier Methylengruppen enthalten:

Tetrahydro-α-naphtoësäure

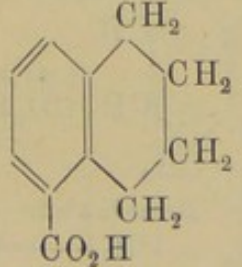


Tetrahydro-β-naphtoësäure



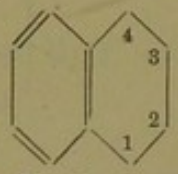
Die Dihydrosäuren addieren demnach Brom und Bromwasserstoff und entfärben alkalische Permanganatlösung (S. 44) sofort. Die Tetrahydrosäuren sind gegen das letztere Reagens kürzere Zeit stabil und verbinden sich mit Bromwasserstoff nicht. Brom wirkt auf das Chlorid der α-Säure substituierend ein; die β-Säure bleibt in freiem Zustande unangegriffen.

Beiläufig ist zu erwähnen, daß Bamberger und Bordt[5]) eine dritte isomere Säure, und zwar von ar-Tetrahydro-α-naphtylamin (S. 61) ausgehend, dargestellt haben, welcher auch reduzierende Eigenschaften abgehen. In dieser Säure befindet sich das Carboxyl an dem Benzolkern, gemäß der Formel

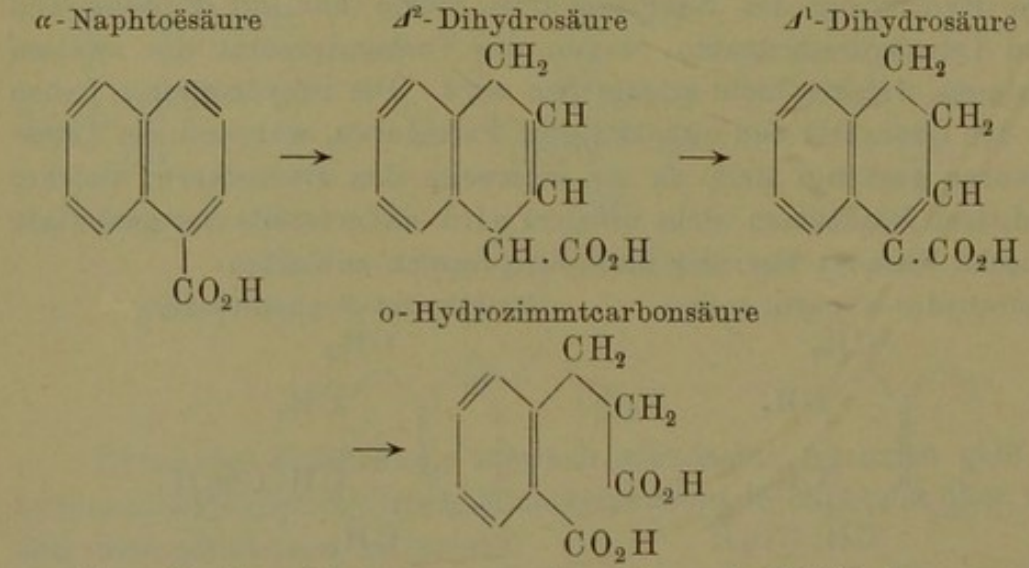


[1]) Die Reduktionsprodukte der α-Naphtoësäure von Robert Schoder, Inaug.-Diss. Würzburg 1890. — [2]) Über die Reduktionsprodukte der β-Naphtoësäure von E. R. Besemfelder, Inaug.-Diss. Stuttgart 1890. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2354 (1891). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **266**, 169 (1891). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 630 (1889).

Zur Bezeichnung der durch Hydrierung erhaltenen Säuren benutzte v. Baeyer folgendes Schema:

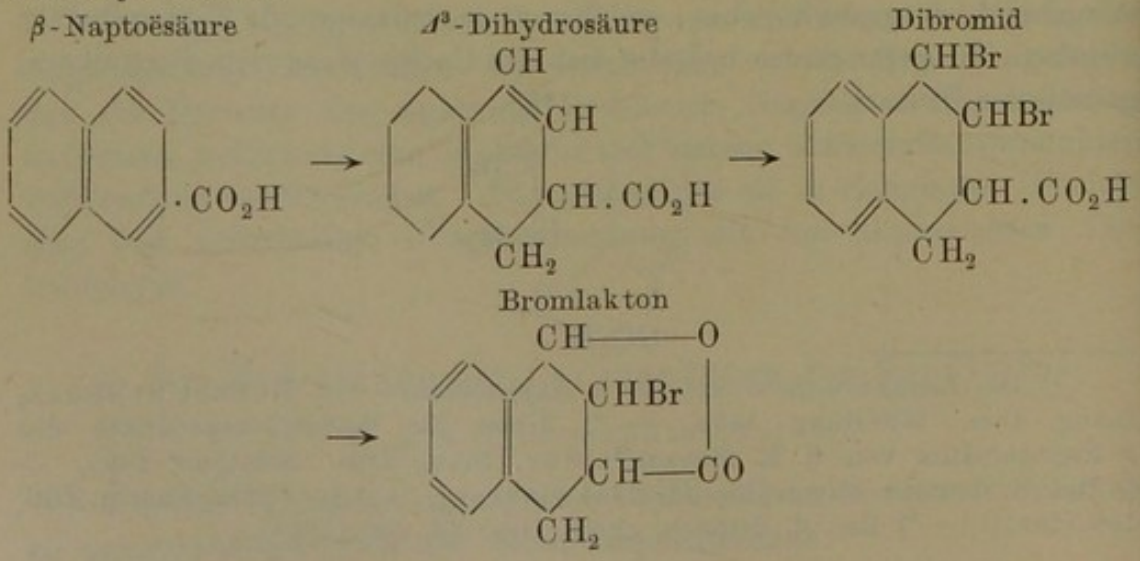


Bei der Hydrierung der α-Naphtoësäure entsteht als erstes Produkt die labile (wahrscheinlich Δ^2-) Dihydrosäure, welche beim Kochen mit Natronlauge in die stabile Δ^1-Dihydrosäure verwandelt wird, deren Konstitution sicher feststeht, da sie bei der Oxydation die o-Carbonsäure der Hydrozimmtsäure liefert:

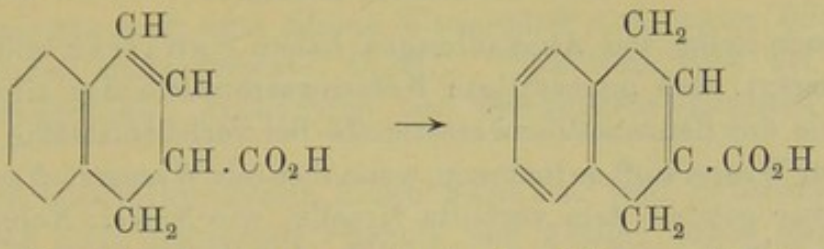


Sowohl die α-Naphtoësäure wie Δ^1- und Δ^2-Dihydro-α-naphtoësäure werden von Natriumamalgam in der Wärme langsam, aber vollständig zu der Tetrahydro-α-naphtoësäure reduziert.

In der β-Naphtoësäurereihe entsteht als erstes Hydrierungsprodukt in der Kälte die Δ^3-Dihydrosäure, deren Konstitution dadurch bewiesen ist, daß ihr Dibromid mit Alkalien in ein Bromlakton übergeht; sie ist die einzige Säure, deren Dibromid ein Bromatom in γ-Stellung zum Carboxyl enthält:



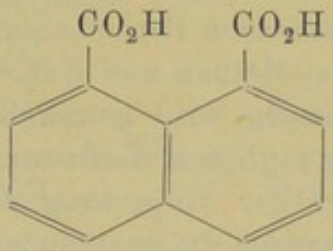
Natronlauge lagert die Δ^3-Dihydrosäure in die stabile Isomere um, welcher wahrscheinlich die Konstitution Δ^2- zukommt:



Die beiden Dihydrosäuren werden in der Kälte von Natriumamalgam nicht angegriffen, in der Wärme gehen sie langsam in die Tetrahydro-β-naphtoësäure über, welche auch beim Kochen von β-Naphtoësäure mit Natriumamalgam gebildet wird.

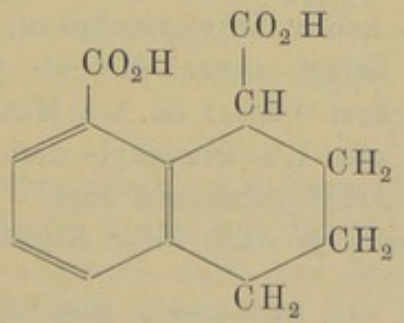
b) Hydronaphtalsäuren.

Durch Behandlung der Naphtalsäure, $C_{10}H_6(CO_2H)_2$, oder 1,8-Naphtalindicarbonsäure



mit Natriumamalgam erhielt Anselm[1]) eine mit Brom und Kaliumpermanganatlösung sofort reagierende Dihydrosäure, $C_{10}H_8(CO_2H)_2$, welche sich von dem unhydrierten Ausgangsmaterial vornehmlich dadurch unterschied, daß sie beim Schmelzen kein Anhydrid bildete. Ihre Konstitution ist nicht aufgeklärt worden.

Wird die Dihydronaphtalsäure mit Phosphor und konzentrierter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so nimmt sie zwei weitere Wasserstoffatome auf [Zengelis[2])]. Die gebildete Tetrahydronaphtalsäure, $C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$, geht beim Erhitzen leicht in ihr Anhydrid über und ist gegen Kaliumpermanganat in der Kälte beständig. Dies spricht dafür, daß die vier additionellen Wasserstoffatome in ein und dasselbe Benzolsystem des Naphtalins eingetreten wären, im Sinne der Formel:



Sonst sind die Hydronaphtalsäuren nur wenig untersucht.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 859 (1889). — [2]) Ibid. **27**, 2694 (1894).

e) Hydrierung von Benzolkohlenwasserstoffen vermittelst fein verteilter Metalle.

In einer Reihe von Abhandlungen haben Sabatier und Senderens[1]) gezeigt, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe sowie die Benzolkohlenwasserstoffe bei verhältnismäßig niedriger Temperatur Wasserstoff aufnehmen, wenn ihre mit Wasserstoff gemischten Dämpfe über gewisse fein verteilte Metalle, wie Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer und Platin geleitet werden. Stark katalytisch wirkt in dieser Hinsicht feines Nickelpulver.

Besonders leicht lassen sich die Benzolkohlenwasserstoffe durch reduzierten Nickelschwamm hydrieren[2]), so daß sich die Reaktion zu einer eleganten Darstellungsmethode des Cyklohexans und seiner Homologen gestaltet hat. Die Hydrierung des Benzols erfolgt schon bei 180°; bei demselben und seinen Homologen findet sie ohne Komplikationen bis 250° statt. Über 300° wirkt der Nickelschwamm zersetzend auf die gebildeten Hydrobenzole ein. Dieselben werden unter partieller Regenerierung der entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe und gleichzeitiger Bildung von Kohle, Methan und Kohlenstoff zerstört.

Bei der ersten Hydrierung wird gewöhnlich nur ein Gemisch des reduzierten und des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes erhalten, aber eine Wiederholung genügt zur Vollendung der Reduktion. In dem rohen Reaktionsprodukte werden die unveränderten Benzolkohlenwasserstoffe durch rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure (1 : 2) in Nitroprodukte verwandelt, während die Cyklohexane intakt bleiben.

Während die katalytische Aktivität des Nickels auch nach 12 Stunden unverändert ist, wird nickelfreies Kobalt nach einigen Minuten inaktiv. Ebenso verhält sich Platinschwarz. Eisen-, Platin- und Kupferschwamm wirken bei 350 bis 400° nicht merklich hydrierend.

Die Reaktion verläuft bei dem Benzol und seinen Homologen mit Methylseitenketten ohne Komplikationen. Enthalten aber die Kohlenwasserstoffe längere Seitenketten (Äthyl, Propyl, Isopropyl), so bilden sich neben den normalen Produkten stets geringe Mengen anderer Cyklohexane, welche unter Spaltung der Seitenkette entstehen. Aus Äthylbenzol wird stets, neben Äthylcyklohexan, Methylcyklohexan erhalten. Propylbenzol liefert etwas Methyl- und Äthylcyklohexan. p-Cymol geht nur zu drei Viertel in 1, 4-Methylisopropylcyklohexan über; der Rest besteht aus 1, 4-Dimethyl- und 1, 4-Methyläthylcyklohexan. Styrol geht in Äthylcyklohexan über.

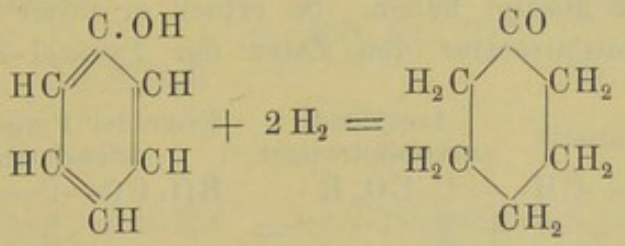
Die Terpene addieren je nach ihrer Konstitution zwei oder vier

---

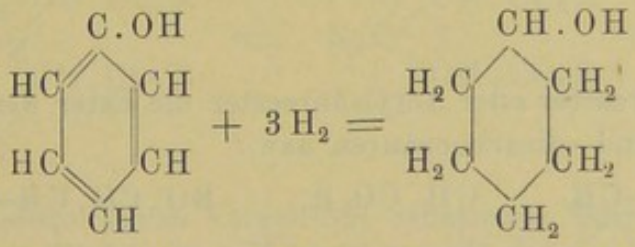
[1]) Compt. rend. **124**, 616, 1358 (1897); **128**, 1173 (1899); **130**, 250, 1559, 1628, 1761 (1900); **131**, 40, 187, 267 (1900); **134**, 1127, 1185 (1902); **135**, 87 (1902); Bull. Soc. chim. **25**, 671 678 (1901). — [2]) Compt. rend. **132**, 210, 566, 1254 (1901).

Atome Wasserstoff. Sowohl Limonen, Sylvestren und Terpinen, wie auch Menthen geben Methylisopropylcyklohexane. Pinen und Camphen nehmen dagegen nur zwei Atome Wasserstoff auf, unter Bildung der entsprechenden Hydroderivate, $C_{10}H_{18}$. Naphtalin wird bei 200° zu Tetrahydronaphtalin, Acenaphten zu Tetrahydroacenaphten, $C_{12}H_{14}$, hydriert.

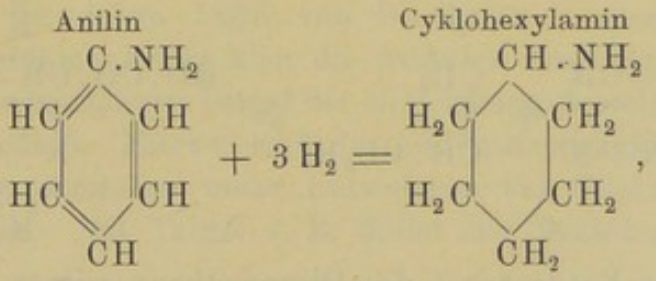
In den allerletzten Zeiten haben Sabatier und Senderens[1]) gefunden, daß auch einwertige Phenole und Anilin, sowie seine Alkylderivate und Homologen vermittelst Nickelschwamm sich hydrieren lassen. Gewöhnliches Phenol wird teils in Cyklohexanon:



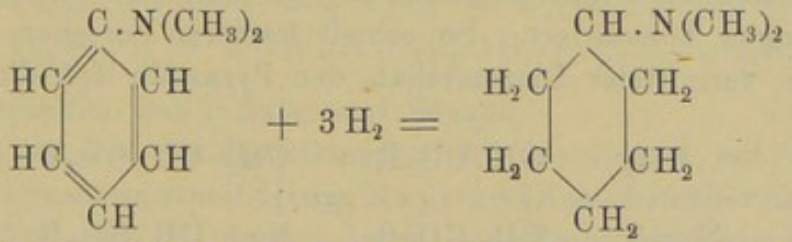
teils in Cyklohexanol verwandelt:



Anilin und Toluidin liefern Cyklohexylamin bzw. Methylcyklohexylamin, z. B.:



Dimethylanilin geht in das Dimethylderivat des Cyklohexylamins über usw.:



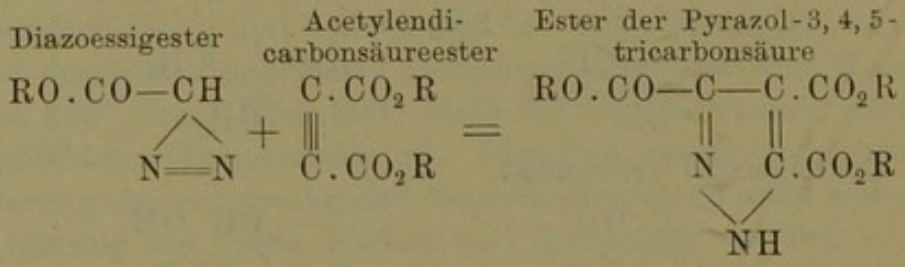
Da sich die gebildeten alicyklischen Verbindungen in andere Derivate des Cyklohexans leicht überführen lassen[2]), so ist die Methode von Sabatier und Senderens auch zur Bereitung von Ausgangsmaterial für weitere Synthesen anwendbar.

---

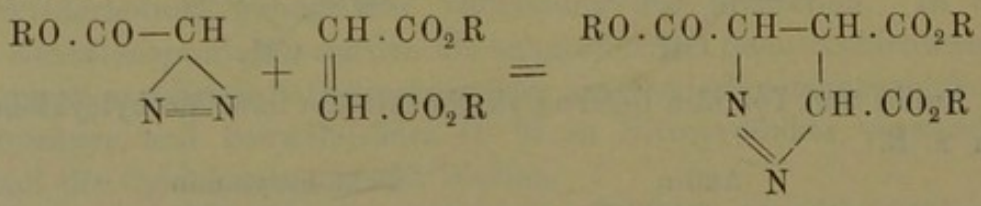
[1]) Compt. rend. **137**, 1025 (1903); **138**, 457, 1257 (1904). — [2]) Vgl. Sabatier und Mailhe, ibid. **138**, 1321 (1904); **139**, 343 (1904).

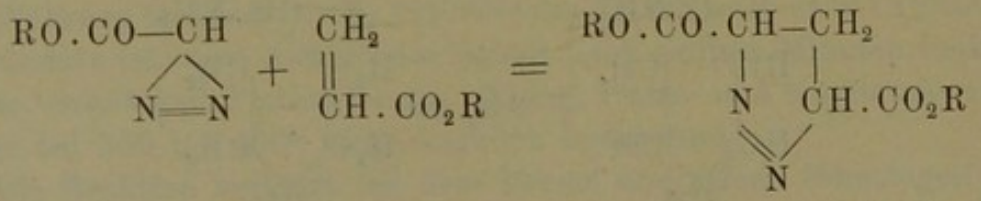
7. Bildung alicyklischer Verbindungen mittels des Diazoessigesters und des Diazomethans.

Der von Curtius entdeckte Diazoessigester wurde von Buchner[1]) zu synthetischen Zwecken benutzt, welche in der Darstellung von Trimethylenpolycarbonsäuren resultierten. Derselbe wies nach, daß ungesättigte Verbindungen der aliphatischen Reihe, besonders Ester ungesättigter Säuren, mit dem Reagens leicht additionell reagieren, unter Bildung von Produkten, welche sich als Derivate des Pyrazols bzw. Pyrazolins gezeigt haben. So erhielt er unter Anwendung von Acetylendicarbonsäureester den Ester der Pyrazol-3, 4, 5-tricarbonsäure:

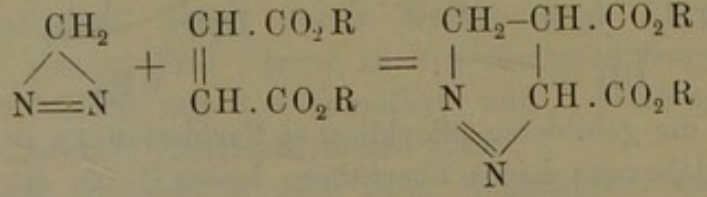


von Fumarsäureester oder Acrylsäureester die Ester der entsprechenden Pyrazolintri- und -dicarbonsäuren usw.:





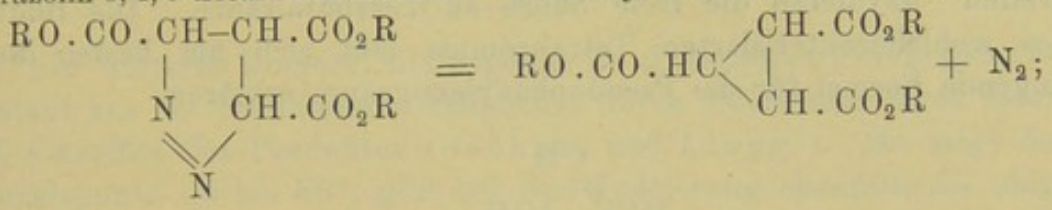
Nach der Entdeckung des Diazomethans seitens v. Pechmanns wurde die Kondensationsfähigkeit auch dieses Körpers mit ungesättigten Verbindungen konstatiert. So erhielt letzterer Forscher aus Fumarsäureester vermittelst Diazomethan den Pyrazolin-4, 5-dicarbonsäureester[2]):



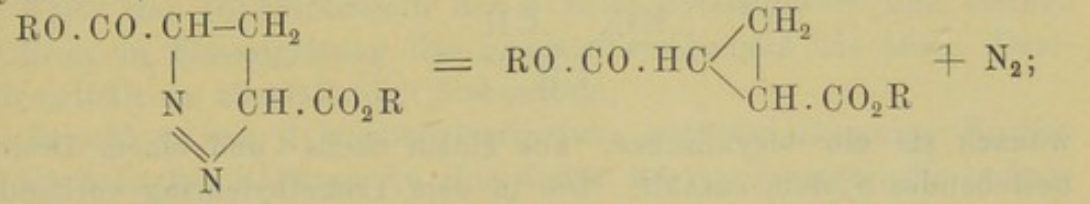
[1]) Buchner und Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2377 (1885); Buchner, ibid. **21**, 2637 (1888); **22**, 842, 2165 (1889); **23**, 701 (1890); **25**, 1147 (1892); **26**, 258 (1893); **27**, 868, 877, 879, 3250 (1894); **34**, 345 (1901); **36**, 3502, 3509, 3774, 3782 (1903); **37**, 931 (1904); Ann. Chem. Pharm. **273**, 214 (1892); **284**, 197 (1895). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1890 (1894).

Die erhaltenen Pyrazolinderivate zerfallen bei der Destillation in Stickstoff und Carbonsäureester des Trimethylens, z. B.:

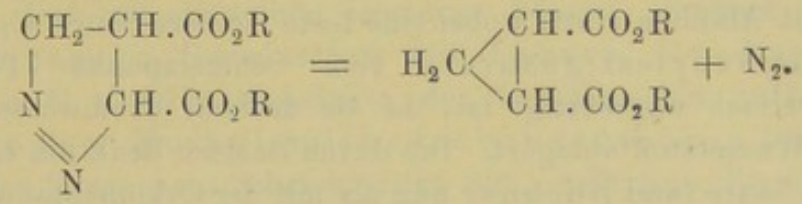
Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonsäureester — Trimethylen-1, 2, 3-tricarbonsäureester



Pyrazolin-3, 5-dicarbonsäureester — trans-Trimethylen-1, 2-dicarbonsäureester



Pyrazolin-4, 5-dicarbonsäureester — trans-Trimethylen-1, 2-dicarbonsäureester



Die aus den Estern durch Verseifung erhaltenen Säuren gehören der trans-Reihe an, enthalten also zwei Carboxyle auf verschiedenen Seiten der Ringebene.

Die erste im Jahre 1885 von Buchner in Gemeinschaft mit Curtius ausgeführte Arbeit über die Addition des Diazoessigesters an ungesättigte Verbindungen betraf die Einwirkung desselben auf Benzolkohlenwasserstoffe[1]). Hierbei sind die Additionsprodukte nicht isolierbar, sondern es entstehen unter Entweichen von Stickstoff Ester einbasischer Säuren. Mit Toluol z. B. findet die Reaktion in folgender Weise statt:

$$C_7H_8 + CHN_2.CO_2.C_2H_5 = C_{11}H_{14}O_2 + N_2;$$
$$C_{11}H_{14}O_2 + KOH = C_2H_5OH + C_8H_9.CO_2K.$$

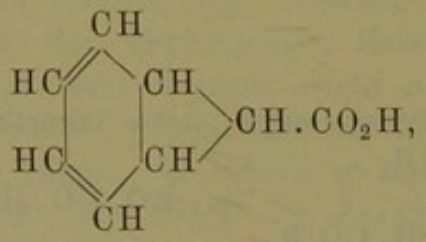
Ähnlich verhalten sich o-Xylol und Benzol.

Buchner hat das Reaktionsprodukt aus Benzol mit Diazoessigester später zusammen mit Ling, Rapp und Jacobi näher untersucht[2]) und gefunden, daß die daraus durch Verseifung erhaltene Säure zwar die Zusammensetzung der Phenylessigsäure hat, aber ganz andere Eigenschaften besitzt. Die als Pseudophenylessigsäure bezeichnete ölige Säure nimmt successive 2, 4 und 6 Bromatome auf, das Tetrabromid

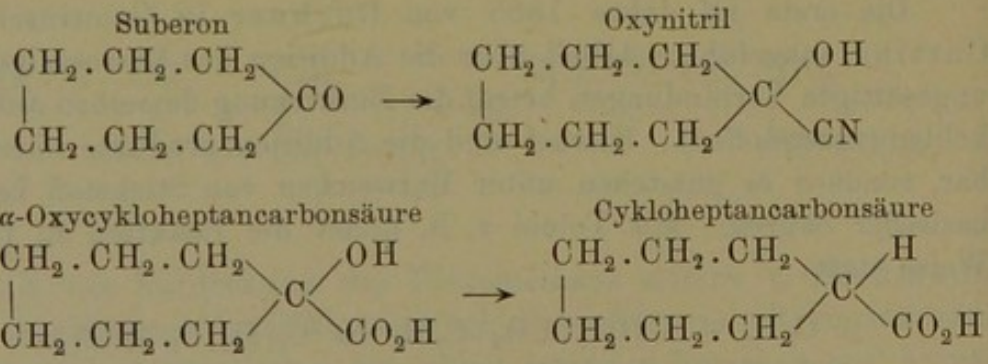
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2377 (1885). — [2]) Ibid. **29**, 106 (1896); **30**, 632, 1949 (1897); **31**, 399, 402, 2004, 2241, 2247 (1898); **32**, 705 (1899).

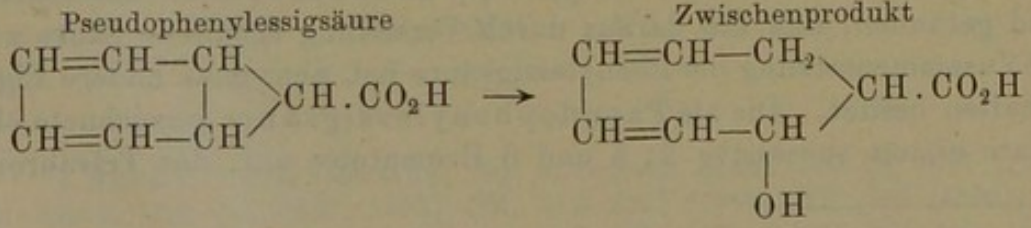
$C_7H_7Br_4.CO_2H$ läßt sich kristallisiert darstellen. Durch Überhitzen wird der ursprüngliche Ester in p-Xylol übergeführt und sowohl Salpetersäure wie auch Kaliumpermanganat, welche sie momentan angreifen, oxydieren die freie Säure zu Terephtalsäure. Die Bildung des wohlcharakterisierten Tetrabromids läßt sich am besten durch folgende Formel für die Pseudophenylessigsäure erklären:



wonach sie ein bicyklisches, aus einem Sechs- und einem Dreiring bestehendes System enthält. Die in dem Trimethylenring vorhandene Spannung strebt zur Erweiterung des Systems zu einem Siebenring. Dies findet in der Tat beim Verseifen des Pseudophenylessigsäureamides mit Alkalien statt, wobei eine feste isomere Säure, $C_7H_7.CO_2H$, die α-Isophenylessigsäure[1]), vom Schmelzpunkt 71° entsteht, welche dreifach ungesättigt ist, da sie dreimal Bromwasserstoff bzw. 6 Atome Wasserstoff anlagert. Die durch letztere Reaktion entstandene, gesättigte Säure fand Buchner nun als mit der Cycloheptancarbonsäure (Suberancarbonsäure), $C_7H_{13}.CO_2H$, identisch, welche durch folgende Reaktionen aus dem Suberon, dessen Konstitution als Cycloheptanon feststeht, erhalten wird:

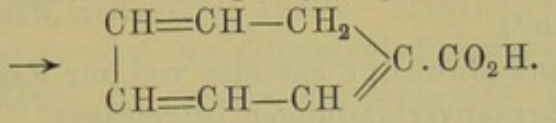


Also findet eine Aufspaltung des Dreiringes in der Pseudophenylessigsäure statt, eventuell unter intermediärer Anlagerung und Abspaltung von Wasser:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 632 (1897); **31**, 402 (1898).

α-Isophenylessigsäure



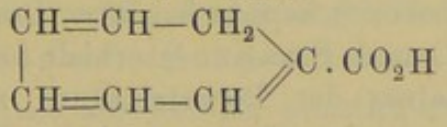
Ein weiteres Isomere, die sogenannte β-Isophenylessigsäure, entsteht aus der Pseudophenylessigsäure durch Überhitzen ihres Esters und Verseifen des Produktes (Buchner und Lingg[1]). Sie zeigt den Schmelzpunkt 55 bis 56°, gibt bei der Hydrierung ebenfalls die obige Cycloheptancarbonsäure, ferner mit 2 Mol. Bromwasserstoff schon in der Kälte das Dihydrobromid der α-Isophenylessigsäure und endlich mit Brom in Eisessiglösung das gleiche Tetrabromid wie jene. Demnach enthält sie ebenfalls den Siebenring.

Sowohl α- wie β-Isophenylessigsäure geht bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge in eine dritte, flüssige Isomere, die γ-Isophenylessigsäure, über, deren Amid bei 94 bis 96° schmilzt.

Die β- und γ-Isophenylessigsäure hat nun Buchner[2]) mit zwei von jenen drei mit denselben isomeren Säuren identisch gefunden, welche Einhorn in Gemeinschaft mit Tahara, Friedländer und Willstätter[3]) als Abbauprodukte der Cocaalkaloide auffand. Der dritte dieser als p-Methylendihydrobenzoësäuren bezeichneten Körper, eine Säure vom Schmelzpunkt 32°, stellt nun die vierte mögliche Isomere, die δ-Isophenylessigsäure, dar. Auf Grund ihrer Bildungsweise bzw. Umlagerungen stellt Buchner[2]) vorläufig folgende Konstitutionen für die vier Säuren auf:

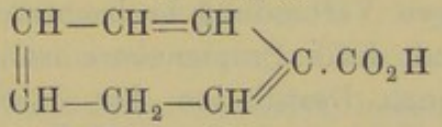
Cycloheptatriencarbonsäuren.

$\Delta^{1,3,5}$-Säure



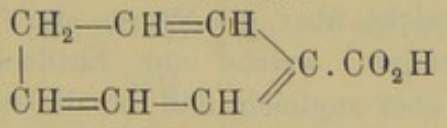
α-Isophenylessigsäure

$\Delta^{1,4,6}$-Säure



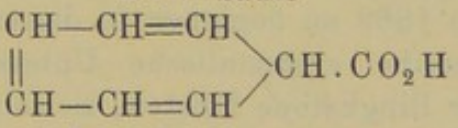
β-Isophenylessigsäure

$\Delta^{1,3,6}$-Säure



γ-Isophenylessigsäure

$\Delta^{2,4,6}$-Säure



δ-Isophenylessigsäure

Betreffs der Argumentierung für die Formeln wird auf die genannte Publikation sowie auf den speziellen Teil dieses Werkes verwiesen.

Auch einige Repräsentanten der acht theoretisch möglichen Cycloheptadiencarbonsäuren sowie der vier stellungsisomeren Cycloheptencarbonsäuren sind, von den dreifach ungesättigten Säuren ausgehend, dargestellt worden[4]). Ferner ist zu bemerken, daß auch ungesättigte

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 402 (1898). — [2]) Ibid. **31**, 2242 (1898). — [3]) Ibid. **26**, 324 (1893); **27**, 2823 (1894). Ann. Chem. Pharm. **280**, 96 (1897). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2243 (1898).

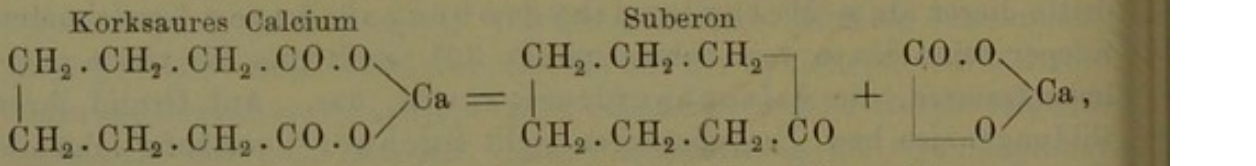
siebengliedrige Ringe imstande sind, mit Diazoessigester und Diazomethan zu reagieren[1]).

Die Methode von Buchner hat also viel zur Kenntnis der Cyklopropan- und Cykloheptanverbindungen beigetragen.

8. Bildung von Ketocykloparaffinen und ihre Anwendung in der Synthese.

a) Bildung von Ringketonen aus zweibasischen Säuren.

Die seit längerer Zeit bekannte Bildung von Aceton bei der trockenen Destillation von Bleizucker und Grünspan und die daraus sich ergebende allgemeine Darstellungsmethode von Ketonen aus den Salzen einbasischer Carbonsäuren hat sich auch auf gewisse Dicarbonsäuren übertragen lassen. Die älteste Beobachtung dieser Art ist die von Boussingault[2]) im Jahre 1836 entdeckte Bildung des sogenannten Suberons durch Destillation von Korksäure mit Kalk. Nach späteren Untersuchungen[3]) verläuft die Reaktion in normaler Weise; das Suberon stellt demnach das cyklische Heptamethylenketon dar:



weil es bei der Oxydation in normale Pimelinsäure übergeht.

In der folgenden Zeit wurde zunächst nur die Bernsteinsäure derselben Behandlung unterzogen, aber ohne daß man die Bildung einer analogen Verbindung beobachtete. Kolbe[4]) konnte bei ihrer Destillation mit Kalk Propionsäure isolieren, und Funaro[5]) erhielt bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Bernsteinsäure neben einem Kohlenwasserstoff, C_7H_{12}, phenolartige Körper und ein Keton (Siedep. 215 bis 225°) von komplizierter Zusammensetzung. Erst vom Jahre 1889 an beginnen in dieser Hinsicht über die Säuren der Oxalsäurereihe systematische Untersuchungen, welche zur Entdeckung neuer Ringketone führten; sie zeigten aber zugleich, daß nur diejenigen Säuren, welche vier oder fünf Kohlenstoffatome zwischen den Carboxylen enthalten, die Ringketone in einigermaßen glatter Ausbeute liefern.

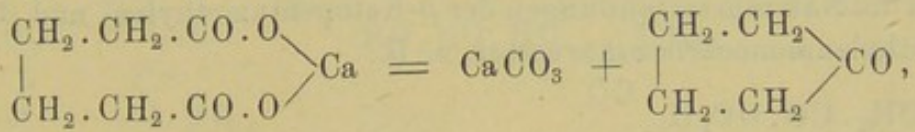
Die erste Mitteilung hierüber wurde von J. Wislicenus[6]) auf der Naturforscherversammlung 1889 in Heidelberg gemacht. Die voll-

---

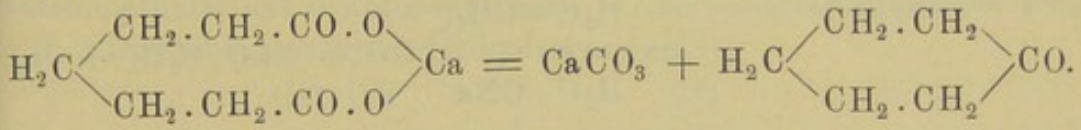
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 931 (1904). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **19**, 308 (1836). — [3]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1358 (1877); Crum Brown und Walker, Ann. Chem. Pharm. **261**, 119 (1891); Perkin jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3249 (1885); Mager, Ann. Chem. Pharm. **275**, 356 (1893). — [4]) Ibid. **119**, 173 (1861). — [5]) Gazz. chim. ital. **11**, 274 (1882). — [6]) Tagebl. d. Naturforschervers. in Heidelberg **1889**, S. 227 bis 229.

ständige Arbeit wurde 1893 veröffentlicht[1]). Gleichzeitig beschäftigten sich auch andere mit demselben Thema. Zelinsky[2]) erhielt bei der trockenen Destillation der $\alpha\alpha'$-Dimethyladipinsäure kleine Mengen einer öligen Substanz, die als das entsprechende Dimethylketocyklopentan angesprochen wurde. Semmler[3]) stellte aus der β-Methyladipinsäure das bei 141 bis 143° siedende β-Methylketocyklopentan dar, und v. Baeyer[4]) fand das entsprechende Keton der Pimelinsäure, das Ketocyklohexan, auf.

Aus Adipinsäure entsteht nach Wislicenus und Hentzschel[5]) das Ketopentamethylen:



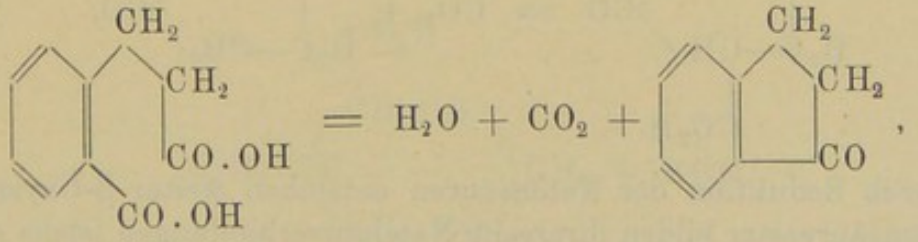
die Pimelinsäure liefert das Ketohexanmethylen (Wislicenus und Mager[6]):



Aus den homologen Adipinsäuren und Pimelinsäuren ist in der letzten Zeit eine Menge homologer Ketopenta- und Ketohexamethylene dargestellt worden (siehe unten).

Beim Anwachsen der Kohlenstoffkette geht die Ketonbildung immer schwieriger von statten. Während die Ausbeute bei den oben genannten Säuren verhältnismäßig gut ist, liefert das korksaure Calcium nur ziemlich wenig Suberon, neben größeren Mengen anderer Produkte. Aus dem Kalksalz der Azelaïnsäure erhielten Wislicenus und Mager[6]) das Azelaïnketon, $C_8H_{14}O$, in nur geringer Menge.

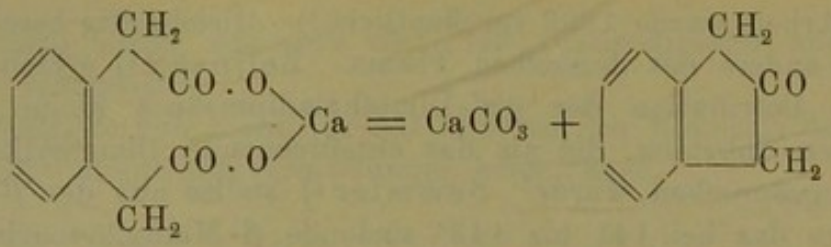
Auch aus ähnlich konstituierten Benzoldicarbonsäuren ließen sich semialicyklische Ringketone darstellen. J. Wislicenus gewann zusammen mit A. König[7]) durch trockene Destillation aus der Hydrozimt-o-carbonsäure das α-Hydrindon:



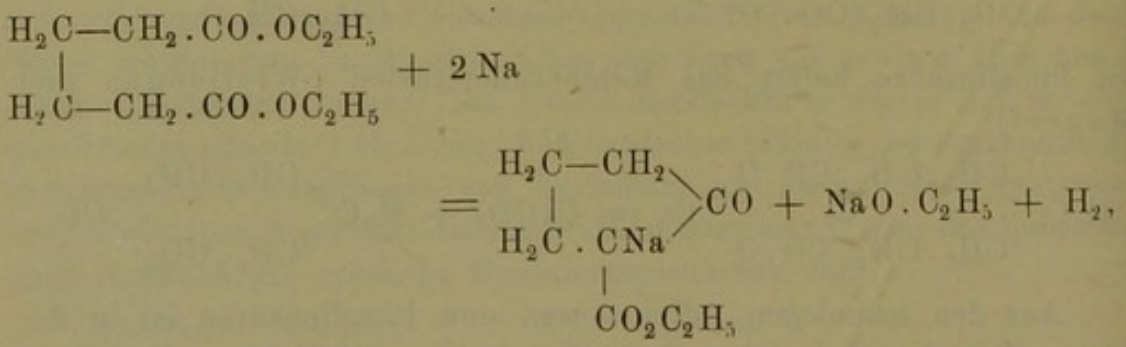
und mit H. Benedict[8]) aus Benzol-o-diessigsäure das β-Hydrindon:

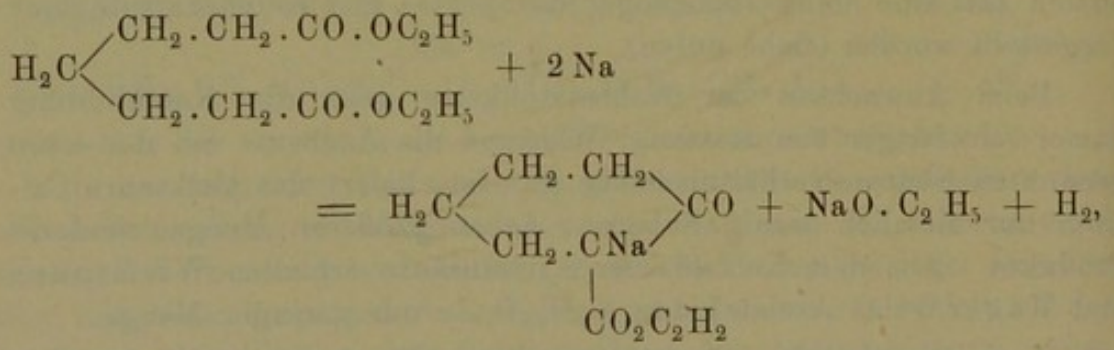
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 309 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 4001 (1891). — [3]) Ibid. **25**, 3517 (1892). — [4]) Ibid. **26**, 231 (1893). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 312 (1893). — [6]) Ibid. **275**, 356 (1893). — [7]) Ibid. **275**, 341 (1893). — [8]) Ibid. **275**, 351 (1893).

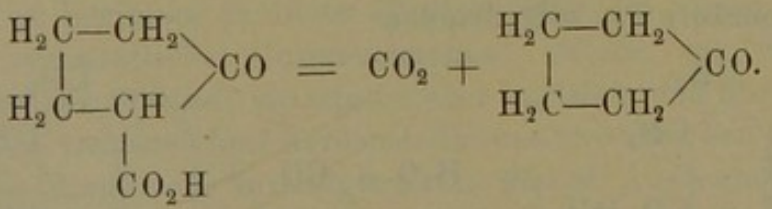


Bei niedriger Temperatur kondensieren sich, wie Dieckmann[1]) im Jahre 1894 zeigte, die Säuren des Adipinsäure- und Pimelinsäuretypus in der Art der Acetessigestersynthese durch Einwirkung von Natrium auf die Dialkylester. Es entstehen unter Abspaltung von Alkohol die Natriumverbindungen der β-Ketopentamethylen- und β-Ketohexamethylenmonocarbonsäureester, z. B.:





woraus die freien Ketoester und, nach Verseifung und Kohlendioxydabspaltung, die entsprechenden Ringketone entstehen, z. B.:



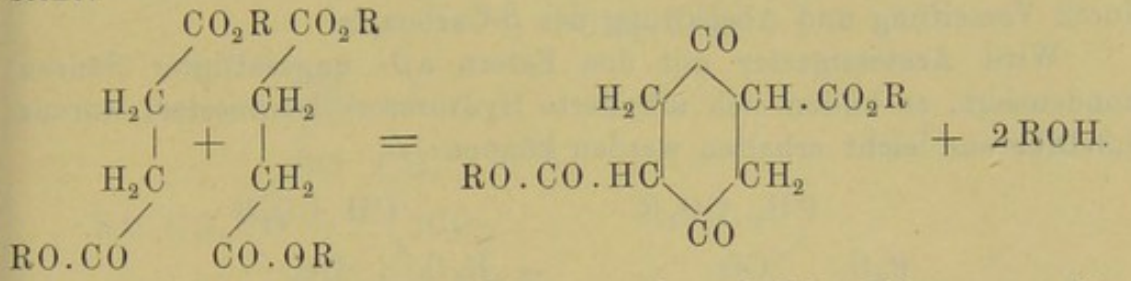
Durch Reduktion der Ketonsäuren entstehen weiter β-Oxysäuren. Die Ketonsäureester bilden ihrerseits Natriumverbindungen (siehe oben), woraus durch Alkylhaloide homologe β-Ketonsäureester, β-Ketonsäuren, sowie, durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus denselben, homologe Ringketone erhalten werden können.

---

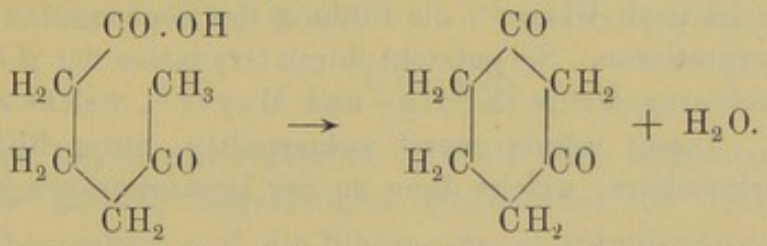
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 103, 2475 (1894); **33**, 2670 (1900); Ann. Chem. Pharm. **317**, 27 (1901).

b) Darstellung von cyklischen Ketonen durch doppelte Kondensation.

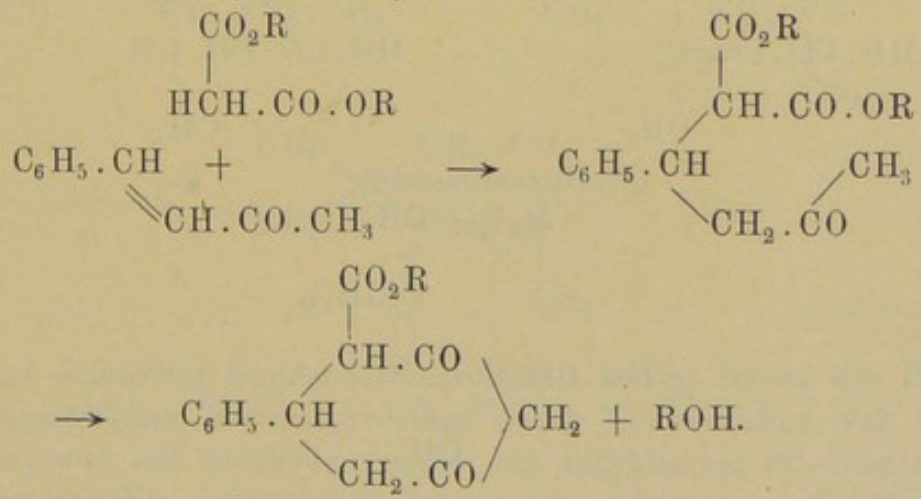
Die auf S. 36 besprochene Bildung des Succinylbernsteinsäureesters (Fehling, 1844) findet unter Zusammenschweißen zweier Bernsteinsäurereste statt, ähnlich wie Acetessigester aus 2 Mol. Essigester entsteht:



Wie Vorländer gezeigt hat, entstehen ähnliche Diketone, welche die Ketogruppen in der Stellung 1, 3 enthalten, durch Einwirkung von Natriumäthylat auf δ-Ketonsäureester. Aus γ-Acetobuttersäure erhielt er 1, 3-Diketohexamethylen (Dihydroresorcin [1]):



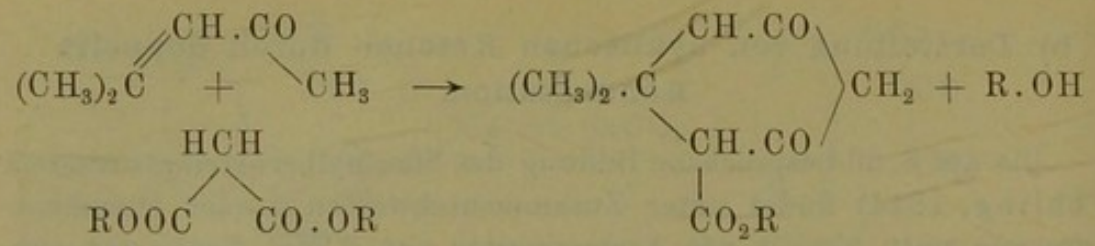
Derivate des 1, 3-Diketohexamethylens wurden durch Anlagerung von Natriummalonsäureester an $\alpha\beta$- ungesättigte Ketone oder Ketonsäureester gebildet. In dieser Weise erhielt Vorländer [2]) aus Benzylidenaceton die Phenyldihydroresorcylsäureester:



Aus Mesityloxyd wird Dimethyldihydroresorcylcarbonsäureester erhalten [3]):

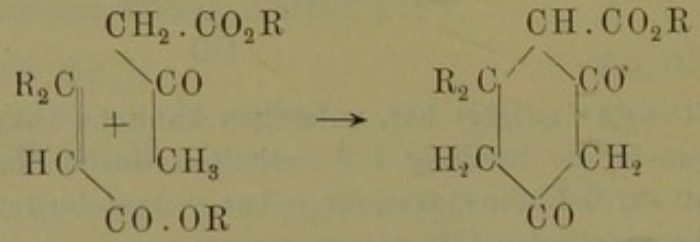
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2348 (1895). — [2]) Ibid. **27**, 2053 (1894); Michaël, ibid. **27**, 2126; Knövenagel, ibid. **27**, 2337. — [3]) Vorländer, Ann. Chem. Pharm. **294**, 253 (1896); vgl. Knövenagel, ibid. **289**, 167 (1896); Crossley, Journ. chem. Soc. **75**, 771 (1899).

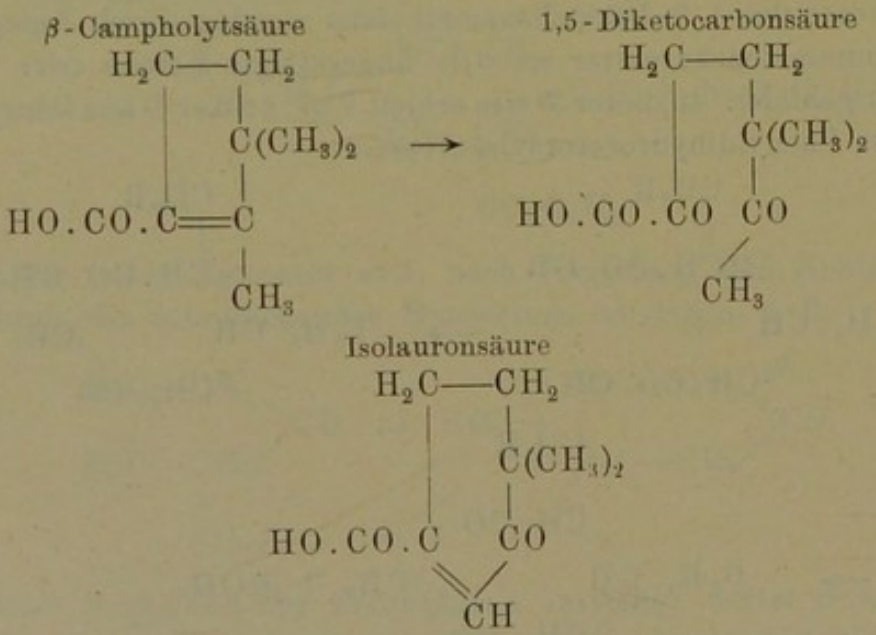


Auch aus diesen Estern entstehen leicht die entsprechenden Diketone durch Verseifung und Abspaltung des β-Carboxyls.

Wird Acetessigester mit den Estern aβ- ungesättigter Säuren kondensiert, so bilden sich alkylierte Hydroresorcylsäureester, woraus 1,3-Diketone leicht erhalten werden können:



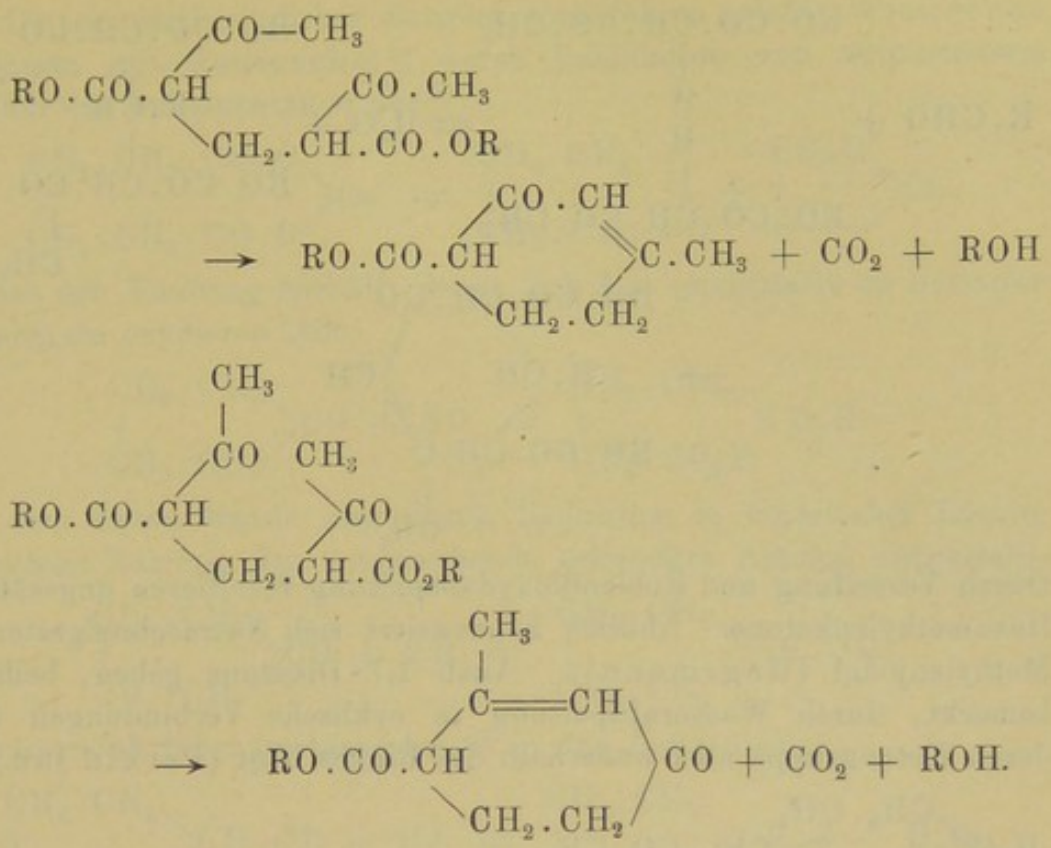
Ähnlich ist nach Blanc[1]) die Bildung der sogenannten Isolauronsäure zu interpretieren. Sie entsteht durch Oxydation der β-Campholytsäure oder Isolauronolsäure (Königs und Meyer[2]), welche einen Fünfring enthält. Dieser würde zuerst aufgespalten, unter Bildung einer 1,5-Diketocarbonsäure, welche dann zu der Isolauronsäure kondensiert wird:



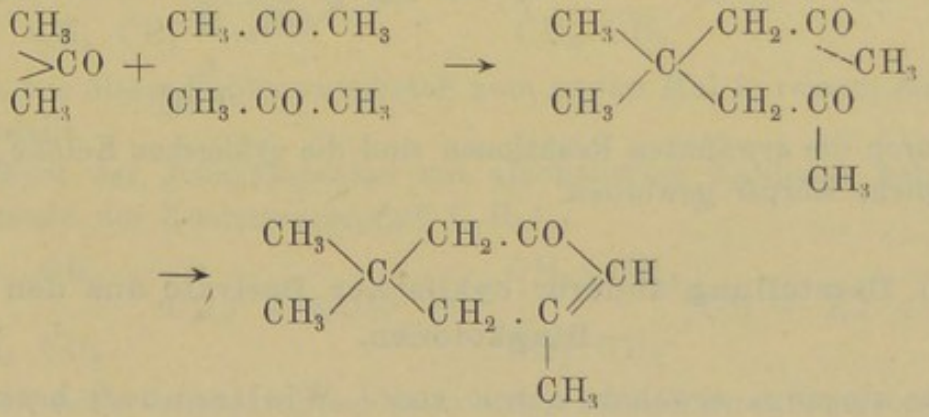
Analog entstehen, wie Hagemann fand[3]), aus $\alpha\alpha$-Diacetylglutarsäureester, unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd und Alkohol, zwei ungesättigte Cykloketonsäureester:

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 851 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 3466 (1894). — [3]) Ibid. 26, 876 (1893).



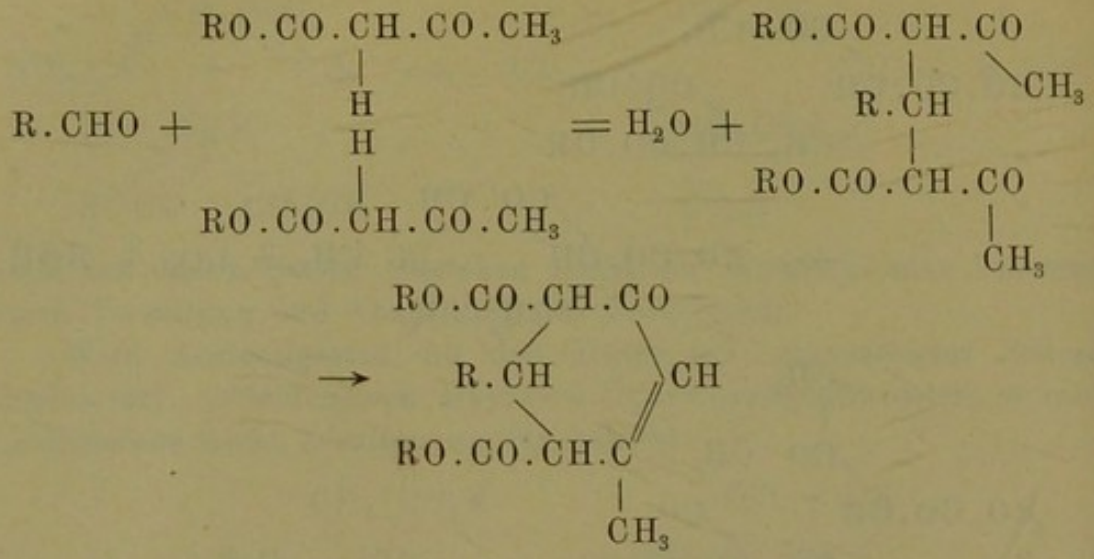
Letzterer Reaktionsverlauf hat sich als ganz allgemein erwiesen. Er führt zur Bildung ungesättigter Monoketone der Hexamethylenreihe. Hierher gehört z. B. die Bildung des Isacetophorons aus Aceton mit Kalk, welche in folgender Weise stattfindet [1]):



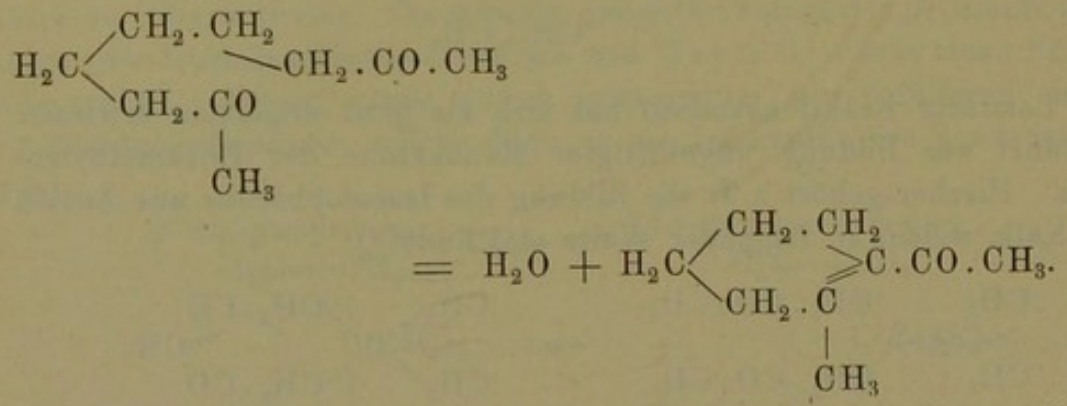
Auf demselben Kondensationsvorgang beruht ferner die Bildung von ungesättigten Ketonsäureestern durch Kondensation von 2 Mol. Acetessigester mit Aldehyden, wobei ein alicyklischer $\alpha\delta$-Diketosäureester intermediär auftritt (Knövenagel). Diese zur Synthese ungesättigter Monoketone allgemein anwendbare Reaktion findet nach folgendem Schema statt:

---

[1]) Kerp, Ann. Chem. Pharm. **290**, 123 (1896); Knövenagel und Fischer, ibid. **297**, 134, 185 (1897); Bredt und Rübel, ibid. **299**, 160 (1898); Kerp und Müller, ibid. **299**, 193 (1898).



Durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung resultieren ungesättigte Hexamethylenketone. Ähnlich kondensiert sich Natracetessigester mit Methylenjodid (Hagemann[1]). Auch 1,7-Diketone gehen, beiläufig bemerkt, durch Wasserabspaltung in cyklische Verbindungen über, deren Ketongruppe aber außerhalb des Ringes liegt (Perkin jun.):



Durch die erwähnten Reaktionen sind die cyklischen Ketone leicht zugängliche Körper geworden.

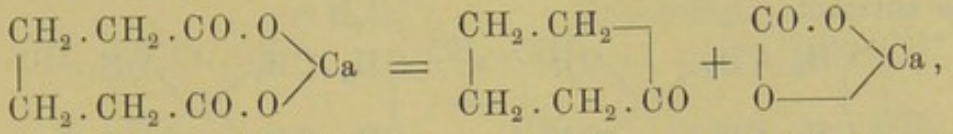
c) Darstellung anderer cyklischer Derivate aus den Ringketonen.

Die eingangs erwähnte Arbeit von J. Wislicenus[2]) bezweckte nicht nur die Darstellung der Ringketone, sondern auch ihre Verwandlung in andere Derivate und speziell in alicyklische Kohlenwasserstoffe, welche bisher auf synthetischem Wege nicht oder wenigstens nur schwierig darstellbar waren. Von besonderer Wichtigkeit war dabei, daß man erstens die Konstitution der erhaltenen Ketone leicht durch Oxydation bestimmen konnte, und zweitens, daß ihre weitere Verwandlung, ohne daß eine Umlagerung des Kernes stattfindet, leicht durchführbar war.

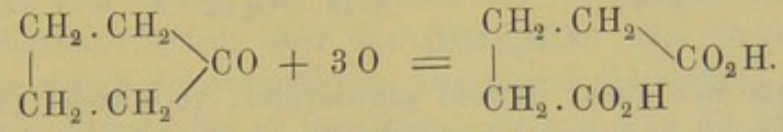
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 876 (1893). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 309 (1893).

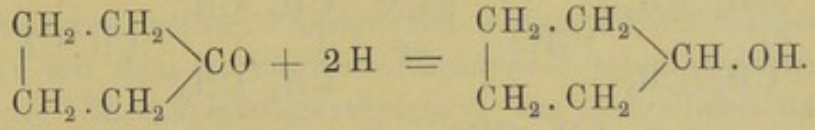
Um ein diesbezügliches Beispiel vorzuführen, stellte Wislicenus zusammen mit Hentzschel[1]) durch Destillation von adipinsaurem Calcium das Cyklopentanon dar:



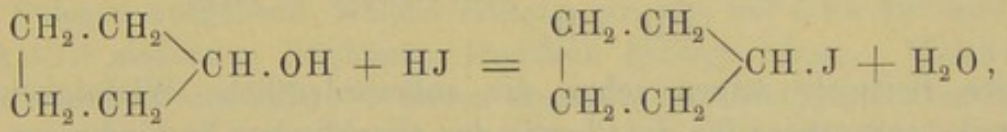
welches den Fünfring enthält, da es sich fast quantitativ zu normaler Glutarsäure oxydieren läßt:



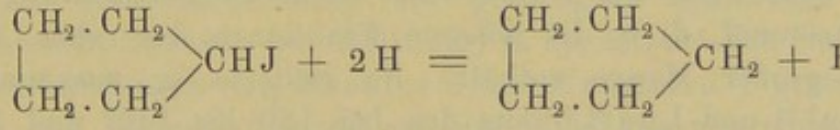
Aus dem Keton wurde nun durch Reduktion in ätherischer Lösung vermittelst Natrium der entsprechende sekundäre Alkohol dargestellt:



Jodwasserstoff führt letzteren bei 0^0 in das Jodid über:

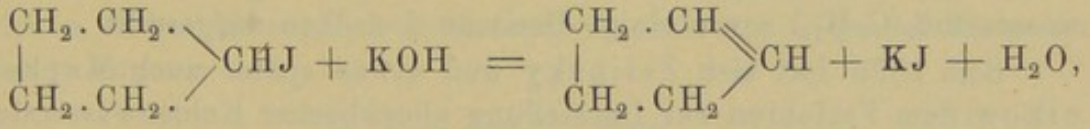


welches dann durch Zink und Salzsäure zu dem Cyklopentan reduziert wird:



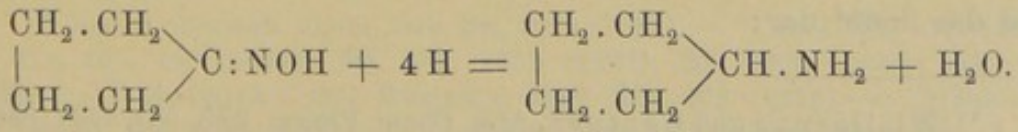
Damit war dieser Kohlenwasserstoff zum ersten Mal in reinem Zustande dargestellt.

Wird das Jodcyklopentan mit alkoholischer Kalilauge behandelt, so entsteht der Kohlenwasserstoff C_5H_8[2]):



welcher, seiner ungesättigten Natur entsprechend, zwei Bromatome aufzunehmen vermag.

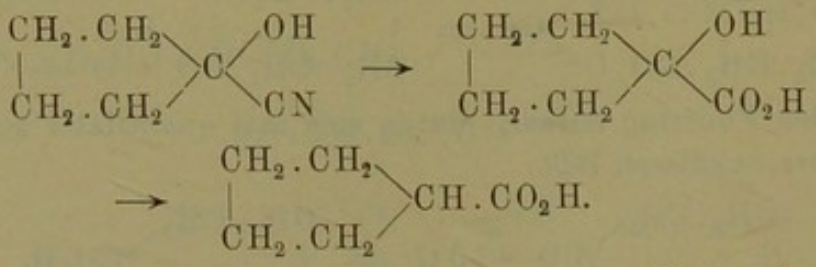
Auch zu anderen Synthesen läßt sich das Cyklopentanon verwerten. Bei der Reduktion des Oxims entsteht das primäre Aminocyklopentan (Hentzschel):



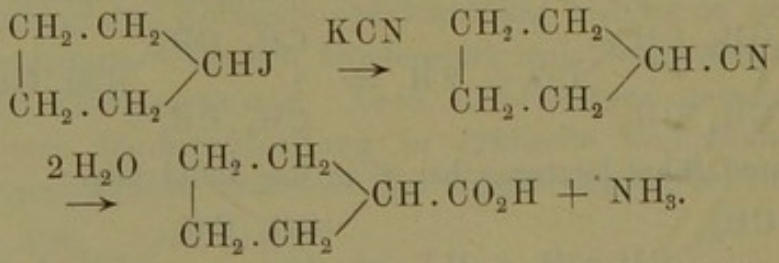
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 312 (1893). — [2]) Wislicenus und Gärtner, ibid. **275**, 331, 333 (1893).

Durch Addition von Blausäure wird ferner ein Oxynitril erhalten, woraus die entsprechende α-Oxycarbonsäure gewonnen wird, aus welcher dann durch Reduktion mit Jodwasserstoff die Pentamethylencarbonsäure entsteht:



Letztere läßt sich auch, obwohl schwieriger, vermittelst ihres Nitriles gewinnen, welches bei der Einwirkung von Cyankalium auf das Jodcyklopentan entsteht (Gärtner[1]):



Diese Beispiele zeigen schon die außerordentliche Wichtigkeit der Ringketonsynthese für die Chemie der alicyklischen Verbindungen. Die Anwendbarkeit der Ketocykloparaffine für die Darstellung anderer Derivate wurde noch von Wislicenus durch die Beobachtung erhöht, daß das Acetonöl, d. h. die höheren Fraktionen des rohen Acetons, solche in großer Menge enthält. So isolierte er zusammen mit Hentzschel[2]) und Looft[3]) aus den bei 120 bis 140° und 160 bis 180° siedenden Anteilen des Acetonöles Cyklopentanon und Methyl-1-cyklopenten-1-on-5 in beträchtlichen Mengen.

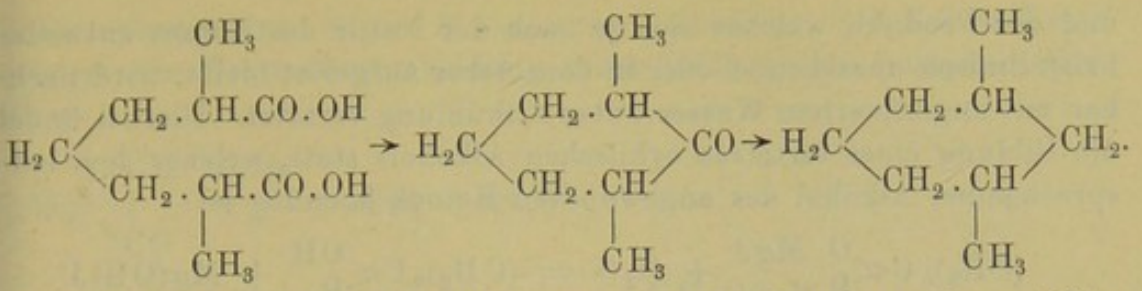
Inzwischen hatte Markownikow[4]) unter Anwendung ähnlicher Methoden wie Wislicenus aus Suberon den entsprechenden Kohlenwasserstoff, C_7H_{14}, sowie einige Derivate desselben dargestellt.

Seit 1895 hat sich Zelinsky und etwas später auch Markownikow dem Verfahren zur Darstellung alicyklischer Kohlenwasserstoffe zugewandt, um die Konstitution der natürlich vorkommenden Naphtene von einfacherem Bau aufzuklären.

Den ersten Kohlenwasserstoff dieser Reihe, das 1,3-Dimethylcyklohexan, stellte Zelinsky[5]) durch Reduktion der aus $\alpha\alpha$-Dimethylpimelinsäure entstehenden 1,3-Dimethylcyklohexan-2-on über den Alkohol und das Jodid dar:

---

[1]) Wislicenus und Gärtner, Ann. Chem. Pharm. **275**, 331, 333 (1893). — [2]) l. c., S. 318. — [3]) l. c., S. 366. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, Ref. 282 (1890). Compt. rend. **110**, 466 (1890). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 780 (1895).



Er faßte es als mit dem von Markownikow und anderen dargestellten Oktonaphten vom Siedep. 119° identisch auf. Wichtiger war seine kurz darauf publizierte Arbeit über das Cyklohexan oder Hexamethylen[1]), welches er von Ketohexamethylen ausgehend darstellte, und dessen physikalische Konstanten er feststellte. Daraus ging die Nichtidentität dieses synthetischen Kohlenwasserstoffes mit dem durch Hydrierung von Benzol erhaltenen sogenannten Hexahydrobenzol (S. 20) mit aller Deutlichkeit hervor. Unter den weiteren synthetischen Arbeiten Zelinskys auf dem Gebiete der Naphtene[2]) seien erwähnt die Darstellung des Dimethylpentamethylens[3]) aus $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure und des Methylhexamethylens[4]), von der α-Methylpimelinsäure bzw. von Pulegon ausgehend, welche sich als mit den bei etwa 93° und bei etwa 101° siedenden Naphtenen identisch gezeigt haben. Markownikow und Konowalow[5]) haben dagegen das Methylpentamethylen aus der β-Methyladipinsäure hergestellt und es mit dem Hexanaphten vom Siedepunkt von etwa 70° für identisch erklärt.

Eine neue Anwendung der gesättigten cyklischen Ketone zu synthetischen Zwecken hat Zelinsky in der letzten Zeit aufgefunden[6]). Auf Beobachtungen von Barbier[7]) und Grignard[8]) gestützt, welche fanden, daß Magnesiummetall auf eine Mischung von einem Alkyljodid und einem Keton unter Bildung von Magnesiumverbindungen reagiert, aus denen die entsprechenden tertiären Alkohole erhalten werden können, wandte er zum gleichen Zweck die cyklischen Ketone an. Er ließ zunächst Magnesium auf das in Äther aufgelöste Alkyljodid einwirken, wobei die sogleich eintretende Reaktion in folgender Weise zustande kommt:

$$R.J + Mg = Mg\begin{matrix}J\\R\end{matrix}.$$

Beim Eintropfen des cyklischen Ketons in das Reaktionsgemisch findet nun der zweite Teil der Reaktion statt:

$$(CH_2)_n CO + Mg\begin{matrix}J\\R\end{matrix} = (CH_2)_n C\begin{matrix}O.MgJ\\R\end{matrix},$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1022 (1895). — [2]) Ibid. **28**, 1341 (1895); **29**, 214, 403, 729 (1896); **30**, 387, 1532 (1897); **31**, 3206 (1898); **34**, 2799 (1901). — [3]) Zelinsky und Rudsky, ibid. **29**, 403 (1896). — [4]) Ibid. **29**, 729 (1896); **30**, 1532 (1897). — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**, II, 125 (1896). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2877, 3950 (1901); **35**, 2488, 2684, 2695 (1902). — [7]) Compt. rend. **128**, 110 (1899). — [8]) Ibid. **130**, 1322 (1900); **132**, 336, 558 (1901).

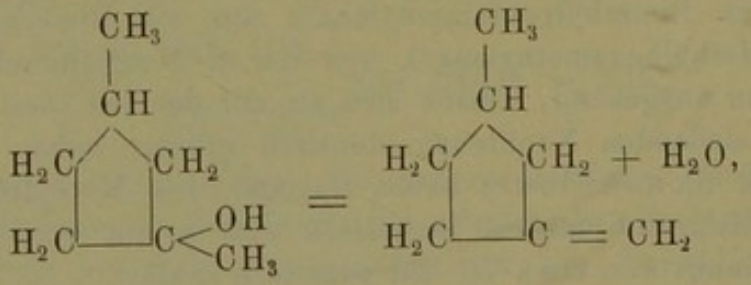
und das Produkt, welches sich je nach der Natur des Ketons entweder kristallinisch ausscheidet oder in dem Äther aufgelöst bleibt, wird nachher mit angesäuertem Wasser unter Abkühlung versetzt. Hierbei findet die Bildung eines tertiären cyklischen Alkohols statt, welcher dem entsprechenden Alkohol des angewandten Ketons homolog ist:

$$(CH_2)_n C<^{O.MgJ}_{R} + H_2O = (CH_2)_n C<^{OH}_{R} + Mg(OH)J.$$

Aus dem Endprodukt, welches oft in theoretischer Ausbeute entsteht, lassen sich vermittelst des Jodids und durch Reduktion desselben der zugehörige Kohlenwasserstoff:

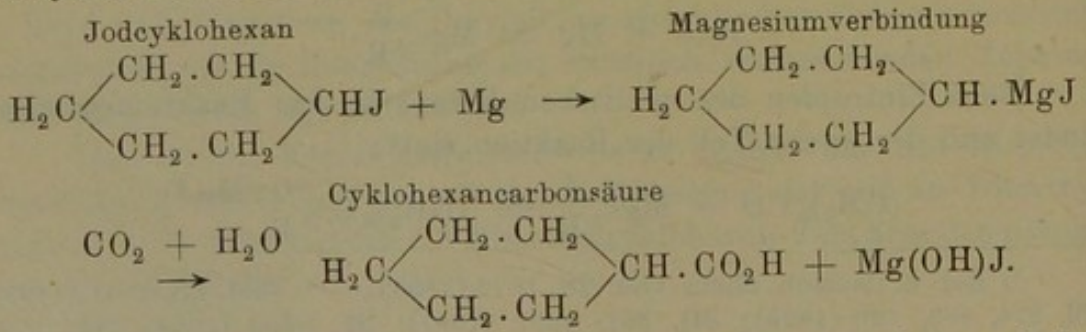
$$(CH_2)_n C<^{OH}_{R} \rightarrow (CH_2)_n C<^{J}_{R} \rightarrow (CH_2)_n C<^{H}_{R},$$

durch Wasserabspaltung der ungesättigte Kohlenwasserstoff, welcher z. B. bei dem aus 1-Methyl-3-ketopentamethylen mit Methyljodid erhaltenen tertiären Alkohol in folgender Weise entsteht:



ferner alle übrigen gewöhnlichen Derivate desselben cyklischen Kernes erhalten, wie oben angegeben wurde. Die Methode von Grignard ist demnach für den synthetischen Aufbau alicyklischer Verbindungen sehr wichtig.

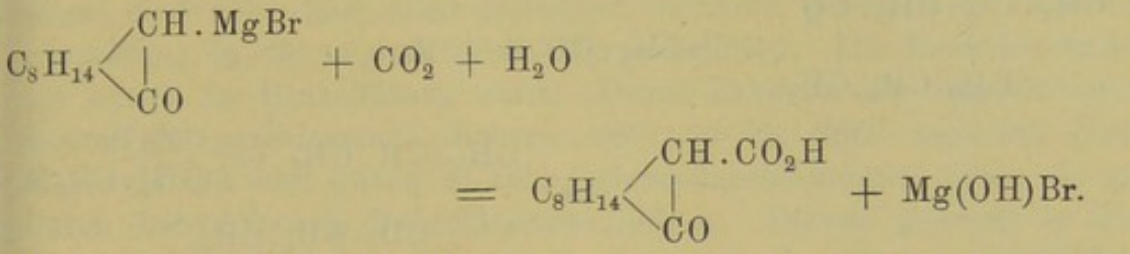
Geht man umgekehrt von einer cyklischen Halogenverbindung aus, so reagiert Magnesiumpulver leicht damit, und aus der Magnesiumhalogenverbindung erhält man durch Anwendung verschiedener Agenzien neue cyklische Derivate. In dieser Weise hat Zelinsky[1]), von Bromcyklopentanen und -hexanen ausgehend, durch Einwirkung von Kohlendioxyd die entsprechenden Carbonsäuren erhalten, z. B.:



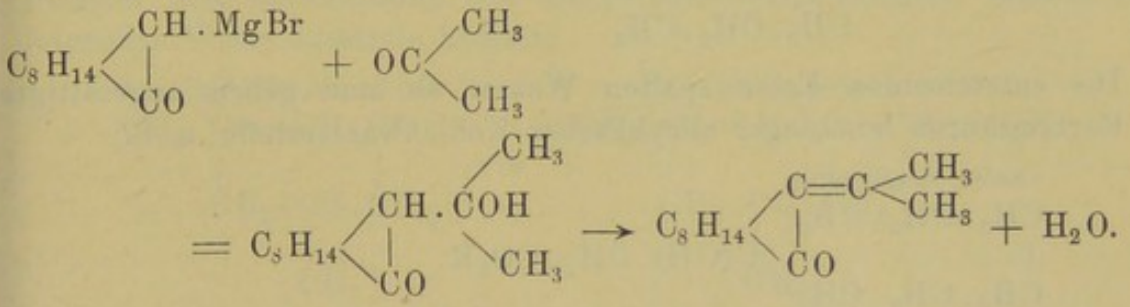
Besonders reaktionsfähig hat sich der α-Bromcampher nach den

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2687 (1902); **36**, 208 (1903); über den Reaktionsmechanismus vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 399 (1903); Chem. Centralbl. **1903**, II, S. 277.

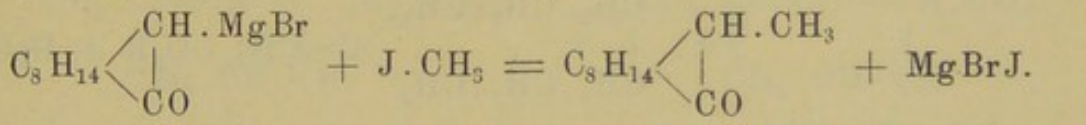
Untersuchungen von Signe Malmgren[1]) erwiesen. Mit Kohlendioxyd reagiert die Magnesiumverbindung unter Bildung von Camphocarbonsäure:



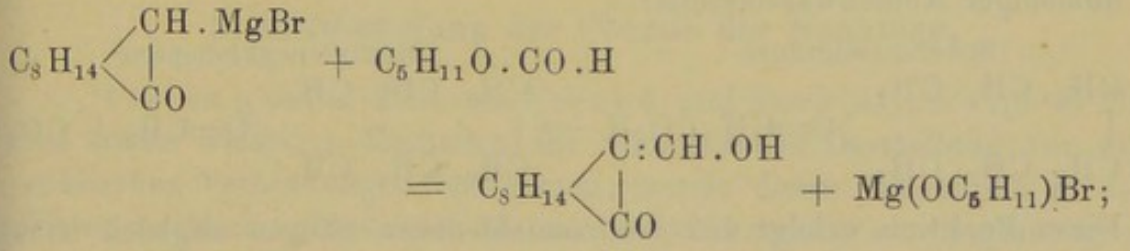
Mit Ketonen entstehen tertiäre Alkohole und gleichzeitig ungesättigte Homologe des Camphers, z. B.:

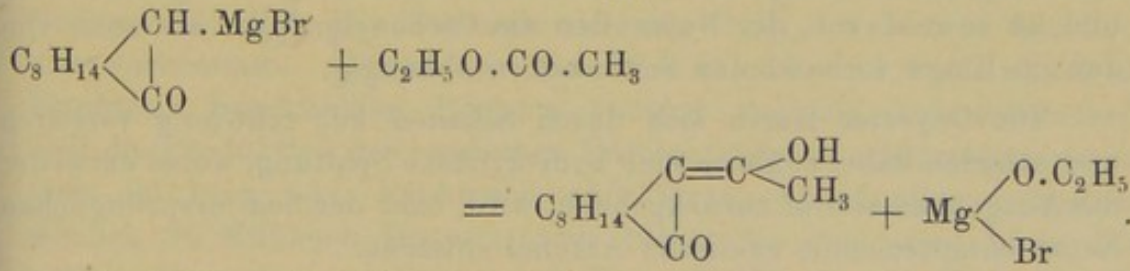


Alkylhalogene liefern homologe Campher, z. B.:



Säureester reagieren unter Bildung von Acylcampher, welche in der Enolform auftreten:





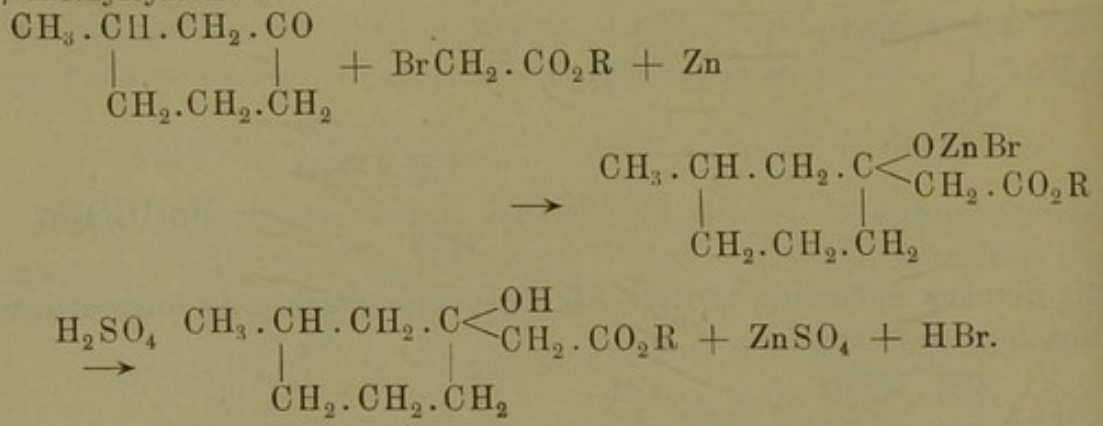
Auch Säurechloride und Aldehyde reagieren leicht in ähnlicher Weise. Wahrscheinlich sind dieselben Reaktionen auch mit anderen Halogenverbindungen der alicyklischen Reihe durchführbar.

Zink läßt sich ebenfalls zur Bildung homologer Terpene verwerten. Wallach fand zunächst[2]), daß alkylierte Cyklohexanone sich mit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2608 (1903); vgl. Brühl, ibid. **37**, 746 (1904). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 147, 168 (1901).

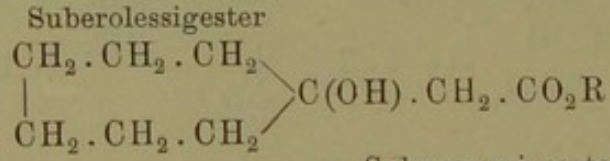
halogenisierten, besonders bromierten Fettsäureestern in Gegenwart des genannten Metalles in folgender Weise kondensieren:

β-Methylcyklohexanon

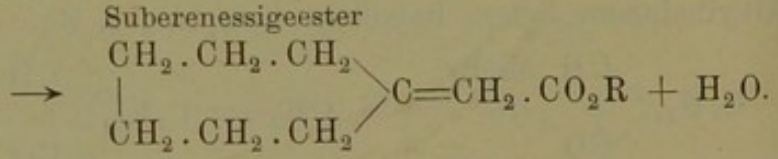


Die entstehenden Ester spalten Wasser ab und geben ungesättigte Carbonsäuren homologer alicyklischer Kohlenwasserstoffe; z. B.:

Suberolessigester

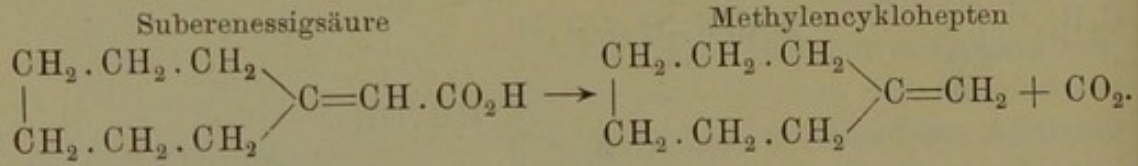


Suberenessigeester



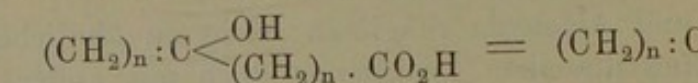
Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck können die ungesättigten Säuren Kohlendioxyd abspalten, unter Bildung ungesättigter homologer Kohlenwasserstoffe:

Suberenessigsäure — Methylencyklohepten

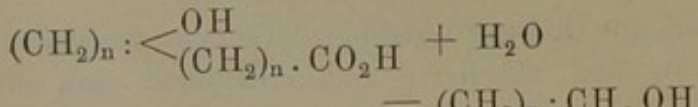


Diese Reaktion erfolgt bei den verschiedenen Säuren ungleich leicht und ist sowohl von der Natur der die Carboxylgruppe, als auch von den im Ringe vorhandenen Seitenketten abhängig.

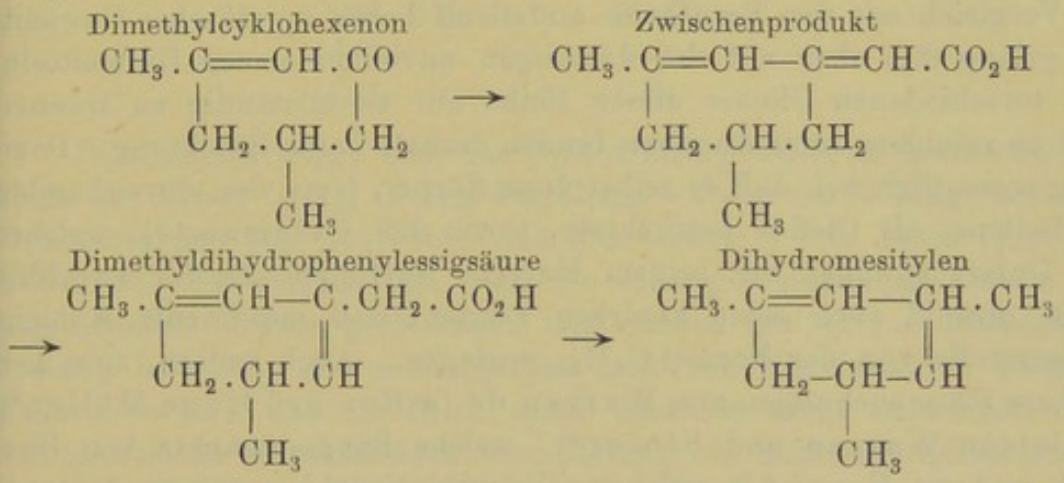
Die Oxyester lassen sich durch Alkalien nur schwierig verseifen und erleiden dabei zugleich eine hydrolytische Spaltung, wobei entweder das Ausgangsmaterial zurückgebildet wird, oder der dem ursprünglichen Keton entsprechende cyklische Alkohol entsteht:



oder



bindung im Ringe enthalten, unter Kondensation mit gebromten Fettsäureestern in Gegenwart von Zink reagieren (Wallach[1]). Die bei der Anwendung von gesättigten Ketonen auftretenden Oxyester (siehe oben) sind aber hier nicht isolierbar, sondern gehen unter Wasserabspaltung in die ungesättigten Säureester über. Die Reaktion findet am besten in Benzollösung statt. Durch Erhitzen der ungesättigten Säuren in geschlossenen Röhren auf 160 bis 280° verlieren diese Kohlendioxyd und gehen in Dihydrobenzolverbindungen über, da sie durch Dehydrierung Benzolderivate liefern. Daraus gewinnt es den Anschein, daß die bei der Wasserabspaltung aus den Oxyestern gebildete extracyklische Äthylenbindung sofort in den Kern verlegt wird. Als Beispiel mag die Bildung des Dihydromesitylens dienen, welche in folgender Weise zustande kommt:



9. Entwickelung der Chemie der Naphtene.

Fast zu gleicher Zeit, als Freund und Perkin jun. (vgl. S. 20) die ersten wichtigen Methoden zur synthetischen Darstellung von alicyklischen Verbindungen entdeckten, wurde dieser Klasse ein in der Natur reichlich auftretendes Material zugeführt, nämlich die gesättigten Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C_nH_{2n} welche in den Erdölen vorkommen. Diesen von Markownikow und Oglobin[2]) als **Naphtene** bezeichneten Körpern gebührt deshalb Aufmerksamkeit, weil die Produktion des russischen Erdöles, welches schätzungsweise zu etwa 80 Proz. aus Naphtenen und ihren Abkömmlingen besteht, jährlich 90 Millionen Doppelzentner beträgt[3]); man wird kaum fehl gehen, wenn man annimmt, daß dieses Erdöl mit der Zeit dieselbe Rolle in der Chemie der alicyklischen Verbindungen spielen wird, wie die Steinkohlenteerdestillate in der Benzolchemie. Das Interesse für diese Fundgrube alicyklischer Stammkohlenwasserstoffe wird noch

[1]) Ann. Chem. Pharm. **323**, 135 (1902). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 237, 307 (1883); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1873 (1883). — [3]) Wischin, Die Naphtene, (1901), S. 1.

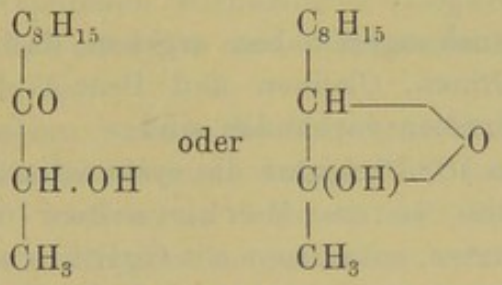
dadurch erhöht, daß nach späteren Forschungen die Naphtene verschiedenen cyklischen Reihen angehören.

Es war hauptsächlich die obenerwähnte Arbeit von Markownikow und Oglobin, welche die Aufmerksamkeit auf die Naphtene lenkte. Man hatte sie jedoch schon früher beobachtet und ihre chemische Natur festgestellt. Die ersten Angaben darüber, daß gesättigte, wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe als die Paraffine im Erdöl vorkommen, rühren von Eisenstück[1]) her. Dieser Forscher wies bei einer Untersuchung des Erdöls von Sehnde bei Hannover sicher nach, daß ein Teil der darin vorfindlichen Kohlenwasserstoffe nicht nach der Formel C_nH_{2n+2} zusammengesetzt war, sondern einer Reihe von der Zusammensetzung der Äthylene angehörte; dieselben wurden von Salpeter-Schwefelsäure nicht angegriffen und zeigten ein im Vergleich mit den Paraffinen auffallend hohes spezifisches Gewicht. Es gelang ihm aber mit den damaligen unvollkommenen Hilfsmitteln, die verschiedenen Glieder dieser Reihe nur unvollständig zu trennen und zu reinigen; seine Angaben fanden deshalb keine Beachtung. Dazu trug wesentlich bei, daß er selbst diese Körper, trotz des abweichenden Verhaltens, als Olefine betrachtete, sowie daß Uelsmann[2]), welcher die Untersuchungen mit seinem Material fortführte, sie für Paraffine hielt, obwohl auch seine Analysen zeigten, daß indifferente Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} vorlagen. Auch andere, zum Teil frühere Untersuchungen von Warren de la Rue und Hugo Müller[3]), sowie von Warren und Storer[4]), welche Rangoonnaphta von Burmah, und von Freund[5]), welcher galizisches Erdöl bearbeitete, deuteten auf die Bildung solcher indifferenter Kohlenwasserstoffe von hohem spezifischen Gewicht und obiger Formel in der Natur hin. Sie wurden aber teils als Paraffine, teils als Äthylene betrachtet.

In der darauf folgenden Zeit wurden ölige Substanzen saurer Natur von Eichler[6]) in dem Naphta von Surachan im Kaukasus entdeckt. Er isolierte sogar zwölf verschiedene Säuren vermittelst der Äthylester und der Magnesiumsalze und rechnete sie der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ zu. Diese Angaben haben sich als irrtümlich herausgestellt, indem später die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ für diese Petrolsäuren oder Naphtensäuren, wie sie nunmehr genannt wurden, festgestellt wurde. Hell und Meidinger[7]) zeigten nämlich, daß das walachische Erdöl ähnliche Substanzen saurer Natur enthält, welche, in rohem Zustande destilliert, sich zersetzten, aber vermittelst der Äthylester fraktioniert werden konnten. Aus dem nach längerer Fraktionierung erhaltenen, bei 236 bis 240° siedenden Anteil des Äthylesters, welcher die Zusammensetzung $C_{11}H_{19}O_2.C_2H_5$ hatte, wurde eine zwischen 250 bis 260°

[1]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 169 (1860). — [2]) Ibid. **114**, 279 (1860). — [3]) Jahresber. **1856**, 606. — [4]) Ibid. **1867**, 605. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 19 (1860). — [6]) Bull. soc. Natural. de Moscou, **46**, 274. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1216 (1874); **10**, 455 (1877).

siedende freie Säure abgeschieden, welche die Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_2$ zeigte, was durch die Analyse des Silbersalzes, $C_{11}H_{19}O_2Ag$, bestätigt wurde. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure entstanden Essigsäure und eine ölige Säure, welche, der Analyse des Silbersalzes nach, wahrscheinlich nach der Formel $C_9H_{16}O_2$ zusammengesetzt war. Da diese Petroleumsäure zwei Atome Wasserstoff weniger enthält als die entsprechende Fettsäure, aber dennoch durch ihr Verhalten gegen Brom als gesättigt charakterisiert wurde, erteilten Hell und Meidinger der Verbindung die Konstitutionsformel:



Diese Andeutungen über das Vorkommen gesättigter Kohlenwasserstoffe des Typus C_nH_{2n} in dem Petroleum wurden durch einige wichtige Beobachtungen von Beilstein und Kurbatow[1]) vom Jahre 1880 zur Gewißheit. Sie stellten fest, daß die niedriger siedenden Anteile des kaukasischen Erdöls größtenteils aus Stoffen der obigen Zusammensetzung bestehen; sie unterscheiden sich von den isomeren Olefinen dadurch scharf, daß sie Brom unter Addition nicht aufnehmen und von rauchender Schwefelsäure ohne Bildung von Sulfonsäuren verbrannt werden. Von konzentrierter bzw. rauchender Salpetersäure werden sie oxydiert, wobei zugleich Nitroverbindungen entstehen.

Die Resultate der Untersuchung, und besonders der Umstand, daß unter den Einwirkungsprodukten der rauchenden Salpetersäure bzw. Salpeterschwefelsäure Trinitroderivate von Benzolkohlenwasserstoffen vorhanden waren, führten Beilstein und Kurbatow zu der Annahme, daß diese Petroleumkohlenwasserstoffe mit den Hexahydrobenzolen von Wreden[2]) identisch seien. Letztere sind auch gegen Brom und Schwefelsäure indifferent, werden aber von Salpetersäure zum Teil unter Bildung von Trinitrobenzolen oxydiert.

Dieser Ansicht schloß sich Lachowicz[3]) an, welcher dieselben Stoffe in dem galizischen Erdöl fand. Früher hatten sie Beilstein und Kurbatow[4]), sowie Schützenberger und Jonin[5]) aus amerikanischem Petroleum isoliert. Während aber das niedrig siedende russische Petroleum größtenteils (bis auf 80 Proz.) aus demselben besteht, sind sie im amerikanischen nur in kleinen Mengen vorhanden. Das galizische Petroleum liegt in dieser Hinsicht zwischen den beiden vorgenannten,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1818, 2028 (1880). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 166 (1877). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **220**, 201 (1883). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2028 (1880). — [5]) Compt. rend. **91**, 823 (1880).

wie aus dem spezifischen Gewichte einer und derselben Fraktion hervorgeht:

	Amerikanisches Petroleum	Galizisches Petroleum	Kaukasisches Petroleum
Siedepunkt	95 bis 100°	95 bis 100°	95 bis 100°
Spezifisches Gewicht . . .	0,7102	0,7291	0,748

Spätere Untersuchungen haben ergeben, daß diese Kohlenwasserstoffe, neben Paraffinen, Olefinen und Benzolkohlenwasserstoffen, in allen bekannnten Erdölen vorhanden sind.

Mit dem Jahre 1883 beginnt die systematische Untersuchung des kaukasischen Erdöles seitens Markownikow und seiner Schüler. In der oben angeführten, zusammen mit Oglobin ausgeführten Arbeit[1]) bestätigte Markownikow zunächst, daß die Kohlenwasserstoffe, für welche er die Bezeichnung Naphtene einführte, nach der Formel C_nH_{2n} zusammengesetzt und in ihrer Natur völlig gesättigt sind. In betreff ihrer Konstitution sprechen sich Markownikow und Oglobin dahin aus, daß die Naphtene mit den Wredenschen Kohlenwasserstoffen nicht identisch sind, sondern eine selbständige Gruppe bilden. Dieser Schluß wurde darauf gestützt, daß Oktonaphten, C_8H_{16}, und Nononaphten, C_9H_{18}, bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure nur kleine Mengen von Trinitroxylol und Trinitromesitylen ergaben, deren Entstehung auf Spuren verunreinigender Xylole und Trimethylbenzole zurückgeführt werden konnte. Die genannten Nitroverbindungen hätten in größerer Menge entstehen müssen, falls die untersuchten Kohlenwasserstoffe mit Hexahydroisoxylol bzw. Hexahydromesitylen identisch gewesen wären, welche nach Wreden[2]) und v. Baeyer[3]) leicht in diese Nitroderivate übergehen.

Durch diese Arbeit von Markownikow und Oglobin wurde die Aufmerksamkeit auf die Naphtene gerichtet. Spätere Arbeiten haben ihre allgemeine qualitative Natur als alicyklische Verbindungen bestätigt. Die Halogene greifen sie nur unter Substitution an, und aus den gebildeten Produkten, $C_nH_{2n-1}.Hlg$, entstehen unter Halogenwasserstoffabspaltung Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-2}, welche das Verhalten der Olefine zeigen. Ferner läßt sich das Halogen, obwohl meistens nicht in glatter Reaktion, gegen die Amino- und Hydroxylgruppe austauschen. Die erhaltenen Amine und Alkohole verhalten sich den entsprechenden aliphatischen Körpern fast völlig analog.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 237, 307 (1883); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1873 (1883). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 153 (1877); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **9**, 242 (1877). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **155**, 275 (1870).

Die älteren Arbeiten Markownikows über die Naphtene wurden meistens in russischer Sprache publiziert[1]), ebenso die erste vollständige Monographie, welche von Konowalow[2]) stammt (1890). Ausführlichere Abhandlungen[3]) des ersteren erschienen 1898 auch in deutscher Sprache, und von R. Wischin ist 1901 eine Monographie[4]) herausgegeben.

Die Beschreibung der einzelnen Naphtene erfolgt im speziellen Teil. An dieser Stelle mag nur die Klarlegung ihrer Konstitution erörtert werden, welche eine der schwierigsten Aufgaben der organischen Chemie gewesen ist. Erst nach fast zwanzigjähriger Forschung ist die Natur des in den Naphtenen vorhandenen Ringkernes, worüber die Ansichten anfangs sehr wechselten und auseinander gingen, festgestellt worden.

Wie oben angegeben, wurden die Naphtene zuerst von Beilstein und Kurbatow als Hexahydrobenzole aufgefaßt. Gemäß der Anschauung Wredens (vgl. S. 20) wären sie demnach mit dem, was wir heute Cyklohexane oder Hexamethylene nennen, identisch. Diesen Ansichten sind Markownikow und Oglobin (vgl. oben) entgegengetreten, welche sie als eine verschiedene Reihe auffaßten. Indes fand Markownikow sich einige Jahre später veranlaßt, diese Anschauung wieder zu verlassen. Er hatte zusammen mit Spady[5]) gefunden, daß das Oktonaphten, C_8H_{16}, beim Erhitzen mit Schwefel auf höhere Temperatur zum Teil in m-Xylol übergeht, und ferner, daß ersteres, mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure behandelt, sich unter Bildung von Sulfonsäuren des m-Xylols auflöst. Zudem war M. Konowalow[6]) zu der Ansicht gelangt, daß das von ihm isolierte Nononaphten, C_9H_{18}, mit dem nach dem Verfahren von Wreden dargestellten Hexahydropseudocumol identisch wäre, wie seine Zusammenstellung über die physikalischen Konstanten beider Körper zeigte:

	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht	Spezifisches Volumen	$\frac{dD}{dt}$
Nononaphten	135 bis 137°	0,7652 ($^{20}/_0$)	161,37	0,000 78
„	—	0,7808 ($^0/_0$)	—	—
Hexahydropseudocumol .	135 bis 138°	0,7667 ($^{20}/_0$)	161,2	0,000 725
„	—	0,7812 ($^0/_0$)	—	—

Zudem fand Konowalow, daß die beiden Kohlenwassserstoffe bei der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure nur kleine Mengen Tri-

[1]) Vgl. auch Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 561; **46**, 86 (1892). — [2]) Die Naphtene, Hexahydrobenzole und ihre Derivate. Diss. Moskau 1890. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **301**, 154; **302**, 1 (1898). — [4]) Die Naphtene (Braunschweig bei Friedr. Vieweg & Sohn, 1901). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1850 (1887). — [6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**, 255 ff. (1887).

nitropseudocumol lieferten. Als er nun das Hexahydromesitylen, welches nach v. Baeyer[1]) bis zum letzten Tropfen in Trinitromesitylen übergehen soll, derselben Einwirkung aussetzte, erhielt er wiederum nur kleine Mengen von letzterem. Dadurch war ein wichtiger Grund für die Nichtidentität der Naphtene und der Hexahydrobenzole beseitigt worden. Schließlich gelang es Konowalow, das Nononaphten durch Behandlung mit Brom und Aluminiumbromid bei gewöhnlicher Temperatur in Tribrompseudocumol überzuführen, welches ebenfalls aus Hexahydropseudocumol entsteht. Beide Kohlenwasserstoffe gaben außerdem mit rauchender Schwefelsäure aromatische Sulfonsäuren.

Damit schien die Identität der beiden Körperklassen als endgültig bewiesen. Markownikow[2]) isolierte ferner aus dem Erdöl aus Balachany, allerdings in nicht ganz reinem Zustande, das einfachste Glied der Reihe, das „Hexahydrobenzol", welches er Hexanaphten nannte. Er fand für dasselbe den Siedepunkt 69 bis 70° und das spezifische Gewicht $D_0^0 = 0{,}7598$, $D_0^{10} = 0{,}7334$. Etwas später nahm Kishner[3]) die Darstellung des „Hexahydrobenzols" von Wreden wieder auf, und erhielt durch Erhitzen von ganz reinem Benzol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen bei 69 bis 71° siedenden Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_{12}, für welchen das spez. Gew. 0,7473 bei 0° und 0,7287 bei 20° festgestellt wurde.

Die Reihe der Naphtene war nunmehr von C_6H_{12} ab bis auf $C_{15}H_{30}$ vollständig.

Gleichzeitig wurden aber neue Tatsachen bekannt, welche mit der Anschauung, daß die Naphtene den Sechsring enthalten sollten, nicht in Einklang zu bringen waren. Aschan[4]) hatte die von Hell und Meidinger (vgl. S. 100) entdeckten und später von Markownikow und Oglobin[5]) aus kaukasischer Naphta isolierten Petrol- oder Naphtensäuren einer näheren Untersuchung unterzogen, um ihre Beziehungen zu den Naphtenen festzustellen. Er reduzierte die aus dem Bakuer Erdöl isolierte Heptanaphtencarbonsäure, $C_8H_{14}O_2$, vermittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu einem Kohlenwasserstoff, C_8H_{16}, welcher die physikalischen Eigenschaften des Nononaphtens zeigte. Ferner wurde gezeigt[6]), daß die Naphtensäuren ein Carboxyl enthalten, da die vermittelst Phosphorpentachlorid dargestellten Chloride durch Ammoniak in Amide übergingen; diese ließen sich durch Wasserabspaltung in Nitrile, und vermittelst Natriumhypobromit nach Hofmann in die Amine der entsprechenden cyklischen Kohlenwasserstoffe überführen, z. B.:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **155**, 275 (1870). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**, 118 (1888). — [3]) Ibid. **23**, 20 (1891); **24**, 450 (1892). — [4]) Commentationes variae in memoriam actorum CCL annorum, ed. Universitas Helsingforsiensis, S. 1 bis 57 (1890). Acta Soc. scient. Fenn. **19**, Nr. 8, p. 1 bis 28 (1891); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3661 (1892). — [5]) loc. cit. — [6]) Vgl. Zaloziecki, Chem.-Ztg. **1892**, 905.

Heptanaphtencarbonsäure — Chlorid — Amid

$$C_7H_{13}.CO_2H \rightarrow C_7H_{13}.CO.Cl \rightarrow C_7H_{13}.CO.NH_2$$

Nitril

$$\rightarrow C_7H_{13}.CN$$

Amid — Heptanaphtenamin

$$C_7H_{13}.CO.NH_2 + O = C_7H_{13}.NH_2 + CO_2.$$

Die Naphtensäuren sind daher Carboxylderivate der entsprechenden Naphtene:

Heptanaphtencarbonsäure — Oktonaphten

$$C_7H_{13}.CO_2H + 6H = C_7H_{13}.CH_3 + 2H_2O.$$

Falls nun die Naphtene Hexahydrobenzole, also nach der Auffassung Wredens (S. 20) Cyklohexan bzw. dessen Homologe darstellen, müßten sich die Naphtensäuren durch Wasserstoffanlagerung an die Benzolmonocarbonsäuren darstellen lassen.

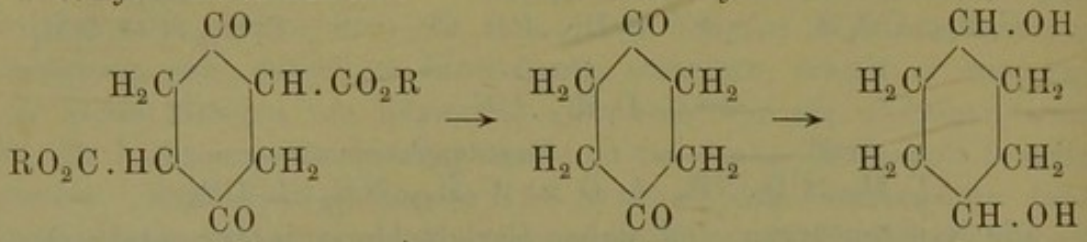
Um diese Frage experimentell zu prüfen, stellte Aschan [1]) vermittelst Reaktionen, die bei 100° bzw. darunter verliefen, und bei denen Umlagerungen des Kernes ausgeschlossen waren, die Hexahydrobenzoësäure, $C_7H_{14}O_2$, dar [2]). Ein Vergleich mit der Hexanaphtencarbonsäure, $C_6H_{11}.CO_2H$, die von ihm in dem natürlichen Säuregemisch entdeckt worden war, zeigte aber, daß die beiden Säuren nicht identisch sind, da die physikalischen Eigenschaften erheblich differierten, z. B. die Siedepunkte sogar um 15°. Ferner wurde eine der Hexahydrobenzoësäure entsprechende Fraktion der Naphtensäuren herausfraktioniert; auch sie enthielt aber diese Säure nicht. Hieraus wurde geschlossen, daß die Hexanaphtencarbonsäure den Sechsring nicht enthält, und da die Naphtensäuren mit den Naphtenen genetisch verknüpft sind, so konnte gefolgert werden, daß diese nicht, wenigstens nicht ausschließlich, aus Cyklohexanen bestehen. Aschan sprach daher die später als richtig erkannte Ansicht aus, daß unter den Naphtenen mehrere alicyklische Ringsysteme vertreten sind; daß die bisher untersuchten Naphtene den Sechsring nicht enthielten, ginge ferner daraus hervor, daß es niemals gelungen war, sie in Benzolderivate vollständig überzuführen. Letztere traten im Gegenteil meistens nur in kleineren Mengen auf.

Inzwischen hatte v. Baeyer das wahre Hexahydrobenzol, das Cyklohexan, dargestellt und zwar vermittelst Reaktionen, welche über die Konstitution des darin enthaltenen Ringsystemes einwandsfrei entschieden. Er ging von dem Succinylbernsteinsäureester (S. 36) aus, welcher in Dioxyterephtalsäure überführbar ist und demnach den Sechsring enthält. Jener Ester ließ sich vermittelst folgender Zwischenstufen in den zugehörigen Kohlenwasserstoff überführen:

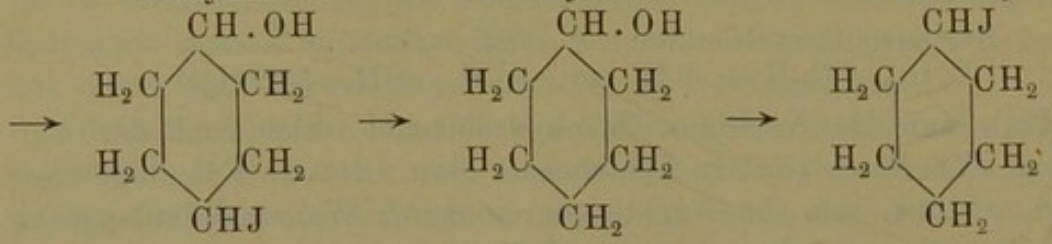
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1864, 2617 (1891); Ann. Chem. Pharm. **271**, 231 (1892). — [2]) Dieselbe war inzwischen auch von Markownikow in anderer Weise dargestellt worden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 370; vgl. ibid. **25**, 886 (1892).

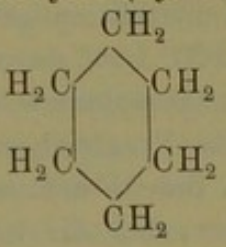
Succinylbernsteinsäureester → Diketohexamethylen → Chinit



Jodhydrin → Hexamethylenalkohol → Jodhexamethylen

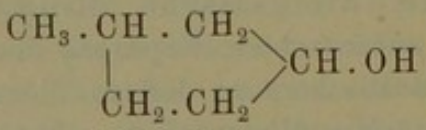


Hexamethylen (Cyklohexan)

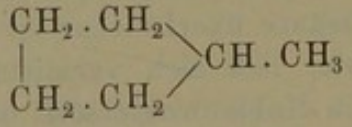


Das erhaltene Cyklohexan zeigte den Siedepunkt 79 bis 79,5° und war daher weder mit dem Wredenschen Hexahydrobenzol, noch mit dem Hexanaphten Markownikows identisch.

Zu gleicher Zeit hatte Kishner, wie erwähnt, die Hydrierungsversuche Wredens wieder aufgenommen [1]). Das aus Benzol erhaltene Hexahydrobenzol wurde genauer untersucht und der Siedepunkt zu 71 bis 73°, das spez. Gew. D_0^0 zu 0,7648 festgestellt. Danach wies dasselbe fast die gleichen Konstanten wie das von Palgunow [2]) aus dem synthetisch erhaltenen Alkohol



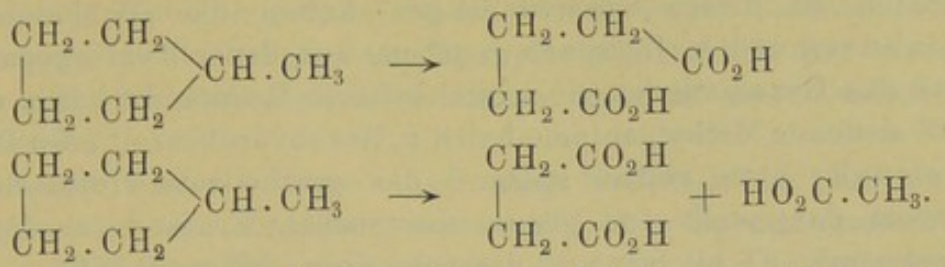
dargestellte Metylhexamethylen auf; letzterem kommt der Siedepunkt 71,5 bis 72° und die Dichte $D_0^0 = 0{,}768\,29$ zu. Das Hexahydrobenzol ließ sich ferner in ein alkaliunlösliches Nitroderivat überführen, was nur durch Vorhandensein eines tertiären Kohlenstoffatomes möglich war. Die schon dadurch angedeutete Formel des „Hexahydrobenzols“



---

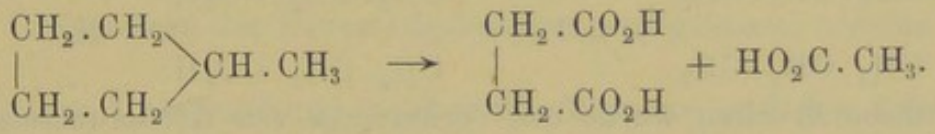
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 20 (1891); **24**, 451 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, Ref. 559 (1891); **26**, Ref. 96 (1893); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 210, 531, 584 (1897); Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 364 (1897). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**, II, 125 (1896).

wurde durch die Oxydation bestätigt. Dabei bildet sich einerseits Glutarsäure, andererseits Bernsteinsäure und Essigsäure:

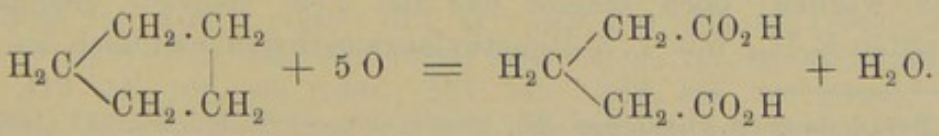


Folglich stellt das „Hexahydrobenzol" das Methylpentamethylen dar, und der Übergang des Benzols in diesen Kohlenwasserstoff findet also unter Umlagerung des Sechsringes in den Fünfring statt.

Der oben erwähnte, aus dem kaukasischen Petroleumäther isolierte, um 70° siedende Kohlenwasserstoff C_6H_{12} ließ sich, nach Markownikow, Konowalow und Miller [1]), ebenfalls in ein alkaliunlösliches Nitroprodukt, $C_6H_{11}.NO_2$, überführen. Daraus, sowie aus einer von Markownikow [2]), teilweise in Gemeinschaft mit Konowalow ausgeführten Untersuchung [3]) ging mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß in dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff das Methylpentamethylen vorliegt. Dies wurde von Aschan [4]) später endgültig bewiesen. Er erhielt nämlich bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure als die einzigen Produkte Bernsteinsäure und Essigsäure, deren Entstehung folgendermaßen zu deuten ist:



Da Markownikow [5]) kurz vorher auch den Stammkohlenwasserstoff der Pentamethylenreihe in der bei etwa 50° siedenden Fraktion eines kaukasischen Petroläthers nachgewiesen hatte, so war damit erwiesen, daß die Naphtene wenigstens teilweise aus Pentamethylen und seinen Homologen bestehen. Der genannte Forscher erhielt nämlich aus dieser Fraktion ein sekundäres Nitroprodukt, $C_5H_9.NO_2$; das daraus erhaltene Amin, $C_5H_9.NH_2$, ergab ein Benzoylderivat, $C_5H_9.NH.C_7H_5O$, welches mit dem aus synthetischem Pentamethylen erhaltenen Benzoylaminopentamethylen identisch ist. Ferner wurde bei der Oxydation des Pentamethylens aus Petroleumäther Glutarsäure gewonnen, welche folgendermaßen entstanden war:



[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**, II, 179 (1895); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1234 (1895). — [2]) Ibid. **30**, 1222 (1897). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**, II, 125 (1896). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1803 (1898). — [5]) Ibid. **30**, 974 (1897).

Gleichzeitig wurde festgestellt, daß auch Kohlenwasserstoffe des Hexamethylentypus in dem kaukasischen Erdöle vorhanden sind. Den Anstoß zu diesen Untersuchungen hatten die erwähnten Arbeiten Kishners und v. Baeyers gegeben, aus denen hervorgegangen war, daß das Hexamethylen einen viel höheren Siedepunkt hatte, als das bei 70° siedende Methylpentamethylen („Hexahydrobenzol") des Petroleums. Zelinsky hatte zudem später[1]) das synthetische Hexamethylen von neuem dargestellt und genau untersucht. Er fand für dasselbe den Siedepunkt 81 bis 82° und das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}7764$.

Im Jahre 1895 gelang es nun Markownikow[2]), aus einer bei etwa 80° siedenden Petroleumätherfraktion das Hexamethylen zu isolieren. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure unter Druck gab diese Fraktion ein in Kalilauge lösliches, bei 197 bis 200° siedendes Nitroprodukt der Formel $C_6H_{11}.NO_2$, welches durch Reduktion ein Amin, $C_6H_{11}.NH_2$, lieferte, dessen Eigenschaften sich mit denen deckten, welche v. Baeyer für das aus synthetischem Ketohexamethylen hergestellte Aminocyklohexan erhalten hatte. Zudem ergab diese Fraktion bei der Oxydation eine Säure, die als Adipinsäure angesprochen wurde[3]). Aschan erhielt zu gleicher Zeit[4]) als Oxydationsprodukt dieser Fraktion des russischen Petroleumäthers, welche die Zusammensetzung C_6H_{12} zeigte, eine Säure vom Schmelzpunkt 149,5° und der Zusammensetzung der Adipinsäure, welche also in folgender Art gebildet worden war:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{array} + 5\,O = \begin{array}{l} CH_2.CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CH_2.CO_2H \end{array} + H_2O.$$

Durch diese Arbeiten wurde das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen des Hexamethylentypus in dem Petroleum endgültig erwiesen. Inzwischen war das Cyklohexan von Fortey[5]) und Young[6]) auch im amerikanischen und galizischen Petroleum aufgefunden worden.

Durch seine wichtigen Synthesen von Kohlenwasserstoffen des Naphtentypus (vgl. S. 94) hat Zelinsky nachgewiesen, daß das von Milkowsky[7]) im kaukasischen Erdöl vorhandene sogenannte Heptanaphten vom Siedepunkt 100 bis 101° und spez. Gew. 0,7624 (bei 17,5°) aus Methylhexamethylen besteht; der synthetisch aus α-Methyladipinsäure dargestellte Kohlenwasserstoff zeigt nämlich den Siedepunkt 100,8 bis 101° und das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}7694$[8]). Andere Hexamethylenhomologen sind bisher in dem Petroleum nicht sicher nachgewiesen worden; doch scheint das bei 119° siedende sogenannte Oktonaphten C_8H_{16} mit 1,3-Dimethylhexamethylen identisch zu sein.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1022 (1895). — [2]) Ibid. **28**, 577 (1895). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 34 (1898). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1769 (1899). — [5]) Chem. Centralbl. 1897, II, S. 540. — [6]) Ibid. 1899, I, S. 58. — [7]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **17**, II, 37 (1885); Zelinsky und Generosow, ibid. **28**, 316; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 780 (1895); **29**, 729 (1896). — [8]) loc. cit.

Außer Pentamethylen und Methylpentamethylen (siehe oben) kommt das 1,3-Dimethylpentamethylen (Siedepunkt 93°, $D_4^{20} = 0{,}7543$) im kaukasischen Erdöl in der bei 92 bis 93° siedenden Fraktion vor. Nach Young[1]) ist Pentamethylen, Methylpentamethylen und wahrscheinlich auch das Dimethylpentamethylen in dem amerikanischen Erdöl vorhanden.

Es entsteht nun die Frage, sind auch Homologe des Tri- und Tetramethylens in den Erdölen vorhanden? Der Spannungstheorie nach hätten sie eine geringere Stabilität und wären nur in geringerer Menge darin zu erwarten[2]). In der Tat haben sowohl Markownikow wie Aschan beobachtet, daß die Normalpentanfraktionen (Siedep. 35 bis 40°) des russischen Petroleumäthers, welche keine Penta- bzw. Hexamethylene enthalten können, ein höheres spezifisches Gewicht als das Normalpentan zeigen. Dies könnte auf Tri- oder Tetramethylenverbindungen hindeuten. Das Tetramethylen, dessen Siedepunkt bei etwa 10° liegen würde, konnte aber bisher in den entsprechenden Fraktionen des Erdöls nicht aufgefunden werden.

Es steht also fest, daß die Naphtene keine einheitliche, homologe Reihe darstellen, sondern sowohl der Pentamethylen- wie auch der Hexamethylenreihe angehören.

Über die Konstitution der die Naphtene begleitenden Naphtensäuren ist bis auf weiteres nichts Bestimmtes bekannt. Wahrscheinlich ist, daß dieselben den Fünfring enthalten; bisher konnte unter denselben keine Carbonsäure des Hexamethylentypus nachgewiesen werden.

10. Neuere Untersuchungen über die Terpene und den Campher.

Die systematische Untersuchung der Terpene, jener in dem Pflanzenreich reichlich vertretenen alicyklischen Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, beginnt mit dem Jahre 1884, als Wallach[3]),

---

[1]) loc. cit. — [2]) Vgl. Aschan, Ann. Chem. Pharm. **324**, 2 (1902). — [3]) Die Arbeiten von Wallach sind in folgenden Bänden der Ann. Chem. Pharm. veröffentlicht worden: **225**, 314 (1884); **227**, 277; **230**, 225 (1885); **238**, 78; **239**, 1; **241**, 315 (1887); **245**, 191; **246**, 265 (1888); **252**, 94, 106, 136, 141; **253**, 249 (1889); **258**, 319; **259**, 309 (1890); **263**, 129; **264**, 1 (1891); **268**, 197; **269**, 326, 347, 369; **270**, 171, 196; **271**, 285 (1892); **272**, 99; **275**, 103; **276**, 296; **277**, 105, 154 (1893); **278**, 302; **279**, 366; **281**, 127, 147 (1894); **284**, 324; **286**, 90, 119; **287**, 371 (1895); **289**, 337; **291**, 342 (1896); **296**, 120 (1897); **300**, 259, 278, 286, 294; **302**, 371 (1898); **305**, 223, 261; **306**, 267; **309**, 1 (1899); **312**, 171; **313**, 345; **314**, 147 (1900); **315**, 273; **319**, 77 (1901); **323**, 135, 323 (1902); **324**, 79, 97, 112, 269, 281 (1902); **327**, 125; **329**, 82, 109, 368 (1903); **331**, 318; **332**, 305, 337 (1904); **336**, 1, 9 (1904). Kürzere Mitteilungen finden sich auch in den Berichten **24**, 3984, 3992 (1891); **25**, 916, 3313 (1892); **26**, 3072 (1893); **27**, 1495 (1894); **28**, 31, 1308, 1474, 1773, 1955, 2703, 2708 (1895); **29**, 1595, 2955 (1896); **30**, 423, 1094 (1897); **31**, 338 (1898); **32**, 3338 (1899); **35**, 2822 (1902). Eine Zusammenstellung der bis 1891 erzielten Resultate sowie eine Charakteristik seiner Untersuchungsmethoden finden sich ibid. **24**, 1525 (1891).

der Schöpfer der modernen Terpenchemie, seine ersten Arbeiten über dieses Thema veröffentlichte. Bisher wurden diese Verbindungen meistens als eine Art Wasserstoffadditionsprodukte der aromatischen Reihe aufgefaßt. Wallach bestätigte (vgl. S. 14), daß man in denselben mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu tun hatte, welche sich von den aromatischen Körpern scharf unterscheiden. Durch Anwendung von verschiedenen Reagenzien, wie Halogene und Halogenwasserstoffe, Nitrosylchlorid, Stickstofftri- und -tetraoxyd usw., führte er die Terpene in leicht darzustellende und gut charakterisierte Additionsprodukte über und konnte so feststellen, daß ihre Anzahl in der Natur faktisch viel beschränkter ist, als man vorher angenommen hatte. Schon im Jahre 1887 hatte er die aus verschiedenen ätherischen Ölen abgeschiedenen Terpene auf acht beschränkt; später kamen noch einige hinzu, so daß zurzeit 15 bekannt sind. Außerdem wurde durch seine Arbeiten eine Menge teils schon bekannter, teils neuer wichtiger Terpenderivate dargestellt und genau untersucht, so daß dieser Teil der organischen Chemie jetzt zu den am besten bekannten und auch am reichlichsten vertretenen Gebieten gehört.

Gleichzeitig mit Wallach und besonders seit Anfang der neunziger Jahre waren andere Forscher auf dem Terpengebiete wirksam. Unter diesen sind in erster Linie Brühl, v. Baeyer, Semmler und Tiemann, Bredt und G. Wagner zu nennen. Die heutige Terpenchemie ist durch Zusammenwirkung der erfolgreichen Tätigkeit dieser und noch anderer Forscher mit den ausgedehnten Arbeiten Wallachs, welche noch fortgehen, entstanden.

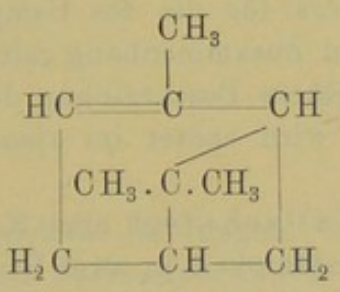
Brühl[1]) hat sich um die Terpenchemie ein wichtiges Verdienst besonders dadurch erworben, daß er die refraktometrische Methode zur Feststellung der Zahl der Äthylenbindungen ausarbeitete und auf dieselbe anwandte. Die Arbeiten v. Baeyers[2]), welche in die Jahre 1893 bis 1899 fallen, waren auf Konstitutionsbestimmungen innerhalb der Terpengruppe gerichtet; seine ausgezeichnete experimentelle Kunst und scharfsinnige Interpretationen haben wichtige Schlüsse über den inneren Bau der meisten wichtigeren Terpenverbindungen gezeitigt. Semmler und Tiemann lieferten ebenfalls Beiträge über die Konstitution gewisser Körper dieser Klasse und hatten außerdem die olefinischen Terpenabkömmlinge zum Gegenstand ihrer Untersuchungen. In den letzten Jahren hat sich Semmler[3]) besonders auf dem Gebiete der Camphen-

---

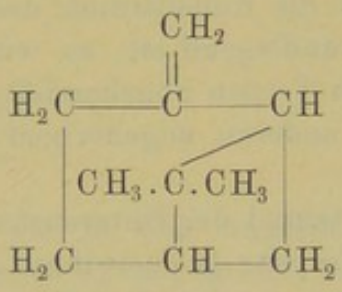
[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 307 (1887); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 145, 457 (1888); **24**, 3373, 3701 (1891); **25**, 142, 151, 547, 1788, 1796, 2087 (1892); **26**, 284, 1097 (1893); **32**, 1222 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 232, 820, 2267, 2558, 2861 (1893); **27**, 436, 810, 1915, 3485 (1894); **28**, 639, 652, 1586, 2289 (1895); **29**, 3, 27, 326, 1078, 1907, 1923, 2775, 2796 (1896); **31**, 1401, 2067, 3208 (1898); **32**, 2429 (1899). — [3]) Ibid. **33**, 774, 1455, 3420 (1900); **34**, 708 (1901); **35**, 1016, 2045 (1902); **36**, 764, 1749, 4367 (1903); **37**, 234 (1904).

chemie, sowie durch die Entdeckung der sogenannten Pseudoterpene verdient gemacht. In die Pseudoklasse[1]) reiht er eine Reihe von Isomeren ein, die diejenigen Terpene in der Natur begleiten, welche die Gruppe $\geqslant C.CH_3$ enthalten und dadurch charakterisiert sind, daß sie statt dieser die Gruppe $>C:CH_2$ enthalten. Dem Pinen (I.) wäre nach Semmler ein Pseudopinen (II.) beigemengt, das Terpinen wäre eine Pseudoverbindung (III.), das Carvestren (IV.) bestünde wesentlich aus einem Pseudocarvestren (V.) usw.:

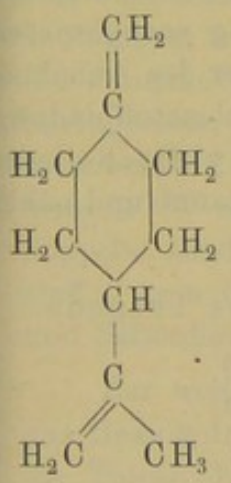
I.



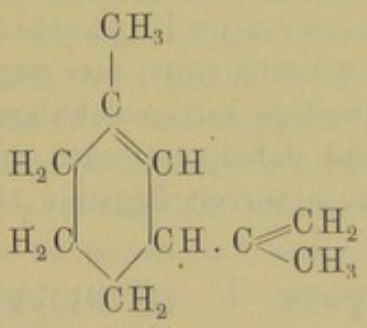
II.



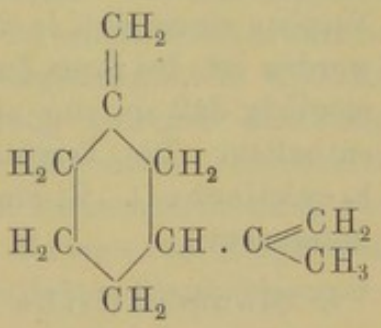
III.



IV.



V.



Die Pseudokonstitution ließe sich vermittelst der Beckmannschen Mischung (6 Tle. Kaliumbichromat, 5 Tle. konzentrierte Schwefelsäure und 30 Tle. Wasser) nachweisen, welche die Terpene von der Struktur II., III. und V. unter Bildung schmieriger Flocken in der Kälte leicht und glatt zerstört (die Terpinenreaktion v. Baeyers[2]).

Bredt führte seinerseits durch Aufstellung seiner neuen Campherformel[3]), die sowohl durch seine ausgedehnten späteren Arbeiten, wie durch die Untersuchungen Anderer als richtig erkannt wurde, den Begriff der Brückenbindung in die Terpenchemie ein und hat dadurch dieselbe vielseitig gefördert. Durch die Arbeiten G. Wagners[4]) ist die Konstitution des Pinens, seine Beziehungen zum Campher und ferner

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1455 (1900); **34**, 708 (1901). — [2]) Ibid. **27**, 815 (1894). — [3]) Ibid. **26**, 3047 (1893). — [4]) Ibid. **27**, 1636, 2270 (1894); **29**, 881, 886 (1896); **32**, 2064, 2302 (1899); **33**, 2121 (1900).

seiner Derivate klargestellt worden; ihm verdanken wir auch die Konstitutionsbestimmung des Camphens sowie die Entdeckung des Bornylens, welches sich durch Wasserabspaltung aus Borneol ableitet.

Durch die genannten und einige andere Arbeiten ist die Konstitution der meisten Terpene und der zahlreichen daraus abgeleiteten Verbindungen festgestellt worden. Im folgenden werden wir uns auf die Entwickelung unserer Kenntnisse über die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe beschränken, und die übrigen Terpenabkömmlinge nur insoweit in dieser Hinsicht behandeln, als sie für diese wichtig gewesen sind. Da die Konstitution des Camphers für die des Camphens und Pinens grundlegend ist, so wird sie im Zusammenhang mit dem erstgenannten Terpen abgehandelt. Die nähere Beschreibung der Terpene und der anderen zugehörigen Körper wird später im speziellen Teil folgen.

Auf Grund der Untersuchungen Wallachs (vgl. auch S. 13) lassen sich die Terpene je nach ihrer Additionsfähigkeit in zwei Reihen teilen. Zu der ersten gehören diejenigen, welche zwei äthylenische Bindungen enthalten und demnach doppelt ungesättigt sind; in die zweite sind die Terpene eingereiht, in denen nur eine Doppelbindung nachgewiesen worden ist; bei ihrer Zusammensetzung ist dies nur unter der Annahme möglich, daß sie eine anderweitige intramolekulare Kohlenstoffbindung enthalten. Die Terpene sind daher entweder monocyklische oder bicyklische[1]). Es sind deren zurzeit folgende 15 bekannt und näher untersucht:

I. Monocyklische Terpene:	II. Bicyklische Terpene:
Limonene Dipenten	Camphen
Sylvestren Carvestren	Bornylen
Terpinolen	Fenchen
Terpinen	Pinen
Phellandren	Thujen
Isothujen	Sabinen
Dihydro-p-cymol	

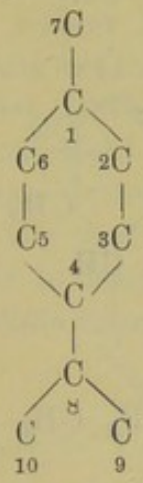
Nomenklatur bei den Terpenen.

Auf die längst bekannte Tatsache gestützt, daß die Terpene und gewisse ihrer Derivate leicht in Cymol oder p-Methylisopropylbenzol übergehen, sind erstere als Dihydrocymole aufgefaßt worden[2]). Darauf

---

[1]) Werner, Chem. Zeitschr. **1**, 244 (1902). — [2]) Oppenheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 97 (1872); Kekulé, ibid. **6**, 439 (1873); Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 46 (1887).

Bezug nehmend bezeichnete v. Baeyer[1]) die Terpenabkömmlinge nach dem Schema:



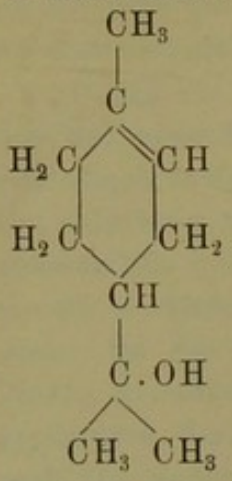
Die doppelten Bindungen wurden, wie in den ungesättigten Verbindungen überhaupt, durch das Zeichen Δ angegeben, welches mit Ziffern versehen war. Δ' bedeutet eine Doppelbindung im Ringe, welche sich vom ersten zum zweiten Kohlenstoff erstreckt. Bei den doppelten Bindungen, welche von einem Ringkohlenstoff zu einem Kohlenstoffatom der Seitenkette gehen, wird die Ziffer des letztgenannten in Klammer hinzugesetzt, so daß $\Delta^{1(7)}$ eine doppelte Bindung zwischen dem Ringkohlenstoff 1 und dem Seitenkettenkohlenstoff 7 bedeutet. Die Bezeichnung $\Delta^{1.4(8)}$ würde z. B. angeben, daß in einem Terpenabkömmling zwei doppelte Bindungen zu finden sind, von denen die eine vom Ringkohlenstoff 1 zum Ringkohlenstoff 2, die andere zwischen Ringkohlenstoff 4 und Seitenkohlenstoff 8 geht.

Zur weiteren Bezeichnung der Terpenderivate hat v. Baeyer für das Hexahydrocymol den Namen Terpan vorgeschlagen. Danach wären die Tetrahydrocymole als Terpene, die Dihydrocymole als Terpediëne zu bezeichnen. Dadurch entsteht der Nachteil, daß der alte eingebürgerte Name Terpen den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{18}$ und nicht denen der Formel $C_{10}H_{16}$ zukommt. Um dies zu vermeiden, hat Wagner[2]) vorgeschlagen, das Hexahydrobenzol Menthan zu nennen, und die Namen der übrigen Derivate entsprechend zu verändern, welchem Vorschlag sich u. a. Heusler in seiner 1896 herausgegebenen, trefflichen Monographie[3]) anschließt; auch im folgenden wird dieses Prinzip befolgt. Die Tetrahydrocymole werden daher Menthene, die Terpene, soweit sie Dihydrocymole sind, Menthadiëne genannt. Um die Bezeichnung zu erläutern, seien folgende Beispiele vorgeführt:

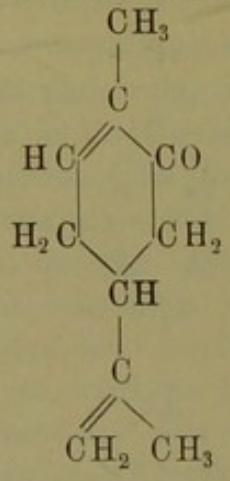
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 436 (1894). — [2]) Ibid. 27, 1636, Anm. (1894). — [3]) Die Terpene, bei Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig (1896).

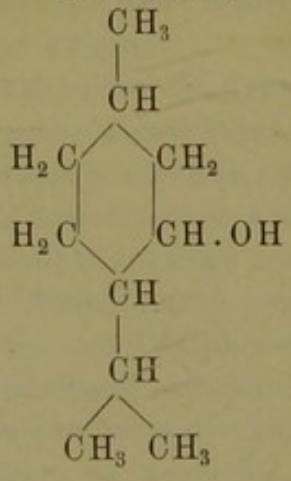
Terpineol,
Δ^1-Menthen-8-ol



Carvon,
$\Delta^{6,(8,9)}$-Menthadiën-2-on



Menthol,
Menthan-3-ol



I. Monocyklische Terpene.

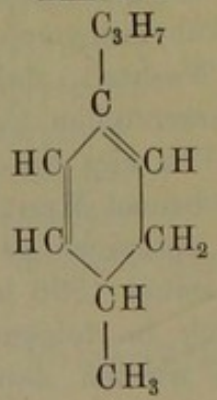
1. Die Limonene und das Dipenten.

Die hier verzeichneten Terpene werden zusammengeführt, nachdem Wallach in dem Dipenten die optisch inaktive Modifikation der aktiven Limonene, welche untereinander spiegelbildisomer sind, erkannt hatte.

Den ersten Versuch, die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe durch eine Formel zu veranschaulichen, machte 1887 Wallach[1]). Auf Grund ihrer Zusammensetzung, ihrer Aufnahmefähigkeit für vier Atome bzw. Atomgruppen, sowie ihre Überführbarkeit in Cymol, betrachtete er sie als Dihydrocymole. Auf die Aktivität des zu dieser Zeit allein bekannten d-Limonens, sowie auf die Inaktivität des Dipentens bezugnehmend, stellte er für dieselben folgende Konstitution auf:

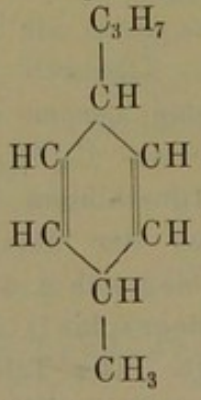
Limonen

I.



Dipenten

II.



Durch diese Formeln wurde der Identität der Halogenwasserstoffadditionsprodukte der beiden Kohlenwasserstoffe Rechnung getragen. Die Entdeckung des linksdrehenden Limonens im Fichtennadelöl führte ihn schon 1888[2]) zur Erkenntnis der Strukturgleichheit der drei Terpene. Als er nämlich gleiche Teile d- und l-Limonen zusammenmischte,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **239**, 51 (1886). — [2]) Ibid. **246**, 221 (1888).

entstand Dipenten mit allen seinen Merkmalen. Für dieses konnte daher die Formel II. nicht aufrecht erhalten werden.

Die weitere Untersuchung einiger Derivate des Limonens bzw. Dipentens, nämlich des Terpins und des daraus durch Wasserabspaltung darstellbaren Terpineols, ließ indes bald erkennen, daß auch die obige Formel I. den Tatsachen nicht entspricht.

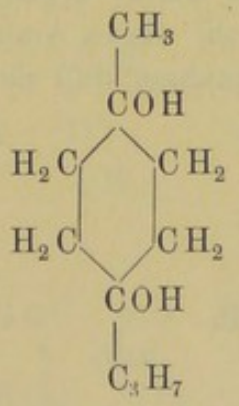
Das gesättigte, zwei Hydroxyle enthaltende Terpin entsteht, wenn Limonen (Dipenten) bzw. Pinen mit verdünnten Mineralsäuren längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleibt. Dabei werden die Elemente zweier Wassermoleküle hinzuaddiert:

Dipenten bzw. Pinen — Terpin

$$C_{10}H_{16} + 2H_2O = C_{10}H_{18}(OH)_2.$$

Ersetzt man die beiden Hydroxyle durch Halogen, so entstehen die Dihydrochloride des Dipentens bzw. der Limonene. Andererseits geht Terpin durch Wasserabspaltung in Dipenten über.

Das Terpin ist, seinem ganzen Verhalten nach, ein bitertiärer Alkohol, welchem Wallach die Konstitution



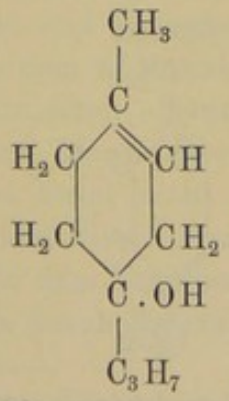
beilegte. Da das Terpin durch Abspaltung von einem Molekül Wasser

Terpin — Terpineol

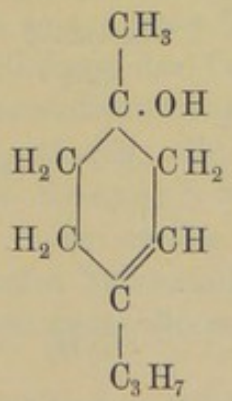
$$C_{10}H_{18}(OH)_2 = H_2O + C_{10}H_{17}.OH$$

in den Terpineol, einen ungesättigten, einwertigen Alkohol, übergeht, käme dem letzteren die eine der folgenden Formeln zu[1]):

I.



II.



[1]) Ann. Chem. Pharm. 277, 112 (1893).

Zwischen diesen Formeln entschied das Verhalten des Terpineols bei der Oxydation. Bekanntlich hatte Wagner gezeigt, daß Äthylenbindungen enthaltende Verbindungen, wenn sie bei niedriger Temperatur mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert werden, zwei Hydroxylgruppen an den ungesättigten Kohlenstoffatomen aufnehmen. Wallach fand, daß sich Terpineol ähnlich verhielt und einen dreiwertigen Alkohol bildete:

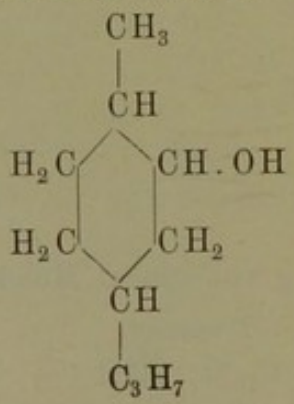
$$C_{10}H_{17}.OH + O + H_2O = C_{10}H_{17}(OH)_3.$$

Dieses Menthantriol (vgl. die Nomenklatur S. 113) ging ferner, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, teilweise in ein ungesättigtes Keton über:

$$C_{10}H_{17}(OH)_3 = 2H_2O + C_{10}H_{16}O,$$

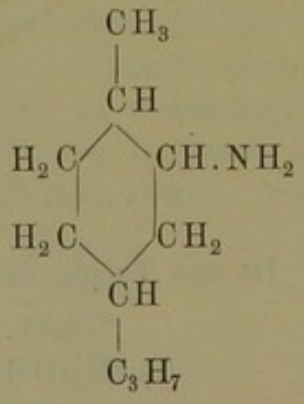
welches, mit Natrium und Alkohol behandelt, vier Wasserstoffatome aufnahm; dabei wird sowohl die äthylenische wie die Ketondoppelbindung affiziert, unter Bildung eines gesättigten Alkohols, $C_{10}H_{19}.OH$. Letzterer wird zu einem gesättigten Keton, $C_{10}H_{18}O$, oxydiert, dessen Oxim bei der Reduktion ein Amin, $C_{10}H_{19}.NH_2$, gibt. Die physikalischen Eigenschaften sowohl dieses Amins, wie des entsprechenden Alkohols führten zu der Annahme, daß sie:

Tetrahydrocarveol



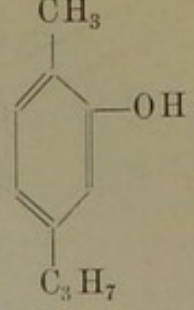
bzw.

Tetrahydrocarvylamin

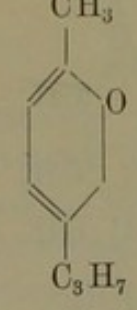


sind, welche auf anderem Wege aus dem mit Carvacrol oder o-Oxycymol isomeren Carvon darstellbar sind:

Carvacrol



Carvon

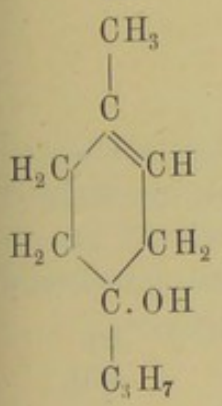


Daher sind im Tetrahydrocarveol und Tetrahydrocarvylamin die substituierenden Gruppen in der Stellung 2 enthalten. Dies ist aber nur

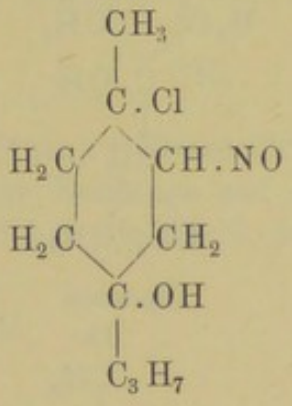
möglich, wenn das ursprüngliche Terpineol die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 enthält.

Später gelang es Wallach[1]), einen direkten Beweis für die Stellung der Doppelbindung im Terpineol (I.) zu liefern. Das daraus durch Einwirkung von Nitrosochlorid erhaltene Additionsprodukt (II.), $C_{10}H_{17}(OH).NOCl$, liefert durch Entziehung von Chlorwasserstoff einen Oximalkohol (III.), $C_{10}H_{15}(OH):NOH$, welcher durch Kochen mit verdünnten Säuren Wasser und Hydroxylamin abspaltet. Das Reaktionsprodukt ist Carvon, welchem die damals als richtig angenommene Formel IV. (vgl. S. 122) beigelegt wurde:

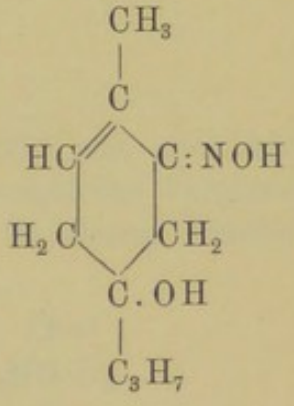
I.



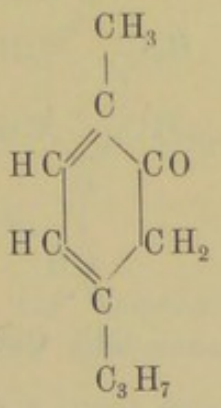
II.



III.



IV.

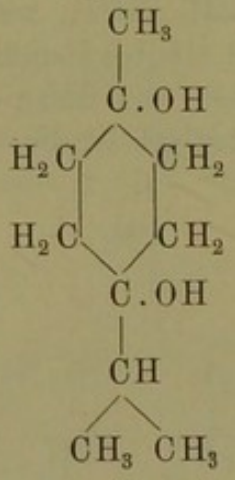


Für die Konstitution des Dipentens ist seine Bildung aus Terpineol durch Wasserabspaltung wichtig. Wallach[2]) war, trotz der Beziehungen zwischen Terpin und Dipenten, geneigt, an seiner alten Dipentenformel festzuhalten, indem er annahm, daß die Bildung des Terpins und der analog konstituierten Hydrohalogenwasserstoffadditionsprodukte des Dipentens unter Bindungsverschiebung stattfindet; die Aktivität der Limonene wäre sonst nicht erklärlich. v. Baeyer[3]) wies indes auf die Unmöglichkeit dieser Anschauung hin, indem es ihm gelang, durch Bromierung des dem Terpineol entsprechenden Tribromides, $C_{10}H_{17}Br_3$, welches daraus durch Ersatz des Hydroxyles gegen Brom und Addition

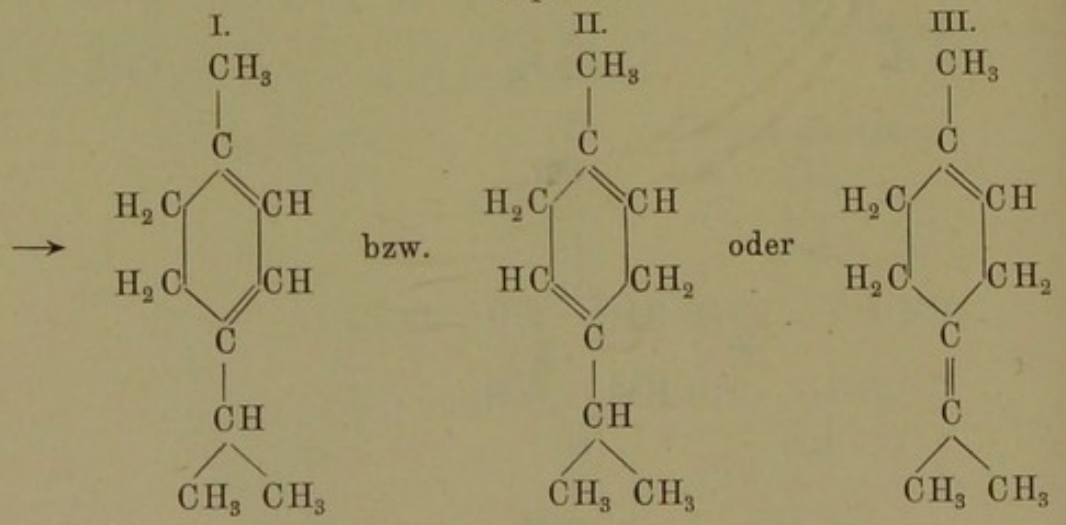
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1773 (1895). — [2]) Ibid. **26**, 3076 (1893). — [3]) Ibid. **27**, 436 (1894).

von zwei Atomen Brom entsteht, in das Dipententetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, überzuführen. Hierbei war eine Umlagerung ausgeschlossen, da sämtliche Reaktionen sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen. Es könnte, unter Berücksichtigung der Konstitution des Terpins, nur folgende Formel I., II. und III für Dipenten in Betracht kommen:

Terpin



Dipenten



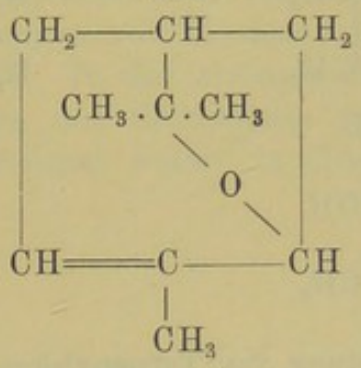
v. Baeyer zeigte zunächst (S. 130), daß die Formel III. dem Terpinolen zukommt. Unter den übrig gebliebenen Möglichkeiten entschied er sich, auf Grund seiner in der Terephtalsäurereihe gewonnenen Erfahrungen, für die Formel I. Da sowohl diese, wie die sonst mögliche Formel II. kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, zog er daraus den Schluß, daß „die optische Aktivität des Limonens auf einer Asymmetrie des Moleküles beruht, welche nicht an das Vorkommen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne der Le Bel und van 't Hoffschen Lehre gebunden ist".

Indes führte kurz darauf Wagner[1]) gegen die obige Dipentenformel I. wichtige Gründe ins Feld. Er hatte für das sogenannte Pinol,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1652 (1894).

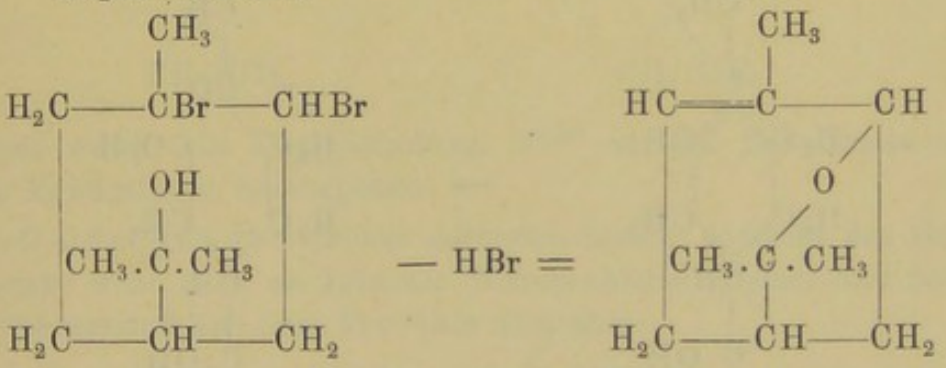
$C_{10}H_{16}O$, welches durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das Sobrerol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, eine von Sobrero bei der Oxydation des Terpentinöls mit Sauerstoff im Sonnenlicht erhaltene Verbindung, entsteht, die Konstitution

Pinol



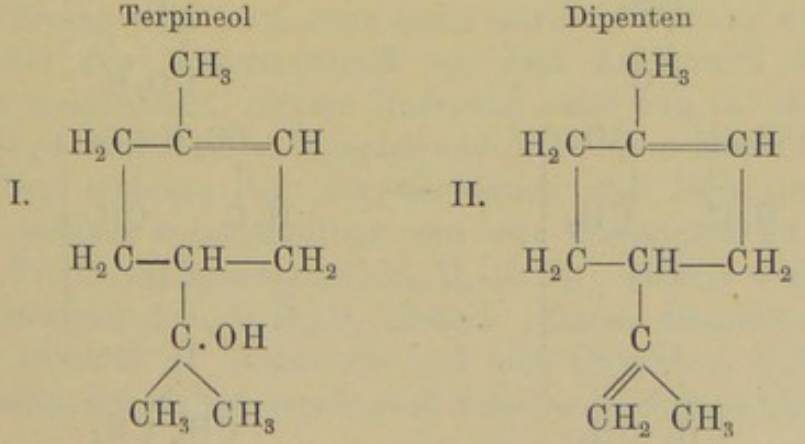
festgestellt (vgl. unter Pinen). Dieses Oxyd entsteht nun auch durch Einwirkung weingeistiger Kalilauge auf das Dibromid des Terpineols. Diesem Bromide muß daher die durch folgende Gleichung erläuterte Konstitution zukommen:

Terpineoldibromid — Pinol



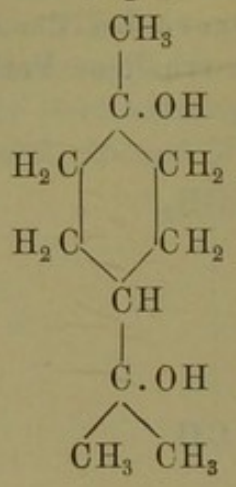
Daraus leiten sich für Terpineol die Formel I., für Dipenten, unter Beachtung der den Limonenen zukommenden Aktivität, die Formel II. ab:

Terpineol — Dipenten

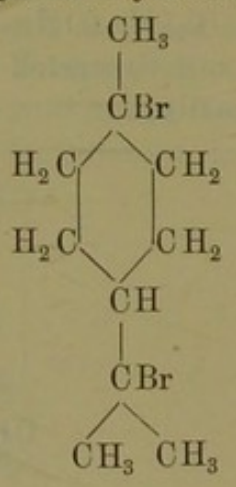


Dem Terpin und den Hydrohalogenadditionsprodukten des Dipentens kämen dabei folgende Formeln zu:

Terpin

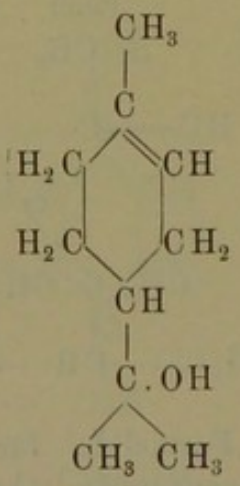


Dipentendihydrobromid

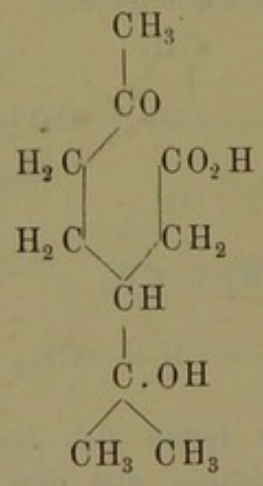


Auch steht die Bildung von Terpenylsäure und Essigsäure bei der Oxydation des Terpineols (Wallach) mit der obigen Terpineolformel in Übereinstimmung. Dabei bildet sich als erstes Produkt ein Ketolakton, $C_{10}H_{16}O_3$[1]):

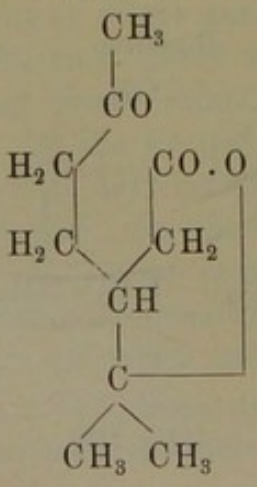
Terpineol



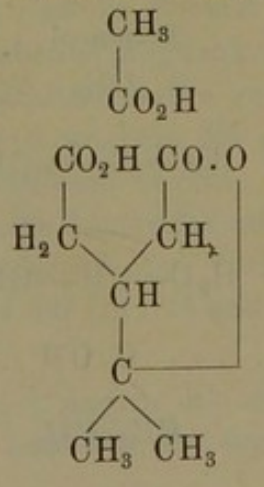
Intermediär gebildete Oxyketonsäure



Ketolakton



Terpenylsäure + Essigsäure

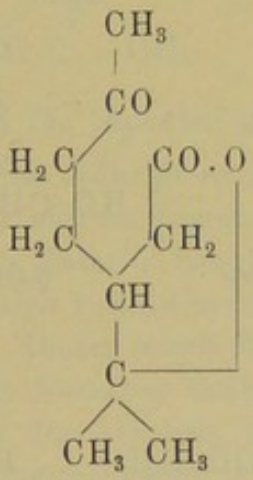


[1]) Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1776 (1895).

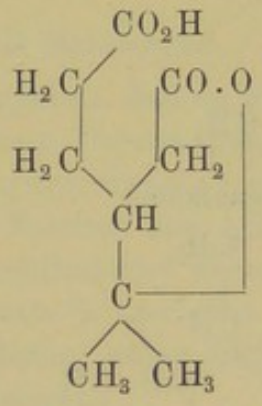
Wallach zog außerdem noch eine andere Formulierung für diese Umwandlungen in Betracht, die hier übergangen werden mag. Sie ist auf die ältere Terpinformel mit den Hydroxylen in den Stellungen 1 und 4 bezogen.

Eine Stütze für die Terpineolformel von Wagner brachten zur gleichen Zeit zwei Abhandlungen von Tiemann und Schmidt, sowie Tiemann und Semmler[1]). In der ersten wurde gezeigt, daß das Terpineol bei der Oxydation mit Chromsäure zuerst in Methoäthylheptanolid (I.) übergeht, welches weiter in Homoterpenylsäure (II.) verwandelt wird:

I.



II.



Ferner würde die Doppelbindung $\Delta^{4,(8)}$ in der Seitenkette aus folgenden Erwägungen hervorgehen:

Wie Goldschmidt[2]) früher gefunden hatte, entsteht das Oxim des Carvons, wenn man an Limonen Nitrosochlorid addiert und nachher Chlorwasserstoff aus dem Produkte abspaltet:

$$C_{10}H_{16} + NOCl = C_{10}H_{16}(NO)Cl;$$

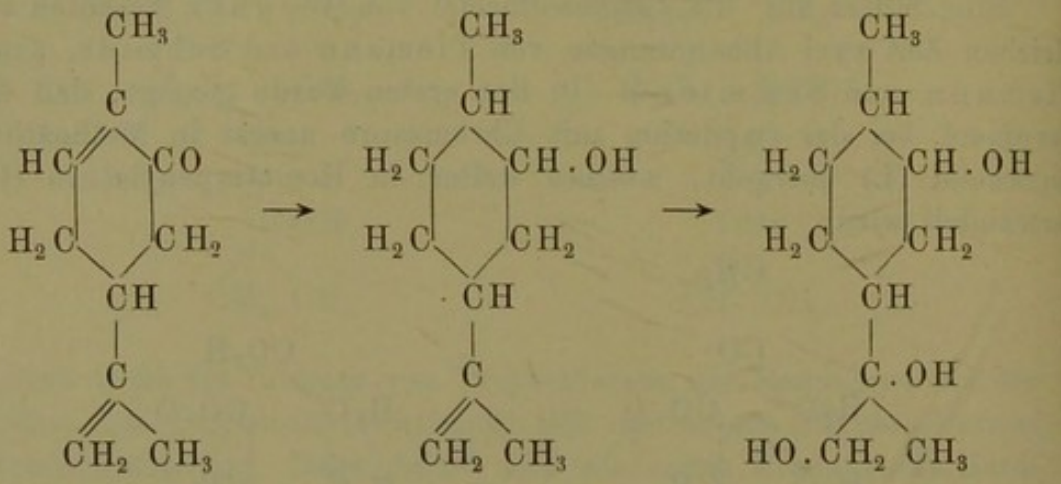
$$C_{10}H_{16}(NO)Cl - HCl = C_{10}H_{14}:NOH.$$

In der ersten Phase der Reaktion geht das Chloratom in die Stellung 1, die Nitrosogruppe in 2, denn sonst wäre die Bildung des Carvoxims, welches den Ketonsauerstoff an dem Kohlenstoff 2 sicher enthält, nicht verständlich. Dieser Übergang weist nun auf eine weitgehende Analogie zwischen dem Dipenten und dem Carvon hin. Tiemann und Semmler erhielten bei der Oxydation des Dihydrocarveols, $C_{10}H_{17}.OH$, welches durch Addition von vier Wasserstoff an Carvon entsteht, ein Trioxyhexahydrocymol, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, welches weiter oxydiert einen Ketonalkohol, $C_9H_{16}O_2$, liefert. Durch alkalische Bromlösung wird letzterer in Bromoform und eine Oxysäure, $C_8H_{12}(OH).CO_2H$, gespalten, woraus hervorgeht, daß derselbe die Gruppe $CH_3.CO-$

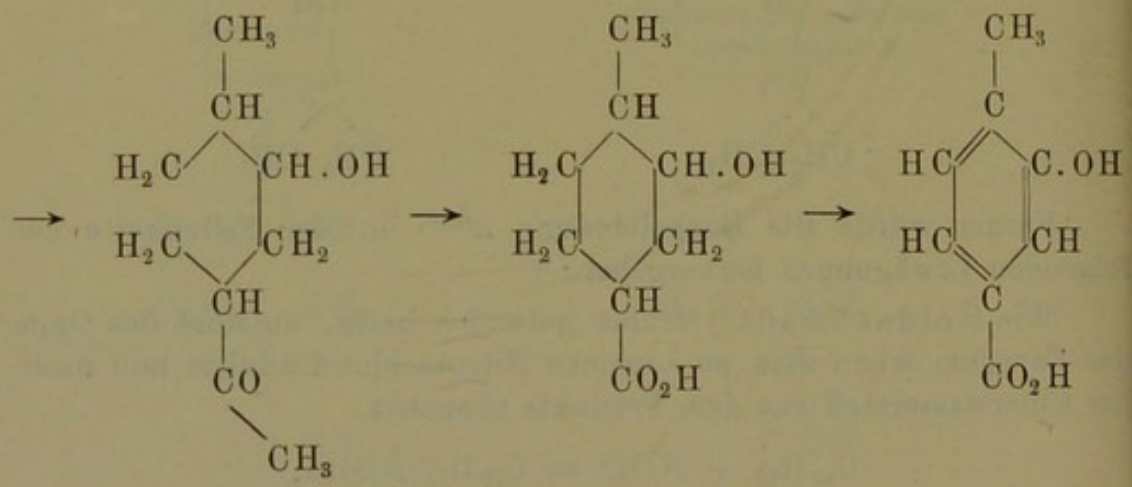
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1781, 2141 (1895). — [2]) Ibid. **17**, 1577 (1884); **18**, 1729 (1885).

enthält. Die Säure geht, beim Erhitzen mit Brom auf 190°, in m-Oxy-p-toluylsäure über. Die erwähnten Umwandlungen lassen sich am besten durch folgende Formeln darstellen:

Carvon → Dihydrocarveol → Trioxyhexahydrocymol

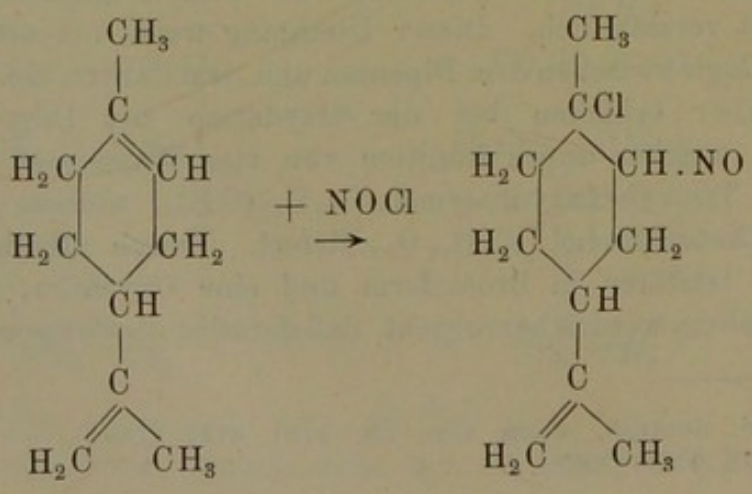


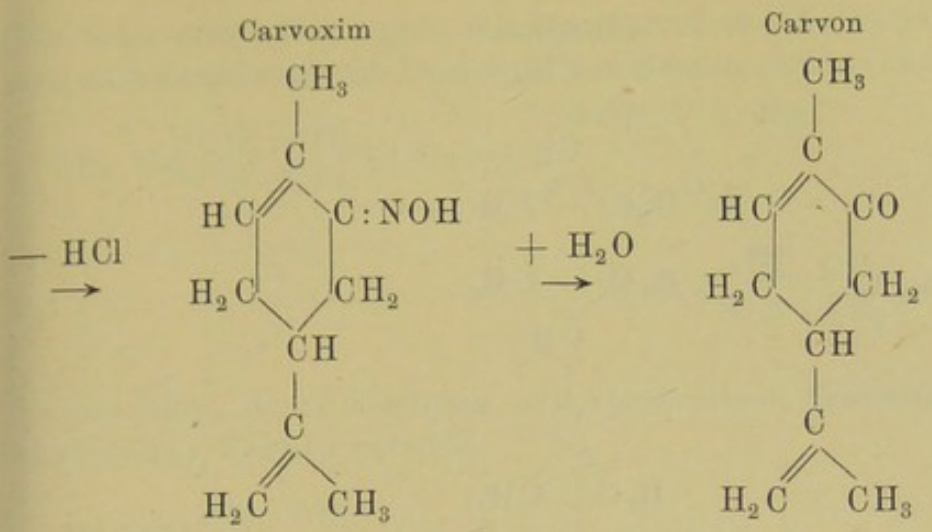
→ Ketonalkohol → Oxysäure → o-Oxy-p-toluylsäure



Die Konstitution des Carvons führt auch in diesem Falle zu der Wagnerschen Formel für Dipenten, wenn der Übergang des letzteren in Carvon nach Goldschmidt (s. oben) berücksichtigt wird:

Limonen + NOCl → Limonennitrosochlorid



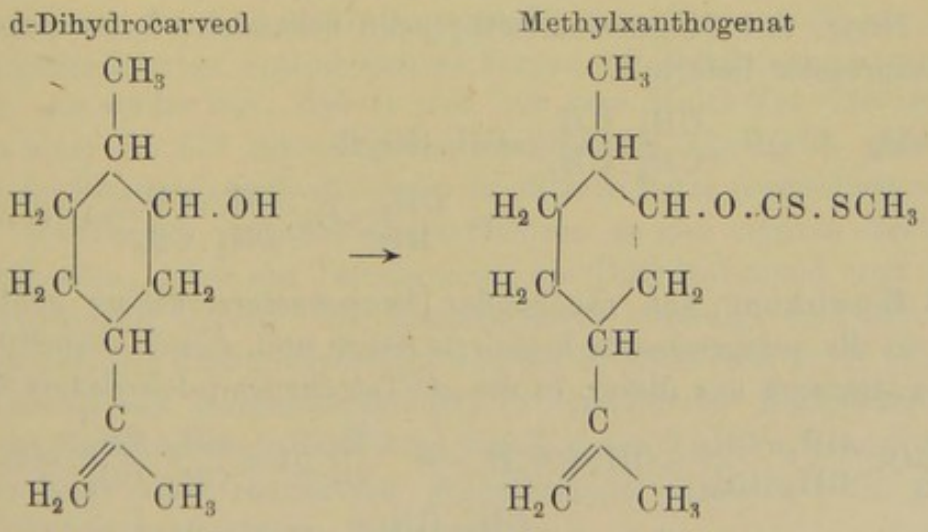


Diese Formel für Dipenten gilt zur Zeit als feststehend.

Schließlich erübrigt es sich noch anzugeben, daß es Tschugaeff[1]) gelungen ist, aktives Limonen, von aktivem Carvon ausgehend, darzustellen. Als Material benutzte er ein Dihydrocarveol (s. oben), welches durch Reduktion von d-Carvon vermittelst Natrium und Alkohol erhalten worden war. Dieses wurde in das Methylxanthogenat übergeführt. Wie der genannte Forscher früher gezeigt hatte[2]), zerfallen die Methylxanthogenate der Alkohole bei der Destillation unter Bildung der den Alkoholen entsprechenden Äthylenverbindungen:

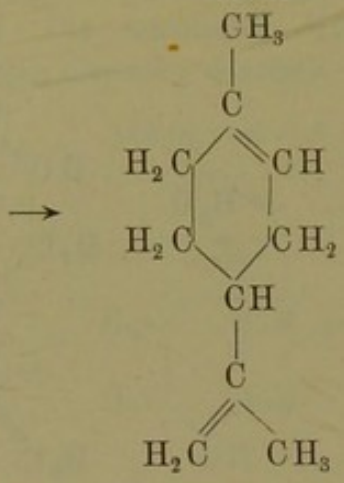
$$C_nH_{2m-1}.O.CS.SR = C_nH_{2m-2} + CSO + R.SH.$$

Dies fand nun auch bei dem Methylxanthogenat des Dihydrocarveols statt, und als Produkt entstand, neben Kohlenoxysulfid und Methylmercaptan, l-Limonen, welches die Drehung des in der Natur vorkommenden Limonens zeigte und das Tetrabromid desselben lieferte. Die Reaktion läßt sich durch folgende Formeln erläutern:



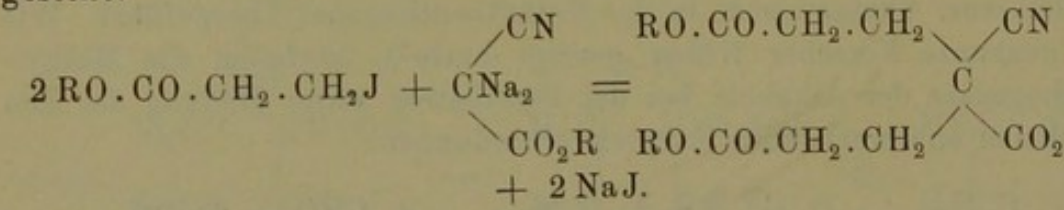
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 735 (1900). — [2]) Ibid. **32**, 3332 (1899).

l-Limonen

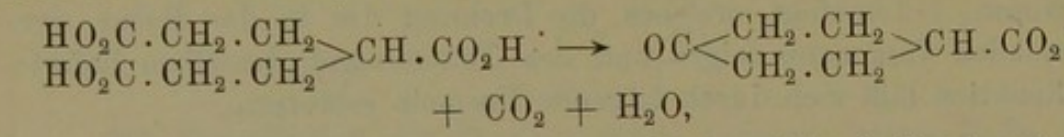


Im Jahre 1904 ist es zudem Perkin jun.[1]) gelungen, die totale Synthese des Terpins, des inaktiven Terpineols, sowie des Dipentens durchzuführen.

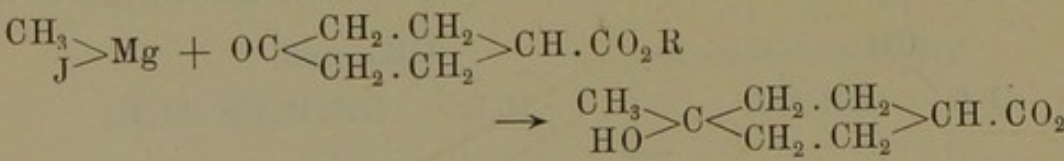
Durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natriumcyanessigester wurde zuerst der γ-Cyanpentan-$\alpha\gamma\varepsilon$-tricarbonsäureester dargestellt:



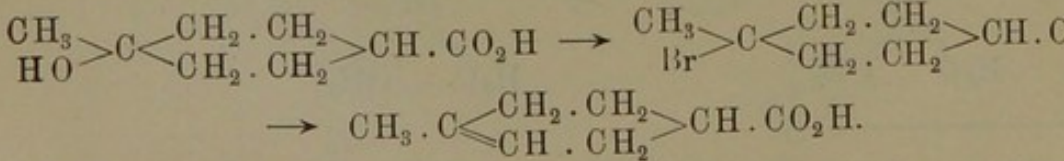
Die daraus durch Verseifen mit Salzsäure resultierende freie Pentan-$\alpha\gamma\varepsilon$-tricarbonsäure gab beim Kochen mit Acetanhydrid und Destillation die δ-Ketohexahydrobenzoësäure:



deren Ester, mit Magnesiummethyljodid behandelt, δ-Oxyhexahydrotoluylsäureester lieferte:

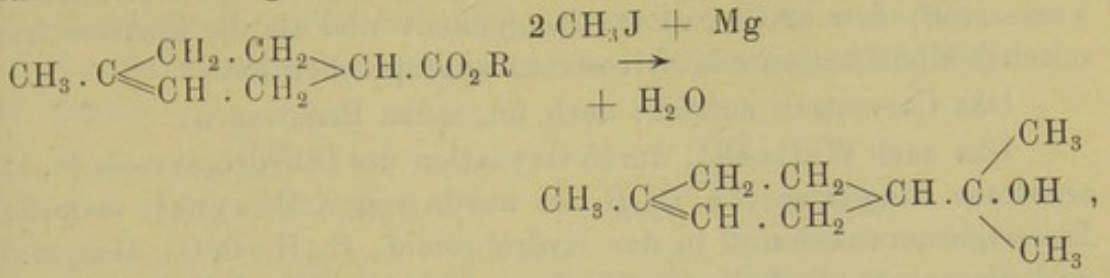


Durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure geht dieser Ester in die entsprechende bromierte Säure und, durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dieser, in die Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure über:

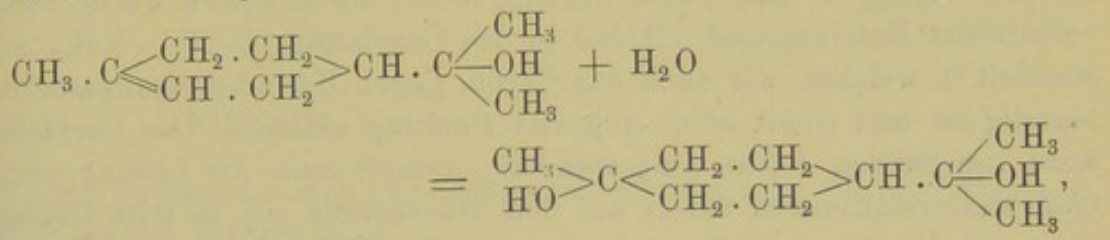


[1]) Journ. Chem. Soc. **85**, 654 (1904).

Der Ester dieser Säure gibt, mit Magnesium und Methyljodid behandelt und nach Zersetzung des Produktes mit Wasser, inaktives Terpineol:

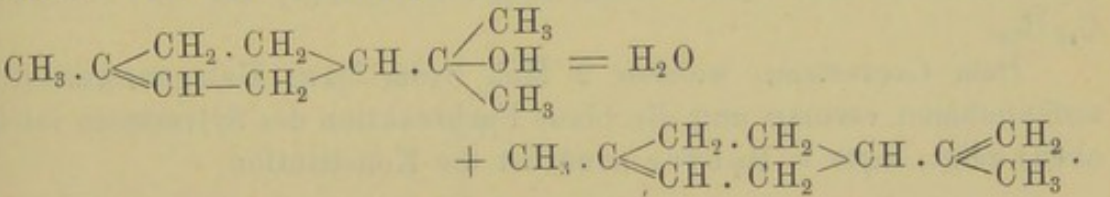


woraus dann, durch Schütteln mit 5 prozentiger Schwefelsäure, synthetisches Terpin entsteht:



welches mit dem früher aus Pinen erhaltenen Terpin übereinstimmte.

Andererseits geht das synthetische Terpineol durch Erhitzen mit saurem Natriumsulfat in Dipenten über:



Auch dieser Kohlenwasserstoff zeigte sich in jeder Beziehung mit gewöhnlichem Dipenten identisch.

2. Sylvestren und Carvestren.

Atterberg[1]) fand 1877 in schwedischem Terpentinöl ein neues, wohlcharakterisiertes, optisch aktives Terpen auf, welches er Sylvestren nannte. Er stellte fest, daß es sich mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff zu einer bei 72° schmelzenden Verbindung, $C_{10}H_{18}Cl_2$, vereinigt, woraus der Kohlenwasserstoff wieder in aktiver Form regeneriert werden kann. Wallach[2]) rechnete das Sylvestren zu den wahren Methylisopropylbenzolen, da es ein Tetrabromid, ein Dihydrobromid und ferner ein Dihydrojodid liefert. Mit Nitrosochlorid vereinigt sich Sylvestren dagegen zu einem Additionsprodukt von der Bruttoformel $C_{10}H_{16}(NO)Cl$. Eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in wasserfreier Essigsäure, oder besser in Essigsäureanhydrid, wird durch einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure intensiv blau gefärbt (charakteristische Reaktion, Wallach).

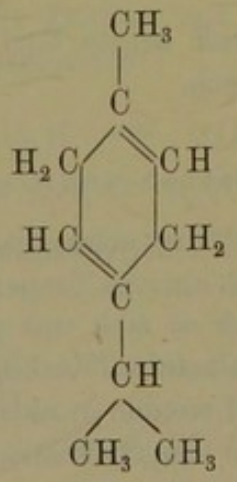
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1202 (1877). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 240 (1885); **240**, 24 (1887); **245**, 272 (1888).

Ähnliche Eigenschaften und namentlich die blaue Farbenreaktion zeigt ein von v. Baeyer auf künstlichem Wege dargestellter Kohlenwasserstoff, den er Carvestren genannt und als die inaktive (racemische) Modifikation des Sylvestrens angesprochen hat.

Das Carvestren entsteht nach folgenden Reaktionen:

Das nach Wallach[1]) durch Oxydation des Dihydrocarveols (S. 121) erhaltene Dihydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$, wurde von v. Baeyer[2]) vermittelst Eisessigbromwasserstoff in das Hydrobromid, $C_{10}H_{17}BrO$, übergeführt und dieses mit alkoholischem Kali bei 0° behandelt. Dabei wurde nicht das Dihydrocarvon zurück erhalten, sondern ein isomeres Keton, das Caron, $C_{10}H_{16}O$. Das Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, des letzteren wurde ferner vermittelst Natrium und Alkohol in das Carylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, verwandelt[3]), welches, wie auch das Caron, gegen Kaliumpermanganat beständig ist und somit keine doppelte Bindung enthält. Das Carylamin wird von Säuren leicht umgewandelt; dampft man die Lösung seines chlorwasserstoffsauren Salzes auf dem Wasserbade ein, so tritt Umlagerung in das isomere Vestrylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, ein, welches sich gegen Kaliumpermanganat als ungesättigt verhält. Beim Destillieren des salzsauren Salzes in Chlorwasserstoffsäure spaltet diese Base Ammoniak ab und liefert einen Kohlenwasserstoff, das Carvestren, $C_{10}H_{16}$.

Dem Carvestren, welches 2 Mol. Brom bzw. Halogenwasserstoff aufzunehmen vermag und die blaue Farbreaktion des Sylvestrens (siehe oben) zeigt, legte v. Baeyer zunächst die Konstitution



bei, welche er auch für das Sylvestren als aktive Komponente des Carvestrens annahm.

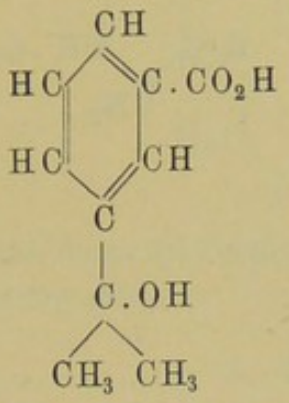
In einer späteren Arbeit von v. Baeyer und Villiger[4]) wurde aber eine andere Konstitution für die beiden Kohlenwasserstoffe angenommen. Das Carvestrendihydrobromid und, wie die genannten

---

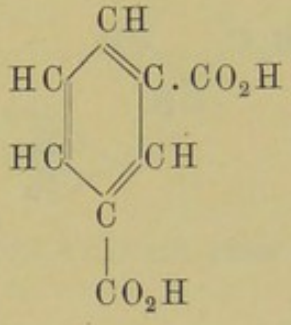
[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 115 (1893); **279**, 378 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1919 (1894). — [3]) Ibid. **27**, 3485 (1894). — [4]) Ibid. **31**, 1401 (1898).

Forscher kurz darauf mitteilten[1]), auch das Sylvestrendihydrobromid gehen durch Behandlung mit Brom und nachherige Reduktion in m-Cymol (m-Methylisopropylbenzol) über, dessen Konstitution durch Oxydation zu m-Oxyisopropylbenzoësäure (I.) und Isophtalsäure (II.) sichergestellt wurde:

I.

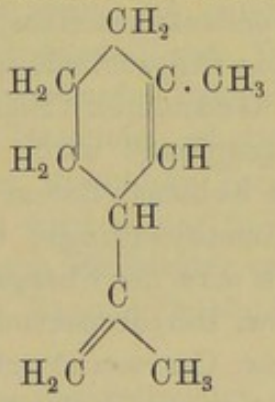


II.



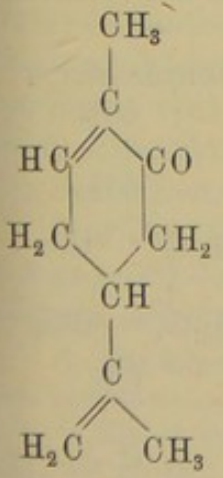
Daher sind Sylvestren und Carvestren Dihydroderivate des m-Cymols und besitzen die Konstitution

Sylvestren bzw. Carvestren

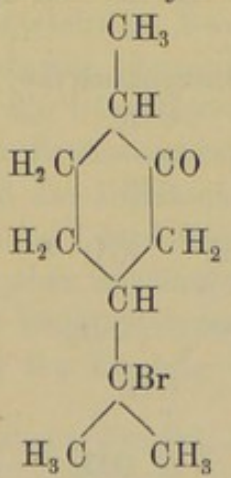


Die Verteilung der Doppelbindungen ergibt sich aus den Beziehungen des Carvestrens zum Carvon. v. Baeyer erläutert die Synthese des letzteren aus dem ersteren durch die Formeln:

Carvon

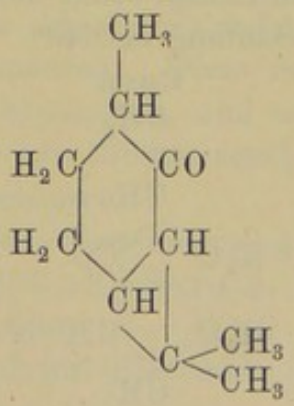


Dihydrocarvonhydrobromid

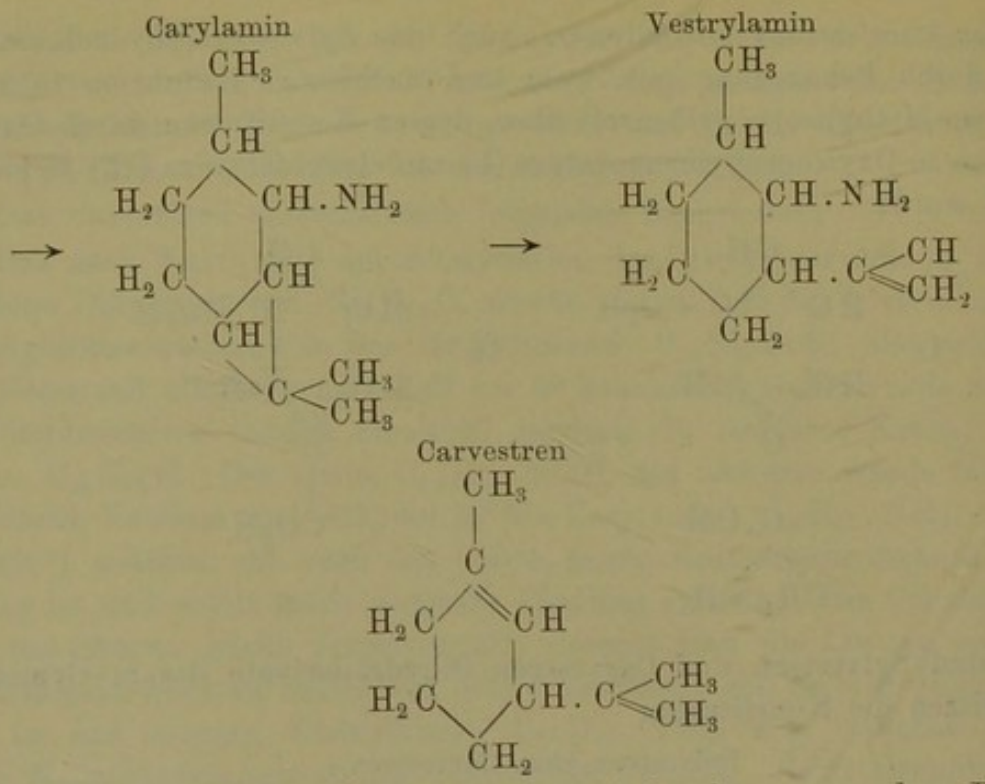


— HBr

Caron



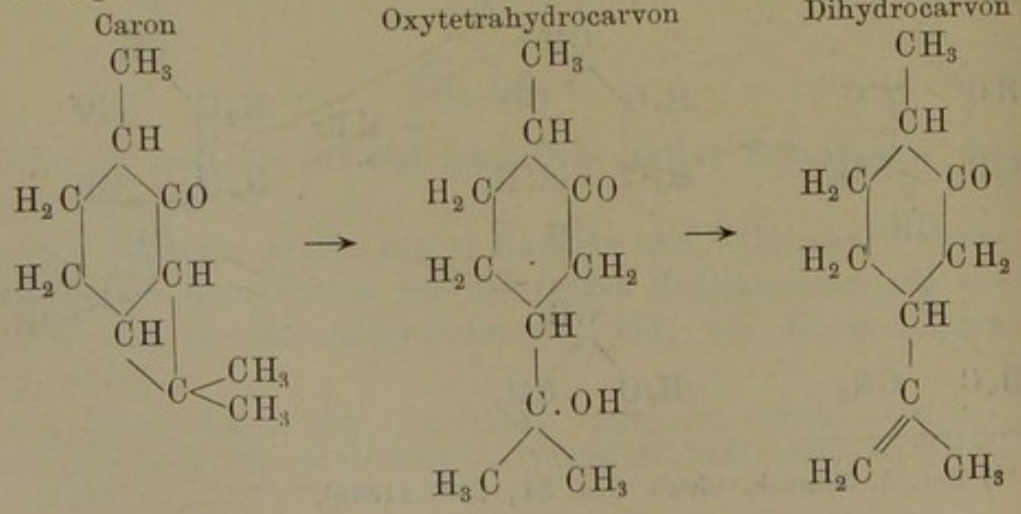
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2067 (1898).



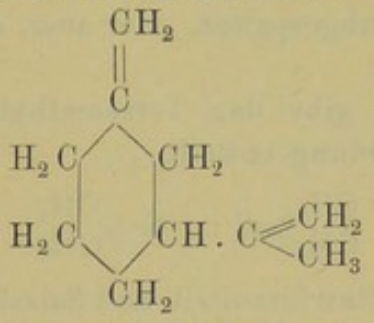
Es findet also bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dihydrocarvonhydrobromid eine neue Ringschließung statt, unter Bildung eines gegen Kaliumpermanganat beständigen Trimethylenringes, welcher aber von Chlorwasserstoffsäure gesprengt wird. Dabei geschieht die Aufspaltung nicht an demselben Kohlenstoffatom (4) am Sechsringe, welcher an der Schließung des Trimethylenringes beteiligt war, sondern am Kohlenstoff (3), und dadurch wird der Übergang von der ursprünglichen Paraverbindung, Carvon bzw. Dihydrocarvonhydrobromid, in die Metaverbindung, Vestrylamin bzw. Carvestren erklärt.

Höchst interessant ist nun die Beobachtung v. Baeyers, daß der Trimethylenring im Caron auch am Kohlenstoffatome 4 aufspaltbar ist.

Wird nämlich Caron mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so entsteht das sogenannte Oxytetrahydrocarvon, welches ein Wasseradditionsprodukt des Dihydrocarvons ist und daher die Seitenketten in p-Stellung enthält:



In der letzten Zeit hat Semmler[1]) die Ansicht ausgesprochen, daß im Carvestren, und vermutlich auch im Sylvestren neben der obigen normalen Form mit einer Methylgruppe, auch die Pseudoform



vorhanden wäre, da es die Terpinenreaktion (S. 111) mit einer wässerigen Chromsäurelösung gibt.

3. Terpinolen.

Dieses Terpen kommt in der Natur nicht vor. Es wurde 1885 von Wallach[2]) unter den Produkten der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Terpentinöl entdeckt, welche Reaktion früher von Flavitzky[3]) studiert worden war. Es entsteht ferner nach Wallach[4]) beim Kochen von kristallwasserhaltigem Terpin (S. 120) oder Terpineol (S. 120) bzw. Cineol mit verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure oder noch besser, Oxalsäure. Terpinolen ist das erste Produkt der Wasserabspaltung. Da es später in andere Terpene, vornehmlich Terpinen, leicht umgelagert wird, so wird es nur in dem Falle in guter Ausbeute erhalten, wenn man es durch Einleitung von Wasserdampf sofort nach seiner Bildung entfernt (v. Baeyer[5]); als Ausgangsmaterial eignet sich am besten Terpineol.

Terpinolen und seine Derivate sind optisch inaktiv. Mit Brom bildet es ein Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$. Bemerkenswert ist, daß das aus dem Terpinolentetrabromid vermittelst Zinkstaub erhaltene Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, durch Einwirkung von Bromwasserstoff dasselbe Tribromid, $C_{10}H_{17}Br_3$ (Schmp. 110°), liefert, welches durch Bromierung von Dipentendihydrobromid entsteht (v. Baeyer). Schon dies deutet auf eine Zusammenhörigkeit zwischen Terpinolen und Dipenten. Diese nahe Beziehung wird durch die Überführbarkeit des Terpinolens, und zwar durch Einwirkung von Bromwasserstoff, in das 1,8-Dibrommenthan, also das Dihydrobromid des Dipentens (S. 120), bewiesen.

Bei der Bestimmung der Konstitution des Terpinolens ging v. Baeyer[6]) von dem oben erwähnten Tribromid, $C_{10}H_{17}Br_3$, aus. Er bediente sich dabei der beiden folgenden Erfahrungen:

1. Die Einwirkung von Eisessig und Zinkstaub auf Dibromide mit

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 717 (1901). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **227**, 283 (1885); **230**, 262 (1885). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1022 (1879). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **239**, 23 (1887); **275**, 106 (1893). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 436, 448 (1894). — [6]) Ibid. **27**, 448 (1894).

zwei benachbarten Bromatomen verläuft in der Weise, daß diese unter Bildung einer Doppelbindung eliminiert werden. Bei einzelnen Bromatomen wird aber das Brom entweder durch Wasserstoff ersetzt oder als Bromwasserstoff abgespalten, oder aber, es wird aus dem Bromid ein Acetat gebildet.

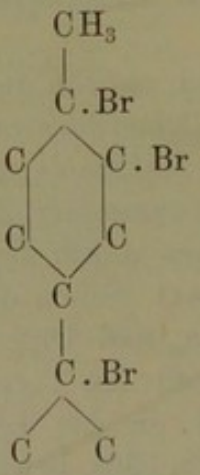
2. Nach Thiele[1]) gibt das Tetramethyläthylen, welches eine tertiär-tertiäre Doppelbindung enthält

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

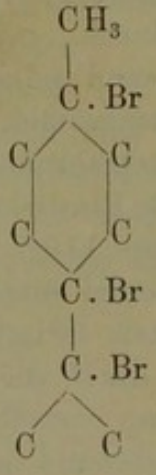
bei der Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure ein kristallinisches Nitrosochlorid, welches sich nicht nur durch seine prächtig blaue Farbe von anderen Nitrosochloriden ungesättigter Kohlenwasserstoffe, sondern sich auch dadurch von denselben unterscheidet, daß es schon beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol in seine Komponenten zerfällt und darin den lockeren sogenannten Molekularadditionsprodukten der Halogene gleicht.

Das oben erwähnte, von Wallach[2]) durch Bromierung von 1,8-Dibrommenthan erhaltene, bei 110° schmelzende Tribromid, $C_{10}H_{17}Br_3$, welches auch durch Bromwasserstoffanlagerung an das Dibromid des Terpinolendibromides entsteht, geht nun bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig in das Acetat eines ungesättigten, mit Terpineol isomeren Alkohols, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, über. Es enthält daher nach der Regel[1]) zwei Bromatome benachbart. Unter Beachtung seiner Beziehungen zum 1,8-Dibrommenthan können in dem Tribromid die Bromatome nur folgende Stellungen einnehmen[3]):

I.



II.



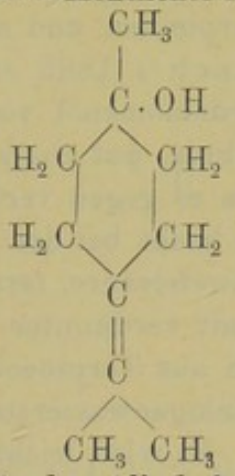
Da aber das erhaltene Acetat des ungesättigten Alkohols mit Natriumnitrit und Salzsäure ein blaues Nitrosochlorid bildet, folglich nach der Regel II. eine Doppelbindung zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 454 (1894). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 264, 24 (1891). — [3]) Für das Dipentendihydrobromid ist hier die spätere Wagnersche Konstitution, mit den Bromatomen in der Stellung 1,8 angenommen, wodurch die ursprüngliche Formulierung v. Baeyers, welcher es für ein 1,4-Dibrommenthan hielt, eine entsprechende Veränderung erfährt.

entstanden sein muß, so kommt nur die Formel III. in Betracht. Der dem Acetat entsprechende Alkohol ist daher folgendermaßen konstituiert:

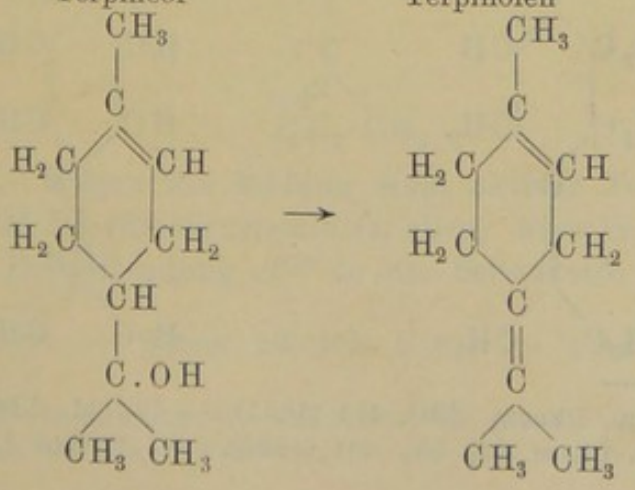
$\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1



Wird das Acetat verseift, der Alkohol mit Brom in das Dibromid, $C_{10}H_{17}Br_2.OH$, verwandelt, und im letzteren das Hydroxyl vermittelst Eisessigbromwasserstoff gegen Brom ersetzt, so entsteht wieder das ursprüngliche Tribromid vom Schmelzpunkt 110°. Dadurch wurde erwiesen, daß die Verwandlung des Tribromides in das Acetat $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$ ohne Umlagerung stattfindet.

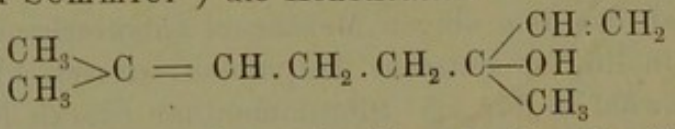
Erhitzt man das dem obigen Menthenol entsprechende Acetat vorsichtig mit Chinolin, so entsteht Terpinolen, dessen Identität durch Überführung sowohl in das 1,8-Dibrommenthan (durch Eisessig-Bromwasserstoff) als auch in das Terpinolentetrabromid (durch Brom) festgestellt wurde. Da die Wasserabspaltung aus $\Delta^{4(8)}$-Menthen-1-ol (Essigsäureabspaltung aus dem Acetat) nur unter Erzeugung einer Doppelbindung Δ^1 stattfinden kann, ist für das Terpinolen die Konstitution eines $\Delta^{1\cdot4(8)}$-Menthadiens bewiesen worden, eine Formulierung, welche mit seiner Inaktivität, sowie mit seiner Bildung aus Terpin und Terpineol bestens übereinstimmt. Da der mit einem benachbarten Hydroxyl bei der Wasserabspaltung austretende Wasserstoff am leichtesten einem tertiären Kohlenstoffatom entnommen wird, so muß das Terpinolen das erste Produkt der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Terpineol sein, was v. Baeyer auch zeigen konnte:

Terpineol → Terpinolen



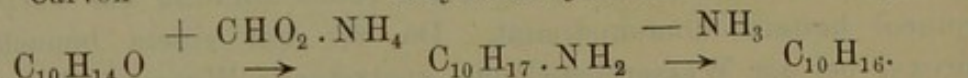
4. Terpinen.

Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Terpin bzw. sein Hydrat entstehen, außer Terpinolen und anderen Terpenen, das Terpinen, welches von Wallach[1]) 1885 entdeckt wurde. Es kommt fertig gebildet in dem Cardamomenöl vor, worin es Weber[2]) vermittelst des von ihm entdeckten, gut charakterisierten Nitrosits, $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$, nachwies. Da es gegen verdünnte Säuren ungewöhnlich beständig ist, so entsteht es leicht bei der Behandlung von Terpentinöl mit wenig konzentrierter Schwefelsäure, ferner durch Kochen von Pinen, Dipenten und Phellandren mit verdünnter Schwefelsäure. Durch dieses Reagens wird Terpinen auch aus Terpineol, Cineol und Dihydrocarveol gebildet. Mit Brom und Halogenwasserstoffsäuren gibt Terpinen nur flüssige Additionsprodukte. Es wird leicht zu p-Cymol oxydiert. Mit der Beckmannschen Mischung zeigt es die Terpinenreaktion v. Baeyers (S. 111), indem es, damit geschüttelt, zuerst harzige Tröpfchen abscheidet, die durch Oxydation bald in Lösung gehen. Terpinen entsteht, wie Bertram und Wahlbaum[3]) gezeigt haben, neben Dipenten, bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Linalaol, welchem Tiemann und Semmler[4]) die Konstitution

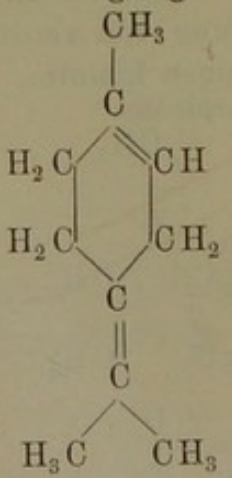


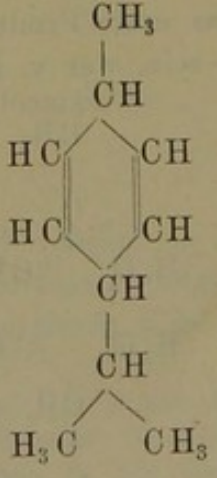
beilegten. Für die Beurteilung der Konstitution des Terpens ist die künstliche Darstellung eines aktiven Terpinens seitens Wallachs[5]) wichtig. Das salzsaure Salz des beim Erhitzen von Carvon mit Ammoniumformiat erhaltenen Bihydrocarvylamins geht bei höherer Temperatur in diesen Kohlenwasserstoff über:

Carvon — Bihydrocarvylamin — aktives Terpinen



Wallach hatte gelegentlich[6]) für das Terpinen die Formeln

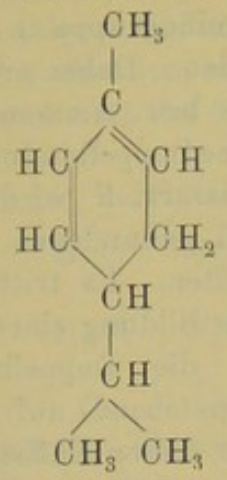




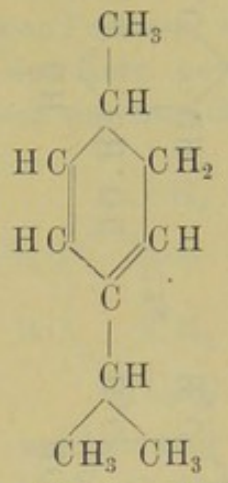
[1]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 254 (1885). — [2]) Ibid. **238**, 107 (1887). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **45**, 601 (1892). — [4]) Ber. d. deutsch. chem.

diskutiert, und zwar die zweite vorgezogen. v. Baeyer[1]) gab ihm späterhin eine der Formeln

I.

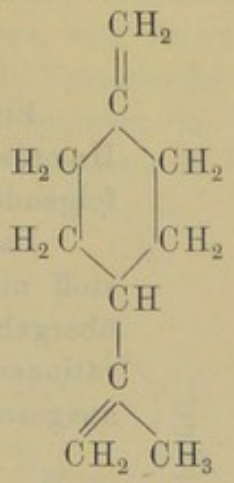


II.



von denen er aus folgenden Gründen die Konstitution I. dem Terpinen und die Formel II. dem von ihm[2]) aus Methylisopropylsuccinylbernsteinsäureester künstlich dargestellten Terpen (s. unten) beilegte. Da das Terpinen mit Bromwasserstoff das Dipentenhydrobromid nicht liefert, gehört es nicht zu den drei direkt vom Terpineol ableitbaren Terpenen. Da es ferner stets als Endprodukt der Einwirkung von Säuren auf andere Terpene entsteht, so wäre anzunehmen, daß wegen der gegenseitigen Anziehungen der Doppelbindungen diese in benachbarter Stellung vorhanden sind. Die übrigen Erwägungen v. Baeyers beruhen auf der später als irrtümlich erkannten Annahme, daß Dipenten $\Delta^{1,3}$-Menthadiën ist.

Im Jahre 1901 hat Semmler[3]) angenommen, daß Terpinen den sogenannten Pseudoterpenen (S. 111) zuzurechnen und nach der Formel

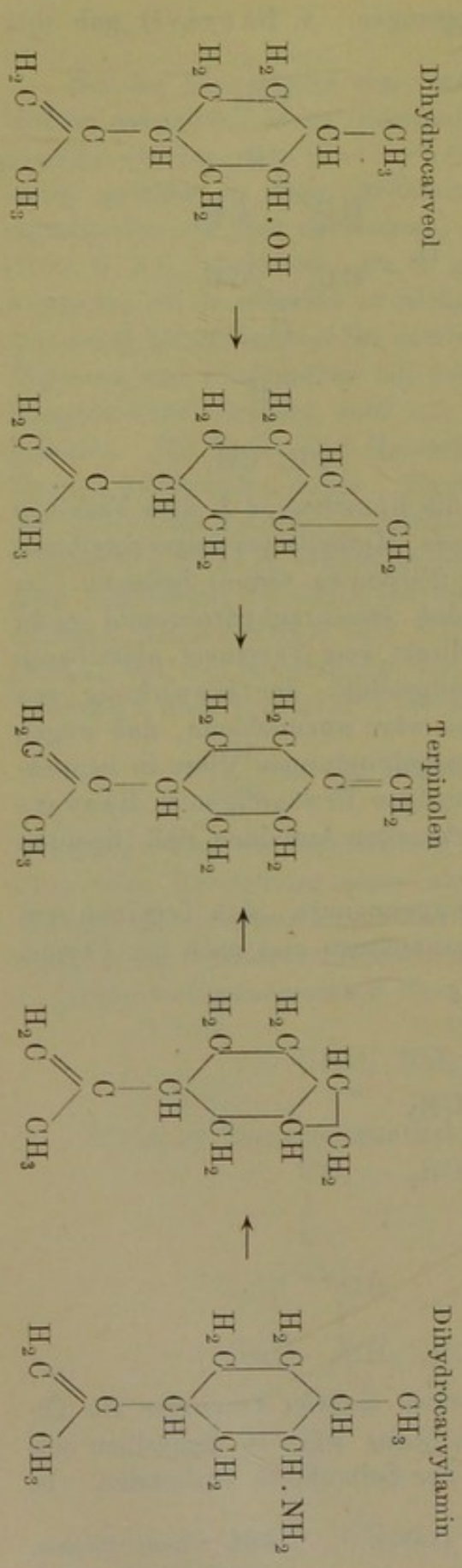


konstituiert sei. Wegen der Bildung eines aktiven Terpinens aus Dihydrocarveol und Dihydrocarvylamin (s. oben) wäre in demselben wie in diesen eine Doppelbindung $\Delta^{8,9}$ in der Seitenkette vorhanden. In

---

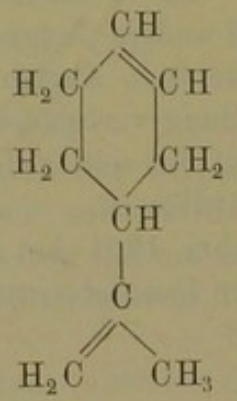
Ges. 28, 2126 (1895). — [5]) Ibid. 24, 3984 (1891). — [6]) Ann. Chem. Pharm. 277, 145 (1893).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 453, 815 (1894). — [2]) Ibid. 26, 233 (1893). — [3]) Ibid. 34, 709, 713 (1901).



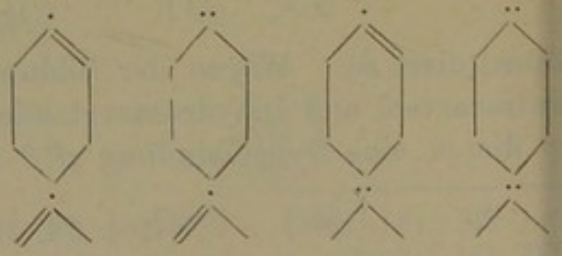
dem Dihydrocarveol und dem Dihydrocarvylamin ist die Hydroxyl- bzw. Aminogruppe in der Stellung 2 vorhanden. Daher entsteht bei der Wasser- bzw. Ammoniakabspaltung nicht eine Doppelbindung Δ^1, sondern der Wasserstoff wird leichter von der in 1 gebundenen Methylgruppe abgespalten. Es tritt, unter intermediärer Bildung eines Trimethylenringes, die Doppelbindung $\Delta^{1,(7)}$ (s. nebenstehend) auf:

Mit dieser Auffassung steht im Einklang, daß das Terpinolennitrit bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in ein niederes Homologes, C_9H_{12}, des Terpinens übergeht, welchem Semmler die Konstitution beilegte:



Eine andere Auffassung hat Harries[1]) später, und zwar auf folgende Gründe gestützt, entwickelt.

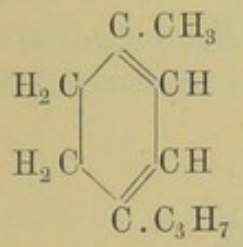
Da Terpinen durch Bromwasserstoff nicht in Dipentenhydrobromid übergeht, sind folgende Konfigurationen für den Kohlenwasserstoff ausgeschlossen:



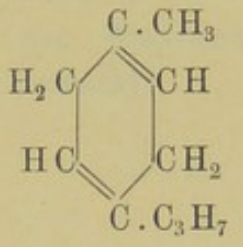
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1169 (1902

Die Bildung des Terpinens aus Bihydrocarvylamin bzw. Terpineol (s. oben) läßt erkennen, daß eine doppelte Bindung in Δ^1 gelagert ist. Da die zweite Äthylenbindung, nach den obigen Formeln, weder in $\Delta^{8(9)}$ noch in $\Delta^{4(8)}$ vorhanden ist, muß sie in den Kern gewandert sein. Wegen der Inaktivität des Terpinens sind dann nur zwei Möglichkeiten diskutierbar:

I.

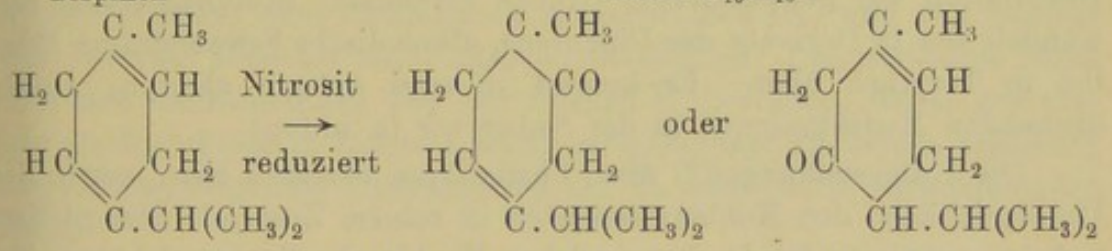


II.



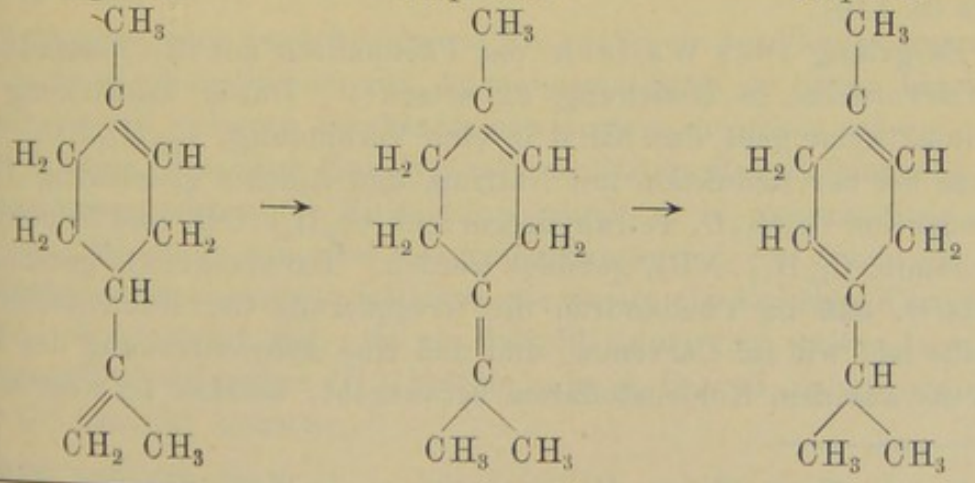
Nun liefert das Terpinen ein Nitrosit, welches nach Wallach[1]) durch Reduktion in ein ungesättigtes Keton, $C_{10}H_{16}O$, übergeht; dieses ist mit keinem bekannten Keton identisch. Wenn Terpinen $\Delta^{1,3}$-Menthadiën wäre, so müßte entweder Carvomenthon oder Menthon entstehen (vgl. Wallach[2]). Da sich aber ein ungesättigtes Keton bildet, kann die Carbonylgruppe zu der restierenden Doppelbindung nur in $\beta\gamma$-Stellung stehen:

Terpinen — Nitrosit → reduziert — Keton $C_{10}H_{16}O$ — oder

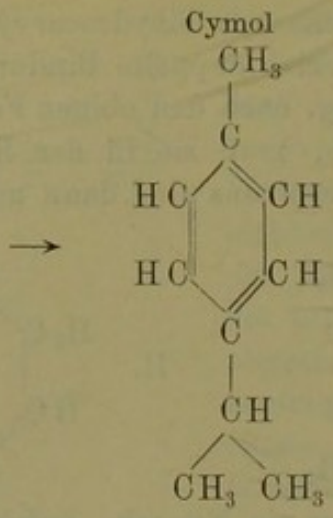


Das Terpinen wäre daher $\Delta^{1,4}$-Menthadiën und sollte identisch sein mit dem synthetischen Terpen von Baeyer (S. 143) aus Succinylobernsteinsäureester. Folgende Formelreihe zeigt den successiven Übergang von Dipenten über Terpinolen in Terpinen, sowie die leicht erfolgende Umwandlung des Terpinens in Cymol:

Dipenten → Terpinolen → Terpinen



[1]) Ann. Chem. Pharm. **313**, 361 (1900). — [2]) Wallach und Herbig, ibid. **387**, 371 (1895); **313**, 345 (1900).



5. Phellandren.

Dieser Kohlenwasserstoff, welcher schon im Jahre 1842 von Cahours[1]) im Bitterfenchelöl vermittelst seines Nitrits entdeckt und später von anderen Forschern als Bestandteil vieler ätherischer Öle aufgefunden wurde, gehört zu den unbeständigsten Terpenen. Er wird schon durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke verändert; Bromwasserstoff verwandelt ihn in Derivate des Dipentens, alkoholische Schwefelsäure führt ihn in Terpinen über. Er kommt in zwei optisch aktiven, gleichdrehenden Modifikationen in der Natur vor (s. unten).

Die Untersuchungen[2]) über Phellandren beziehen sich, wegen der Unmöglichkeit, den Kohlenwasserstoff in reinem Zustande darzustellen, auf das erwähnte Nitrit, für welches Wallach die bimolekulare Zusammensetzung $C_{10}H_{16}(N_2O_3)_2C_{10}H_{16}$ ermittelte; dasselbe zeigt sich als ungesättigt (vgl. unten). Das aus den l-Phellandren enthaltenden ätherischen Ölen abgeschiedene Nitrit ist rechtsdrehend, das aus rechtsdrehenden phellandrenhaltigen Ölen erhaltene ebenso stark linksdrehend. Durch Zusammenmischen beider entsteht das inaktive Nitrit (S. 140).

Es gelang 1895 Wallach, das Phellandren mit den Verbindungen der Carvonreihe in Beziehung zu setzen[3]). Durch Einwirkung von Natriumäthylat geht das Nitrit in eine Verbindung, $C_{10}H_{15}NO_2$, über, woraus bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol gleichzeitig Tetrahydrocarvon, $C_{10}H_{18}O$, Tetrahydrocarveol, $C_{10}H_{19}.OH$, und Tetrahydrocarvylamin, $C_{10}H_{19}.NH_2$, gebildet werden. Daraus konnte geschlossen werden[4]), daß im Phellandren die Gruppierung der Kohlenstoffatome dieselbe ist, wie im Carvenon, und daß eine Äthylenbindung des Phellandrens aus dem Kohlenstoffatom herausgeht, welches im Carvon das

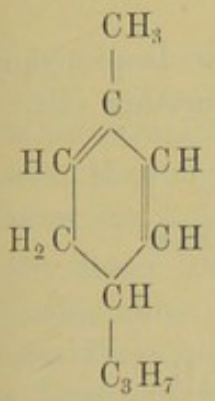
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **41**, 74 (1842). — [2]) Wallach, ibid. **239**, 40 (1887); **246**, 232, 283 (1888); **252**, 102 (1889); **287**, 371 (1895); **313**, 345 (1901). — [3]) Ibid. **287**, 376 (1895). — [4]) Ibid. S. 382.

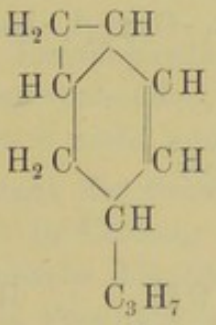
Sauerstoffatom trägt. Ferner ist es ein wahres Hydrocymol, da sein Dibromid durch alkoholisches Kali in Cymol übergeht. Die refraktometrischen Konstanten des rohen Phellandrens zeigen, daß es zwei Doppelbindungen enthält. Schließlich deutet das Verhalten des Phellandrennitrites, das demjenigen des Anetholnitrits sehr ähnlich ist, auf das Vorkommen der Gruppe —HC=CH— im Phellandren hin.

Auf diese Beobachtungen gestützt, zog Wallach[1]) für den Kohlenwasserstoff folgende drei Formeln in Betracht:

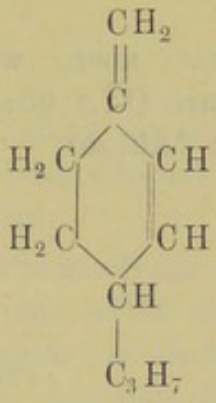
I.



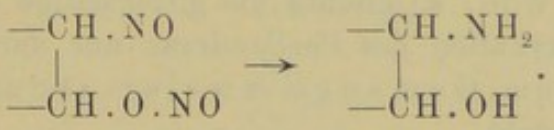
II.



III.



Welche von diesen Formeln, deren Träger leicht ineinander verwandelbar sein müssen, dem Phellandren zuzuschreiben ist, und von welcher seine Derivate ableitbar sind, blieb unentschieden. Das gesättigte Nitrit sollte sich wahrscheinlich von der Formel II. herleiten, da es bei vorsichtiger Reduktion in saurer Lösung eine Oxybase zu liefern scheint[2]), entsprechend folgender Umwandlung der in dem Nitrit vorkommenden Gruppe

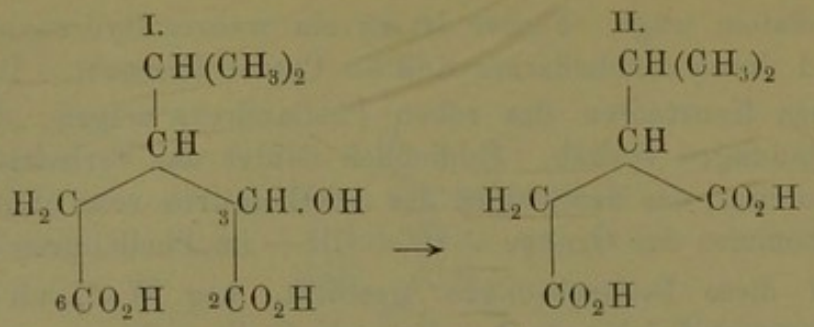


Durch eine 1903 publizierte Abhandlung von Semmler[3]) wurde die Frage nach der Konstitution des Phellandrens ihrer Feststellung näher gerückt.

Semmler wies zunächst darauf hin, daß man im Phellandrennitrit nicht mehr die Konstitution des Ausgangsmaterials zu haben brauchte, weshalb darauf gebaute Strukturbestimmungen unsicher wären. Bei der Oxydation des aus Eukalyptusöl isolierten Rohphellendrens mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung erhielt er in quantitativer Ausbeute eine Mischung von zwei α-Oxydicarbonsäuren, von denen die eine mit Kupferacetat ein schwer lösliches, die zweite ein lösliches Kupfersalz lieferte. Jene erwies sich, da sie, mit Bleisuperoxyd weiter oxydiert, l-Isopropylbernsteinsäure (II.) lieferte, als α-Oxy-β-isopropylglutarsäure (I.) bzw. ihr Lakton:

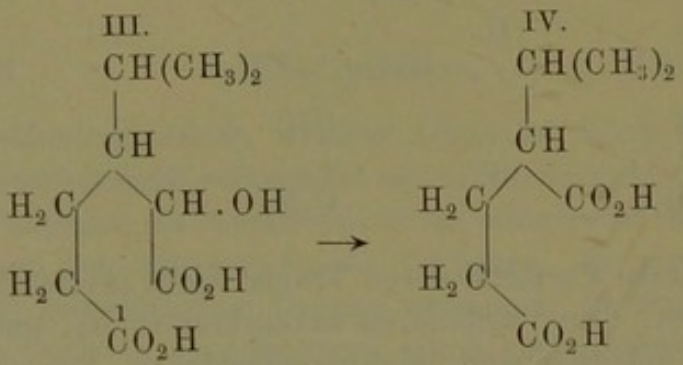
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **313**, 356 (1901). — [2]) Gazz. chim. ital. **16**, 229 (1886). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1749 (1903).



(Formelschema 1)

diese aber, welche in ähnlicher Weise in 1-α-Isopropylglutarsäure (IV.) überging, als α_1-Oxy-β_1-isopropyladipinsäure (III.) bzw. ihr Lakton:

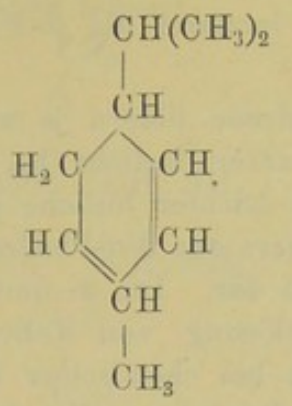


(Formelschema 2)

Da Semmler ferner nachwies, daß die α-Oxyisopropyladipinsäure (III.) durch Kaliumpermanganat in α-Oxyisopropylglutarsäure (I.) nicht übergeführt wird, so konnte die gleichzeitige Entstehung beider Säuren bei der Oxydation des Phellandrens nur darauf beruhen, daß letzteres aus einem Gemenge zweier isomerer Kohlenwasserstoffe besteht.

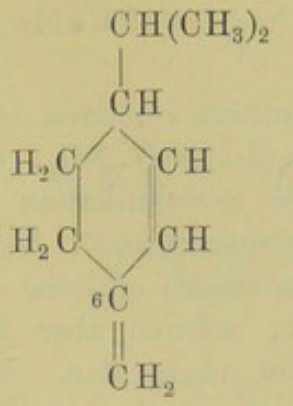
Aus dem Formelschema 1. geht nun hervor, daß in dem Anteil des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs, welcher α-Oxyisopropylglutarsäure (I.) liefert, eine doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 vorhanden sein muß. Wäre diese die einzige doppelte Bindung, so müßte noch ein anderer Ring vorhanden sein; in diesem Falle würde aber eine Dicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, entstehen, was aber nicht in den geringsten Spuren der Fall war. Anderseits geht aus dem Molekularbrechungsvermögen des angewandten Rohphellandrens hervor, daß zwei doppelte Bindungen in den beiden Phellandrenen vorhanden sind. Es bleibt nur übrig, eine zweite doppelte Bindung anzunehmen zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und dem benachbarten, welches die Methylgruppe trägt. Dem entsprechenden Phellandren kommt daher eindeutig die Formel I. (unten) zu, und dasselbe wurde von Semmler Normal-Phellandren genannt. Dem zweiten Phellandren käme aber nach dem Formelschema 2 (oben) die folgende Konstitution II. eines Pseudo- oder Ortho-Terpens zu:

Normal-Phellandren



I.

Pseudo-Phellandren

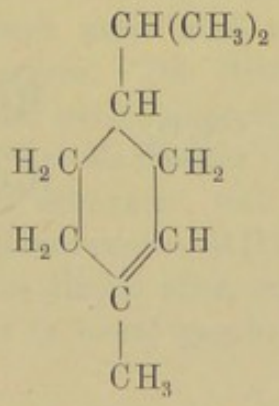


II.

Wäre nämlich in dem Pseudophellandren statt einer zweiten doppelten Bindung ein Dreiring vorhanden, so dürfte bei der schwachen Oxydation das Kohlenstoffatom 6 nicht unoxydiert bleiben.

Mit dieser Auffassung steht die Bromierung des Phellandrens in Übereinstimmung. Es nimmt in Eisessig zwei Bromatome leicht auf. Wird das Dibromid in alkoholische Alkalilauge eingetragen, so findet starke Erwärmung statt. Als Produkte werden Cymol, aus dem Dibromid des Normalphellandrens stammend, und eine bromhaltige Äthoxyverbindung, $C_{10}H_{16}Br(OC_2H_5)$, aus dem Pseudophellandrendibromid entstanden, erhalten.

Bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol gehen die beiden Phellandrene in ein und dasselbe Dihydrophellandren über, welchem Semmler folgende Konstitution erteilte:



In der allerletzten Zeit haben Wallach und Beschke[1]) weitere Beobachtungen über Phellandren mitgeteilt. Sie fanden, daß nur das d-Phellandren[2]) des Elemiöles und des Bitterfenchelöles den optischen Antipoden des l-Phellandrens im australischen Eukalyptusöl darstellt, während der im Wasserfenchelöl vorkommende Kohlenwasserstoff,

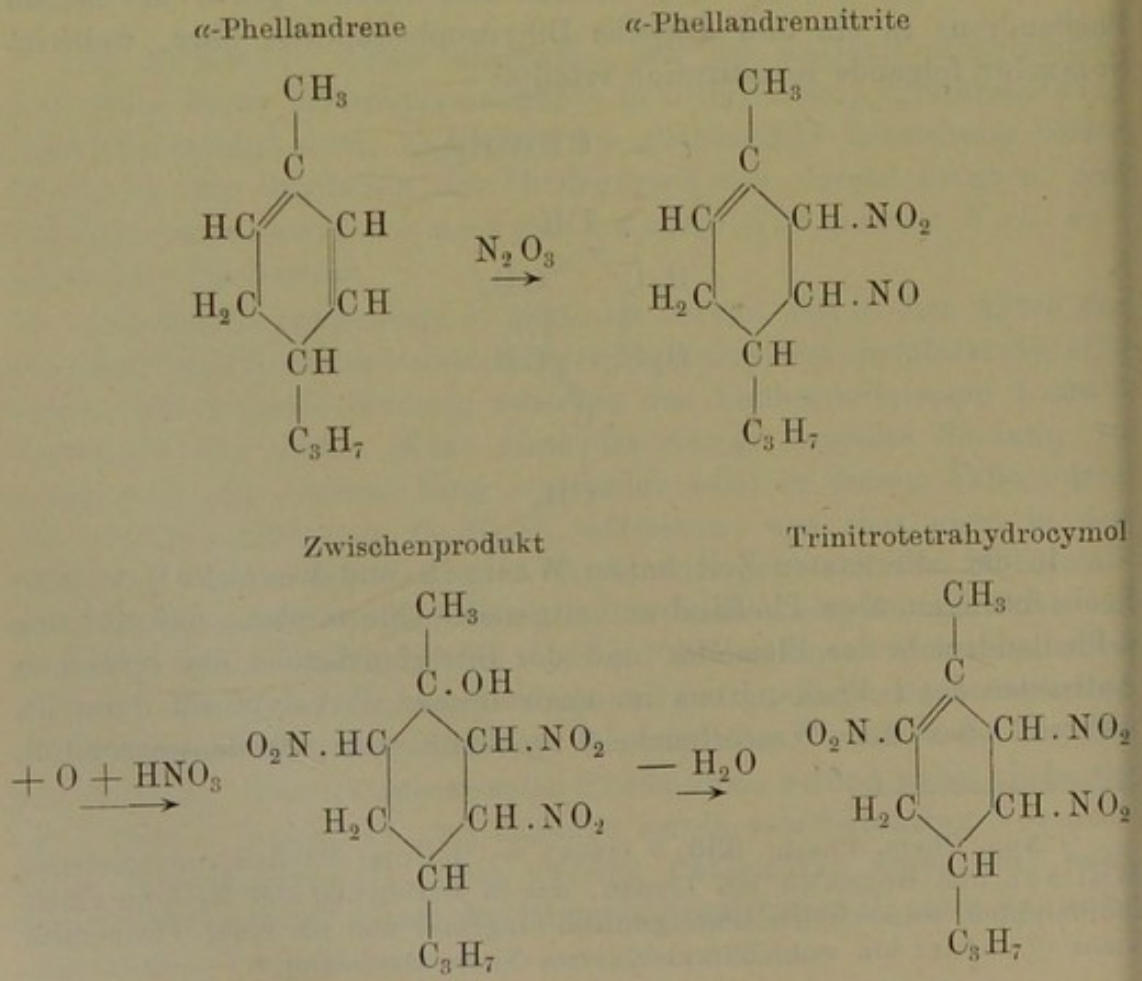
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **336**, 9 (1904). — [2]) Unter Phellandren verstehen Wallach und Beschke ein Terpen, das in Berührung mit N_2O_3 in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel (Ligroin) und bei einer Temperatur unter 0° sofort ein wohlcharakterisiertes Nitrit abscheidet.

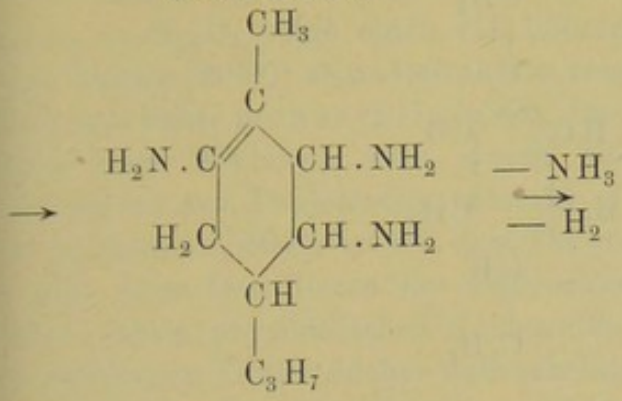
$C_{10}H_{16}$, einer anderen Reihe gehört. Erstere wurden als d-α-Phellandren und l-α-Phellandren, letzterer als β-Phellandren bezeichnet.

Die optisch isomeren α-Phellandrene liefern je zwei stereomere Nitrite, $C_{10}H_{16}(NO).NO_2$, eine schwerer lösliche bei 112 bis 113° schmelzende α-Modifikation und eine leichter lösliche β-Modifikation vom Schmelzpunkt 105°. Die Nitritpaare aus d-α-Phellandren und l-α-Phellandren stellen optische Antipoden dar. Die α- und β-Nitrite sind ungesättigt, werden aber in Acetonlösung von Kaliumpermanganat nur langsam angegriffen. Sie liefern bei chemischen Umwandlungen chemisch und physikalisch identische Produkte. Mit diesem Nachweis erklärt sich die Tatsache, daß man immer zu einheitlichen Verbindungen kommt, auch wenn man bei Umformungen von dem Gemisch der Nitrite ausgeht.

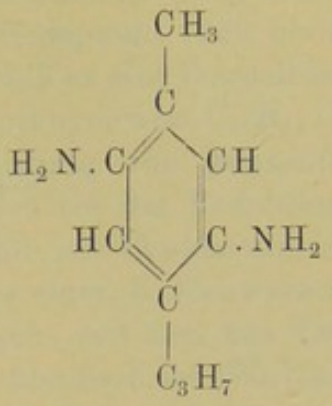
Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,38) auf in Eisessig suspendiertes Phellandrennitrit erhält man wahrscheinlich ein Trinitrocymol, welches bei der Reduktion unter Abspaltung von Wasserstoff und Ammoniak in 3,6-Diamino-p-cymol übergeht. Die Konstitution des letzteren ergibt sich daraus, daß es bei der Oxydation Thymochinon liefert. Diese Umwandlung wird durch folgendes Formelschema am besten erklärt:



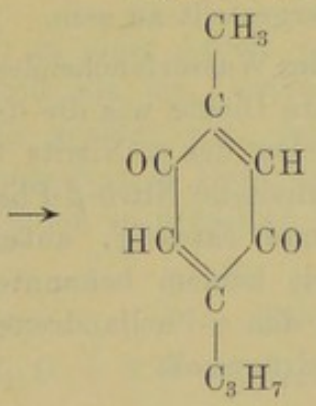
Triamidotetrahydrocymol (nicht isoliert)



3, 6-Diamidothymol

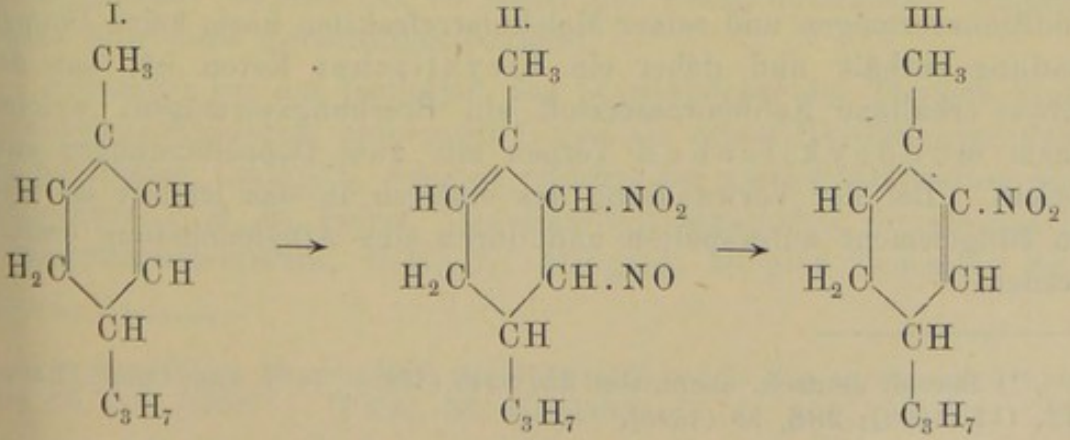


Thymochinon

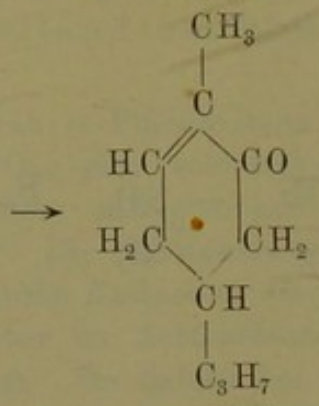


Nach dem Verfahren, welches vom Anetholnitrit zu β-Nitroanethol führt (Einwirkung von alkoholischem Kali bei 0^0), gehen die Nitrite des d-α- und l-α-Phellandrens in die entsprechenden β-Nitrophellandrene, $C_{10}H_{15}.NO_2$, über, die optisch aktiv sind und dieselbe Drehung wie das ursprüngliche Terpen zeigen. Die Nitrophellandrene liefern mit Zinkstaub und Eisessig Ketone, welche die optisch aktiven Modifikationen des Carvotanacetons oder Δ^6-p-Menthenon-2 darstellen. Die Formel dieser Verbindung (IV.) läßt erkennen, daß im Nitrophellandren (III.) und folglich auch im α-Phellandrennitrosit (II.) eine Nitrogruppe in der Stellung 2 vorhanden ist. Aus diesem allen ergibt sich, daß den α-Phellandrenen die von Semmler (s. oben) gegebene Formel (I.) des Normal-Phellandrens zukommt:

I. II. III.



IV.



Für die α- bzw. Normalphellandrene scheint somit die Konstitution als $\Delta^{1,5}$-p-Menthadiëne sichergestellt zu sein.

Das β-Phellandren des Wasserfenchelöles siedet etwas niedriger und besitzt eine etwas höhere Dichte wie die α-Phellandrene. Es gibt ebenfalls zwei Nitrite (Schmelzp. des α-Nitrits 102°, der des β-Nitrits 97 bis 98°). Das daraus erhaltene Nitro-β-Phellandren liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, außer Aminoderivaten, ein flüssiges Keton, welches mit keinem bekannten Keton identisch ist. β-Phellandren ist daher von den α-Phellandrenen chemisch verschieden und ist keinenfalls ein p-Hydrocymol.

6. Isothujen.

Semmler, der Entdecker des Tanacetons oder, wie es Wallach nannte, des Thujons, $C_{10}H_{16}O$, hatte den vergeblichen Versuch gemacht[1]), aus dem daraus erhaltenen Thujylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, welches dem aus Thujon erhaltenen Alkohol, Thujol, $C_{10}H_{17}.OH$, entspricht, durch Kochen mit Anilin das entsprechende Terpen darzustellen; das Chlorid wurde dabei nicht zersetzt. Wohl gelang es ihm, und gleichzeitig auch Wallach[2]), aus dem salzsauren Salze des entsprechenden Amins, $C_{10}H_{17}.NH_2$, welches durch Reduktion von Thujonoxim entsteht, durch Erhitzen einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, welcher den Namen Thujen erhielt, darzustellen. Während aber das Thujon, seinem Additionsvermögen und seiner Molekularrefraktion nach, keine Doppelbindung enthält und daher ein bicyklisches Keton ist, hat der daraus erhaltene Kohlenwasserstoff ein Brechungsvermögen, welches einem monocyklischen Terpen mit zwei Doppelbindungen entspricht. Bei der Verwandlung des ersteren in das letztere ist also ein Ringelement aufgespalten und durch eine Äthylenbindung ersetzt worden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3345 (1892). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **272**, 111 (1893); **286**, 99 (1895).

Eine ähnliche Umwandlung erleidet das Thujon selbst beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Das dabei entstehende, isomere Isothujon, $C_{10}H_{16}O$, zeigt einen viel höheren Siedepuukt (230 bis 231°) als das Thujon (203°); seine Refraktion zeigt, daß es eine Doppelbindung enthält und daher monocyklisch ist. Das Isothujonoxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, welches nach Wallach auch durch Einwirkung von konzentierter Schwefelsäure aus Thujonoxim entsteht, liefert bei der Reduktion das Isothujonamin; dieses ist mit dem Thujonamin aus Thujonoxim isomer und gibt beim Destillieren des Hydrochlorids einen Kohlenwasserstoff, welcher, seinen physikalischen Konstanten nach, mit dem aus Thujonamin erhaltenen Thujen höchst wahrscheinlich identisch ist (Wallach[1]); er zeigt ein Brechungsvermögen, welches zwei Doppelbindungen entspricht.

Wie Tschugaeff[2]) in einer Arbeit vom Jahre 1900 betonte, ist letzterer Kohlenwasserstoff als ein Derivat des monocyklischen Isothujons aufzufassen. Er schlägt vor, denselben als Isothujen zu bezeichnen. Es gelang ihm (vgl. S. 123), aus dem bicyklischen Thujylalkohol, welcher zum Thujon in derselben Beziehung wie Borneol zum Campher steht:

Thujon Thujylalkohol

$$C_{10}H_{16}O + 2H = C_{10}H_{17}.OH,$$

das entsprechende bicyklische Terpen, $C_{10}H_{16}$, darzustellen:

Thujylxanthogensäure-methylester

$$C_{10}H_{17}.O.CS.SCH_3 = COS + CH_3SH + C_{10}H_{16}.$$

Dieser als Thujen bezeichnete Kohlenwasserstoff, welcher später unter den bicyklischen Terpenen behandelt werden soll, zeigt einen anderen Siedepunkt (151 bis 152,5°), als das Isothujen von Semmler und Wallach, und enthält, seinen Brechungskonstanten nach, nur eine Äthylenbindung.

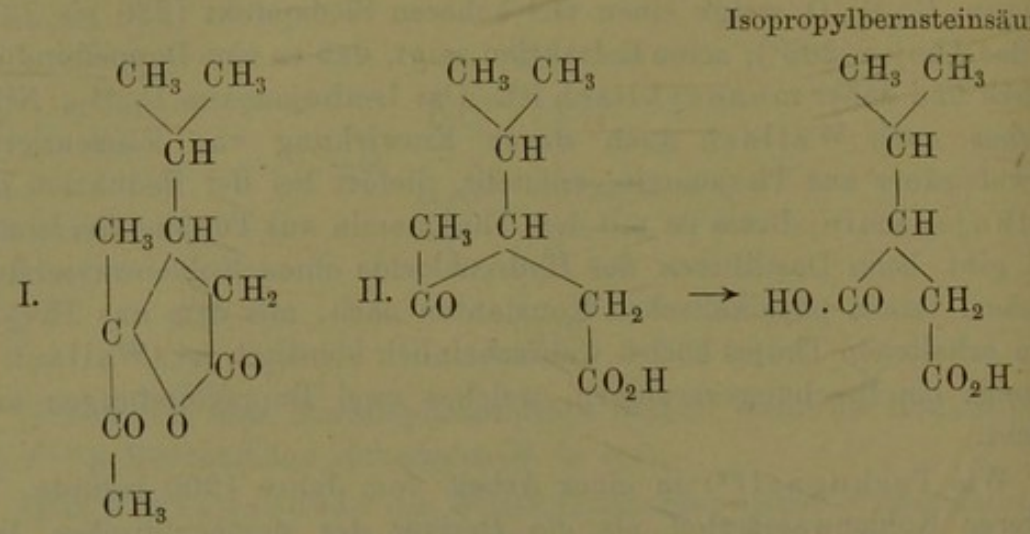
Das Isothujen, welches den höheren Siedepunkt (170 bis 172°) der monocyklischen Terpene hat, ist bisher nur wenig untersucht. Folgendes ist über seine Konstitution bekannt.

Semmler hat das Isothujon, den Stammkörper des Thujens, einer vorsichtigen Oxydation unterzogen[3]) und als erstes Oxydationsprodukt ein Ketolakton, $C_{10}H_{16}O_3$, erhalten, welches bei weiterer Oxydation eine Ketonsäure, $C_8H_{14}O_3$, liefert. Da diese mit alkalischer Bromlösung in Isopropylbernsteinsäure, $C_7H_{12}O_4$, übergeht, so gibt Semmler dem

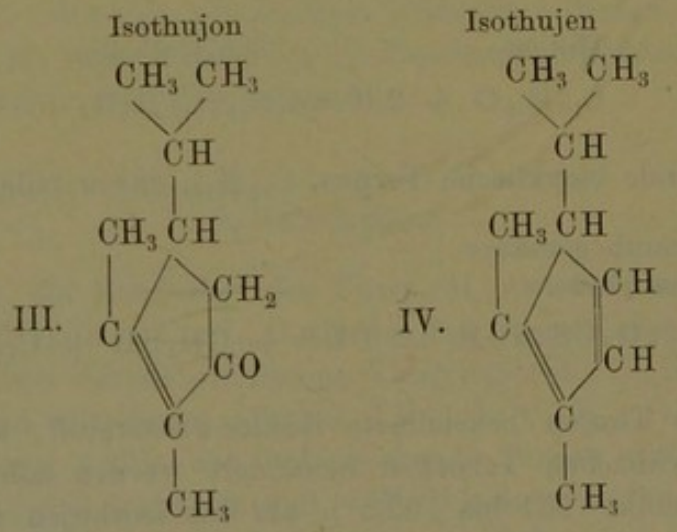
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **286**, 95, 101 (1895). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3118 (1900). — [3]) Ibid. **33**, 275 (1900).

Ketolakton die Formel (I.), und der Säure $C_8H_{14}O_3$ die Formel II. einer β-Isopropyllävulinsäure:



Isothujon hätte demnach die folgende Formel III.; falls keine Umlagerung bei seiner Verwandlung in Isothujen stattfindet, käme diesem Kohlenwasserstoffe die Formel IV. zu:



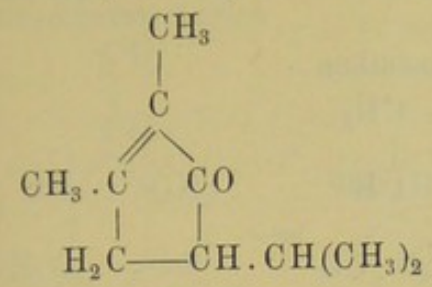
Beide wären demnach Derivate des 1-Isopropyl-4,5-dimethyl-cyklopentans.

Gleichzeitig hatte Wallach[1]) die Oxydation des Isothujons mit Kaliumpermanganat vorgenommen und ebenfalls das Ketolakton, $C_{10}H_{16}O_3$, eine Ketonsäure, $C_9H_{16}O_3$, und die Isopropyllävulinsäure, $C_8H_{14}O_3$, erhalten, deren Abbau zu Isopropylbernsteinsäure nach Semmler weiter bestätigt wurde. Er hob aber hervor, daß letztere Säure sowohl aus einer α- wie aus einer β-Isopropyllävulinsäure entstehen kann, und daß für Isothujon daher zwei Konstitutionsmöglichkeiten in Frage kommen:

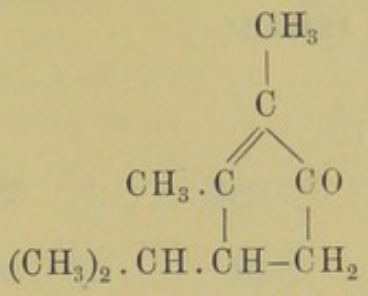
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 323, 333 (1902); vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 426 (1897).

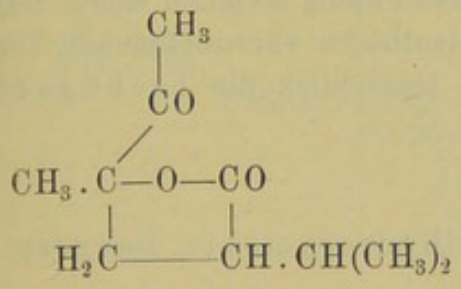
I. Isothujon



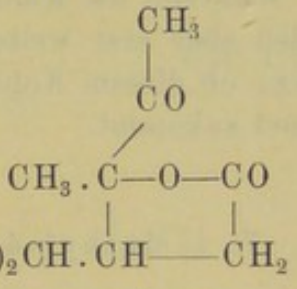
II. Isothujon



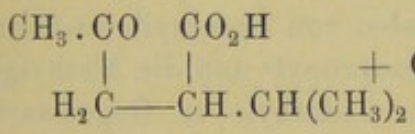
I. Ketolakton



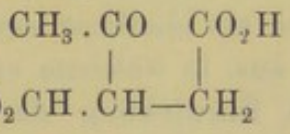
II. Ketolakton



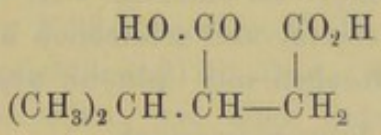
I. α-Isopropyllävulinsäure.



II. β-Isopropyllävulinsäure

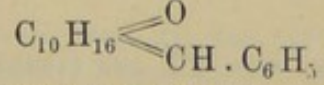


Isopropylbernsteinsäure



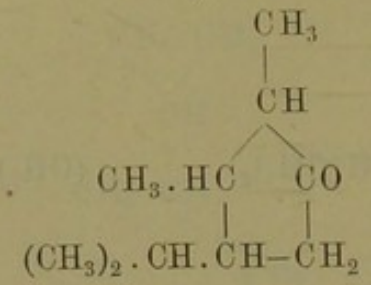
Durch Einwirkung von Benzaldehyd und Natriumäthylat, wobei eine Benzylidenverbindung entstand, wurde nun bewiesen, daß dem Isothujon die von Semmler angenommene Konstitution II. tatsächlich zukommt, weil nur in dem Falle die Benzylidenverbindung entstehen kann, daß die Gruppe —$CH_2.CO$— in ersterem vorhanden ist.

Bei der Reduktion des Isothujons hatte Wallach früher einen sekundären Alkohol, das Thujamenthol, $C_{10}H_{19}.OH$, erhalten, welcher durch Oxydation das entsprechende mit Tetrahydrocarveol isomere Keton, das Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, liefert. Daß dieses ebenfalls β-Isopropyllävulinsäure als letztes Oxydationsprodukt liefert (Semmler) und nach Wallach in eine Benzylidenverbindung,



übergeht, wird dadurch erklärt, daß es denselben Fünfring wie Isothujon enthält:

Thujamenthon

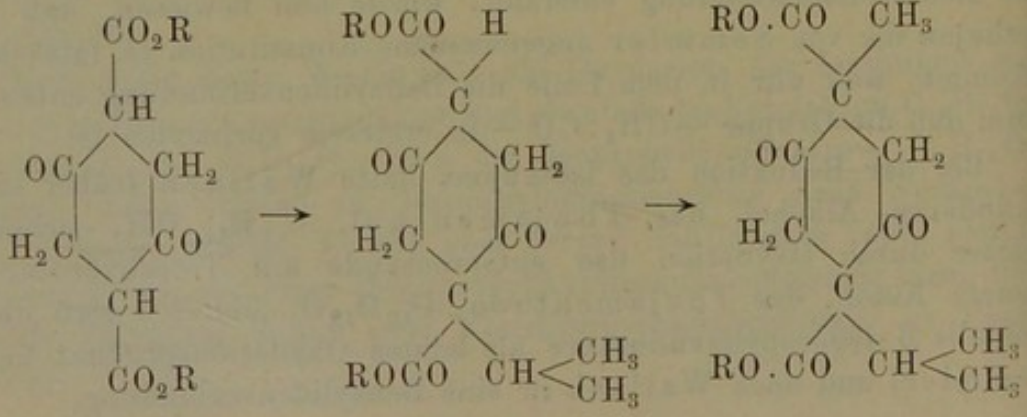


Während die Konstitution des Isothujons ziemlich sicher feststeht, werden aber erst weitere mit dem Isothujen vorzunehmende Versuche lehren, ob diesem Kohlenwasserstoff tatsächlich die Tschugaeffsche Formel zukommt.

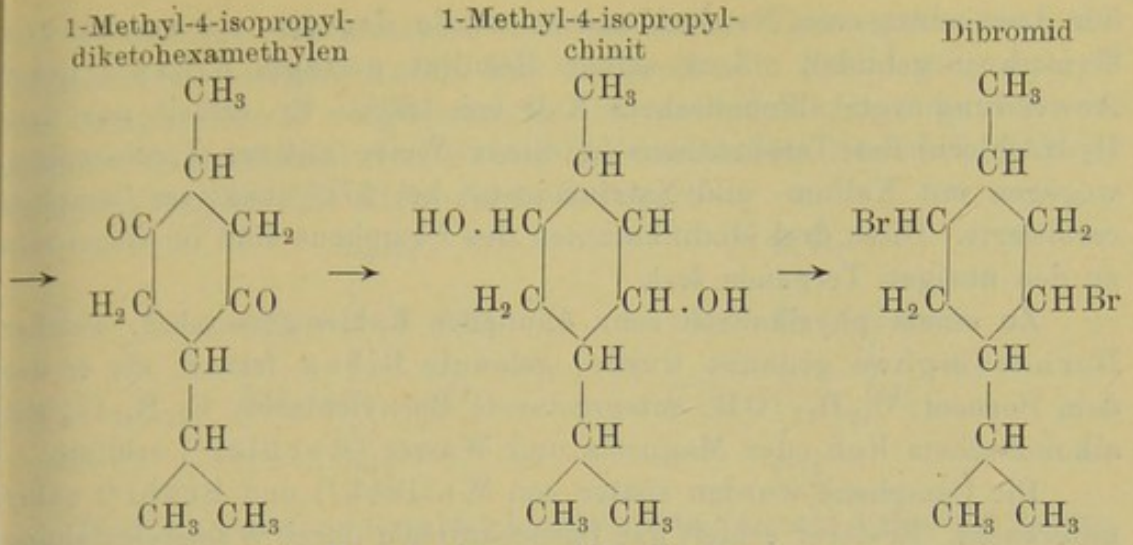
7. 1-Methyl-4-isopropyldihydrocymol (v. Baeyer).

Die von v. Baeyer[1]) 1893 ausgeführten, auf eine totale Synthese eines Terpens gerichteten Versuche, resultierten in einem Kohlenwasserstoff der obigen Konstitution, der sich aber mit keinem bekannten Terpen als identisch erwies. Er ging dabei von Succinylbernsteinsäureester aus, in welchem er successive die Isopropyl- und die Methylgruppe durch Einwirkung der entsprechenden Jodalkyle in Gegenwart von Natriumalkoholat einführte, die erhaltene Verbindung verseifte und nachher die Carboxyle abspaltete. Das zweifach alkylierte Diketohexamethylen wurde nachher in dem entsprechenden doppelsekundären Alkohol, Methylisopropylchinit, verwandelt. In letzterem wurden die Hydroxyle durch Brom ersetzt und schließlich aus dem Dibromid 2 Mol. Bromwasserstoff durch Kochen mit Chinolin abgespalten:

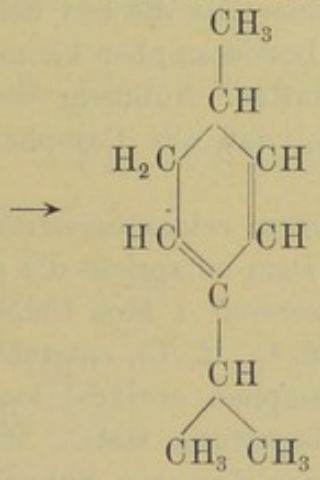
Succinylbernsteinsäureester → Isopropylsuccinylbernsteinsäureester → Methylisopropylsuccinylbernsteinsäureester



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 232 (1893).



1-Methyl-4-isopropyldihydrocymol; $\Delta^{3,5}$-Menthadien.



Die Bromwasserstoffabspaltung konnte natürlich verschiedentlich stattfinden. Wie früher angegeben wurde (S. 133), legte v. Baeyer später[1]) dem erhaltenen Kohlenwasserstoff die oben abgebildete Konstitution bei; seine Beweisführung ist aber, wegen später entdeckter Tatsachen, hinfällig geworden, wie auch bereits a. a. O. angegeben worden und später im speziellen Teil erörtert wird.

II. Bicyklische Terpene.

1. Camphen.

a) Ältere Untersuchungen.

Camphen wurde von Berthelot[2]) durch Erhitzen des Hydrochlorids, $C_{10}H_{17}Cl$, und des Hydrobromides, $C_{10}H_{17}Br$, des Pinens mit trockener Seife oder Natriumstearat auf 200 bis 220° zuerst dargestellt. Vom linksdrehenden Pinen, dem Terebenthen, ausgehend, erhielt er linksdrehendes Camphen, das Terecamphen, während rechtsdrehendes Pinen, das Australen, rechtsdrehendes Austracamphen lieferte. Bei

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 453 (1894). — [2]) Compt. rend. **47**, 266 (1858); Ann. Chem. Pharm., Suppl. **2**, 226 (1862).

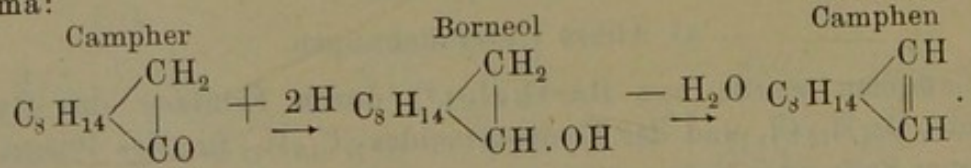
der Anwendung von Natriumbenzoat wurde dagegen ein inaktives Camphen gebildet. Zum selben Resultat gelangte Riban[1]) unter Anwendung von alkoholischem Kali bei 180°. Er erhielt aus dem Hydrochlorid des Terebenthens in dieser Weise aktives Terecamphen, wogegen mit Kalium- und Natriumacetat bei 170° inaktives Camphen resultierte. Diese drei Modifikationen des Camphens sind im Gegensatz zu den übrigen Terpenen fest.

Zu einem physikalisch sehr ähnlichen Kohlenwasserstoff, welcher Bornecamphen genannt wurde, gelangte Riban ferner, als er das dem Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$, entsprechende Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, mit alkoholischem Kali oder Magnesia und Wasser (Kachler[2]) erhitzte.

Die Camphene wurden später von Wallach[3]) und Brühl[4]) näher untersucht. Ersterer erhielt das Bornecamphen durch Wasserentziehung aus dem Borneol, sowie durch trockenes Erhitzen von Bornylaminchlorhydrat. Nach Brühl zeigen einerseits die aus den Pinenen erhaltenen Camphene, und anderseits das Bornecamphen kleinere Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften. Nunmehr wird die von Wallach zuerst ausgesprochene Ansicht, daß alle Camphene strukturidentisch sind, allgemein angenommen.

Das Camphen enthält, seinem refraktometrischen Verhalten nach, eine Doppelbindung (Brühl). Dem entspricht die schon lange bekannte Tatsache, daß der Kohlenwasserstoff 1 Mol. Chlorwasserstoff addiert, wobei das Camphenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, entsteht. Eine alkoholische oder ätherische Lösung von Camphen entfärbt zwei Atome Brom; zugleich findet Bromwasserstoffabspaltung statt. Wird das Produkt mit Wasserdampf destilliert, so resultiert ein Substitutionsprodukt, das Monobromcamphen (Wallach[5]). Aus den Rückständen der Destillation gelang es Reychler[6]), das Camphendibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, in fester, gut charakterisierter Form zu isolieren[7]). Dasselbe entsteht auch, wenn Camphen bei $-10°$ in Ligroinlösung bromiert wurde.

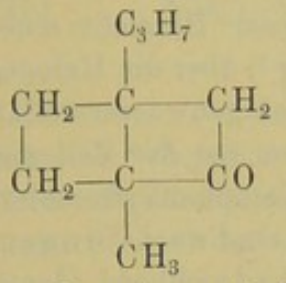
Nach diesen Untersuchungen wäre das Camphen, seiner Zusammensetzung nach, ein bicyklisches Terpen mit einer Äthylenbindung. Infolge seiner leicht erfolgenden Entstehung aus Borneol wurde die Konstitution desselben mit der des Camphers nahe verknüpft, gemäß dem Schema:



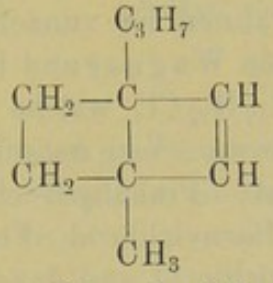
[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **6**, 353 (1875); vgl. Bouchardat und Lafont, Bull. soc. chim. [2] **47**, 488 (1887). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **197**, 86 (1879); vgl. Kachler und Spitzer, ibid. **200**, 340 (1880). — [3]) Ibid. **230**, 233 (1885); **239**, 6 (1887); **245**, 209 (1888); **252**, 140 (1889); **269**, 349 (1892). Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1553 (1891). — [4]) Ibid. **25**, 145, 160 (1892); — [5]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 237 (1885). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 900 (1896). — [7]) Vgl. Semmler, ibid. **33**, 3426 (1900).

Je nachdem die Ansichten über die innere Zusammensetzung des Camphers wechselten, wurde eine entsprechende Abänderung auch in der Camphenformel vorgenommen. So war z. B. folgender aus der älteren Campherformel von Bredt (I.) hergeleitete Ausdruck (II.) für Camphen längere Zeit allgemein in Gebrauch:

I.

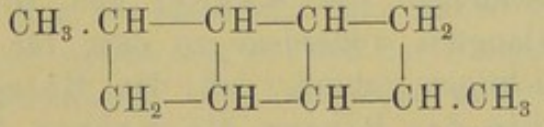


II.

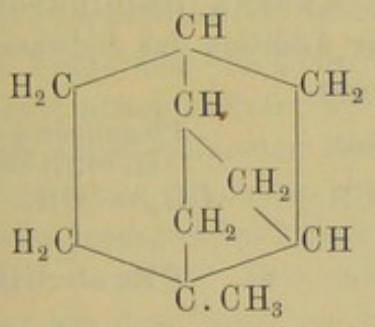


Doch sind auch andersartig konstituierte Formeln diskutiert worden. Beispielsweise wurde Formel III. von Collie[1]), IV. von Marsh[2]) und V. von Dodge[3]) vorgeschlagen:

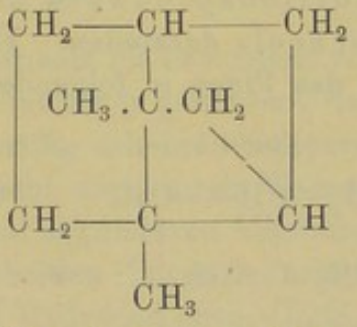
III.



IV.



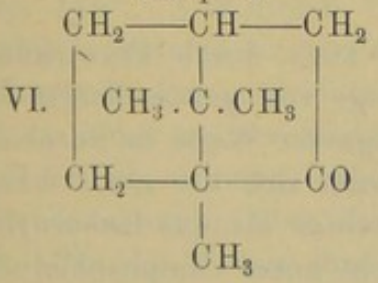
V.



Aus seiner neueren Campherformel (VI.), die aus später zu erörternden Gründen die einzige ist, welche das gesamte Verhalten des Camphers zu erklären vermag, leitete Bredt[4]) den Ausdruck VII. für Camphen her:

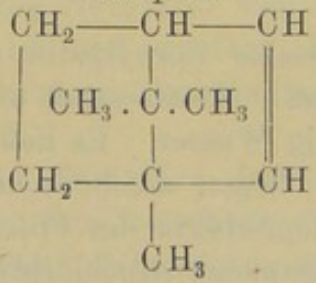
Campher

VI.



Camphen

VII.



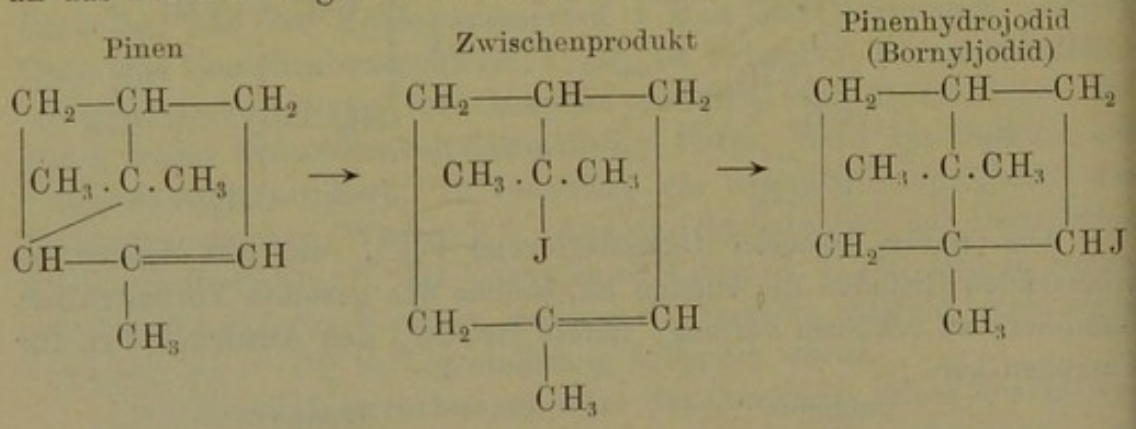
b) Neuere Untersuchungen.

Die vorstehende Campherformel ist in der letzten Zeit in Zweifel gezogen worden, nicht etwa Einwände halber gegen die zugehörige

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1112 (1892). — [2]) Chem. Centralbl. 1899, I, S. 791. — [3]) Ibid. 1902, II, S. 591. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3047 (1893).

Formel für Campher, sondern weil die Ansicht aufgenommen ist, daß bei dem Übergang des Camphers bzw. des Borneols in Camphen Umlagerungen innerhalb des Camphermoleküles stattfinden. Vor allen sind als Vertreter dieser Ansicht Wagner und Semmler zu nennen.

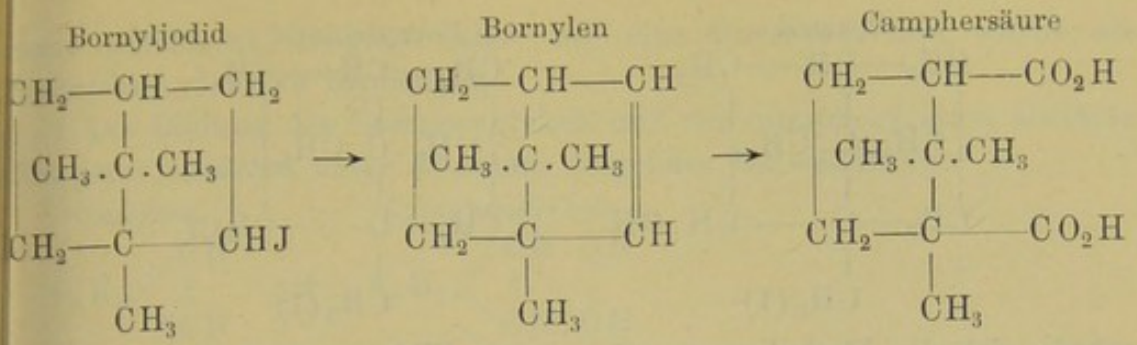
Zu erwähnen ist zunächst in dieser Hinsicht eine Reihe Untersuchungen von Wagner und Brickner[1]) über die Halogenverbindungen des Typus $C_{10}H_{17}Cl$, welche unter Halogenwasserstoffabspaltung zum Camphen führen. Von denselben waren vor der Zeit nicht weniger als vier bekannt: Pinenhydrochlorid, Camphenhydrochlorid, Isobornylchlorid und Bornylchlorid. Von diesen sind nach Jünger und Klages[2]) das Isobornylchlorid und das Camphenhydrochlorid identisch, weil beide Isobornylacetat, den Essigsäureester des mit dem Borneol isomeren Isoborneols (s. unten) liefern. Reychler[3]) hat gleichzeitig aus anderen Gründen dieselbe Ansicht ausgesprochen. Sie wurde auch durch die erwähnten Untersuchungen von Wagner und Brickner bestätigt. Diese Forscher gelangten außerdem zu dem für die Terpen- und Campherchemie wichtigen Schluß, daß die Halogenwasserstoffadditionsprodukte des Pinens die wahren Haloidäther des Borneols darstellen. Es würde z. B. die Addition des Jodwasserstoffs an das Pinen in folgender Weise stattfinden:



Dasselbe Bornyljodid erhielten sie auch durch Einwirkung von trockenem Jodwasserstoff auf ein Gemenge von gewöhnlichem Borneol mit wenig Wasser. Es ließ sich in geeigneter Weise in Borneol überführen. Gegen alkoholisches Kali erwiesen sich die somit erhaltenen Additionsprodukte des Pinens viel resistenter als das Isobornylchlorid (bzw. Camphenhydrochlorid), welches leicht unter Camphenbildung reagierte. Das Pinenhydrojodid (Bornyljodid) lieferte hierbei, neben etwas Camphen, ein neues Terpen, das Bornylen (Schmp. 98°), welchem die von Bredt für das Camphen gegebene Konstitution (s. oben) zukommen muß, da es bei der Oxydation Camphersäure liefert:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2302 (1899); **33**, 2121 (1900). — [2]) Ibid. **29**, 544 (1896). — [3]) Ibid. **29**, 697 (1896).



Das Camphen ist dagegen nicht in Camphersäure überführbar (Semmler[1]). Demselben muß daher nach Wagner eine andere Konstitution zukommen (vgl. weiter unten S. 158).

Es entsteht nun die Frage, welche Konstitution dem Isoborneol zukommt, welches neben dem isomeren Borneol bei der Reduktion des Camphers mit Natrium entsteht[2]) und längere Zeit als mit diesem Körper stereomer aufgefaßt wurde. Daß Isoborneol dem Camphen nahe verwandt ist, ging aus einer wichtigen Arbeit von Bertram und Wahlbaum[3]) hervor, welche zeigten, daß der Essigsäureester des Isoborneols bei der Einwirkung von Essigsäure und Schwefelsäure auf Camphen in quantitativer Ausbeute entsteht.

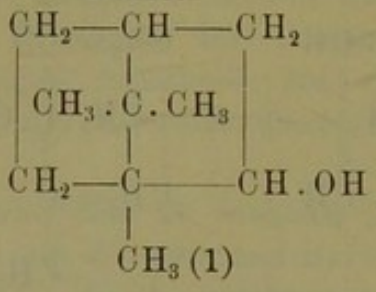
Die Frage über die Konstitution des Isoborneols ist besonders von Semmler[4]) näher erörtert worden. Er hatte früher[5]) gefunden, daß Zinkstaub unter geeigneten Bedingungen, bei mäßig erhöhter Temperatur, den tertiären Alkoholen ihr Hydroxyl entzieht und durch Wasserstoff ersetzt, wogegen das Agens mit primären und sekundären Alkoholen nur träge reagiert. Bei der Prüfung der beiden Borneole erhielt Semmler aus dem Isoborneol hauptsächlich ein Hydrocamphen, $C_{10}H_{18}$, vom Schmelzp. 85°, wogegen das Borneol nicht in Reaktion gebracht werden konnte. Von dem Haloidäther des Borneols (Pinenhydrochlorid, vgl. oben) gelangte er dagegen bei der Reduktion durch Alkohol und Natrium zu einem isomeren Hydrocamphen (Camphan, vgl. S. 206) vom Schmelzp. 155°. Aus diesen Ergebnissen zog Semmler den Schluß, daß erstens Isoborneol ein tertiärer Alkohol ist, und zweitens, daß den beiden Borneolen ein ungleiches Kohlenstoffskelett zu Grunde liegt, eine Ansicht, die indes weitere Bestätigung bedarf.

Auf Grund weiterer Arbeiten gelangte Semmler ferner[6]) zu folgender Anschauung über die Konstitution des Camphens und Isoborneols. Bei der Wasser- bzw. Halogenwasserstoffabspaltung aus dem Borneol bzw. dem Pinenhydrochlorid (Bornylchlorid), welche er im Sinne der Bredtschen Anschauung formulierte:

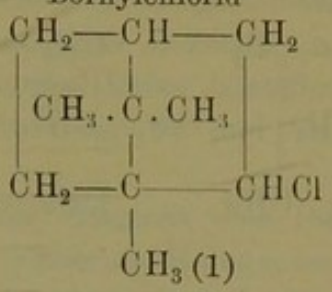
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3420 (1900). — [2]) Montgolfier, Compt. rend. **83**, 341 (1876); Haller, ibid. **109**, 187 (1889). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 1 (1894). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 774 (1900). — [5]) Ibid. **27**, 2520 (1894). — [6]) Ibid. **35**, 1016 (1902), vgl. außerdem ibid. **33**, 3428 (1900).

Borneol

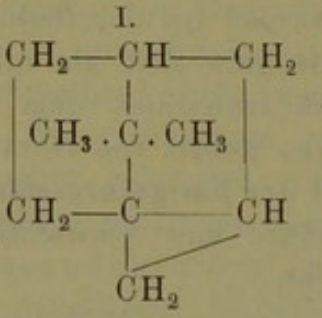


Bornylchlorid

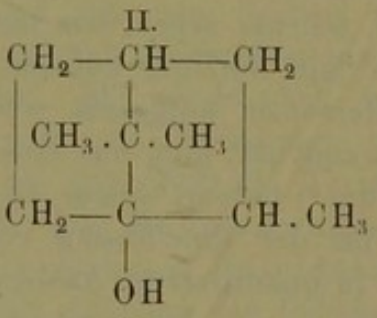


würde sich die Methylgruppe (1.) unter Bildung eines intermediären Produktes (I.) mit einem Trimethylenring beteiligen. Durch Wasseranlagerung könnte daraus das Isoborneol (II. bzw. III.), und aus dem Isoborneol (III.) durch erneute Wasserabspaltung das Camphen (IV.) entstehen:

I.

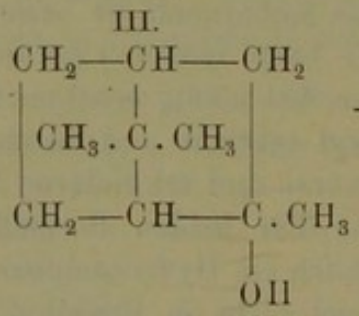


II.

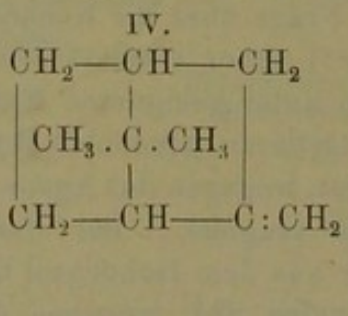


III.

oder



IV.



Wagner ist auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen über die Oxydationsprodukte des Camphens bei einem anderen Ausdruck für die Konstitution des Camphens stehen geblieben.

In einer älteren Arbeit[1]) zeigte er, daß bei vorsichtiger Behandlung des Camphens mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung der Camphenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, entsteht, ein neuer Beweis, daß der Kohlenwasserstoff eine Äthylenbindung enthält.

In einer späteren Untersuchung[2]) wandte Wagner seine Aufmerksamkeit den bei der alkalischen Permanganatoxydation entstehenden Säuren zu. Aus dem Rohprodukte wurden zwei Säuren isoliert. Die eine war zweibasisch und hatte die Zusammensetzung der Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, war aber mit dieser isomer (Schmelzp. 135,5 bis 136°) und wurde Camphencamphersäure (siehe unten) genannt. Die zweite hatte die Formel $C_{10}H_{16}O_3$ (Schmelzp. 171,5 bis 172,5°), war gegen Hydroxyl-

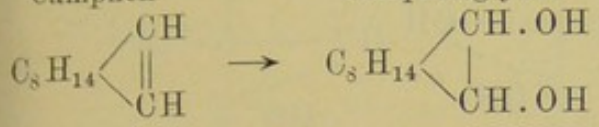
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2311 (1890). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**, 64 (1896); **29**, 124 (1897); vgl. auch Wagner, Moycho und Zienkowski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1032 (1904).

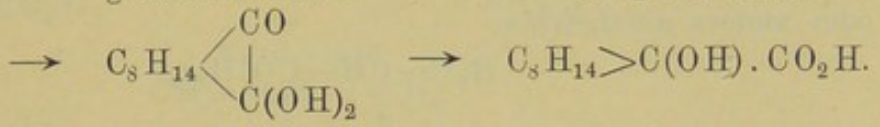
amin indifferent, reagierte aber wie eine Oxysäure, und wurde als Camphenylsäure bezeichnet.

Die Bildung des Camphenglykols und der Camphenylsäure erklärte Wagner zunächst unter Annahme folgender Umwandlung:

Camphen → Camphenglykol



Hydrat eines intermediär gebildeten Ketons → Camphenylsäure



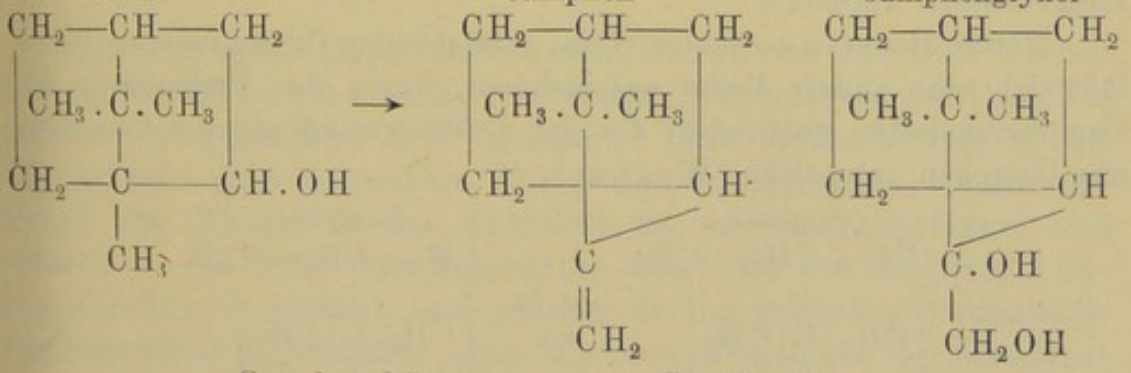
Diese Formel der Camphenylsäure stand mit den Ergebnissen ihrer Oxydation durch feuchtes Bleioxyd im Einklang. Es entstand dabei nach folgender Gleichung

$$C_8H_{14}{>}C(OH).CO_2H + O = C_8H_{14}{>}CO + H_2O + CO_2,$$

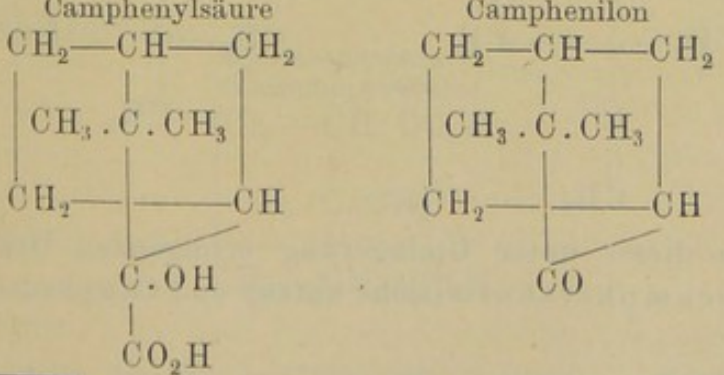
ein Keton, das Camphenilon, $C_9H_{14}O$, also ein Ringhomologes des Camphers.

In einer weiteren Abhandlung[1]) kam Wagner, und zwar früher als es Semmler tat, zu der Ansicht, daß dem Camphen ein anderes Kohlenstoffskelett zukäme. Er legte dem Campher die Bredtsche Formel bei und erklärte die Bildung des Camphens vermittelst einer innerhalb des Ringes erfolgenden Umlagerung, welche der Umwandlung des Pinakolins in Tetramethyläthylen entspricht. Dies, sowie die Bildung der durch Oxydation entstehenden Körper erklärte er in folgender Weise:

Borneol → Camphen → Camphenglykol

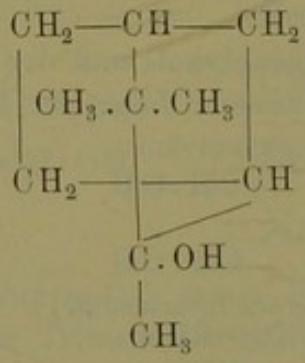


Camphenylsäure → Camphenilon

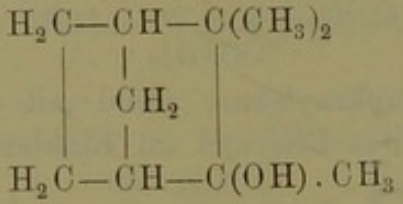


[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 680 (1899).

Dem Isoborneol käme nach dieser Auffassung die Formel:

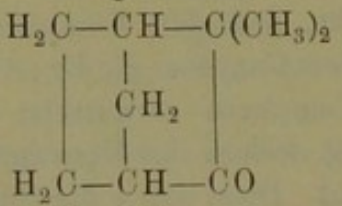


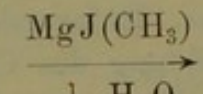
oder anders geschrieben



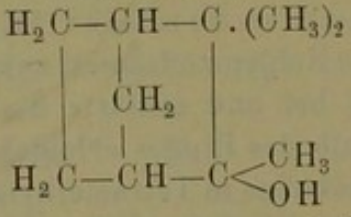
zu. Dem entsprechend versuchten es Tschugaeff, sowie Wagner, Moycho und Zienkowski[1]), von Camphenilon ausgehend mittels Magnesiummethyljodid synthetisch darzustellen:

Camphenilon





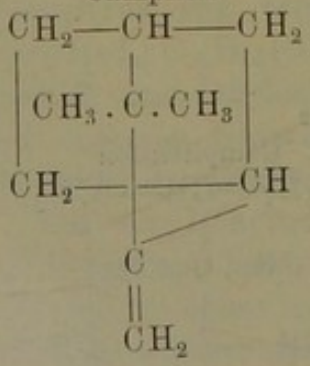
Isoborneol



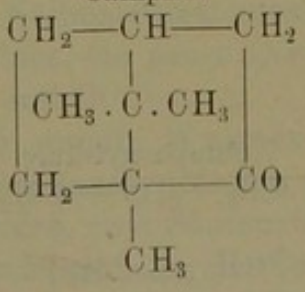
aber vergebens. Statt Isoborneol entstand ein isomerer, bei 118° schmelzender Alkohol.

Neben diesen in normaler Weise entstehenden Oxydationsprodukten läßt sich eine andere Reihe wahrnehmen, worin eine Umlagerung des Campherskelettes stattfindet, die der Rückverwandlung des Camphers aus Camphen entspricht (Wagner):

Camphen

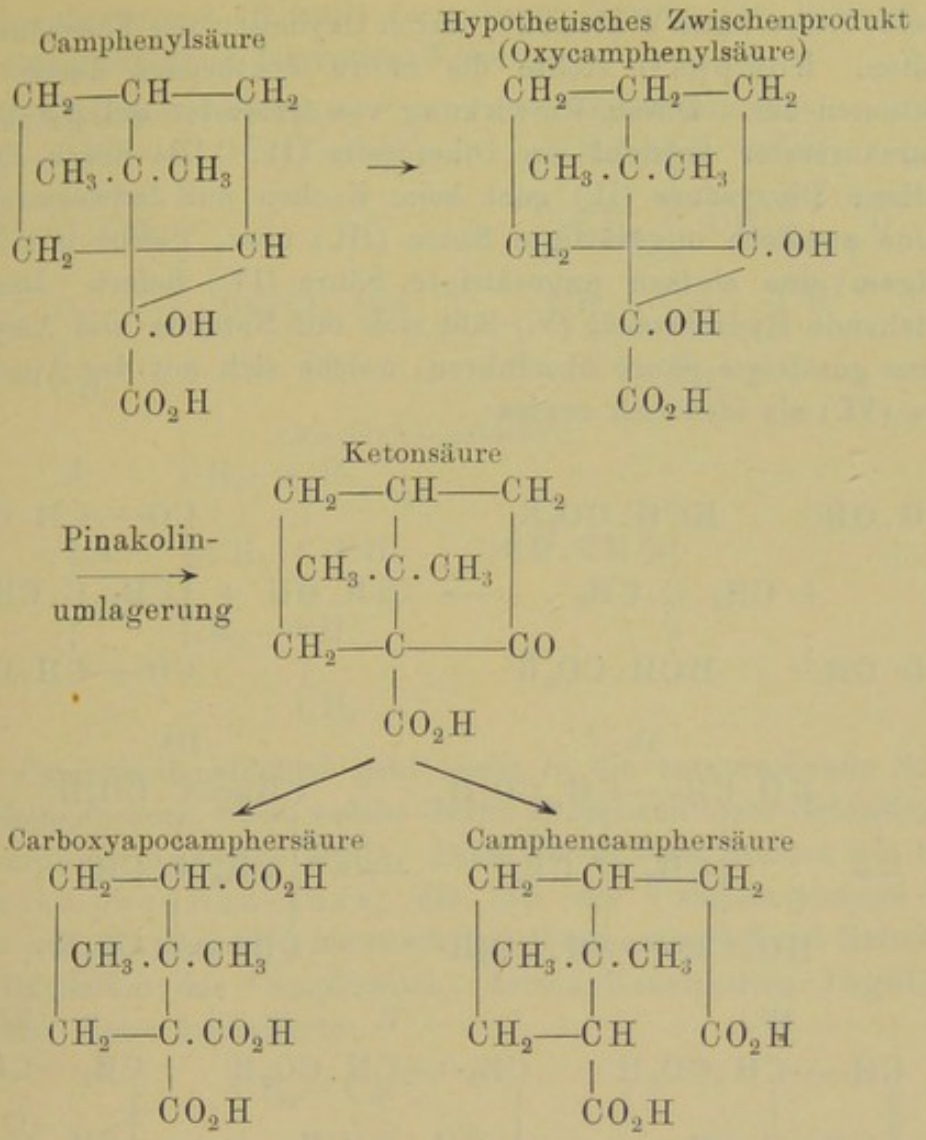


Campher

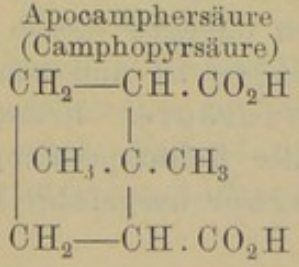


Die Produkte dieser unter Umlagerung erfolgenden Oxydation sind Carboxyapocamphersäure (siehe unten) und Camphencamphersäure (vgl. oben):

[1]) loc. cit.

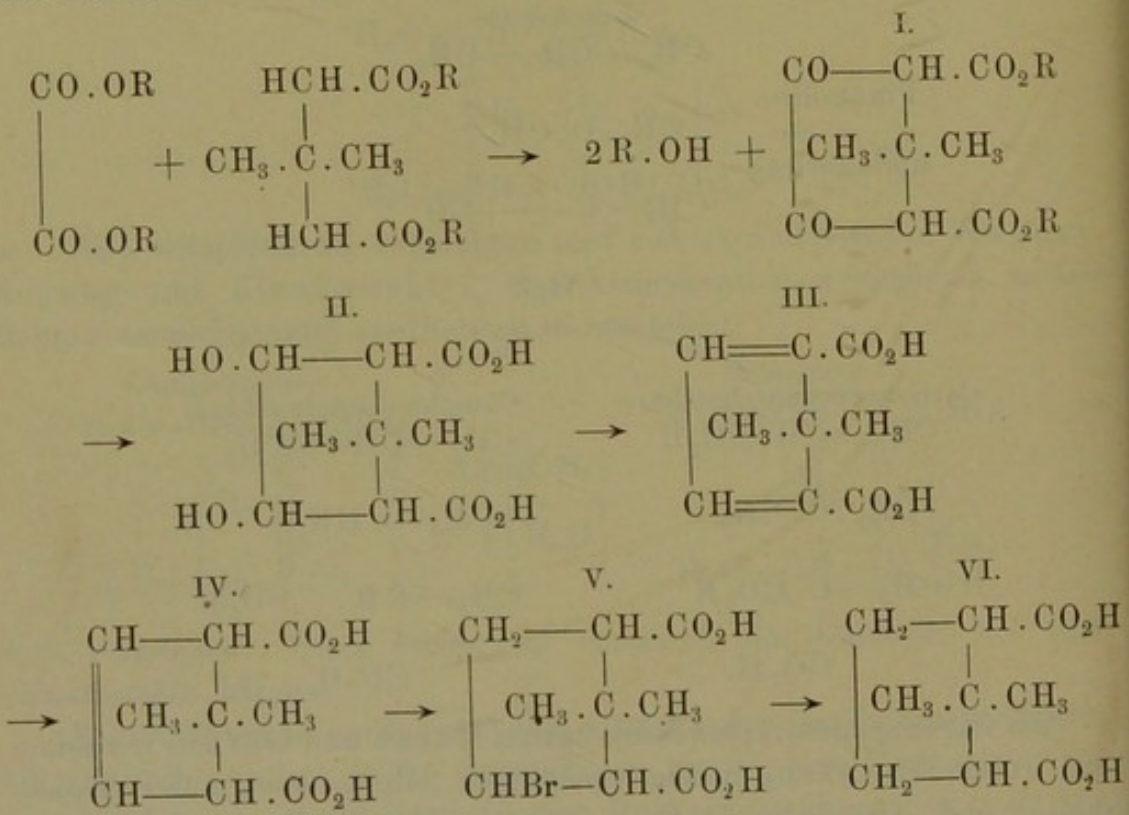


Die Carboxyapocamphersäure hatten Marsh und Gardner[1]) schon 1891 durch Einwirkung mäßig verdünnter Salpetersäure auf Camphen erhalten und „Camphoic Acid" genannt. Beim Erhitzen zeigt sie die Eigenschaften einer Malonsäure. Sie geht unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser in das Anhydrid der cis-Camphopyrsäure und daneben in die trans-Camphopyrsäure über, die von Bredt[2]) Apocamphersäure genannt und welcher die im folgenden Formelbilde wiedergegebene Konstitution eines niederen Homologen der Camphersäure beigelegt wurde:



[1]) Journ. chem. Soc. **59**, 64 (1891); **69**, 74 (1896). — [2]) Chem.-Ztg. **20**, 842 (1896).

Dieselbe Säure hatte Wallach[1]) durch Oxydation des Fenchens (S. 163) erhalten. Komppa[2]) stellte die Säure synthetisch durch folgende Reaktionen dar. Durch Einwirkung von Oxalester auf $\beta\beta$-Dimethylglutarsäureester entsteht ein Diketoester (I). Die durch Reduktion erhaltene Dioxysäure (II.) geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in eine zweifach ungesättigte Säure (III.) über, welche mit Natriumamalgam eine einfach ungesättigte Säure (IV.) liefert. Das daraus entstehende Hydrobromid (V.) läßt sich mit Natrium und Amylalkohol in eine gesättigte Säure überführen, welche sich mit der Apocamphersäure (VI.) als identisch erwies:



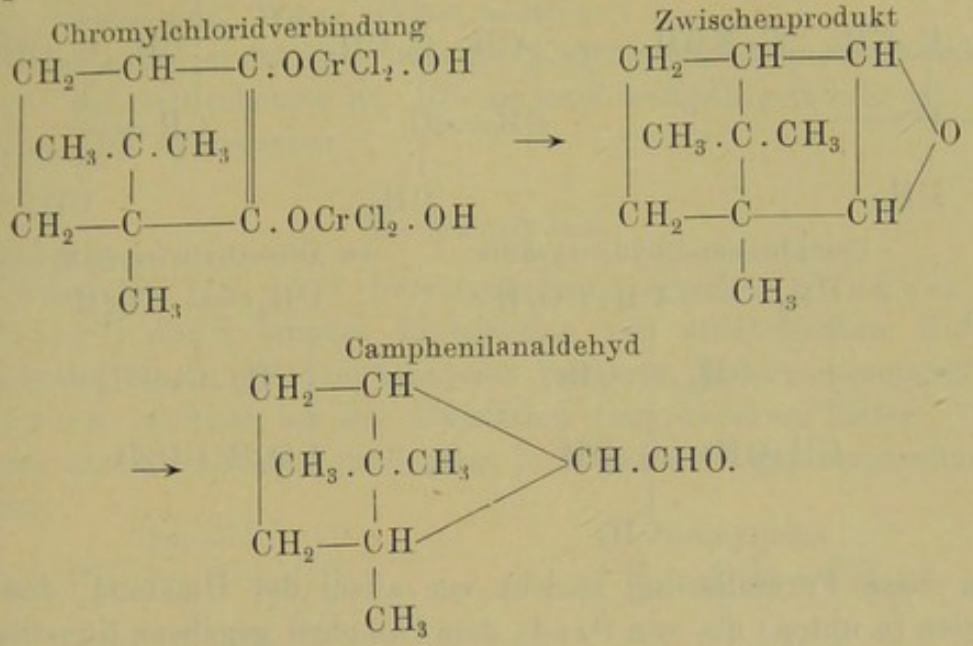
Zu den Oxydationsprodukten des Camphens gehören auch die von Bredt und Jagelki[3]) erhaltenen Verbindungen der Camphenilangruppe.

Durch Einwirkung von Chromylchlorid auf Camphen hatte Etard[4]) einen Aldehyd, welchem er die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ beilegte und daraus eine Säure von der angeblichen Formel $C_{10}H_{14}O_2$ erhalten. Bredt und Jagelki wiesen dagegen diesen Körpern die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{16}O_2$ zu und nannten sie Camphenilanaldehyd und Camphenilansäure. Ersterer fand sich auch unter den neutralen Produkten der Kaliumpermanganatoxydation des Camphens (S. 153), welche Wagner ausgeführt hatte. Unter Anwendung

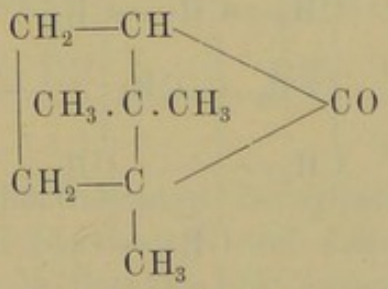
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 317 (1898); **315**, 291 (1901). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2472 (1901). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **310**, 112 (1900). — [4]) Compt. rend. **116**, 434 (1893).

seiner Camphenformel (S. 149) formulierte Bredt die Bildung des Camphenilanaldehyds in folgender Weise:



Der Camphenilanaldehyd geht leicht in die entsprechende Säure, die Camphenilansäure, über, welche durch Bromieren ihres Chlorides die Bromcamphenilansäure ergibt. Diese liefert beim Kochen mit Soda die Oxycamphenilansäure, die mit der Camphenylsäure von Wagner und Majewski[1]) identisch ist. Dem entsprechend liefert sie bei der Oxydation das Camphenilon, dessen Konstitution Jagelki[2]) in folgender Weise formulierte:

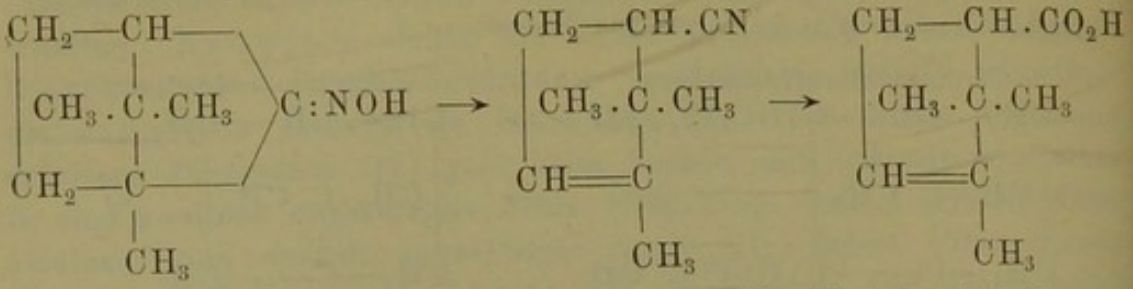


Das Camphenilon verhält sich in der Tat dem Campher, dessen Ringhomologes es darstellt, ganz ähnlich, und zwar nicht nur chemisch, sondern auch physiologisch (Geppert[2]). Durch Einwirkung von Acetylchlorid geht sein Oxim in das Nitril einer ungesättigten Säure, der Camphoceensäure, über, ähnlich wie Campheroxim Campholensäure gibt (S. 212). Jene liefert mit Kaliumpermanganat die Camphoceandihydroxysäure, welche weiter mit Salpetersäure zu $\alpha\alpha$-Dimethyltricarballylsäure oxydiert wird. Nach Jagelki[3]) werden diese Umsetzungen im Sinne der Bredtschen Auffassung in folgender Art erklärt

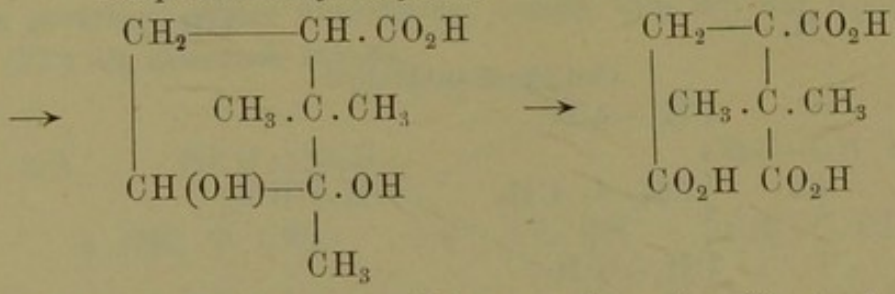
---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 124 (1897); vgl. auch ibid. **28**, 73 (1896). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1499 (1899). — [3]) loc. cit. S. 1511.

Oxim des Camphenilons → Nitril → Camphoceensäure

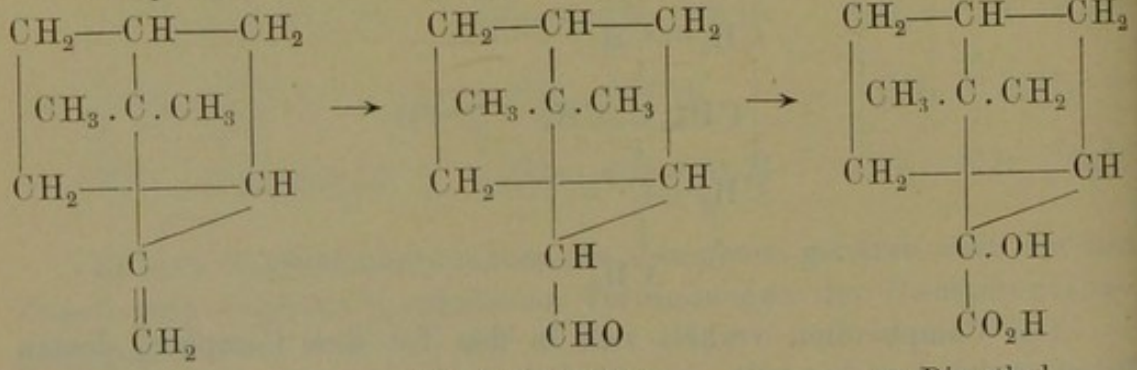


→ Camphoceandihydroxysäure → αα-Dimethyltricarballylsäure

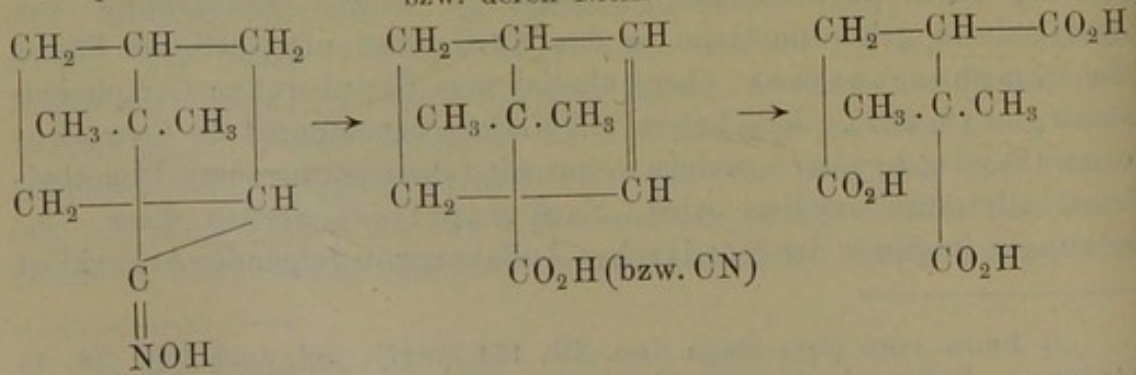


Gegen diese Formulierung spricht vor allem der Umstand, daß das Bornylen (s. unten) die von Bredt dem Camphen gegebene Konstitution besitzt. Dazu kommt ferner, daß, wenn der Camphoceensäure die obige Konstitution zukäme, sie mit der α-Campholytsäure (vgl. S. 198) identisch sein müßte, während ihr nach Jagelki andere Eigenschaften zukommen. Daß sie in der Tat die α-Campholytsäure nicht darstellt, haben Blaise und Blanc[1]) bewiesen. Diese Forscher und auch Bouveault[2]) schließen sich den von Wagner (siehe oben) entwickelten Anschauungen

Camphen → Camphenilanaldehyd → Oxycamphenilansäure



Camphenilonoxim → Camphoceensäure bzw. deren Nitril → αα-Dimethyltricarballylsäure



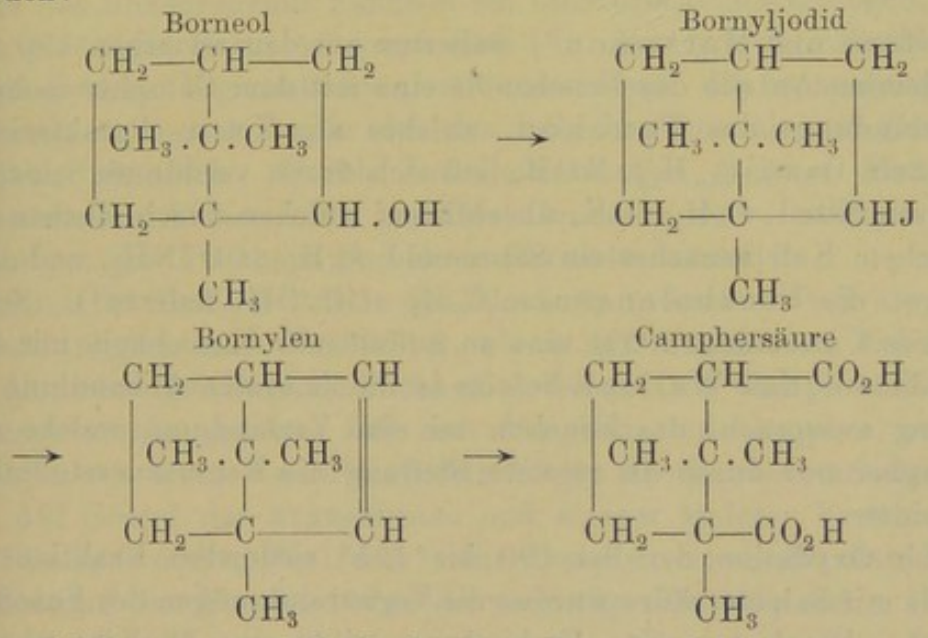
[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 164 (1900). — [2]) Ibid. [3] **23**, 535 (1900).

über die Konstitution des Camphens und Camphenilons an. Die Körper der Camphenilangruppe können von dem Wagnerschen Standpunkte aus in vorstehender Weise erklärt werden.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Wagnersche Camphenformel zur Zeit die wahrscheinlichste ist. Ob sie auch endgültig richtig ist, bleibt dagegen noch abzuwarten.

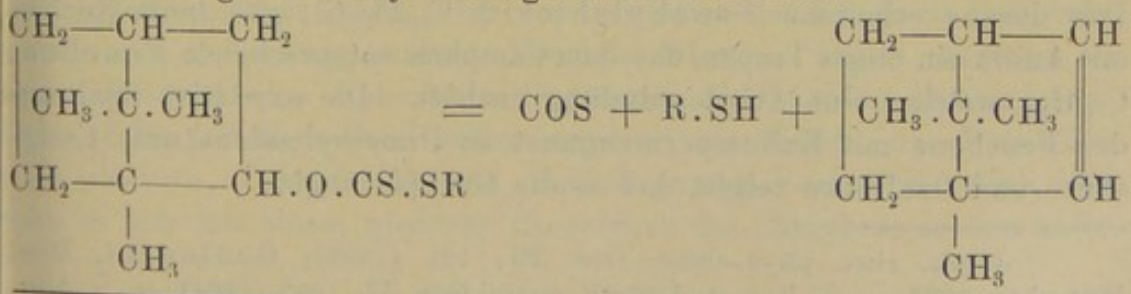
2. Bornylen.

Wie oben (S. 151) hervorgehoben, erhielten Wagner und Brickner[1]) durch längere Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bornyljodid einen mit dem Camphen isomeren Kohlenwasserstoff, das Bornylen, welches bei der Oxydation Camphersäure liefert. Seine Bildung und Konstitution muß daher in folgender Weise veranschaulicht werden:



Die gebildete, aus rechtsdrehendem Bornyljodid erhaltene Camphersäure ist rechtsdrehend (Aschan[2]), und daher bleibt auch bei dem Übergang des Borneols in Bornylen die Asymmetrie des Systems erhalten.

Zu demselben Schluß in bezug auf die Konstitution des Bornylens führt die von Tschugaeff[3]) beobachtete Bildung des Bornylens bei der Zersetzung des Bornylxanthogenats in der Hitze:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2121 (1900). — [2]) Privatmitteilung. — [3]) Chem.-Ztg. **24**, 519 (1900); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 439, 534 (1903).

Bornylen zeigt in reinem Zustande einen weit höheren Schmelzpunkt (103 bis 104°) als das Camphen (vgl. den spezifischen Teil des Werkes).

Anhang: Cyklen, $C_{10}H_{16}$.

Im Jahre 1897 erhielten Wagner und Godlewski[1]) bei der Einwirkung von Zinkstaub auf das feste Pinenbromid einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, welchem Wagner den Namen Cyklen beilegte. Derselbe Körper ist dem durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Isoborneol erhaltenen Camphen in kleiner Menge beigemengt (auf 2700 g Camphen 10 g Cyklen). Er siedet nach Wagner, Moycho und Zienkowski[2]) bei 153°, schmilzt bei 67,5° und ist gesättigter Natur.

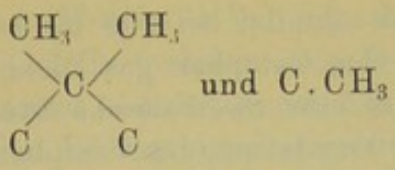
3. Fenchen.

Wallach und Hartmann[3]) isolierten aus dem zwischen 190 und 200° siedenden Anteile des Fenchenöls eine mit dem Campher isomere, ölige Verbindung, das Fenchon, welches als Keton charakterisiert wurde. Sein Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, ließ sich durch verdünnte Schwefelsäure in ein Nitril, $C_9H_{15}.CN$, überführen, welches durch Kochen mit alkoholischem Kali zunächst ein Säureamid, $C_9H_{15}.CO.NH_2$, und dann eine Säure, die Fencholensäure, $C_9H_{15}.CO.OH$, lieferte[4]). Schon durch diese Umsetzungen trat eine so auffallende Ähnlichkeit mit dem Campher hervor, daß Wallach bereits in dieser ersten Abhandlung die Vermutung aussprach, das Fenchon sei eine Verbindung, welche sich vom Campher nur durch die relative Stellung des Ketonsauerstoffatoms unterscheidet.

Durch Oxydation der bei 190 bis 195° siedenden Fraktion des Fenchelöls mit Salpetersäure wurden die Verunreinigungen des Fenchons entfernt[5]). Die feste, reine Verbindung zeigte eine ähnliche physiologische Wirkung wie Campher und drehte das polarisierte Licht nach rechts (D-Fenchon). Chemisch wurde seine Ähnlichkeit mit dieser Verbindung durch folgende Reaktion erhärtet. Durch Einwirkung von Ammoniumformiat entstand das Fenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$. Natrium und Alkohol reduzierten das Fenchon zu dem linksdrehenden D-l-Fenchylalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, welcher dem Borneol entspricht. Das daraus erhaltene Fenchylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, gab beim Kochen mit Anilin ein öliges Terpen, das dem Camphen entsprechende Fenchen, $C_{10}H_{16}$, welches eine Äthylenbindung enthält. Die oxydative Spaltung des Fenchons mit Kaliumpermanganat in Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Oxalsäure zeigte, daß es die Gruppierungen

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 121 (1897); Godlewski, Diss. Warschau 1903. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1035 (1904). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **259**, 324 (1890). — [4]) Vgl. Cockburn, Journ. chem. Soc. **75**, 501 (1899). — [5]) Wallach, ibid. **263**, 129 (1891).



und $C.CH_3$

enthält.

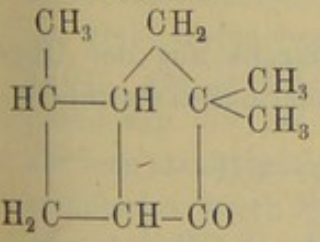
Wie Wallach[1]) ferner zeigte, verhält sich auch das oben genannte Fenchonitril und die Fencholensäure den entsprechenden Campherverbindungen durchaus ähnlich. In beiden Reihen läßt sich eine Äthylenbindung sowohl optisch wie chemisch nachweisen. Die genannten Verbindungen der Fencholensäure enthalten daher noch eine monocyklische Verkettung der Kohlenstoffatome.

In einer weiteren Arbeit[2]) wies Wallach nach, daß das Thujaöl, neben Thujon, ein damit isomeres Keton enthält, welches sich als optischer Antipode des Fenchons aus dem Fenchelöl herausstellte. Wie letzteres zeigte das linksdrehende Fenchon ein Lichtbrechungsvermögen, welches seine gesättigte Natur erkennen ließ. In allen, sowohl chemischen wie physikalischen Eigenschaften, mit Ausnahme des entgegengesetzten Drehungsvermögens, zeigte sich das links-Fenchon als mit dem rechts-Fenchon identisch. Durch Zusammenmischen gleicher Mengen der Komponenten ließen sich inaktive Gemische bzw. racemische Verbindungen der Fenchone und ihrer Derivate darstellen.

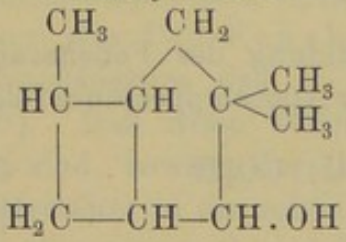
Eine für die Konstitution des Fenchons und seiner Derivate wichtige Beobachtung machte Wallach[3]), als er 1893 nachwies, daß Fenchon mit ähnlicher Leichtigkeit Metacymol liefert, wie Campher Paracymol. Dadurch wurde gezeigt, daß sich Fenchon und Campher bei dieser Reaktion wie Meta- und Paraverbindungen zueinander verhalten.

Auf Grund der angegebenen und einiger anderer Verwandlungen des Fenchons stellte Wallach[4]) für dasselbe, sowie für den Fenchylalkohol und das Fenchen folgende vorläufige Formeln auf:

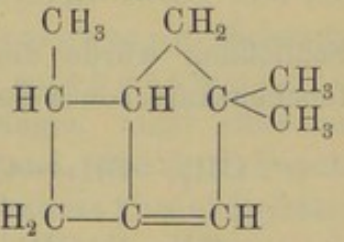
Fenchon



Fenchylalkohol



Fenchen



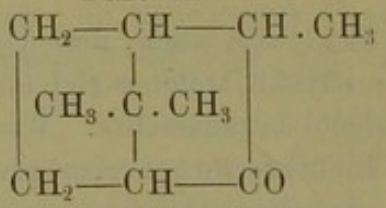
Indeß erhielt er später[5]) bei der Oxydation des Fenchens Resultate, welche zur Aufstellung anderer Formeln führten. Dabei entstand als erstes Produkt eine einbasische Oxysäure, die Oxyfenchensäure, $C_9H_{14}(OH).CO_2H$, welche weiter oxydiert ein Keton, das Fenchocamphoron, $C_9H_{14}O$, lieferte, dessen ganzes Verhalten zeigte, daß man es hier mit einem niederen Homologen des Camphers zu tun hatte.

---

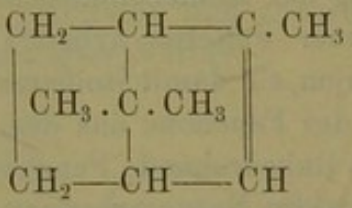
[1]) Ann. Chem. Pharm. **269**, 326, 358, 369 (1892). — [2]) Ibid. **272**, 99 (1893). — [3]) Ibid. **275**, 157 (1893). — [4]) Ibid. **284**, 324, 342 (1895). — [5]) Ibid. **300**, 313 (1898).

Es siedet bei 202° und schmilzt bei 109 bis 110°, im übrigen ist es in seinen Eigenschaften vom Campher gar nicht zu unterscheiden. Bei der Oxydation liefert es eine zweibasische Säure, $C_9H_{14}O_4$, in welcher Wallach die bei der Oxydation des Camphens herauskommende, mit der Camphersäure homologe Camphopyrsäure oder Apocamphersäure (S. 155 u. 156) vermutete, welche Ansicht von ihm später [1]) fest begründet wurde. Unter Berücksichtigung dieser Umstände und Zugrundelegung der Campherformel von Bredt stellte er nunmehr für Fenchon und Fenchen folgende Formeln auf:

Fenchon

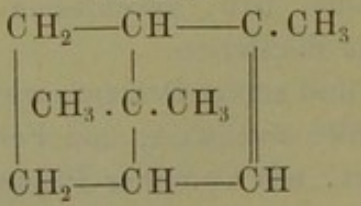


Fenchen

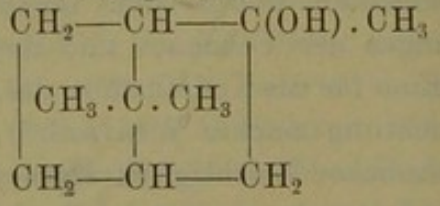


Die Bildung der Oxyfenchensäure wäre unter gleichzeitiger Sprengung der Doppelbindung und Wasseraufnahme in folgender Art erklärlich:

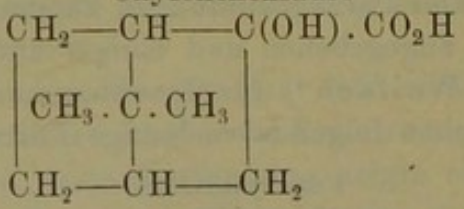
Fenchen



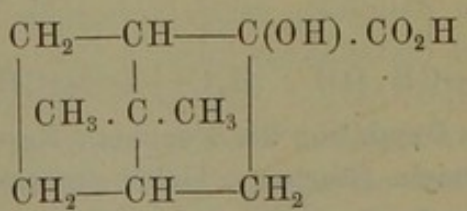
Zwischenprodukt

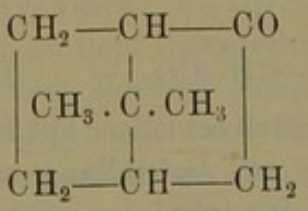


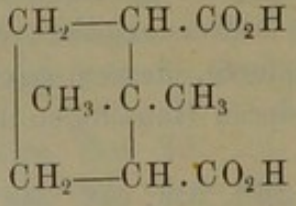
Oxyfenchensäure



Schließlich würde die Bildung des Fenchocamphorons aus der Oxyfenchensäure, sowie die der Apocamphersäure folgendermaßen stattfinden:







[1]) Ann. Chem. Pharm. 315, 291 (1901).

Kurz darauf fand Wallach[1]), daß aus dem linksdrehenden Fenchylalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, welcher aus D-Fenchon entsteht und D-l-Fenchylalkohol genannt wurde, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, je nach den Bedingungen, verschieden drehende Fenchylchloride, $C_{10}H_{17}Cl$, entstehen. Als direktes Umsetzungsprodukt entsteht bei niederer Temperatur aus dem D-l-Fenchylalkohol immer D-l-Fenchylchlorid. Die Intensität der Drehung wurde unter Anwendung verschiedener Temperaturen[2]) oder verschiedener Nachbehandlung der Mischung von Phosphoroxychlorid und Fenchylchlorid herabgemindert. Namentlich wurde durch wiederholte Destillation die Linksdrehung nicht nur herabgedrückt, sondern auch zum Verschwinden gebracht. Zuweilen trat sogar Rechtsdrehung auf, besonders wenn das Phosphorpentachlorid in der Wärme einwirkte, wobei D-d-Fenchylchlorid entstand.

Den verschieden drehenden Fenchylchloriden entsprechen verschiedene Fenchene. Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff vermittelst Anilin oder Chinolin erhält man aus D-l-Fenchylalkohol linksdrehendes D-l-Fenchen, aus D-d-Fenchylalkohol rechtsdrehendes D-d-Fenchen. Diesen Kohlenwasserstoffen ist, wie Wallach später fand[3]), zuweilen noch ein drittes Isomeres beigemengt. D-l- und D-d-Fenchen werden von Kaliumpermanganat schwieriger angegriffen, wie das dritte. Jene liefern bei der Oxydation zwei verschiedene Oxyfenchensäuren (siehe oben), und zwar D-l-Fenchen die bei 152 bis 153° schmelzende D-l-Oxyfenchensäure, D-d-Fenchen die bei 138 bis 139° schmelzende D-d-Oxyfenchensäure. Daraus geht schon hervor, daß die beiden Kohlenwasserstoffe nicht optische Antipoden darstellen. Auch Kondakow[4]) hat sich in der letzten Zeit der Untersuchung der Fenchene zugewandt und ist zu ähnlichen Resultaten wie Wallach gelangt.

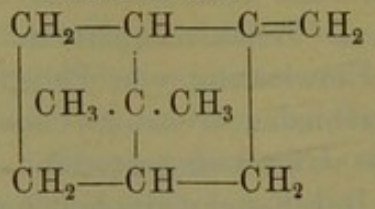
Bei weiterer Oxydation der beiden Oxyfenchensäuren erhält man die entsprechenden Fenchocamphorone, $C_9H_{14}O$ (siehe oben), und zwar aus D-l-Oxyfenchensäure das D-d-Fenchocamphoron (Schmelzp. 110°), aus D-d-Oxyfenchensäure das D-l-Fenchocamphoron (Schmelzp. 62 bis 63°). Daß diese Verbindungen nicht stereomer, sondern strukturisomer sind, beweist der Umstand, daß D-d-Fenchocamphoron durch Salpetersäure in die schon erwähnte Camphopyrsäure oder Apocamphersäure übergeht, während D-l-Fenchocamphoron eine Säure von der Formel $C_9H_{14}O_5$ oder $C_6H_{10}O_4$ liefert.

Die Bildung der Apocamphersäure, deren Konstitution als niederes Homologes der Camphersäure feststeht, führte Wallach zur Aufstellung folgender Formel für das D-l-Fenchen:

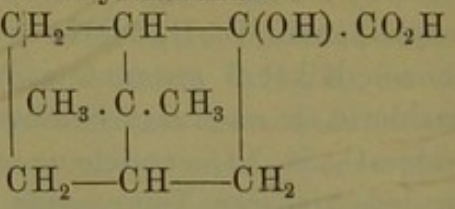
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 371 (1898). — [2]) Wallach, ibid. **315**, 273 (1901). — [3]) loc. cit. S. 280 u. 284. — [4]) Chem.-Ztg. **25**, 131 (1901); Journ. prakt. Chem. [2] **65**, 201 (1902); vgl. auch Wallach, ibid. **65**, 586 (1902).

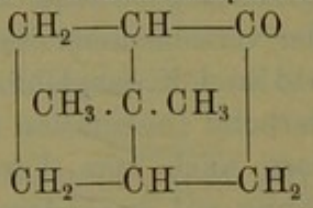
D-l-Fenchen



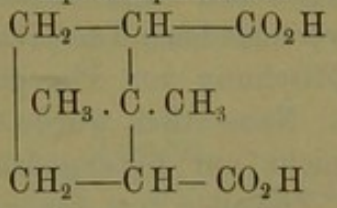
D-l-Oxyfenchensäure



D-d-Fenchocamphoron



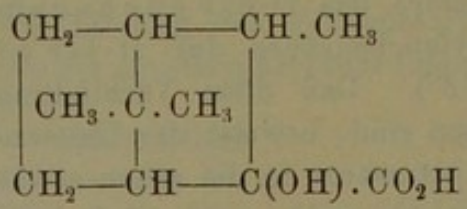
Apocamphersäure



Welche Konstitution dem D-d-Fenchen und dem dritten Fenchen zukommt, bleibt bis auf weiteres unentschieden.

Daß in dem rohen Fenchen auch ein dem Camphen entsprechendes Umlagerungsprodukt vorhanden ist, scheint daraus hervorzugehen, daß es Bertram und Helle[1]) gelungen ist, durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure auf dasselbe das Acetat eines mit dem D-l-Fenchylalkohol isomeren Alkohols, des Isofenchylalkohols, darzustellen. Die sekundäre Natur desselben, welche sich durch die Bildung eines mit Fenchon isomeren Ketons kundgibt, deutet in Anbetracht der Konstitution des Fenchons darauf hin, daß es sich zum Fenchylalkohol ähnlich verhält, wie Isoborneol zum Borneol[2]). Die Bildung des Isofenchylalkohols durch Einwirkung von Säuren auf französisches Terpentinöl (Bouchardat und Lafont[3]), scheint darauf hinzudeuten, daß darin entweder Fenchene vorkommen, oder solche durch Aufspaltung des Pinenringes in Form von Derivaten entstehen[4]).

Eine interessante Umwandlung des Fenchonkernes mag hier noch Erwähnung finden. Durch Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd auf Fenchon erhielt Wallach[5]) die α-Fenchocarbonsäure:

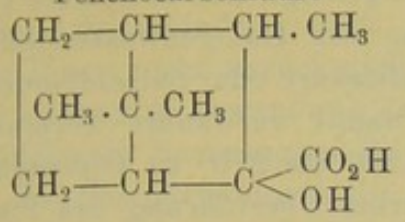


deren Bleisalz bei der trockenen Destillation einen Körper, das Carbofenchonon, liefert, welcher ein α-Diketon ist. Wallach interpretiert diese Verwandlung in folgender Weise:

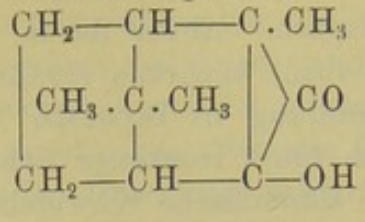
---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 293 (1900). — [2]) Vgl. Kondakow und Lutschinin, ibid. **62**, 1 (1900); Kondakow, ibid. **65**, 201 (1902); Wallach, ibid. **65**, 586 (1902). — [3]) Compt. rend. **113**, 553 (1891); **120**, 1418 (1895); **125**, 112 (1897); **126**, 755 (1898). — [4]) Kondakow, Journ. prakt. Chem. [2] **65**, 201 (1902). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 295 ff. (1898); **315**, 275, 302 (1901).

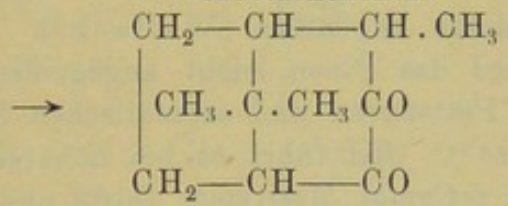
Fenchocarbonsäure



Zwischenprodukt

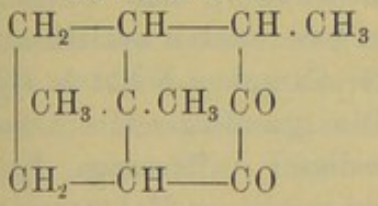


Carbofenchonon

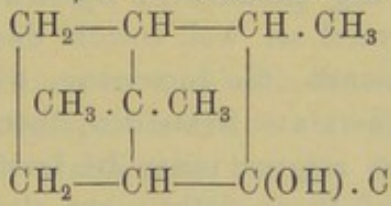


Es würde also ein Fünfring des dicyklischen Systems in einen Sechsring verwandelt werden. Durch Einwirkung von Alkali wird das Carbofenchonon, ähnlich wie Benzil in Benzilsäure, in die der α-Fenchocarbonsäure stereoisomere β-Fenchocarbonsäure umgelagert. Das Bleisalz der letzteren Säure liefert beim Erhitzen wieder Carbofenchonon:

Carbofenchonon



β-Fenchocarbonsäure



Es ließe sich also der gebildete Sechsring wieder in den ursprünglichen Fünfring zurückverwandeln.

4. Pinen.

a) Einleitung.

Dieses Terpen, welches den Hauptbestandteil des aus den verschiedenen *Pinus*-Arten gewonnenen Terpentinöles ausmacht und außerdem in einer großen Anzahl anderer ätherischer Öle vorkommt, wurde schon frühzeitig durch seine Chlorwasserstoffadditionsprodukte, $C_{10}H_{18}Cl_2$ und $C_{10}H_{17}Cl$, charakterisiert und nachgewiesen (vgl. S. 13). Indes sind letztere keine Pinenderivate mehr, sondern leiten sich von andersartigen Kernen ab, das erstere vom Dipenten (S. 114), letzteres von Borneol (S. 149), dessen Haloidäther es darstellt.

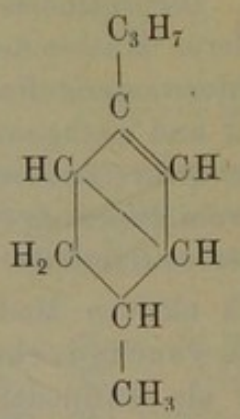
Das Pinen kommt in zwei optisch aktiven Modifikationen, dem linksdrehenden Terebenthen und dem rechtsdrehenden Australen vor. Diese Kohlenwasserstoffe werden als Antipoden aufgefaßt, was doch einer Bestätigung bedarf; allenfalls weist das Molekül des Pinens Asymmetrie auf. Außerdem ist ein inaktives Pinen bekannt (siehe unten).

Der Kohlenwasserstoff ist besonders geneigt, sich in isomere Terpene umzulagern. Außer durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren (siehe oben), bewirken verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure seine Umwandlung in Dipenten bzw. das damit verwandte Terpinhydrat. Ebenso führt trockenes Erhitzen auf 250 bis 270° zu Dipenten. Die durch alkoholische Schwefelsäure bewirkte Überführung des Pinens in Terpinolen und Terpinen beruht dagegen auf einer sekundären Umlagerung des zuerst gebildeten Dipentens (Wallach[1]). Auch von oxydierenden Agentien wird das Pinen leicht angegriffen; Salpetersäure erzeugt daraus, außer Fettsäuren und aromatischen Säuren, Terebinsäure und Terpenylsäure[2]). Jod führt es bei höherer Temperatur in m- und p-Xylol, wenig p-Cymol, Mesitylen, Durol und andere Kohlenwasserstoffe über[3]).

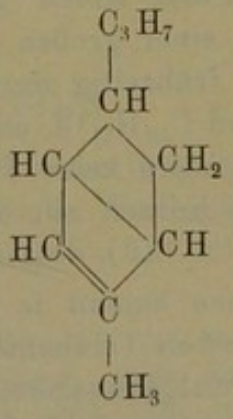
b) Wallachs Pinenformel.

Die Umwandelbarkeit des Pinens einerseits in Dipenten und Terpin, andererseits in Camphen (S. 146), welches seinerseits aus Borneol leicht entsteht und wieder in Campher überführbar ist, hatte zu der Überzeugung geführt [Oppenheim[4]), Kekulé[5])], daß Pinen ein Dihydrocymol sei, weil sowohl das Dipenten bzw. dessen optisch-aktive Modifikationen, die Limonene, wie auch der Campher leicht in Cymol oder Oxyderivate desselben übergehen. Die grundlegenden Arbeiten Wallachs zeigten indes die Irrtümlichkeit dieser Auffassung. Er hob hervor, daß Pinen nicht mehr als ein Molekül trockenen Halogenwasserstoff[6]), Nitrosylchlorid[7]) oder Brom[8]) aufzunehmen vermag, während die zwei Äthylenbindungen enthaltenden Dihydrocymole 2 Mol. Halogen und Halogenwasserstoffe addieren. Daraus schloß Wallach[9]), daß im Pinen eine eigentümliche Bindungsart, nämlich eine Parabindung und eine Äthylenbindung vorhanden wäre und gab ihm die Formel I., welche er später[10]) in die der ersten ähnliche Formel II. umänderte, welche von ersterer durch die Stellung der doppelten Bindung unterschiedlich ist:

I.



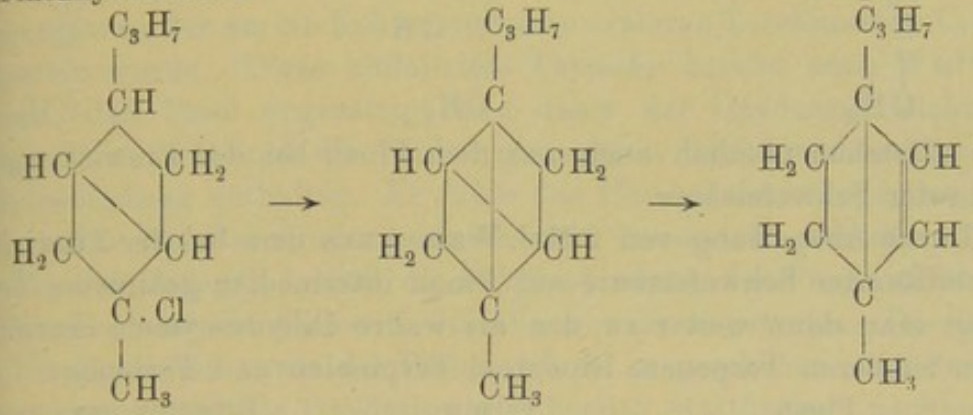
II.



[1]) Ann. Chem. Pharm. **227**, 282 (1885); **230**, 262 (1885). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 293 (1882); Fittig und Krafft, Ann. Chem. Pharm. **208**, 74 (1881); Schryver, Journ. chem. Soc. **63**, 1327 (1893). — [3]) Preis

Bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff fände Addition nur an der Äthylenbindung statt. Daß bei der Abspaltung der addierten Elemente Pinen nicht zurückerhalten wird, sondern daß dabei Camphen entsteht, wäre unter Anwendung der obigen Formel II. und der folgenden damals allgemein bevorzugten Bredtschen Anschauung über die Konstitution des Camphens durch die nachstehenden Übergänge erklärlich:

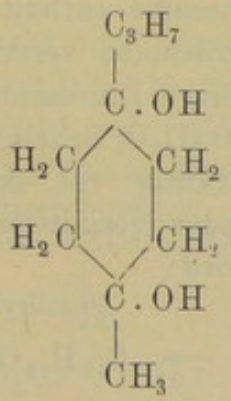
Pinenhydrochlorid



Camphen

Das Chloratom würde also mit dem paraständigen Wasserstoffatom austreten und die zweite Parabindung sich in eine Äthylenbindung verwandeln. Die verhältnismäßig schwierige Abspaltung des Chlorwasserstoffs wäre dadurch gut erklärlich.

Bei dem Übergang des Pinens in Dipenten durch die Wärme wird dagegen die Parabindung in ersterem aufgespalten und in eine Äthylenbindung verwandelt. Dies würde auch stattfinden bei der Addition von 2 Mol. feuchtem Halogenwasserstoff, wobei die Dihydrochloride des Dipentens entstehen, oder von Wasser bei der Bildung des Terpins, $C_{10}H_{16}.2\,H_2O$; letzterem wurde die schon früher (S. 118) erläuterte Konstitution

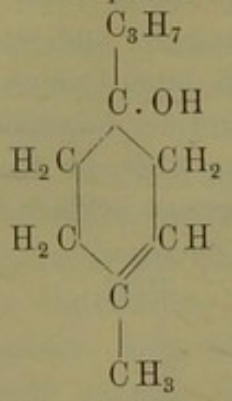


gegeben, woraus einerseits das als ungesättiger Alkohol charakterisierte Terpineol, andererseits das Oxyd Cineol durch Wasserabspaltung ableitbar sei:

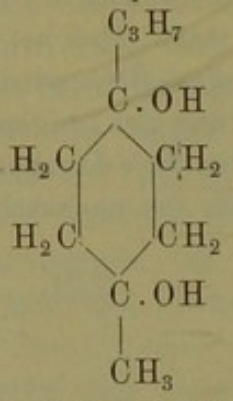
---

und Raymann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 219; Armstrong, **12**, 1757 (1879). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 94 (1872). — [5]) Ibid. **6**, 439 (1873). — [6]) Tilden, ibid. **12**, 1131 (1879). — [7]) Ibid. **8**, 549 (1875); Jahresber. **1874**, 214. — [8]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **264**, 7 (1891). — [9]) Ibid. **227**, 282 (1885); **253**, 249 (1889). — [10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1525 (1891).

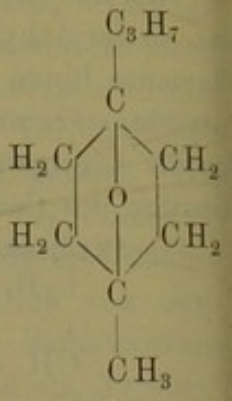
Terpineol



Terpin



Cineol



Beide entstehen nämlich auch aus dem Pinen bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure.

Durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus dem bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Pinen intermediär gebildeten Terpin gelangt man dann weiter zu den als wahre Dihydrocymole charakterisierten isomeren Terpenen, Dipenten, Terpinolen und Terpinen:

Pinen Terpin Dipenten usw.

$$C_{10}H_{16} + \xrightarrow{2H_2O} C_{10}H_{18}(OH)_2 \xrightarrow{-2H_2O} C_{10}H_{16}.$$

Die von Wallach gemachte Annahme, daß im Pinen eine Äthylen- und eine Parabindung vorhanden wäre, erhielt durch die refraktometrischen Untersuchungen Brühls[1]) eine wichtige Stütze. Aus denselben ließ sich nämlich mit aller Schärfe schließen, daß im Pinen nur eine Äthylenbindung vorhanden ist, und daß es also ein bicyklisches Kohlenstoffsystem enthält.

Unter den Nebenprodukten der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Pinen entdeckten Wallach und Otto[2]) eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$, welche als Pinol bezeichnet und als erstes Oxydationsprodukt des Pinens aufgefaßt wurde. Dieselbe enthält noch eine Äthylenbindung, da sie zwei Bromatome aufzunehmen vermag. Durch Einwirkung von Bleihydroxyd auf das zugehörige Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2O$, wurde weiter das Pinolglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2O$, erhalten[3]). Das Hydrobromid des Pinols gibt bei der Einwirkung von Alkalien das Pinolhydrat, $C_{10}H_{17}(OH)O$[4]), welches wieder vermittelst verdünnter Schwefelsäure in Pinol zurückverwandelt wird:

Pinol Hydrobromid Pinolhydrat Pinol

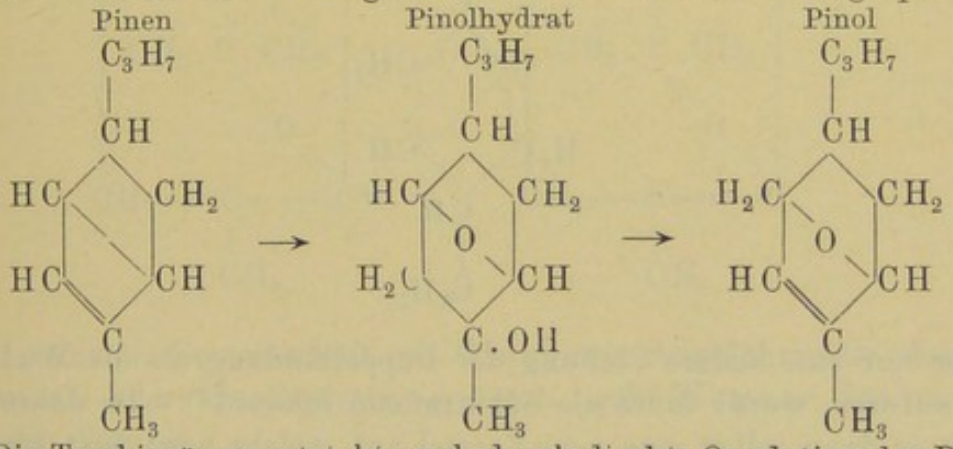
$$C_{10}H_{16}O \rightarrow C_{10}H_{16}O\!<\!\begin{matrix}H\\Br\end{matrix} \rightarrow C_{10}H_{16}O\!<\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \rightarrow C_{10}H_{16}O + H_2O.$$

Dieses wichtige Derivat des Pinens, das Pinolhydrat, war schon früher von Sobrero[5]) dargestellt worden. Der genannte Forscher fand 1851, daß feuchtes Terpentinöl im Sonnenlicht leicht Sauerstoff unter Bildung einer Verbindung, $C_{10}H_{18}O_2$, absorbiert. Nach der Ent-

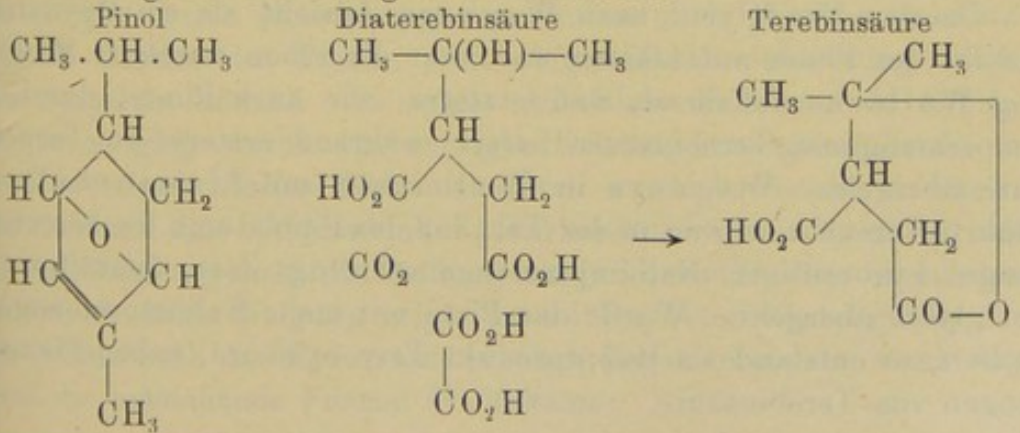
[1]) Ann. Chem. Pharm. **235**, 67 (1886); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 148 (1888); **25**, 153 (1892). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **253**, 249 (1889). — [3]) Wallach, ibid. **259**, 311 (1890); **268**, 222 (1891). — [4]) Ibid. **259**, 313 (1890). — [5]) Ibid. **80**, 106 (1851).

deckung des Pinols seitens Wallachs und Ottos zeigte Armstrong[1]), daß dieses später als Sobrerol bezeichnete Produkt ebenfalls durch verdünnte Schwefelsäure in Pinol übergeht, und Wallach wies kurz darauf[2]) dessen Identität mit Pinolhydrat nach.

Wallach[3]) fand ferner, daß dieses Pinolhydrat, wie auch das Pinolglykol, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, lieferte, während das Pinol unter den gleichen Bedingungen zu der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, gespalten wurde. Diese auffallende Tatsache beruht nach Wallach[4]) darauf, daß Pinol ungesättigt und daher der Oxydation leichter zugänglich ist, während die beiden genannten Derivate derselben keine Äthylenbindung enthalten. Er faßte das Pinol als ein Oxyd des Pinens auf, worin die Parabindung durch den Sauerstoff ersetzt ist. Das Pinolhydrat dagegen enthält die Äthylenbindung des Pinols nicht mehr; an dieselbe sind die Elemente des Wassers herangetreten. Die Bildung des Pinolhydrates, sowie des Pinols, würde so geschehen, daß der Additionsvorgang und die Oxydation gleichzeitig stattfinden; nachher wird Wasser durch die Einwirkung der Schwefelsäure wieder abgespalten:



Die Terebinsäure entsteht auch durch direkte Oxydation des Pinens mit Salpetersäure (vgl. S. 12). In diesem Falle tritt Pinol nach Wallach als Zwischenprodukt auf, und die Bildung der Säure wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:

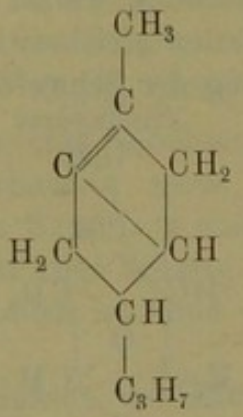


[1]) Chem.-Ztg. **14**, 838 (1890). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **259**, 309 (1890). — [3]) Ibid. **253**, 256 (1889); **259**, 317 (1890). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1551 (1891).

In der angegebenen Weise hatte Wallach in überschaulicher und eleganter Weise die damals bekannten wichtigsten Umsetzungen des Pinens erklärt. Seine 1891 ausgesprochene Meinung, daß die Konstitution des Pinens endgültig festgestellt wäre, war nach den damaligen Kenntnissen berechtigt. Später kamen indes neue Tatsachen hinzu, welche diese Frage zu einer fortwährend offenen gestalteten.

c) Wagners ältere Arbeiten. Die heutige Pinenformel.

Schon in demselben Jahre machte G. Wagner[1]) auf Grund seiner verdienstvollen Arbeiten über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen verdünnte, alkalische Kaliumpermanganatlösung geltend, daß die Auffassung Wallachs über die Oxydation des Pinens den von ihm gefundenen Gesetzmäßigkeiten widerspreche. Die von ihm zuerst aufgestellte Pinenformel



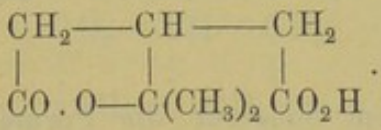
welche nur eine andere Stellung der Doppelbindung als die Wallachsche aufwies, wurde indes als unzutreffend erkannt[2]). Im Jahre 1894 stellte er dann selbst eine neue Formel auf, welche noch jetzt, trotz der vielen neueren Untersuchungen, allgemein angenommen ist und dem ganzen Verhalten des Pinens entspricht. Bei der Herleitung und Begründung derselben kamen folgende Tatsachen in Betracht.

Da das Pinolglykol nach Wagners Ansicht als ein Oxydationsprodukt des Pinols aufzufassen war, war die schon erwähnte Beobachtung Wallachs auffallend, daß letzteres, wie auch Pinen, durch Kaliumpermanganat Terebinsäure liefert, während ersteres in Terpenylsäure übergeht. Wagners in Gemeinschaft mit Slawinski[3]) ausgeführte Versuche zeigten in der Tat, daß das Pinol durch die berechnete Menge 1prozentiger Kaliumpermanganatlösung fast quantitativ in Pinolglykol übergeht. Wurde das Pinol mit mehr Kaliumpermanganat oxydiert, so entstand als Hauptprodukt Terpenylsäure, neben kleineren Mengen von Terebinsäure.

---

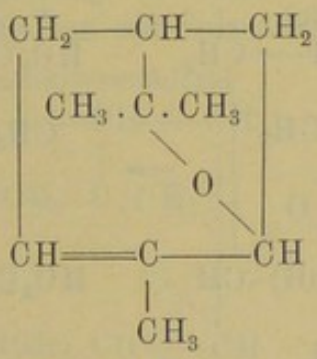
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2187 (1891). — [2]) Vgl. Wallach, Ann. Chem. Pharm. **268**, 210 (1892). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1644 (1894).

Dadurch war nicht nur die Richtigkeit seiner Voraussetzungen ...wiesen, sondern auch ein Mittel zur Feststellung der Konstitution des ...inens gegeben, nachdem Schryver[1]) inzwischen gezeigt hatte, daß ...er Terpenylsäure folgende von Wallach[2]) gegebene Konstitution zu... ...ommt, wonach sie die Laktonsäure der Oxy-β-isopropylglutarsäure ...arstellt:

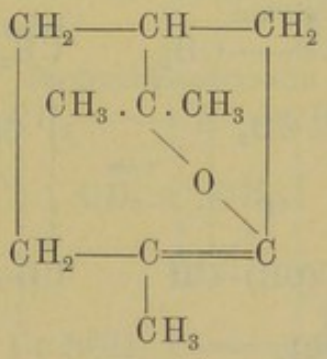


...iese Anordnung der Kohlenstoffatome mußte nun sowohl im Pinol... ...lykol wie im Pinol vorhanden sein, um so wahrscheinlicher, da Pinol ...en scharf ausgeprägten Charakter eines γ-Oxyds hat. Es blieb noch ...achzuforschen, wie der Rest $C.CH_3$ mit dieser Gruppe verknüpft ist. ...abei kamen zwei Möglichkeiten in Betracht, nämlich

I.



II.



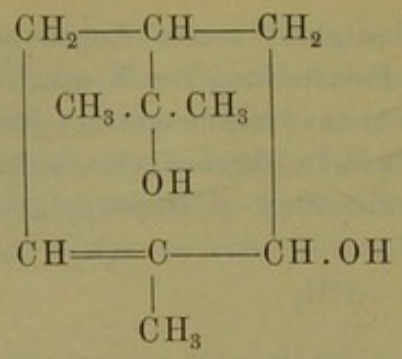
Auf seine in Gemeinschaft mit Ginzberg ausgeführte Oxydation ...es Sobrerols oder Pinolhydrats gestützt, gab Wagner der ersten ...ormel den Vorzug.

Nach Wallach wäre diese Verbindung (s. oben) als ein gesättigter ...xydalkohol aufzufassen. Wagner fand dagegen die Annahme wahr... ...cheinlicher, daß sie ein ungesättigtes γ-Glykol wäre, da auch ein ...olcher Körper durch Einwirkung von Säuren unter Bildung eines un... ...gesättigten Oxyds, des Pinols, von obiger Zusammensetzung leicht ...Wasser abspalten könnte. Es zeigte sich diese Annahme als richtig; ...das Sobrerol ging durch 1prozentiges Kaliumpermanganat leicht in ...einen vierwertigen Alkohol über. Dadurch wurde bewiesen, einerseits, ...daß im Sobrerol eine Äthylenbindung vorhanden ist, und zweitens, daß ...diese Doppelbindung nicht die Stellung wie in Formel II. oben einnehmen ...kann, weil sie keine Neigung zeigt, in ein Oxyketon überzugehen; ein ...solches müßte nach der Erlenmeyerschen Regel entstehen, wenn dem ...Sobrerol die umstehende Formel IV. zukäme:

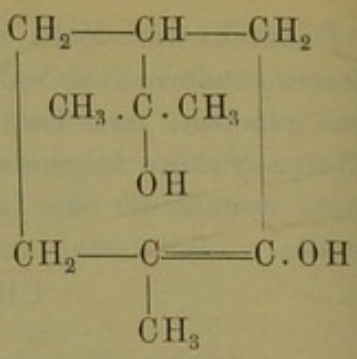
---

[1]) Journ. Chem. Soc. **63**, 1327 (1893). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **259**, 322 (1890).

III.



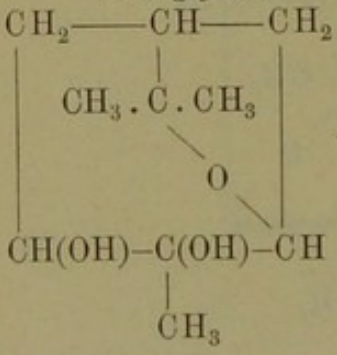
IV.



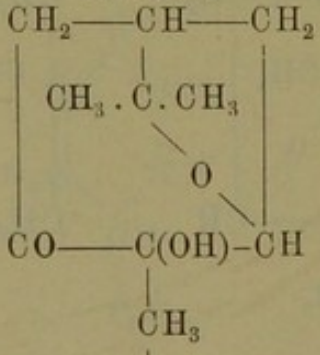
Folglich käme dem Sobrerol die Formel III., dem Pinol die obige Formel I. zu.

Die Oxydation des Pinols bzw. Pinolglykols würde dann in der Weise stattfinden, daß als erstes Produkt ein Ketol (Formel II. unten) entstände, welches zuerst eine Ketonsäure (III.), dann Terpenylsäure (IV.) und Essigsäure geben würde; zum Teil könnte die oxydative Spaltung unter Umständen auch zur Terebinsäure (V.) und Brenztraubensäure führen:

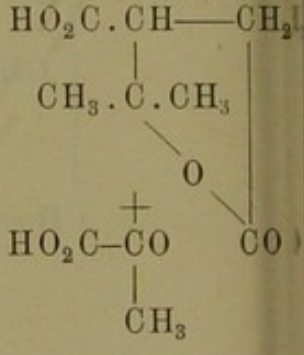
Pinolglykol



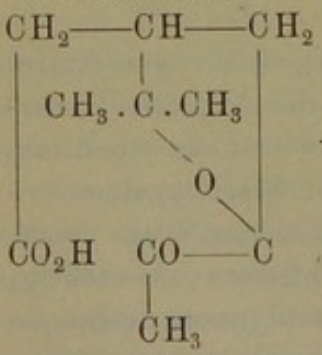
II. Ketol



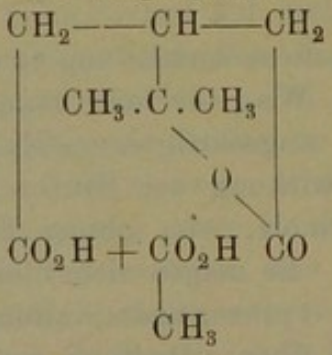
V. Terebinsäure



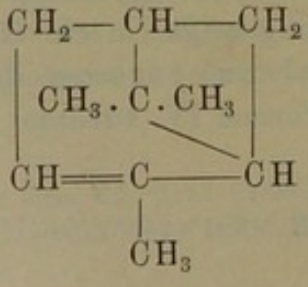
III. Ketonsäure



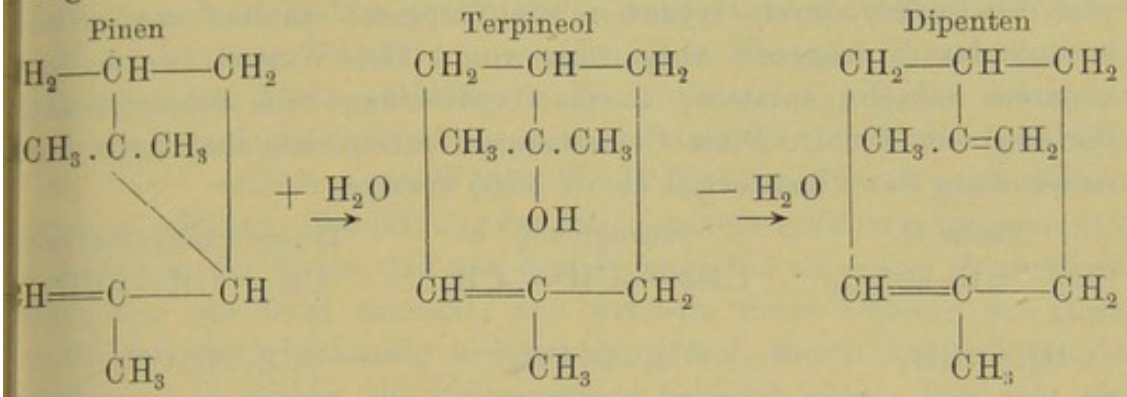
IV. Terpenylsäure



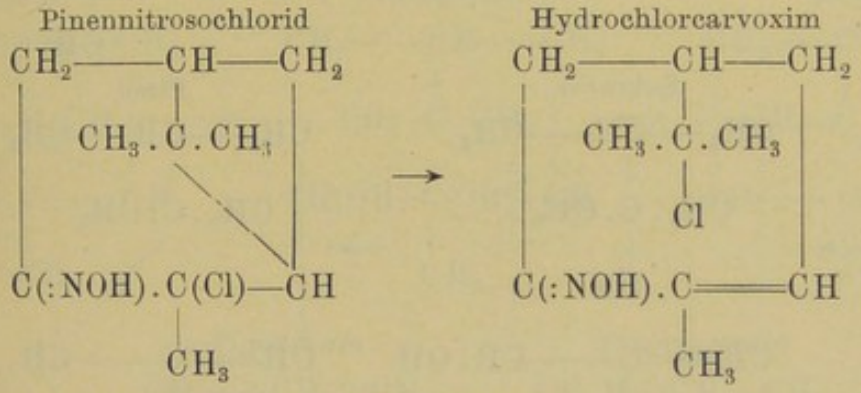
Auf Grund dieser Erfahrungen gelangte Wagner zu folgender Formel für das Pinen:



Die Bildung des Sobrerols würde dann unter Auflösung, nicht der oppelbindung, sondern einer einfachen erfolgen, was um so plausibler rschien, da dies auch sonst leicht stattfindet, z. B. als Pinen unter dem influß verdünnter Säuren in Terpineol (S. 117) und weiter in Dipenten bergeht:



Eine ähnliche Reaktion wäre ferner die von Baeyer[1]) später beobachtete Aufspaltung des Pinennitrosochlorids zu Hydrochlorcarvoxim, welche beim Stehen mit Salzsäure stattfindet:



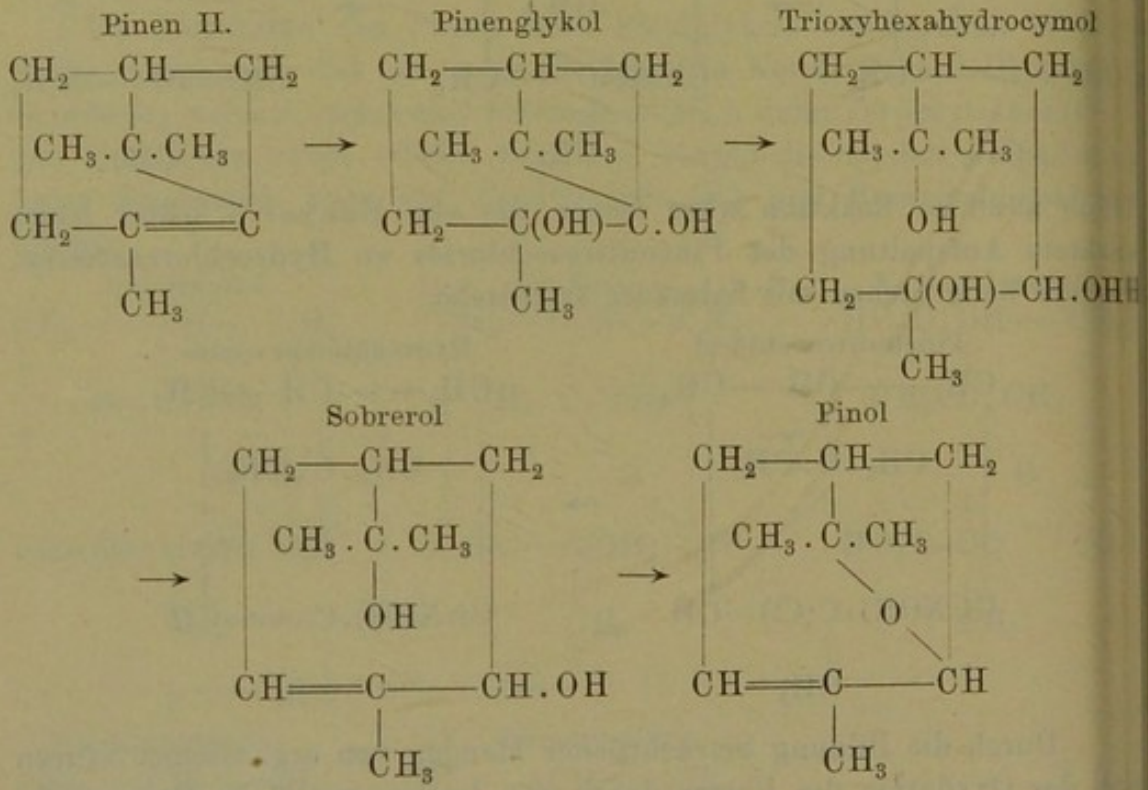
Durch die Bildung beträchtlicher Mengen von organischen Säuren bei der Oxydation des Pinens durch den Luftsauerstoff im Sonnenlicht sind die Bedingungen zur Auflösung derselben einfachen Bindung gegeben. Sie erfolgt aber hier nicht durch einfache Wasseranlagerung, sondern ist von einer Oxydation begleitet, weshalb sich gleichzeitig Hydroxyle an die in Freiheit gesetzten Valenzen anlagern.

d) Wagners spätere Arbeiten.

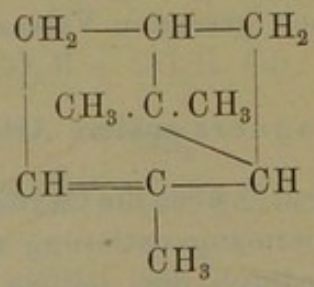
In einer späteren Arbeit[2]) über die Oxydationsprodukte des Pinens mit 1 prozentiger Kaliumpermanganatlösung wurde von Wagner eine Beobachtung gemacht, wodurch die zeitiger gebrachte Entscheidung zwischen den beiden von ihm früher besprochenen Pinenformeln (S. 170) hinfällig wurde. Als eines der ersten Oxydationsprodukte erhielt er das Pinenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$; als er dasselbe mit sehr verdünnter Salzsäure behandelte, ging es zum größten Teile in Pinol über. Die

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 20 (1896). — [2]) Ibid. **27**, 2270 (1894).

Bildung des Pinols aus Pinen über Sobrerol könnte folglich durch nachstehende Prozesse hindurch stattfinden: 1. Anlagerung zweier Hydroxyle an die Äthylenbindung; 2. eine durch die verdünnte Säure bewirkte hydrolytische Sprengung des Tetramethylenringes unter Bildung eines Trioxyhexahydrocymols, welcher Körper inzwischen auch von Wallach[1]) durch Oxydation von Terpineol erhalten worden war; 3. eine darauf folgende Abspaltung von 1 Mol. Wasser, wobei unter anderem Sobrerol entsteht; 4. eine Oxydbildung beim Sobrerol, unter Bildung von Pinol. Diese Umsetzungen ließen sich aber auch unter Anwendung der Pinenformel II. (S. 170) erklären:



Nachdem v. Baeyer[2]) auf Grund seiner unten zu beschreibenden Untersuchungen über die sauren Oxydationsprodukte des Pinens sich für die Wagnersche Pinenformel I.

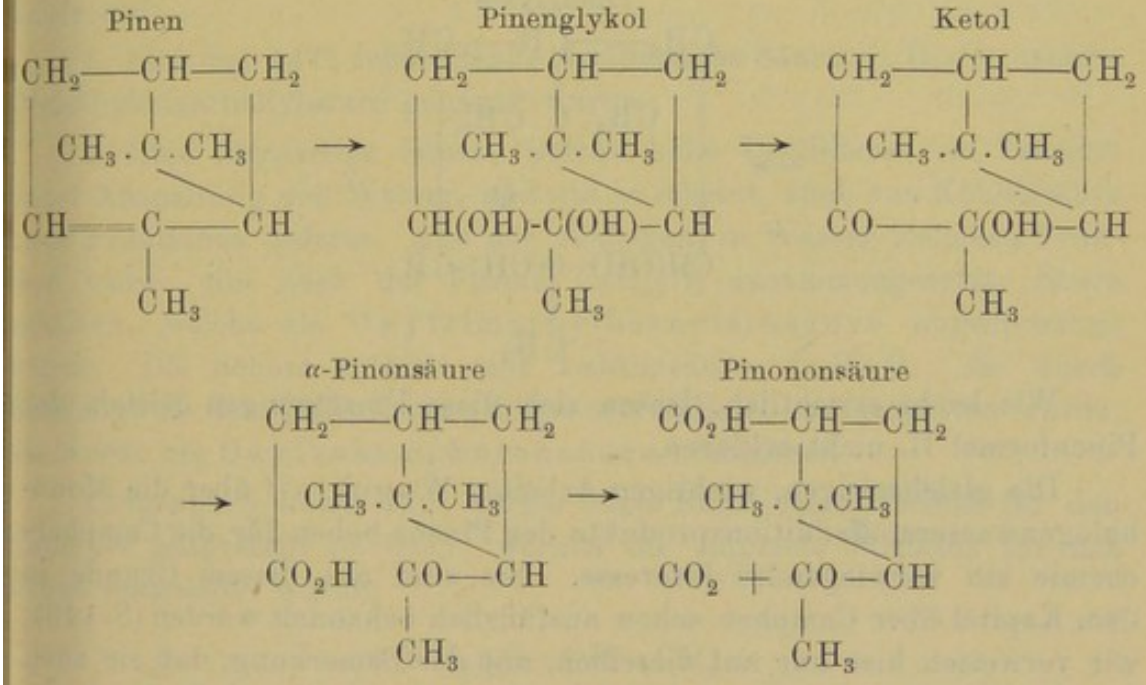


ausgesprochen hatte, gelang es gleichzeitig Wagner und Ertschikowsky[3]), neue Beweise für diese Formel hervorzubringen. Bei der

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 150 (1893); **277**, 110 (1893); vgl. Wagner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2273 (1894). — [2]) Ibid. **29**, 13 (1896). — [3]) Ibid. **29**, 883 (1896).

Untersuchung der sauren Oxydationsprodukte, welche bei der Behandlung des Pinens mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung entstehen, erhielten sie eine feste Säure der Formel $C_9H_{14}O_3$, die Pinononsäure, welche sich als eine Ketonsäure erwies, welche die Gruppe $CH_3.CO—$ enthält, da sie durch alkalische Bromlösung, neben Bromoform und Tetrabromethan, in fast quantitativer Ausbeute eine zweibasische Säure, $C_8H_{12}O_4$, lieferte. Außerdem wurde die v. Baeyer (s. unten) durch Oxydation von Pinen erhaltene α-Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, welche ein höheres Homologes der Pinononsäure darstellt und ebenfalls die Gruppe $CH_3.CO—$ enthält, von Wagner und Ertschikowsky als Nebenprodukt erhalten. Die Bildung der Pinononsäure erklärten die genannten Forscher in der Weise, daß aus dem Pinenglykol als erstes Produkt der Oxydation ein Ketol entsteht, aus welchem unter Öffnung des Hexamethylenringes gleichzeitig α-Pinonsäure und, durch Aboxydation des Carboxyles in dieser, die Pinononsäure gebildet wird. Dies läßt sich nur unter Anwendung der Pinenformel I., nicht aber durch die Formel II. erklären:

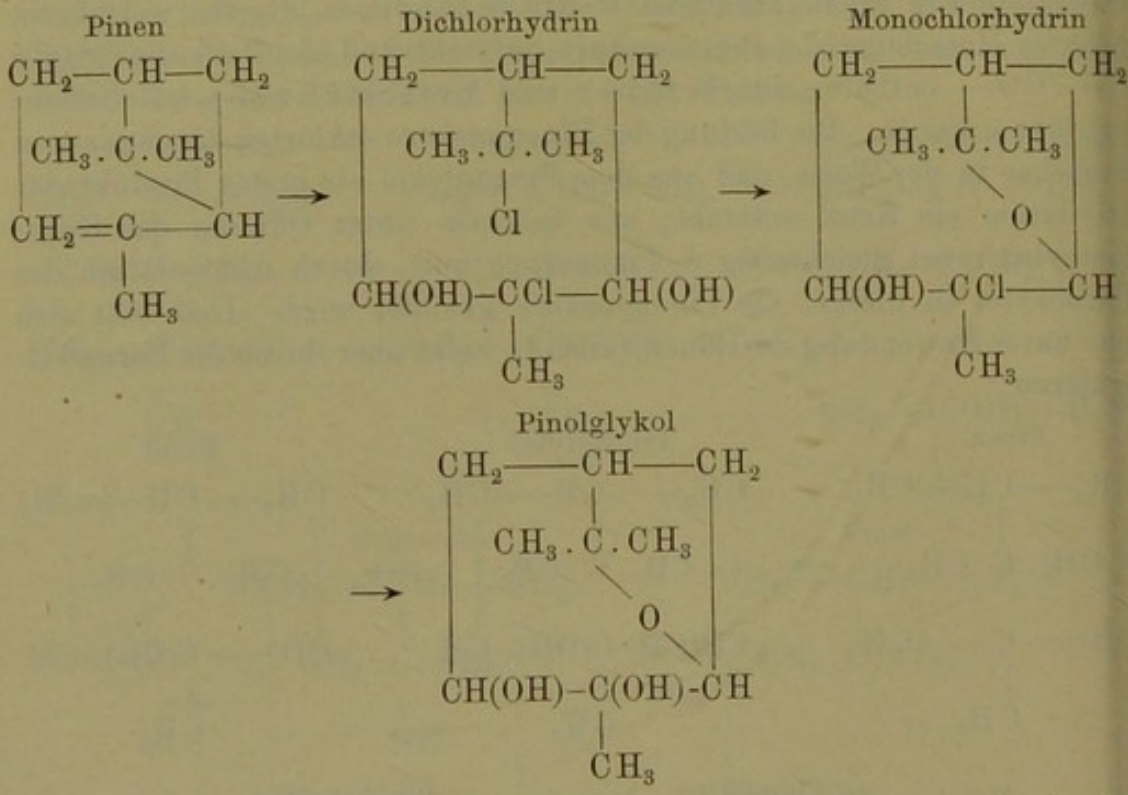


Die α-Pinonsäure und die Pinononsäure wären daher, wie v. Baeyer für die erstere befürwortet hatte, Derivate des Tetramethylens.

Eine weitere Bestätigung der Formel I. für Pinen erhielten Wagner und Ginzberg[1]) durch ihre Beobachtungen über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf das Pinen bei 0°. In der alkalischen Lösung waren außer anderen später untersuchten[2]) Produkten zwei feste Verbindungen der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}O_2Cl$ vorhanden. Sie wurden als Chlorhydrine des früher (S. 167) erwähnten Pinolglykols aufgefaßt, welche Anschauung eine wesentliche Stütze durch die Be-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 886 (1896). — [2]) Ibid. **32**, 2064 (1899).

obachtung erhielt, daß auch das Pinolglykol selbst unter den Produkten der Reaktion aufgefunden wurde. Der Reaktionsverlauf wäre so aufzufassen, daß zunächst durch Anlagerung zweier Moleküle unterchloriger Säure Pinendichlorhydrin gebildet würde; in der Tat wurden stereomere Formen dieses Zwischenproduktes später aufgefunden. Durch Einwirkung des Alkalis wird 1 Mol. Chlorwasserstoff abgespalten, und gleichzeitig das andere Chloratom gegen Hydroxyl ersetzt:



Wie leicht ersichtlich, lassen sich diese Umsetzungen mittels der Pinenformel II. nicht erklären.

Die gleichzeitigen, wichtigen Arbeiten Wagners[1]) über die Monohalogenwasserstoffadditionsprodukte des Pinens haben für die Campherchemie ein vorwiegendes Interesse. Sie sind aus diesem Grunde in dem Kapitel über Camphen schon ausführlich behandelt worden (S. 149); wir verweisen hier nur auf dieselben, mit der Bemerkung, daß sie auch für die Pinenfrage wichtig sind; sie beleuchten nämlich die Beziehungen zwischen dem Pinen und dem Campher und befestigen dadurch gewissermaßen auch die Konstitution des ersteren.

e) Tiemanns und Semmlers Arbeiten.

Wenngleich die Arbeiten dieser beiden Forscher nicht zu einer richtigen Erkenntnis der Konstitution des Pinens geführt haben, so sind sie doch für das zu behandelnde Thema wichtig.

---

[1]) Wagner und Brickner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2309 (1899).

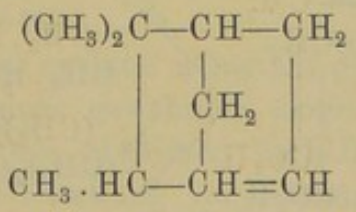
Tiemann und Semmler zeigten 1895[1]), daß durch Behandlung von rohem Pinen mit Kaliumpermanganat eine ölige, bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt siedende Ketonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, entsteht, welche Pinonsäure genannt wurde. Sie gaben an, daß dieselbe durch alkalische Bromlösung nicht in Bromoform und eine zweibasische Säure übergeht. Bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure liefert sie Terebinsäure. Mit Chromsäure wurden dagegen erhalten: 1. eine zweibasische Ketonsäure, $C_{10}H_{16}O_5$, die Isoketocamphersäure genannt wurde und die sich mit der Isooxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, als identisch erwies, welche W. Thiel[2]) früher durch Oxydation der Campholensäure erhalten hatte; 2. eine dreibasische Säure, $C_9H_{14}O_6$, die Isocamphoronsäure, die nach Thiel ebenfalls aus Campholensäure durch Oxydation entsteht; sie ist mit der Hydroxycamphoronsäure identisch, welcher Kachler[3]) als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Campher begegnet war; 3. Terebinsäure.

Bei der Einwirkung von konzentrierter alkalischer Kaliumpermanganatlösung auf Pinonsäure in der Wärme traten folgende Produkte auf:

1. Eine bei 147° schmelzende dreibasische Säure, $C_8H_{12}O_6$, welche Dimethyltricarballylsäure genannt wurde.

2. Eine sirupartige Säure, welche beim Destillieren im Vakuum unter Abspaltung von Wasser, und wie es scheint, auch von Kohlensäure zwei Fraktionen lieferte. Aus der niedrigen, in Wasser löslichen Fraktion wurde eine nach der Formel $C_7H_{12}O_5$ zusammengesetzte Säure erhalten, welche als Oxytrimethylbernsteinsäure angesprochen wurde. Die höhere enthielt eine Laktonsäure, $C_9H_{12}O_6$, die durch Kalilauge zu der dreibasischen Oxysäure, $C_9H_{14}O_7$, aufgespalten wurde; sie wurde als Oxyisocamphoronsäure bezeichnet.

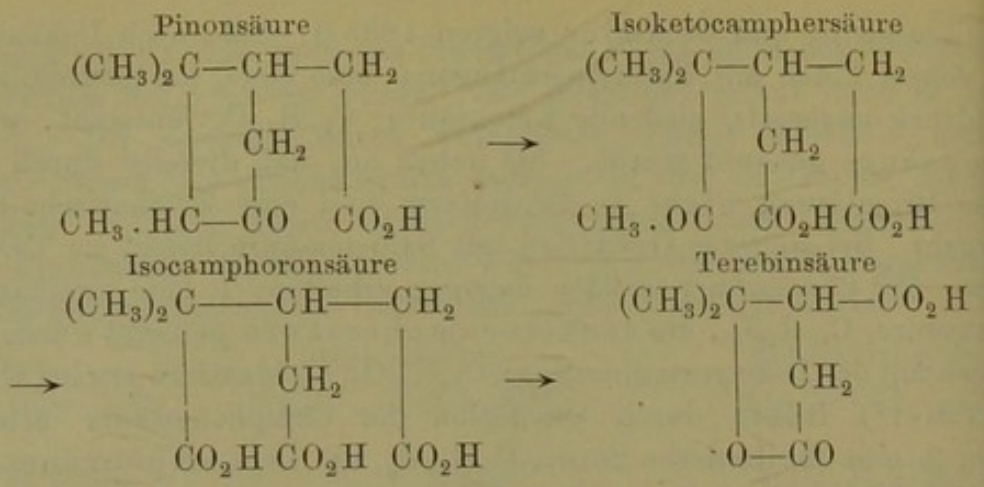
Tiemann[4]) hatte kurz vorher eine Konstitutionsformel für den Campher aufgestellt (S. 211), woraus die folgende Struktur für das Pinen hergeleitet wurde:



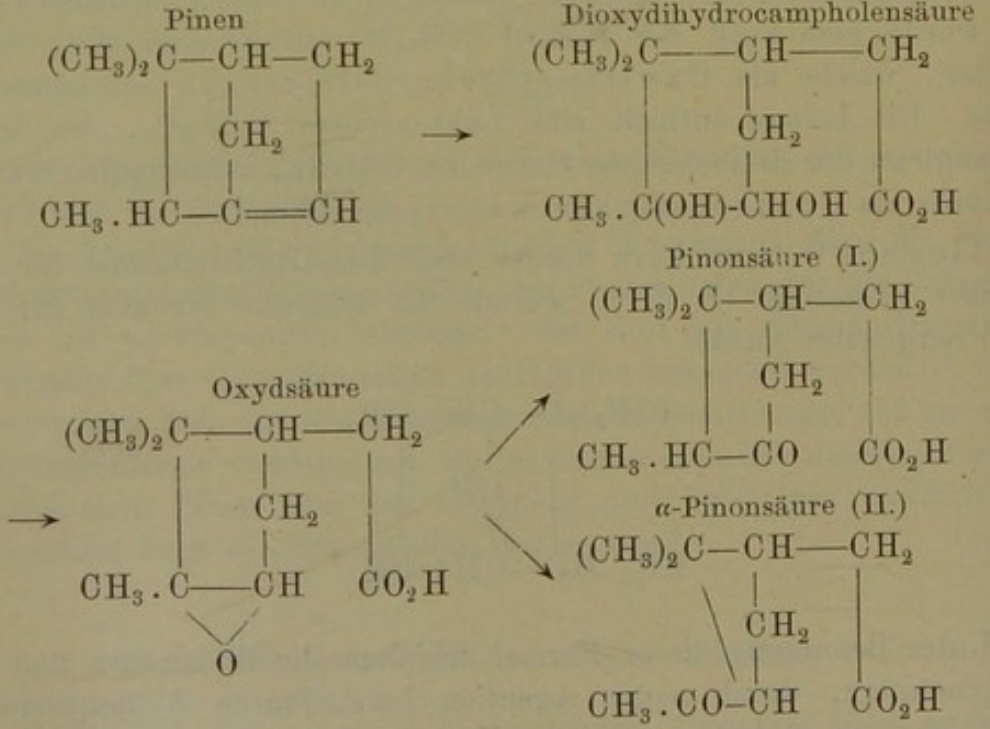
Unter Benutzung dieser Formel erhielten die Pinonsäure und die obengenannten, durch saure Agentien herstellbaren Abbauprodukte nach Tiemann und Semmler die Konstitution:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1344 (1895). — [2]) Ibid. **26**, 922 (1893). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **191**, 143 (1878). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1079 (1895).



Den Befund v. Baeyers (vgl. S. 180 und 182), daß reines Pine durch Kaliumpermanganat in die mit der Pinonsäure gleich zusammen gesetzte, kristallisierte α-Pinonsäure übergeht, welche die Grupp $CO.CH_3$ enthält und durch Aboxydation des Methyls dieser Grupp die zweibasische sogenannte Pinsäure, $C_9H_{14}O_4$, liefert, erklärte Tie mann[1]) später in der Weise, daß die Pinonsäure ein Gemisch wär welches anscheinend zwei Säuren enthielt. Die eine wäre flüssig un stellte die eigentliche Pinonsäure dar, die andere sei die α-Pinonsäu v. Baeyers. Er betrachtete die Dioxydihydrocampholensäure als erst Oxydationsprodukt des Pinens; daraus könnten, unter intermediär Bildung einer Oxydsäure, die beiden Säuren unter Umlagerung en stehen:



Nachdem Tiemann und Semmler[2]) kurz darauf gefunden hatte daß einerseits die flüssige Pinonsäure fast vollständig aus der krista

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 128 (1896). — [2]) Ibid. 29, (1896).

sierenden α-Pinonsäure besteht, mithin das flüssige Isomere nicht existiert, und daß andererseits die α-Pinonsäure bei der Oxydation mit Chromsäure zunächst in die Isoketocamphersäure und dann in die Isocamphoronsäure übergeht, so legten sie der α-Pinonsäure, welche außerdem bei der Oxydation von α-Campholensäure (S. 219) durch eine Pinakolinumlagerung entsteht, wieder die früher gegebene, oben mit (I.) bezeichnete Konstitution einer Trimethylketopentamethylenessigsäure bei. Die Bildung der Pinsäure, welche sie in Übereinstimmung mit v. Baeyer (S. 184) als eine Tetramethylenverbindung auffaßten, erklärten sie durch eine Umlagerung des Polymethylenringes; in dieser Hinsicht, sowie betreffs ihrer Formulierung anderer Abbauprodukte des Pinens verweisen wir auf die oben zitierten sowie auf eine spätere Abhandlung von Semmler und Tiemann[1]). Der Formel des letztgenannten Forschers für Pinen, welche auf der Annahme beruht, daß in diesem Terpen dasselbe Kohlenstoffskelett wie im Campher vorhanden wäre, ist durch den von v. Baeyer (s. unten) geführten Nachweis, daß der Tetramethylenring in vielen Oxydationsprodukten des Pinens vorhanden ist, der Boden entzogen. Im folgenden wird gezeigt, daß auch die Bildung der Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure aus der Pinonsäure in einfacher Weise unter Zugrundelegung der Wagnerschen Formel erklärlich ist[2]).

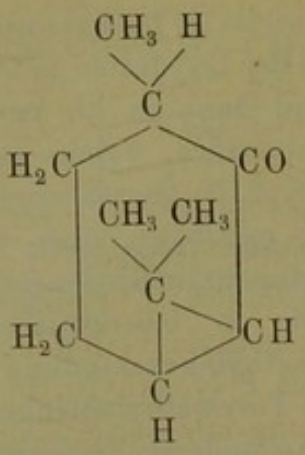
f) Die Untersuchungen v. Baeyers.

Während seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Terpene hatte v. Baeyer oft Gelegenheit gehabt, auch der Pinenfrage näher zu treten. Unter seinen älteren Beobachtungen auf diesem Gebiete ist der Nachweis[3]) wichtig, daß das Nitrosopinen keine wahre Nitrosoverbindung, sondern ein Oxim ist, sowie daß das Nitrosochlorid und die Nitrolamine, welche sich aus Pinen herleiten, bimolekulare Verbindungen sind. Seine Spekulationen über die Konstitution des Terpineols und des Terpins, welche er in Übereinstimmung mit den Ansichten Wallachs formulierte, sind schon früher unter Dipenten erwähnt worden (S. 118 ff.).

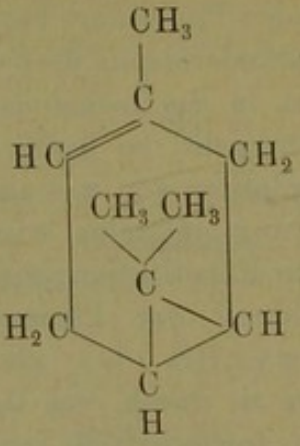
Im Jahre 1896 ging er dann näher auf die Konstitution des Pinens ein[4]). Er gelangte, seiner gewohnten originellen Forschungsmethode gemäß, zunächst aus dem ähnlichen Verhalten des Carons und des Pinens, z. B. bei der Einwirkung von Salzsäure, zu dem Schluß, daß beide eine gleichartige Anordnung der Kernatome enthalten. Nachdem er für das Caron die Formel I. festgestellt hatte, zog er für Pinen eine der Formeln II. und III. in Betracht; unter diesen gab er dann der Formel III., welche die schon mehrmals erwähnte Wagnersche Formel darstellt, den Vorzug:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 3027 (1896). — [2]) Vgl. hierüber auch Wagner, ibid. **32**, 2064 (1899). — [3]) Ibid. **28**, 648 (1895). — [4]) Ibid. **29**, 3 (1896).

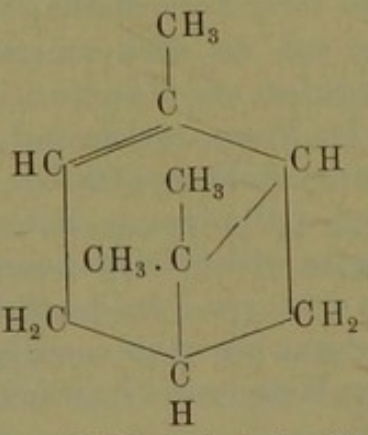
I.



II.



III.



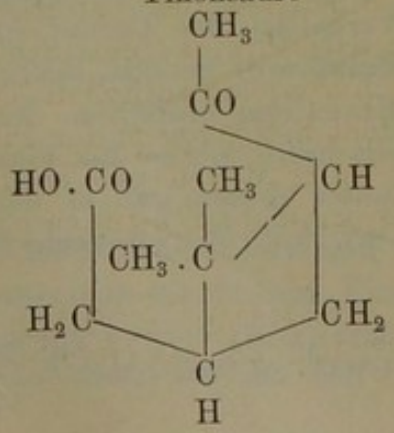
und zwar aus dem Grunde, weil Pinen bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung in anderer Weise aufgespalten wurde als das Caron. Während in diesem der Trimethylenring zerrissen wurde, erhielt er, wie schon mehrmals erwähnt, aus Pinen unter Aufspaltung des Sechsringes die α-Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$. Dies zeigte die Ketonnatur der Pinonsäure, welche nachweislich die Gruppe $—CO.CH_3$ enthält, da sie durch alkalische Bromlösung in Bromoform und die zweibasische Pinsäure, $C_9H_{14}O_4$, überging:

Pinonsäure

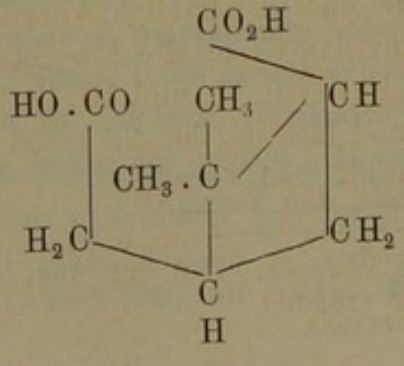
$$C_7H_{12}\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2H\end{matrix} \longrightarrow C_7H_{12}\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + CHBr_3.$$

Daraus schloß v. Baeyer, daß im Pinen der Tetramethylenring vorhanden sei; er formulierte dementsprechend die beiden genannten Säuren in folgender Weise:

Pinonsäure

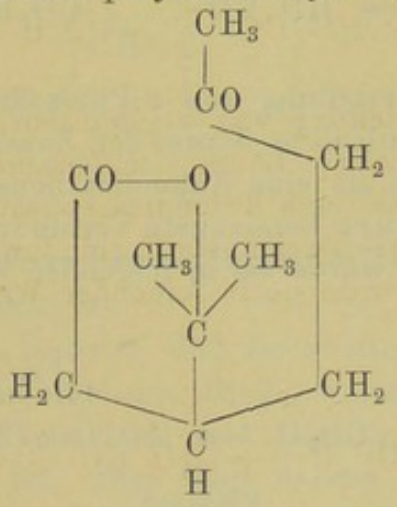


Pinsäure



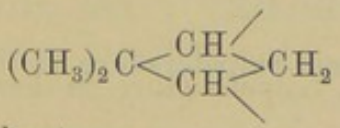
Bei der Einwirkung verdünnter Säuren findet bei der α-Pinonsäure, wie v. Baeyer[1]) kurz darauf zeigte, eine Isomerisation in das Methylheptanolid oder das Methylketon der Homoterpenylsäure statt, welches Wallach früher durch Oxydation des Terpineols erhalten hatte:

Homoterpenylsäuremetylketon

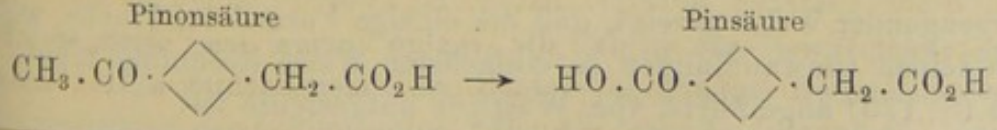


Diese Aufspaltung entspricht den vielen, leicht eintretenden Umwandlungen, wie die Bildung des Terpins, des Terpineols, des Dipentens usw., welche das Pinen unter der Einwirkung saurer Agentien erleidet. Zugleich fand v. Baeyer, daß die Pinonsäure auch bei der Oxydation mit Salpetersäure Pinsäure bildet. Diese Reaktion ist insofern von Wichtigkeit, als sie zeigt, daß bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf die α-Pinonsäure keine Umlagerung eintritt.

Die Pinsäure ist außerordentlich beständig; sie kann ohne Veränderung kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure gekocht werden. Um sie weiter abzubauen, führte sie v. Baeyer über die α-Brompinsäure zunächst in die α-Oxypinsäure, $C_7H_{11}(OH)(CO_2H)_2$, über. Durch Kochen der letzteren mit Bleisuperoxyd erhielt er dann[2]) unter Kohlendioxydabspaltung eine Aldehydsäure, $C_8H_{12}O_3$, welche, mit Kaliumpermanganat weiter oxydiert, eine neue zweibasische Säure, die Norpinsäure, $C_8H_{12}O_4$, lieferte. Dadurch wurde bewiesen, daß die Pinsäure die Gruppe $CH_2.CO_2H$ enthält. Diese Umwandlungen wurden von v. Baeyer in folgender Weise formuliert, wobei er die Gruppe

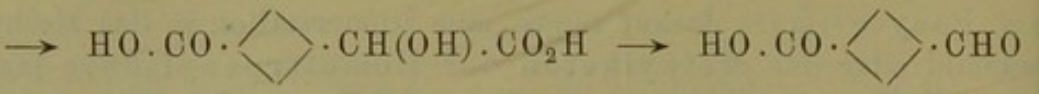


durch ein Viereck bezeichnete:

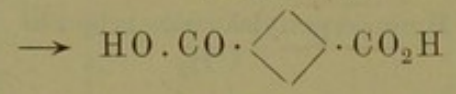


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 326 (1896). — [2]) Ibid. 29, 1907 (1896).

α-Oxypinsäure Aldehydsäure

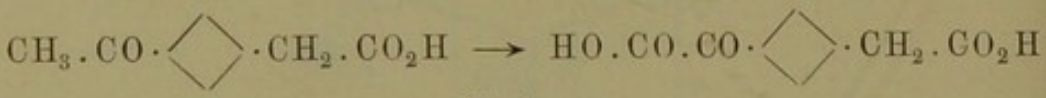


Norpinsäure

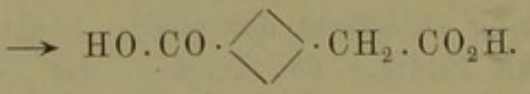


In den bei der Darstellung von α-Pinonsäure abfallenden Mutterlaugen war eine kristallisierte Säure der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_5$ vorhanden, welche sich als eine Ketondicarbonsäure erwies. Da diese als Pinoylameisensäure bezeichnete Verbindung durch Oxydation in die Pinsäure übergeht, wurde sie in folgender Weise von der α-Pinonsäure hergeleitet:

α-Pinonsäure Pinoylameisensäure

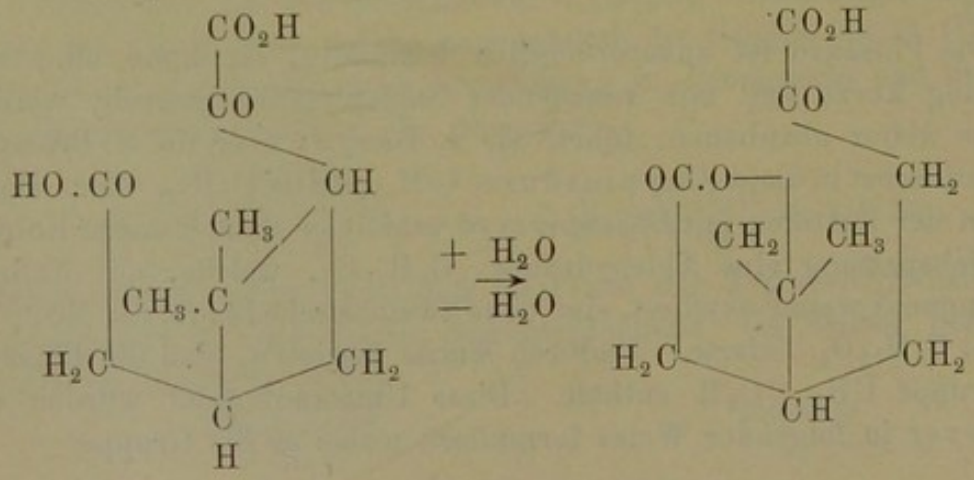


Pinsäure



Wie die α-Pinonsäure, wird auch die Pinoylameisensäure durch verdünnte Schwefelsäure in die dem Homoterpenylsäuremethylketon (s. oben) entsprechende Homoterpenoylameisensäure umgelagert:

Pinoylameisensäure Homoterpenoylameisensäure

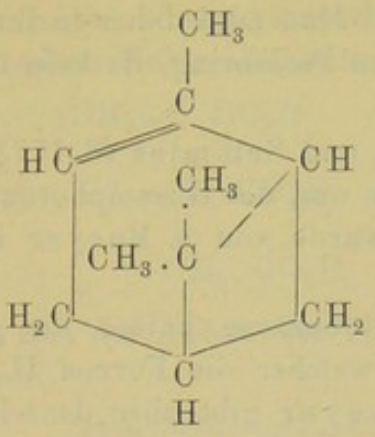


welche durch Oxydation mit Salpetersäure in Terpenylsäure und Oxalsäure zerfällt.

In einer späteren Arbeit[1]) hat v. Baeyer in ausführlicher und überzeugender Weise gezeigt, daß die einzige Formel des Pinens, welche allen seinen Umwandlungen in einfachster Weise Rechnung trägt, die oben (S. 173) angeführte, von Wagner aufgestellte ist:

---

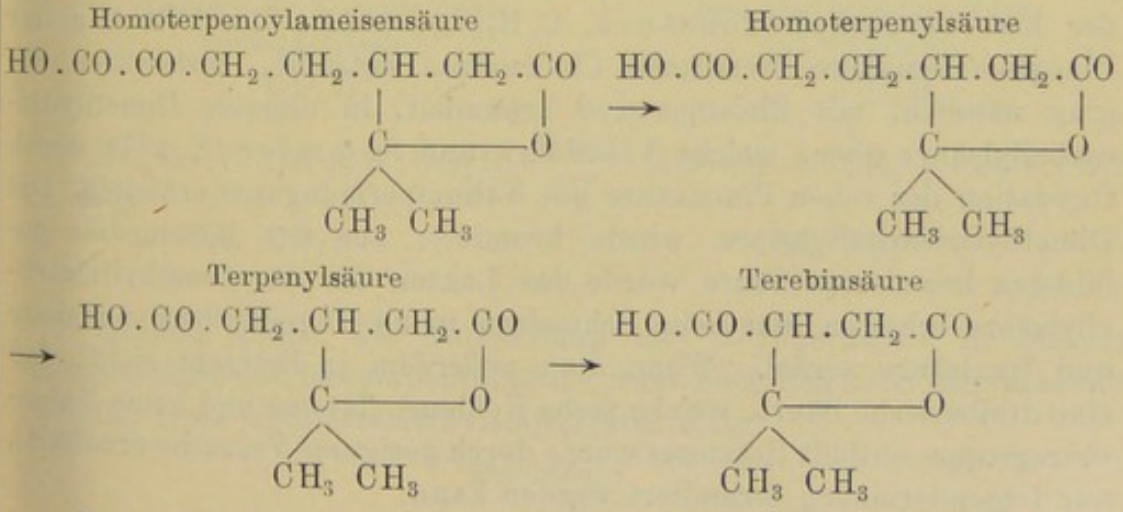
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2775 (1896).



Im folgenden wird diese Beweisführung erläutert, soweit dies nicht schon im vorigen geschehen ist.

Zunächst beweist v. Baeyer, daß der zweite, neben dem Sechsring im Pinen vorhandene dimethylierte Ring, welchen er „Picean"-Ring nennt, noch in der α-Pinonsäure und folglich in der Pinsäure und Norpinsäure vorhanden ist. Dies folgt daraus, daß dasselbe Methylketon der Homoterpenylsäure, welches aus dem durch hydrolytische Spaltung des Piceanringes des Pinens hervorgehenden Terpineol durch Oxydation hervorgeht (Wallach), auch auf dem umgekehrten Wege: Oxydation des Pinens und darauf folgende hydrolytische Sprengung, gebildet wird.

Dann folgt der Beweis für die Konstitution des Methylketons der Homoterpenylsäure. Ein systematischer Abbau des Ketons selbst ist nicht durchzuführen. Dagegen gelang es v. Baeyer, aus der ähnlich gebildeten und gleich konstituierten Homoterpenoylameisensäure (s. oben) ein Kohlenstoffatom nach dem andern loszulösen, unter Bildung folgender Abbauprodukte von bekannter bzw. bewiesener Konstitution:



Es handelte sich weiter darum, die Natur des Piceanringes aufzuklären. Dies wurde mittels der schon vorgeführten Reihe von Oxydationsprodukten der α-Pinonsäure bzw. der Pinoylameisensäure, deren Endglied die Norpinsäure ist, durchgeführt. Diese besitzt die Formel $HO.CO.C_6H_{10}.CO_2H$; sie enthält keine doppelte Bindung, da sie

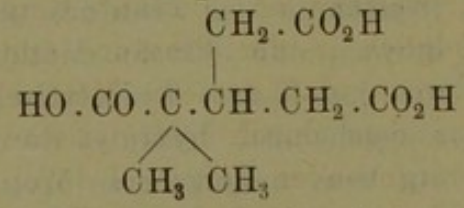
auffallend beständig ist. Man muß daher in ihr einen gesättigten Ring annehmen, und zwar den Piceanring, da kein Grund zu einer Umlagerung vorliegt.

Die von Tiemann und Semmler (S. 177) nachgewiesene Bildung der Isoketocamphersäure und der Isocamphoronsäure bei der Oxydation der rohen Pinonsäure wurde von v. Baeyer in folgender Weise aufgeklärt.

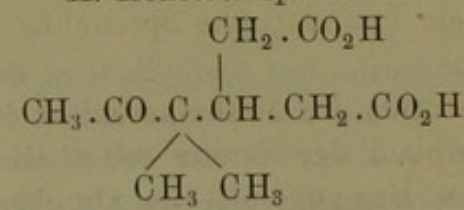
Für die Isocamphoronsäure hatten die genannten Forscher die Formel I. aufgestellt, welcher die Formel II. für Ketoisocamphoronsäure entspricht; v. Baeyer gibt aber denselben Körpern die untenstehenden Formeln III. und IV:

Formeln von Tiemann und Semmler.

I. Isocamphoronsäure

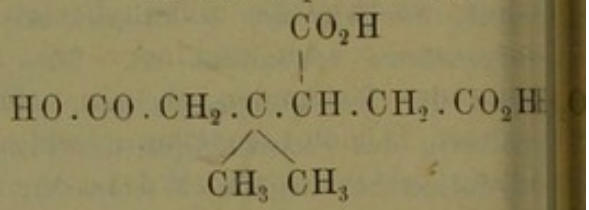


II. Isoketocamphersäure

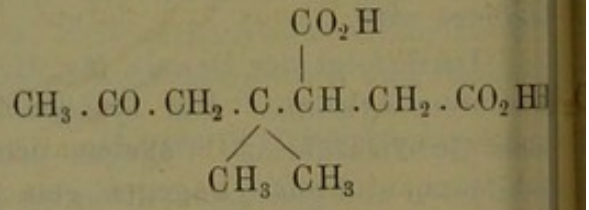


Formeln von v. Baeyer.

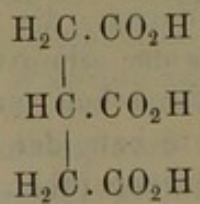
III. Isocamphoronsäure



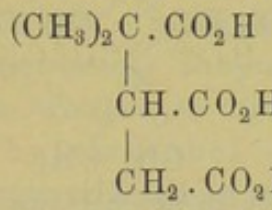
IV. Isoketocamphersäure



Die Richtigkeit dieser Formeln für die beiden erwähnten Abbauprodukte wurde in der Weise bewiesen, daß v. Baeyer die Konstitution der Ketoisocamphoronsäure, $C_9H_{12}O_7$, welche durch Abbau der Pinoylameisensäure vermittelst Chlornatron entsteht, feststellte. Sie ging nämlich, mit Bleisuperoxyd behandelt, in dieselbe Dimethyltricarballylsäure über, welche Tiemann und Semmler (S. 177) durch Oxydation der rohen Pinonsäure mit Kaliumpermanganat erhielten. Die Dimethyltricarballylsäure wurde bromiert; aus der intermediär gebildeten bromierten Säure wurde das Lakton der Oxydimethyltricarballylsäure erhalten, das beim Schmelzen in as-Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure zerfiel. Wenn man außerdem in Betracht zieht, daß eine dreibasische Säure, welche sechs Kohlenstoffatome und keine Malonsäuregruppe enthält (letzteres wurde durch geeignete Versuche ermittelt), nur folgendermaßen formuliert werden kann:

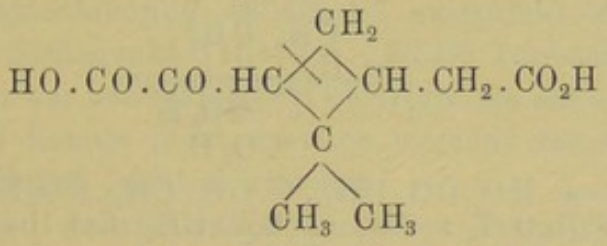


so ist für die oben genannte Dimethyltricarballylsäure, welche zwei Methylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthält, nur die Formel

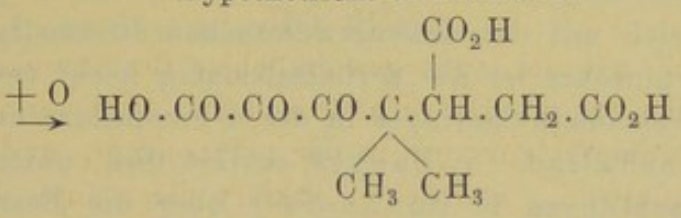


möglich. Folglich läßt sich der Abbau der Pinoylameisensäure in folgender Weise formulieren:

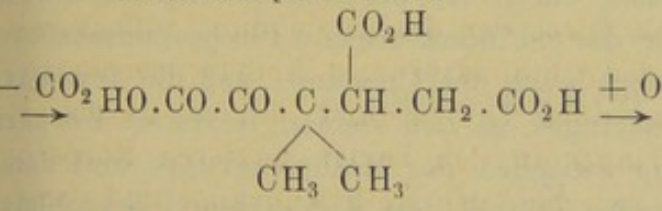
Pinoylameisensäure



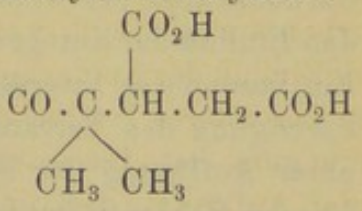
Hypothetische Diketonsäure



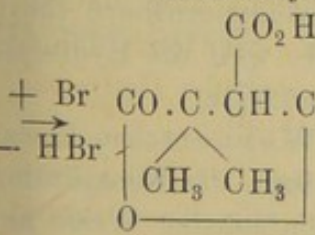
Ketoisocamphoronsäure



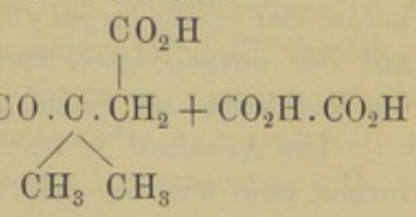
Dimethyltricarballylsäure



Lakton der Oxydimethyltricarballylsäure

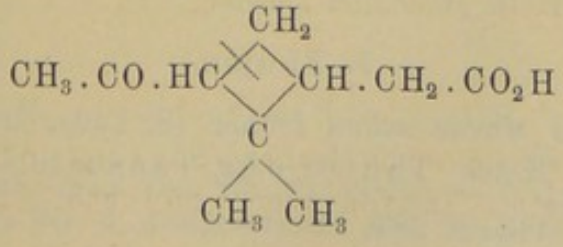


Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure

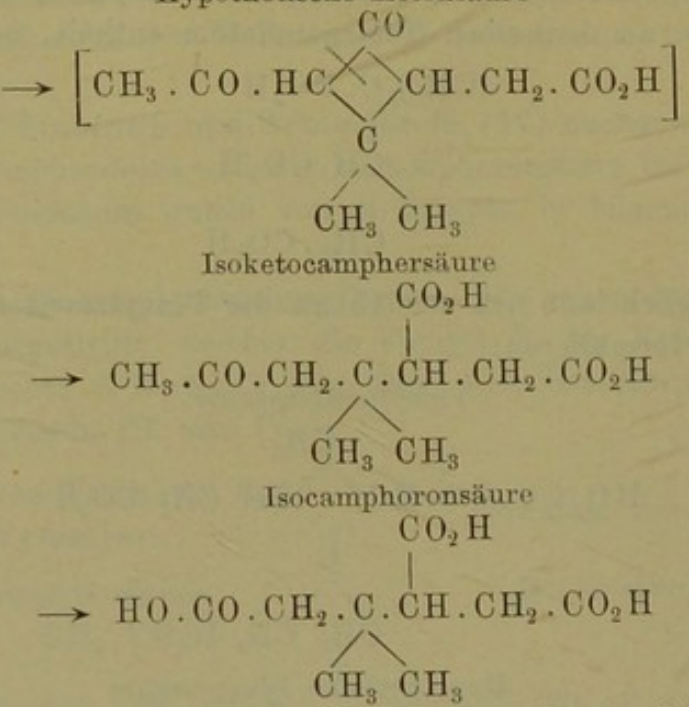


Ähnlich findet die Aufspaltung der α-Pinonsäure in Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung eines Ketotetramethylenderivates statt:

Pinonsäure



Hypothetische Ketonsäure



Isoketocamphersäure

Isocamphoronsäure

Im Vergleich mit der außergewöhnlichen Beständigkeit der Pinsäure und Norpinsäure ist die verhältnismäßig leicht verlaufende Aufspaltung des Tetramethylenringes in der α-Pinonsäure und der Pinoylameisensäure auffallend. v. Baeyer erklärt dies, unter Bezugnahme auf die Beobachtungen E. Buchners[1]) über die Beständigkeit der Carbonsäuren des Trimethylens, durch den die Ringbindung auflockernden Einfluß der Ketogruppe in der α-Pinonsäure und Pinoylameisensäure. Ein besonderes Interesse erregt auch der Umstand, daß die oxydative Sprengung des Tetramethylenringes in den beiden letzteren Körpern unter Auflösung der Bindung zwischen der Methylengruppe und demjenigen Kohlenstoffatom eintritt, welches dem Ketocarbonyl benachbart ist. Dagegen findet die hydrolytische Spaltung, welche zum Methylketon der Homoterpenylsäure bzw. der Terpenoylameisensäure führt, auf der entgegengesetzten Seite des Ringes statt, weil die Hydrolyse am leichtesten an einem quaternären Kohlenstoff eintritt.

Die Arbeiten v. Baeyers geben daher der Wagnerschen Pinenformel eine wichtige Stütze. Diese Formel gestattet, die Konstitution der zahlreichen Abbauprodukte des Pinens in einfachster Weise abzuleiten, ohne daß man auch nur ein einziges Mal zur Annahme einer außergewöhnlichen Reaktion bzw. einer Umlagerung Zuflucht nehmen darf. Die Wagnersche Formel muß daher zu den am besten begründeten Terpenformeln gerechnet werden.

5. Thujen.

Dieser Körper wurde schon früher (S. 142), und zwar als der dem bicyklischen Keton Thujon oder Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$, ent-

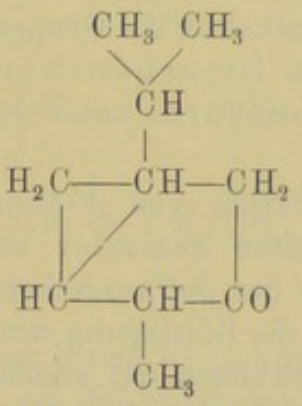
[1]) Ann. Chem. Pharm. **284**, 200 (1895).

sprechende Kohlenwasserstoff erwähnt. Das Keton kommt in dem ätherischen Öle des Rainfarns (Tanacetum vulgare), ferner im Absinth-, Salbei- und Thujaöl vor. Semmler[1]) gab ihm den Namen Tanaceton, während die Bezeichnung Thujon von Wallach[2]) herrührt. Tschugaeff[3]) erhielt das Thujen in der Weise, daß er den aus Thujon hervorgehenden Thujylalkohol oder Tanacetonalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, in die Xanthogenverbindung überführte und diese destillierte:

$$C_{10}H_{17}.O.CS.CH_3 = COS + CH_3SH + C_{10}H_{16}.$$

Für das erhaltene Thujen wurde ein Lichtbrechungsvermögen, welches einer Äthylenbindung annähernd entspricht, ferner ein auffallend niedriger Siedepunkt (151 bis 152,5°) beobachtet; auch das spezifische Gewicht war bemerkenswert niedriger als das anderer Terpene. Ein Nitrosochlorid konnte nicht erhalten werden; von dem Luftsauerstoff wurde das Thujen leicht angegriffen.

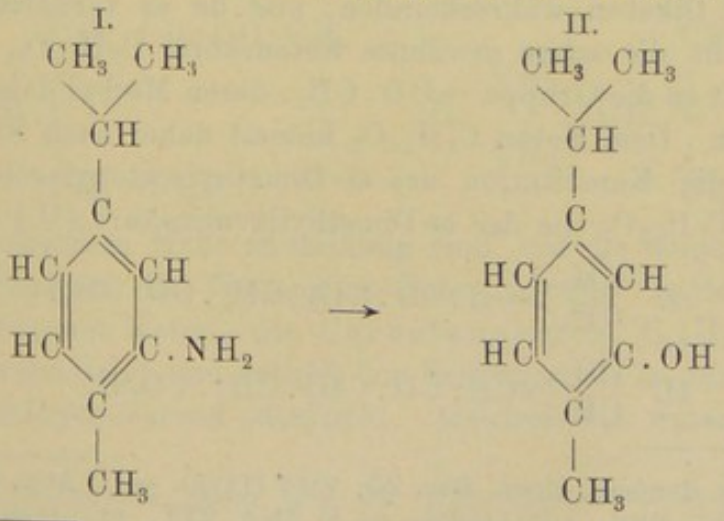
Da das Thujen wahrscheinlich denselben Doppelring wie Thujon enthält, so hängt seine Konstitution mit der des Thujons eng zusammen. Für letzteres hat nun Semmler die Formel



auf Grund folgender Tatsachen sehr wahrscheinlich gemacht.

Das Thujon ist eine gesättigte Verbindung und enthält daher ein bicyklisches System. Sein Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, geht beim Kochen mit

I. II.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3343 (1892). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **272**, 109 (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3118 (1900).

verdünnter Schwefelsäure in eine Base $C_{10}H_{15}N$ über, welche sich als ein Cymidin von vorstehender Konstitution I. herausstellte, da es sich vermittelst der Diazoreaktion in Carvacrol (II.) überführen ließ (Semmler[1]); ferner wird Thujon beim Bromieren in ein Tribromid verwandelt, $C_{10}H_{13}Br_3O$, welches vermittelst Natriummethylat in Methoxybromcarvacrol übergeht (Wallach[2]):

$$C_{10}H_{13}Br_3O + 2\,CH_3ONa = C_{10}H_{11}Br{<}^{OH}_{OCH_3} + 2\,NaBr + CH_4O.$$

Daraus geht hervor, daß das Thujon leicht in Körper der Cymolreihe übergeht.

Durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung entstehen aus Thujon zwei Säuren von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$, welche einbasische Ketonsäuren sind; sie wurden von Wallach[3]) α- und β-Thujaketonsäuren, von Semmler[4]) bzw. Semmler und Tiemann[5]) Tanacetketonsäuren (Tanacetonsäuren) genannt. Die α-Säure ist gesättigt und enthält daher noch einen Kohlenstoffring; sie geht bereits bei längerem Erhitzen in wässeriger Lösung, schnell und vollständig beim Erhitzen auf 150° in die isomere β-Säure über, welche ungesättigt und deshalb offenkettig ist[6]). Beide enthalten die Gruppe $-CO.CH_3$, da sie durch Brom und Alkali in zwei Dicarbonsäuren, $C_9H_{14}O_4$, die α- und β-Tanacetogendicarbonsäure, unter Bromoformabspaltung übergehen.

Durch weitere Oxydation von β-Tanacetogendicarbonsäure mit Kaliumpermanganat erhielten Semmler und Tiemann eine Ketonsäure, $C_7H_{12}O_3$, und aus der β-Tanacetketonsäure das entsprechende Diketon, $C_8H_{14}O_2$. Für die Klarlegung der Konstitution des letzteren ist wichtig, daß es beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in ein Pyrrolderivat, α-Methyl-α_1-isopropylpyrrol, übergeht. Es muß daher ein γ-Diketon sein. Der leichte Übergang des Thujons in Carvacrylamin (siehe oben) macht ferner die Gegenwart der Isopropylgruppe auch in dem Diketon wahrscheinlich, und da es vermittelst Natriumhypobromit in die schon erwähnte Ketonsäure, $C_7H_{12}O_3$, überführbar ist, so enthält es die Gruppe $-CO.CH_3$, deren Methyl dabei als Bromoform austritt. Dem Keton $C_8H_{14}O_2$ kommt daher nach Semmler und Tiemann die Konstitution des ω-Dimethylacetonylacetons (I.), der Ketonsäure $C_7H_{12}O_3$ die der ω-Dimethyllävulinsäure (II.) zu:

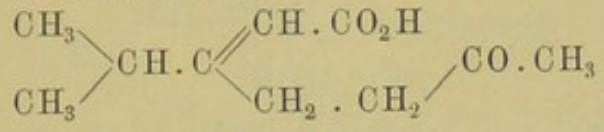
I. $(CH_3)_2{>}CH.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$;

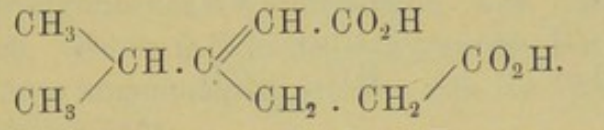
II. $(CH_3)_2{>}CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3352 (1892). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 179 (1893); **286**, 109 (1895). — [3]) Ibid. **272**, 113 (1893); **309**, 21 (1899). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3347 (1892). — [5]) Ibid. **30**, 42 (1897). — [6]) Vgl. Wallach, ibid. **30**, 423 (1897).

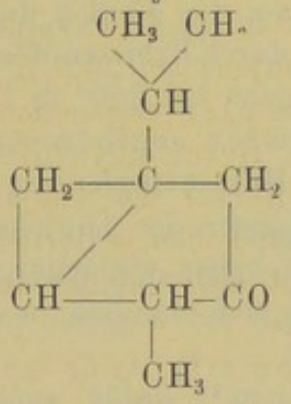
Diese Formeln wurden später dadurch endgültig bestätigt, daß sich die Säure II. mit der synthetisch dargestellten δ-Dimethyllävulinsäure als identisch erwies (Tiemann und Semmler[1]). Die β-Tanacetketonsäure (III.) und die β-Tanacetogendicarbonsäure (IV.) wären darnach in folgender Weise konstituiert:

III. 

IV. 

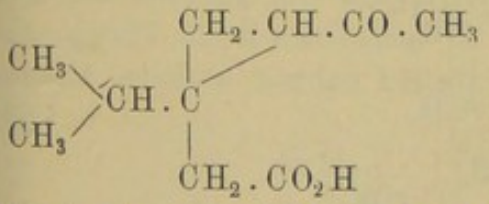
In der α-Tanacetketonsäure und α-Tanacetogendicarbonsäure nahmen Semmler und Tiemann zunächst den Tetramethylenring an. Später schien es Semmler[2]) wahrscheinlicher, daß der zweite im Thujon vorhandene, leicht aufspaltbare Ring ein Trimethylenring sei, und er gab dem Keton daher die Formel:

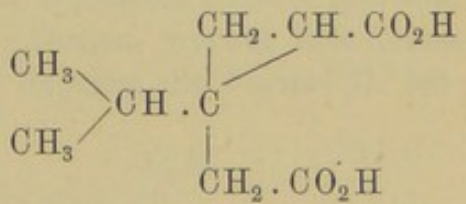
Thujon



Diese ist auch von Wallach[3]) und Tschugaeff[4]), welche auf diesem Gebiet tätig gewesen sind, als die wahrscheinlichste bezeichnet worden.

Unter Zugrundelegung dieser Formel käme der α-Tanacetketonsäure (I.) und der α-Tanacetogendicarbonsäure (II.) folgende Konstitution zu:

I. 

II. 

welche in demselben Maße zuverlässig sind, wie die obige des Thujons.

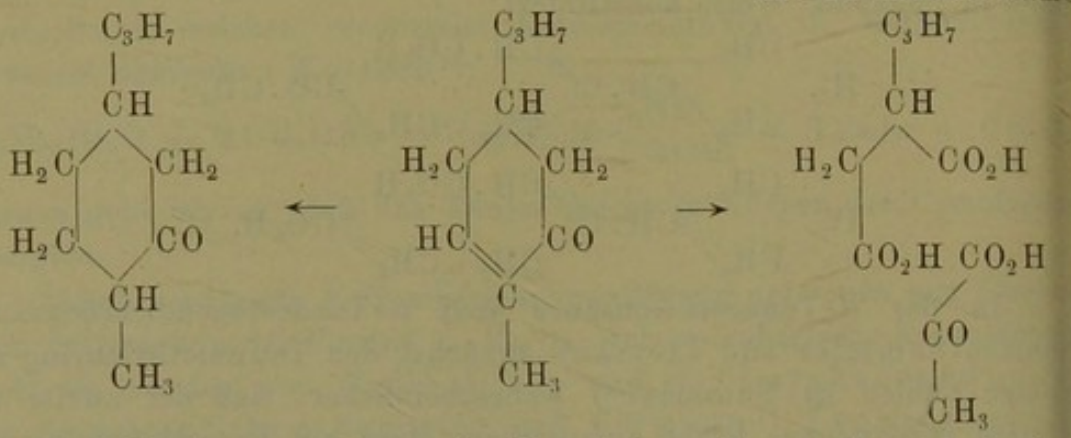
Beim Erhitzen des Thujons im Rohr auf 280° hatte Semmler[5]) ein damit isomeres Keton, das Carvotanaceton, $C_{10}H_{16}O$, erhalten. Dieses ist ungesättigt und enthält den Sechsring, da es durch Reduktion in das Tetrahydrocarvon übergeht, welches die unten dargestellte

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2311 (1898). — [2]) Ibid. **33**, 275, 2459 (1900). — [3]) Loc. cit. — [4]) Ibid. **33**, 3118 (1900); **34**, 2276 (1901). — [5]) Ibid. **27**, 895 (1904).

Konstitution I. hat[1]); ferner wird jenes durch Oxydation in Isopropylbernsteinsäure und Brenztraubensäure aufgespalten. Diesem Verhalten entspricht die Formel II. für das Carvotanaceton:

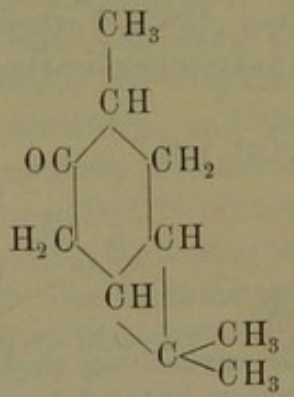
I. Tetrahydrocarvon — II. Carvotanaceton — Isopropylbernsteinsäure und Brenztraubensäure



Daß die Atomanordnung des Cymols bzw. Carvacrols auch in dem Thujon tatsächlich vorhanden ist, wurde von Wallach noch dadurch bestätigt, daß es ihm gelang, das Thujon durch Behandlung mit Ferrichlorid in Carvacrol[2]) und durch Erhitzen des mit trockener Chlorwasserstoffsäure gesättigten Thujons bei 200° in Cymol überzuführen[3]).

Durch die von Semmler angenommene Kombination eines Trimethylenringes mit dem Hexamethylenring wäre das abnorme Lichtbrechungsvermögen der Körper der Thujonreihe, worauf Brühl[4]) und Tschugaeff[5]) hingewiesen haben, erklärlich. Das gefundene molekulare Brechungsvermögen zeigt sich nämlich im Mittel um 0,66 Einheiten größer als das berechnete.

Nachdem sich Fromm[6]) dafür ausgesprochen hatte, daß die Tanacetogendicarbonsäure den Vierring enthält, und Kondakow[7]) für Thujon die Formel

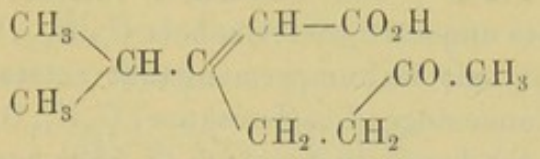


in Erwägung gebracht hatte, ging Semmler[8]) nochmals auf die Konstitution des Thujons ein. Die Formel von Kondakow würde letzteres

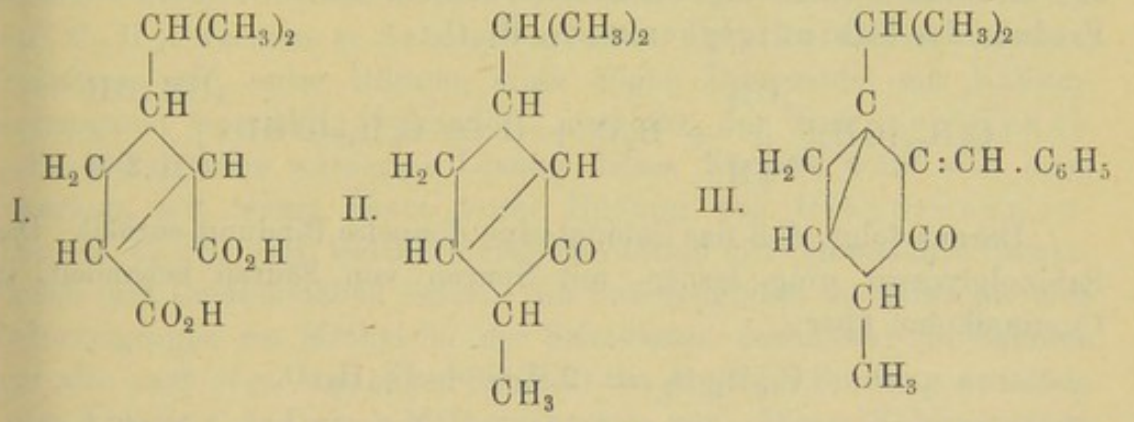
---

[1]) Tiemann und Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2141 (1895). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **286**, 108 (1895). — [3]) Ibid. **323**, 372 (1902). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1222 (1899). — [5]) Ibid. **33**, 3125 (1900). — [6]) Ibid. **33**, 1191 (1900). — [7]) Chem.-Ztg. **26**, 720 (1902). — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4367 (1903).

in enge Beziehung zum Caron stellen, welches indes ein viel höheres Volumgewicht besitzt. Ferner wäre die Umwandlung des Thujons in Carvotanaceton (s. oben), sowie der α-Tanacetketonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, in β-Tanacetketonsäure

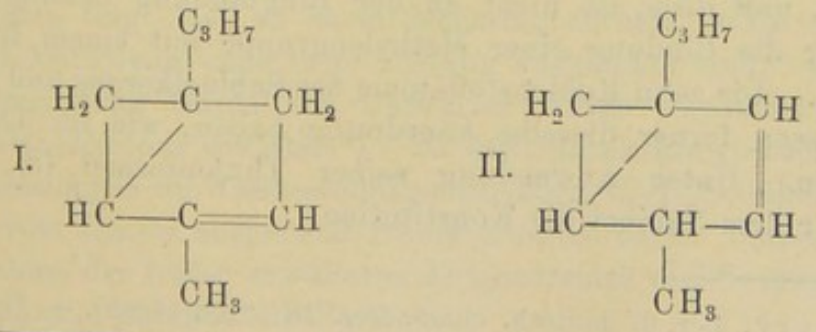


ohne Annahme weitgehender Wanderungen von Äthylenbindungen schwer verständlich. Fromm[1]) hatte dagegen die Formel I. für Tanacetogendicarbonsäure angenommen, woraus sich für Thujon (Tanaceton) die Formel II. herleiten läßt:



Semmler zeigte nun, daß das Thujon mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung (Formel III.) liefert, deren Bildung mit der Formel II. unvereinbar ist, dagegen bei der Annahme seiner späteren Formel verständlich wird.

Über das eingangs erwähnte Thujen hat Tschugaeff später[2]) folgendes mitgeteilt: Durch Erhitzen verschiedener Anteile des Thujylxanthogenates entstehen zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe, α-Thujen und β-Thujen, von denen letzteres fest ist. Da α-Thujen mit Bromwasserstoff-Eisessig das Dihydrobromid des Dipentens liefert, gab ihm Tschugaeff die Konstitution I. Dem β-Thujen, woraus kein festes Dibromid erhalten werden konnte, wurde dagegen die Formel II. beigelegt:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1191 (1900). — [2]) Ibid. **34**, 2279 (1901); **37**, 1481 (1904).

6. Sabinen.

Aus dem Sadebaumöl (Oleum Sabinae), welches nach früheren Untersuchungen Pinen[1]) und Cadinen[2]) enthält, isolierte Fromm[3]) den Essigester eines ungesättigten Alkohols, $C_{10}H_{15}.OH$, des Sabinols[4]). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstand in quantitativer Ausbeute die α-Tanacetogendicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$, welche Semmler durch Oxydation der Tanacetketonsäure (S. 189) aus Thujon oder Tanaceton erhalten hatte (S. 142). Dadurch war der Nachweis gebracht, daß Sabinol und Thujon nahe verwandt sind.

Um die Konstitution des Sabinols weiter zu ermitteln, oxydierte es Semmler[5]) vorsichtig mit Kaliumpermanganat und erhielt als erstes Produkt das Sabinolglycerin, $C_{10}H_{18}O_3$:

$$C_8H_{13}(OH)\begin{cases}CH\\ \|\\ CH\end{cases} + H_2O + O = C_8H_{13}(OH)\begin{cases}CH.OH\\ |\\ CH.OH\end{cases}$$

Daraus folgt, daß das Sabinol eine doppelte Bindung enthält. Das Sabinolglycerin ging ferner, mit Spuren von Säuren behandelt, in Cuminalkohol über:

$$C_{10}H_{18}O_3 = 2\,H_2O + C_{10}H_{14}O,$$

woraus hervorgeht, daß jenes ein Hydroxyl in der einen Methylgruppe enthält. Mit Natrium und Amylalkohol verwandelt sich Sabinol in Tanacetyl- oder Thujylalkohol:

$$C_{10}H_{15}.OH + 2\,H = C_{10}H_{17}.OH,$$

welchen Semmler früher durch Reduktion des Thujons (S. 143) erhalten hatte. Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Sabinols mit einigen Tropfen Schwefelsäure entsteht Cymol:

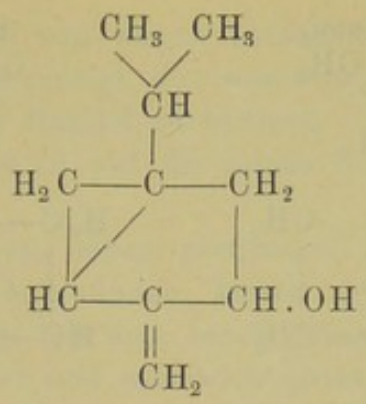
$$C_{10}H_{16}O = H_2O + C_{10}H_{14},$$

und beim Kochen mit Zinkstaub wird es in Thujon oder Tanaceton verwandelt.

Sabinol enthält somit, wie schon hervorgehoben, eine doppelte Bindung, und diese ist nicht an der Ringbindung beteiligt, sondern vermittelt die Bindung einer Methylengruppe mit einem Ringkohlenstoffatom. Die zehn Kohlenstoffatome des Sabinolkernes und der Sauerstoff müssen ferner dieselbe Anordnung haben, wie im Thujon oder Tanaceton. Unter Anwendung seiner Thujonformel (S. 189) gab Semmler dem Sabinol die Konstitution:

---

[1]) Levy, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3206 (1885). — [2]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **238**, 82 (1887). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2025 (1898). — [4]) Vgl. Schimmel & Co., Geschäftsbericht, Okt., **1895**, 39. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1459 (1900).



Durch fraktionierte Destillation der Terpenfraktion des Sabinenöls isolierte Semmler einen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 162 bis 166°, $C_{10}H_{16}$, welchen er Sabinen nannte. Derselbe nimmt nur zwei Bromatome auf, unter Bildung eines öligen Dibromids; mit Kaliumpermanganat vorsichtig behandelt, entsteht der Sabinenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$. Die wässerige Lösung dieses Körpers trübt sich beim Erwärmen mit wenig Säure unter Bildung von Dihydrocuminalkohol, $C_{10}H_{16}.OH$, welcher durch Oxydation mit Chromsäure Cuminalkohol und Cuminaldehyd liefert. Im Sabinenglykol ist daher die eine Hydroxylgruppe am Methyl in der Seitenkette enthalten; im Sabinen liegt also auch (vgl. oben über Sabinol) die doppelte Bindung zwischen einem Kernatom und einer Methylengruppe vor. Dieser Kohlenwasserstoff gehört demnach sicher zu der Pseudoklasse der Terpene (S. 111).

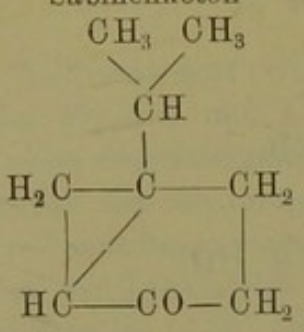
Bei der Oxydation des Sabinens mit Kaliumpermanganat entsteht als Nebenprodukt eine Säure, $C_{10}H_{16}O_3$, die Sabinensäure, welche eine α-Oxysäure ist, da sie mit Bleisuperoxyd in ein Keton, $C_9H_{14}O$, das Sabinenketon, übergeht. Beim Destillieren der Sabinensäure im Vakuum findet Wasser- und zum Teil auch Wasserstoffabspaltung statt, unter Bildung von Cuminsäure:

$$C_{10}H_{16}O_3 = H_2O + C_{10}H_{12}O_2 + H_2.$$

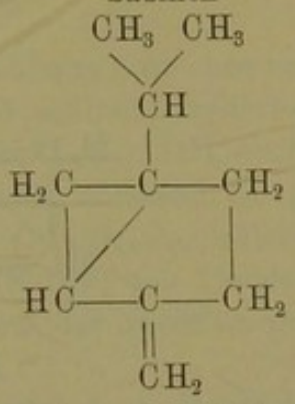
Aus dem Verhalten des Sabinens geht hervor, daß es zu den bicyklischen Terpenen zu rechnen ist. Aus der leichten Bildung von Cymolderivaten folgt, daß es einen Sechsring enthält, worin eine Isopropyl- und Methylengruppe in p-Stellung vorhanden sind. Die Lage der Brückenbindung wurde von Semmler durch Oxydation des erwähnten Sabinenketons ermittelt[1]). Es geht durch Einwirkung alkalischer Bromlösung in die Tanacetondicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$, über, welche Semmler, vom Thujon ausgehend, früher erhalten hatte. Daraus folgen, unter Annahme der früher erwähnten Thujonformel von Semmler, für Sabinenketon und Sabinen die Formeln:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2045 (1892).

Sabinenketon



Sabinen

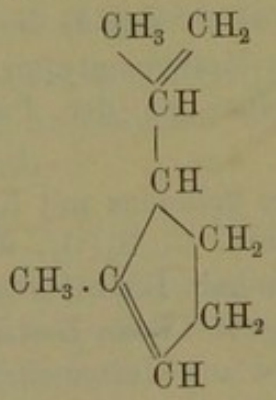


Wenn sich die Formel des Thujons bewahrheiten wird, so sind auch diese Ausdrücke als definitiv zu betrachten.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht Sabinenketon in den entsprechenden Sabinenalkohol, $C_9H_{15}.OH$, über. Durch Semicarbazon wird das Keton eigentümlicher Weise zu einem homologen Terpen, C_9H_{14}, mit zwei Doppelbindungen, reduziert:

$$C_9H_{14}O + 2H = C_9H_{14} + H_2O.$$

In diesem Kohlenwasserstoff kann der frühere Sechsring nicht vorhanden sein. Semmler gibt ihm vorläufig die Formel



welche natürlich noch einer experimentellen Bestätigung bedarf.

11. Die neueren Arbeiten über die Konstitution des Camphers

1. Einleitung.

Die Kenntnis der inneren Zusammensetzung des gewöhnlichen oder Japancamphers, $C_{10}H_{16}O$, hängt mit unserer Auffassung über die in dem vorangehenden Kapitel behandelten bicyklischen Terpene Camphen, Bornylen und Pinen am engsten zusammen. Diese Frage war während der letzten 30 Jahre der Gegenstand fleißiger Forschung. Sie gehörte aber zu den schwierigsten Problemen der organischen Chemie und kann erst in der letzten Zeit als gelöst bezeichnet werden. Es sind eine ungewöhnlich große Anzahl von Campherformeln, bis jetzt nicht weniger als 33, aufgestellt worden. Durch die jenem Problem gewidmeten zahlreichen Untersuchungen wurde der Chemie der alicyklischen

Verbindungen eine Fülle von neuen Tatsachen zugeführt. Aus allen diesen Gründen ist es angezeigt, den wesentlichsten Ergebnissen dieser Forschungen ein eigenes Kapitel zu widmen. Betreffs der älteren Geschichte des Camphers wird auf die kurze Zusammenstellung S. 9 ff. verwiesen.

In den Bestrebungen, einen geeigneten Ausdruck für die Konstitution des Camphers aufzufinden, lassen sich zwei Perioden unterscheiden. Die erste fängt mit dem Jahre 1870 an, als V. Meyer[1]) die erste Formel für Campher und sein wichtigstes Derivat, die Campher-säure, aufstellte, und geht bis zum Jahre 1893, dem Zeitpunkte, als Bredt[2]) die Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, ein neben Camphersäure entstehendes Oxydationsprodukt, als $\alpha\alpha\beta$-Trimethyltricarballylsäure erkannte. Seit dem Jahre 1893 wurden noch verschiedene Formeln aufgestellt, welche auf die Konstitution der Camphoronsäure Bezug nahmen; diese gehören der zweiten Periode an.

Die älteren Campherformeln zielten meistens darauf hin, die Beziehungen des Camphers zum p-Cymol und dessen Oxyderivat, Carvacrol, zu ermitteln, welche durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd (Dumas) und anderer wasserabspaltenden Mittel bzw. von Jod (Claus, Schweitzer, Delalande) daraus entstehen. Dabei wurde dem Umstande nicht genügend Rechnung getragen, daß die Einwirkung von wasserabspaltenden Mitteln bzw. von Jod bei einer ziemlich hohen Temperatur stattfindet, welche schon an und für sich Umlagerungen herbeigeführt haben müßte, auch ohne Rücksicht auf die umlagernden Einwirkungen, welche die angewandten Agentien sonst herbeiführen konnten. Tittig, Köbrick und Jilke[3]) hatten schon 1869 nachgewiesen, daß Chlorzink bei genügend hoher Temperatur zwar p-Cymol aus dem Campher erzeugt, daß aber außerdem noch vier andere Kohlenwasserstoffe: Toluol, Xylol, Pseudocumol und Laurol ($C_{11}H_{16}$), in so ansehnlicher Menge auftreten, daß man nicht berechtigt ist, sie als untergeordnete Nebenprodukte anzusehen. Spätere Untersuchungen zeigten, daß Chlorzink bei möglichst niedriger Temperatur kein p-Cymol, dagegen als Hauptprodukte m-Cymol und a-Äthyl-o-xylol, neben a-Tetramethylbenzol und einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ (Armstrong und Miller[4]) erzeugt. Phosphorpentoxyd liefert zwar viel p-Cymol, aber nebenbei in kleineren Mengen m-Cymol, a-Tetramethylbenzol und Dexylen, $C_{10}H_{20}$. Mit Phosphorpentasulfid entstehen, außer p-Cymol, in namhafter Menge m-Cymol und wenig Tetramethylbenzol. Jod liefert neben Carvacrol a-Äthyl-o-xylol, a-Tetramethylbenzol und einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$.

Es handelt sich daher bei den genannten Reaktionen um Eingriffe,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 121 (1870). — [2]) Ibid. **26**, 3047 (1893). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **145**, 129 (1869). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2255 (1883); vgl. Armstrong und Easkell, ibid. **11**, 151 (1878).

welche die Kohlenstoffbindung im Campherkern verschiedenartig affizieren.

Die Umwandlung des Camphers in Verbindungen der Terpenreihe und umgekehrt ist für die Aufstellung einiger anderer, älterer Campherformeln bestimmend gewesen. Dahin gehören die Umwandlung des dem Campher entsprechenden sekundären Alkohols, des Borneols, in Camphen:

Borneol Camphen

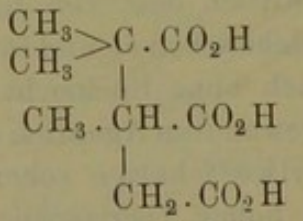
$$C_{10}H_{17}.OH = H_2O + C_{10}H_{16},$$

ferner die Umwandlung des Pinenhydrochlorids (S. 11) in denselben Kohlenwasserstoff:

$$C_{10}H_{17}Cl - HCl = C_{10}H_{16},$$

sowie die oxydative Rückverwandlung des Camphens in Campher vermittelst Platinschwarz oder Chromsäure. Wie schon früher hervorgehoben (S. 152 ff.), enthält Camphen nicht dasselbe Kohlenstoffskelett wie der Campher, weshalb die auf diesen Reaktionen beruhenden Spekulationen irre führen mußten.

Wir verzichten auf die Aufzählung der älteren Formeln, indem wir auf geeignete, in der Literatur vorfindliche Zusammenstellungen über diesen Gegenstand verweisen[1]). Unter den neueren sollen nur einige wenige Strukturformeln berücksichtigt werden, welche die Bildungsmöglichkeit der Camphoronsäure



berücksichtigen oder sonst in der Literatur viel diskutiert worden sind (vgl. weiter unten S. 209 ff.).

2. Für die Konstitutionsbestimmung des Camphers verwertbare Forschungsresultate.

Unter den vielen Umwandlungsreaktionen des Camphers und seiner wichtigsten Derivate gibt es einige, aus denen Schlüsse über den Bau des Camphermoleküles gezogen werden können. Sie verlaufen teils bei gewöhnlicher, teils bei kaum erhöhter Temperatur und unter Anwendung von Reagenzien, die nach allgemeiner Erfahrung keine Umlagerungen hervorrufen. Ferner sind sie, sofern sie nicht in anderen Gruppen erprobt sind, meistens auf dem Wege der Synthese kontrolliert worden. Die darauf beruhenden Erfahrungen liefern ein willkommenes Material, die Frage über die Konstitution des Camphers

[1]) Vgl. Aschans Monographie „Die Konstitution des Camphers und seiner wichtigsten Derivate". 1903 (Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig).

u entscheiden. Sie sind in den folgenden zwölf Sätzen zusammenefaßt.

I. Der Campher ist ein Keton.

Der Campher bildet ein Oxim (Nägeli[1]), $C_{10}H_{16}:NOH$, ein Bromphenylhydrazon, $C_{10}H_{16}:N.NH.C_6H_4Br$, und ein Semicarbazon (Tiemann[2]), $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Bei der Reduktion wird ein sekundärer Alkohol, das Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$, gebildet, aus welchem der Campher durch Oxydation wieder entsteht (Berthelot, Gaubigny). Wird die Reduktion in feuchter Ätherlösung vorgenommen, so entsteht neben dem Alkohol das Pinakon des Camphers (Beckmann[3]). Mit Ammoniumformiat erhitzt, geht letzterer in eine Base, das Bornylamin, über:

$$C_9H_{16}:CO + NH_4.O.CO.H = C_9H_{16}:CH.NH_2 + CO_2 + H_2O,$$

welches auch durch Reduktion des Campheroxims gebildet wird[4]).

II. Der Campher enthält die Gruppe $-CH_2.CO-$.

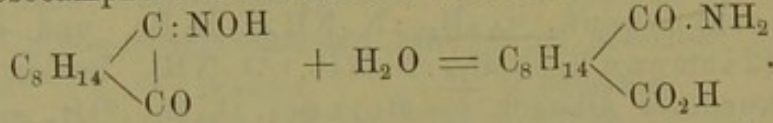
Die Oxydation mit Salpetersäure führt zur Camphersäure, welche eine zweibasische Säure ist, von der Formel $C_8H_{14}(CO_2H)_2$. Die Säure gibt nämlich zwei Reihen von sauren Estern, $C_8H_{14}(CO_2H)(CO_2R)$, (Brühl[5]), die allo- und ortho-Ester. Die den beiden Estern entsprechenden Halbamide, $C_8H_{14}(CO_2H)(CO.NH_2)$, lassen sich durch die Reaktion von Hofmann in zwei Aminosäuren, $C_8H_{14}(CO_2H)(NH_2)$, überführen, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure teils in zwei Oxysäuren, $C_8H_{14}(CO_2H)(OH)$, teils in zwei ungesättigte Säuren, $C_8H_{13}.CO_2H$, übergehen; sie enthalten daher je ein ursprüngliches Carboxyl der Camphersäure (Noyes[6]). Die Ester dieser ungesättigten Carbonsäuren entstehen auch durch Elektrolyse der Natriumsalze der beiden sauren Camphersäureester (Walker[7]). Jedem der beiden sauren Ester entspricht daher eine Reihe von Camphersäurederivaten, welche das ursprüngliche Carboxyl der sauren Ester enthalten. Zu diesen Derivaten kommen noch die zwei Camphernitrilsäuren, $C_8H_{14}(CN).CO_2H$, welche nach Hoogewerff und van Dorp[8]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die beiden oben erwähnten Campheraminsäuren entstehen:

Campheraminsäuren — Isoimidchloride — Camphernitrilsäuren

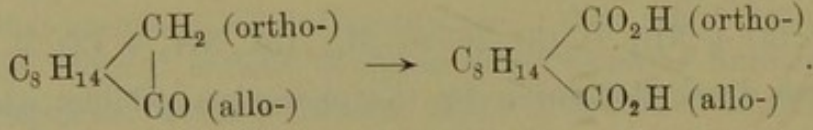
$$C_8H_{14}\begin{cases}CO.NH_2\\CO_2H\end{cases} \xrightarrow{CH_3.COCl} C_8H_{14}\begin{cases}C:NH.HCl\\O\\CO\end{cases} \longrightarrow C_8H_{14}\begin{cases}CN\\CO_2H\end{cases}.$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 497 (1883). — [2]) Ibid. **28**, 2191 (1895). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **292**, 1 (1896). — [4]) Leuckart und Bach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 104 (1887). — [5]) Ibid. **24**, 3408 (1891); **25**, 1796 (1892); **26**, 284, 1097 (1893). — [6]) Ibid. **27**, 917 (1894); **28**, 547 (1895). — [7]) Journ. Chem. Soc. **63**, 495 (1893); **67**, 337 (1895); **69**, 748 (1896); **77**, 574 (1900). — [8]) Chem. Zentralbl. 1896, I, S. 155.

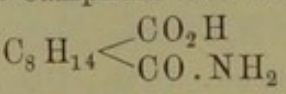
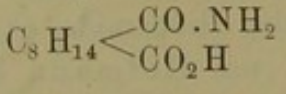
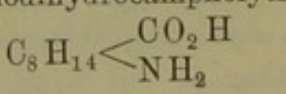
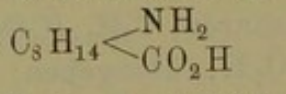
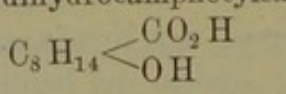
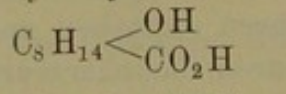
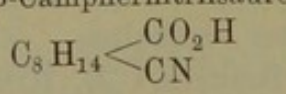
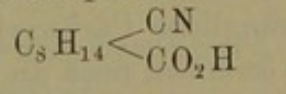
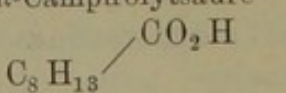
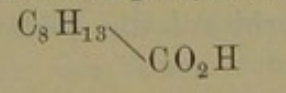
Die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich aus der von Oddo und Leonardi[1]) beobachteten Verwandlung des Isonitrosocamphers in α-Camphernitrilsäure, sowie aus dem Nachweis Claisens und Manasses[2]) herleiten, daß die α-Campheraminsäure auch durch Kochen des Isonitrosocamphers mit Salzsäure entsteht:



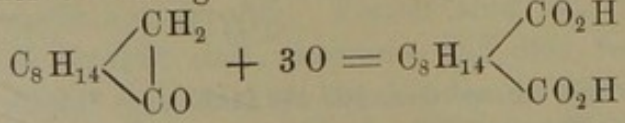
Daraus geht hervor, daß das Carboxyl der α-Campheraminsäure der Carbonylgruppe entspricht[3]). Von den ursprünglichen, in der Camphersäure vorhanden gewesenen Carboxylen wird jenes als das ortho-, das andere als das allo-Carboxyl bezeichnet, gemäß dem Schema:



Je nachdem die oben genannten Derivate das ortho- oder allo-Carboxyl enthalten, werden sie der ortho- oder allo-Reihe zugerechnet, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

ortho-Reihe.	allo-Reihe.
β-Campheraminsäure 	α-Campheraminsäure 
Aminodihydrocampholytsäure 	Aminolauronsäure 
Oxydihydrocamphotylsäure 	Hydroxylauronsäure 
β-Camphernitrilsäure 	α-Camphernitrilsäure 
α-Campholytsäure 	allo-Campholytsäure 

Da die letzten Glieder dieser Reihen beide noch Carboxyle enthalten, ist die Camphersäure eine zweibasische Säure, welche aus dem Campher nach der Gleichung:



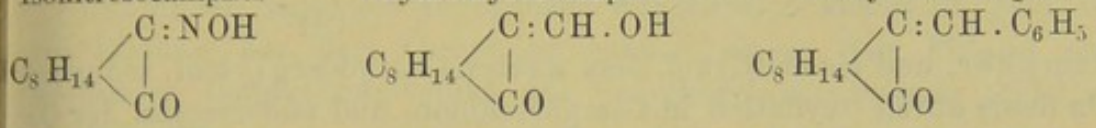
entsteht.

Die Carbonylgruppe im Campher ist mit einer Methylengrupp

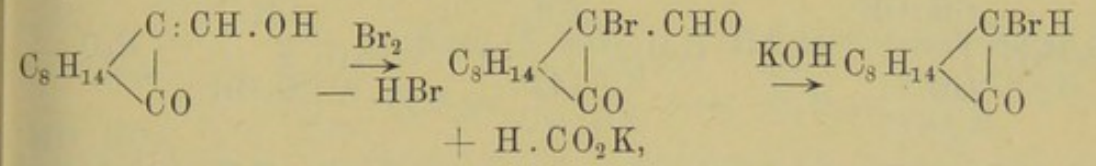
[1]) Gazz. chim. Ital. 1896, I, S. 405; vgl. Angeli, ibid. 1893, I, S. 30
— [2]) Ann. Chem. Pharm. **274**, 71 (1893). — [3]) Noyes, loc. cit.

irekt verbunden. Dies zeigt die Bildung des Isonitrosocamphers Claisen und Manasse[1]), des Oxymethylencamphers[2]) (Claisen, ishop und Sinclair), sowie der Körper vom Typus des Benzylidenamphers, welche bei allen organischen Stoffen mit der Gruppierung $-CH_2.CO.C-$ entstehen:

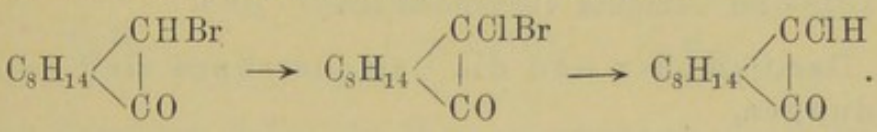
Isonitrosocampher Oxymethylencampher Benzylidencampher



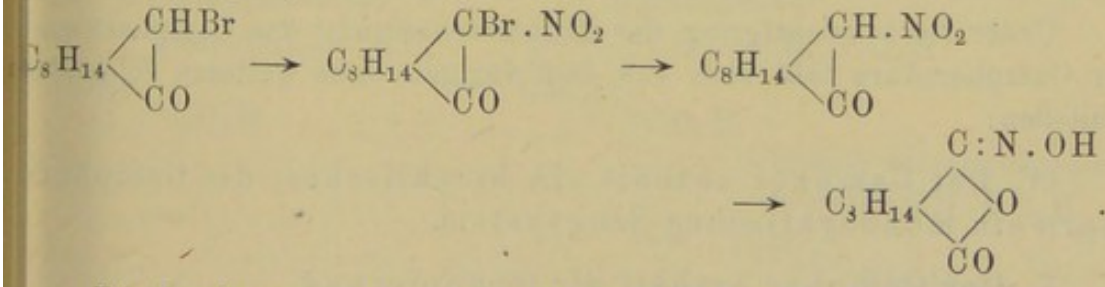
Der α-Bromcampher, welcher das Halogenatom an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom enthält, da er aus dem Oxymethylencampher durch folgende Reaktionen darstellbar ist[3]):



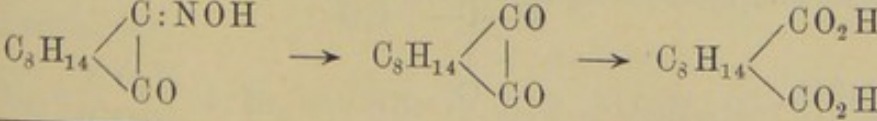
ibt bei der Chlorierung zwei stereomere Chlorbromcampher, welche nit alkoholischem Kali in den durch Chlorieren des Camphers direkt ntstehenden α-Chlorcampher übergehen (Lowry[4]):



Ferner werden die α-Halogencampher durch Salpetersäure in Halogennitrocampher verwandelt. Diese werden durch Alkalien zum Nitrocampher reduziert, in welchem die Nitrogruppe die α-Stellung einnimmt, da derselbe durch Säuren in das Oxim des Camphersäureanhydrids umgelagert wird (Lowry[5]):

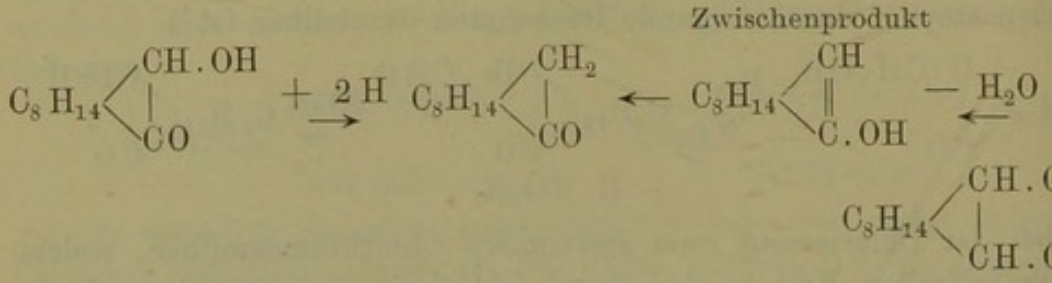


Der Isonitrosocampher geht durch Abspaltung der Isonitrosogruppe in Campherchinon über, welches sehr leicht zu Camphersäure oxydiert wird (Claisen und Manasse):



[1]) Ann. Chem. Pharm. **274**, 79 (1893). — [2]) Ibid. **284**, 314 (1895). — [3]) Claisen, Untersuchungen über die Oxymethylenderivate der Ketone, Festschrift, Leipzig 1894, S. 25; Brühl und Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2398 (1894). — [4]) Journ. chem. Soc. **73**, 569 (1898). — [5]) Ibid. **73**, 986 (1898).

Das Campherchinon zeigt die Eigenschaften eines α-Diketons, woraus hervorgeht, daß die Bindung zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen gesprengt wird, wenn der Campher in die Campher-säure verwandelt wird. Wie Manasse[1]) gezeigt hat, läßt sich das Chinon successive zu einem Oxyalkohol, $C_8H_{14}\begin{cases}CH.OH\\|\\CO\end{cases}$, den α-Oxy-campher, und einem Glykol, dem wahren Campherglykol, reduzieren. Da beide durch Oxydation in Campherchinon, und andererseits der Oxy-campher durch Natriumamalgam und der Campherglykol durch heiße verdünnte Salzsäure in Campher übergehen:



so führen auch diese Beobachtungen zu dem Schluß, daß die Gruppe $-CH_2.CO-$ im Campher vorhanden ist.

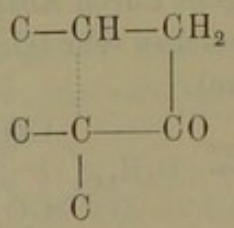
III. Der Campher und die Camphersäure sind gesättigte Verbindungen.

Aus Untersuchungen über das Brechungsvermögen dieser Körper haben Kanonnikow[2]) und Brühl[3]) den Schluß gezogen, daß in keinem von beiden eine Doppelbindung vorhanden ist. Letzterer hat außerdem gezeigt, daß weder die neutralen Ester noch das Anhydrid der Camphersäure Additionsprodukte mit Brom geben.

Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Camphers und der Camphersäure läßt sich aus dem vorigen ohne weiteres folgendes schließen:

IV. Der Campher enthält ein bicyklisches, die Campher-säure ein monocyklisches Ringsystem.

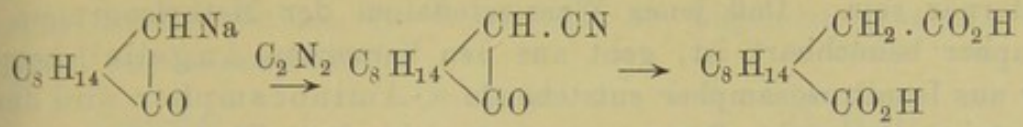
V. Der Campher enthält die Gruppierung



Wenn Cyangas auf frisch bereiteten Natriumcampher einwirkt, so

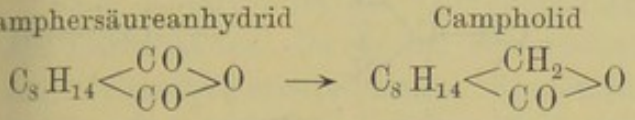
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 659 (1897); **35**, 3811 (1902). — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] **32**, 503 (1885). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3701 (1891).

ntsteht der Cyancampher (Haller[1]), welcher sich weiter zu der so-enannten Homocamphersäure verseifen läßt[2]):

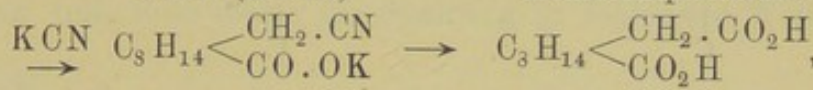


Daß dieser Säure die angegebene Konstitution zukommt, geht aus hrer Bildung aus dem Campholid hervor, einem dem Phtalid ent-sprechenden Reduktionsprodukt des Camphersäureanhydrids (Haller nd Blanc[3]):

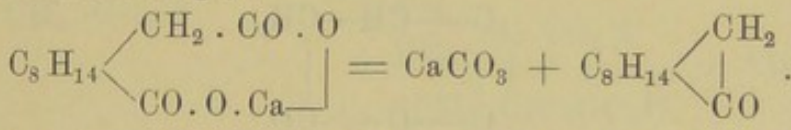
Camphersäureanhydrid Campholid



Nitril (K-Salz) Homocamphersäure

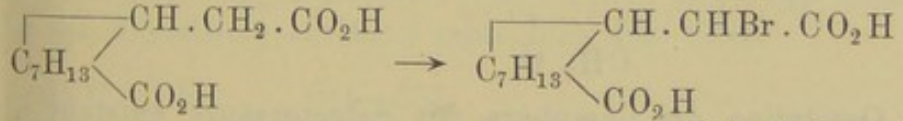


sowie daraus, daß rechtsdrehender Campher bei der trockenen Destilla-ion des homocamphersauren Calciums zurückgebildet wird (Haller[4]); Bredt und Rosenberg[5]):

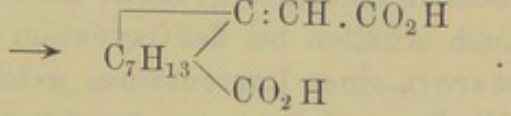


Beim Bromieren liefert die Homocamphersäure die α-Bromhomo-camphersäure, deren Ester beim Kochen mit Chinolin oder alkoholischem Kali die Dehydrohomocamphersäure liefert; dies setzt voraus, daß die Homocamphersäure ein weiteres Wasserstoffatom in der β-Stellung enthält:

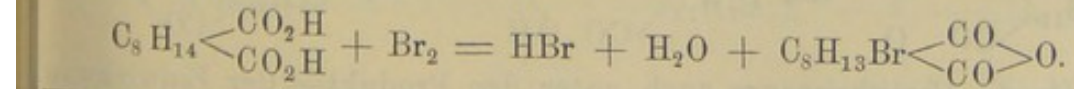
Homocamphersäure α-Bromderivat



Dehydrohomocamphersäure



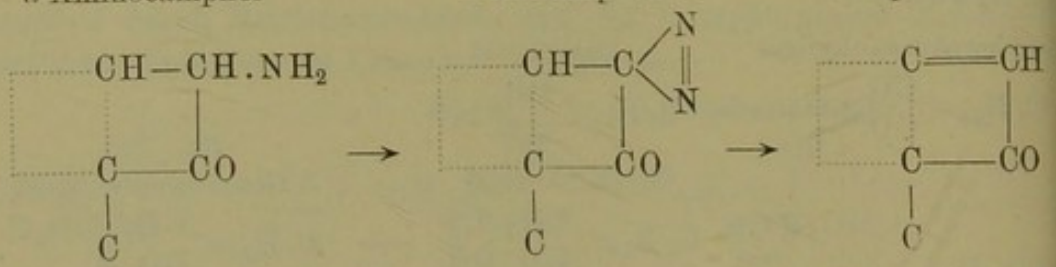
Dieses Wasserstoffatom ist auch in der Camphersäure vorhanden. Beim Bromieren der letzteren gelingt es nur, ein einziges Bromatom einzuführen[6]), und das Produkt stellt das längst bekannte Bromcampher-säureanhydrid dar:



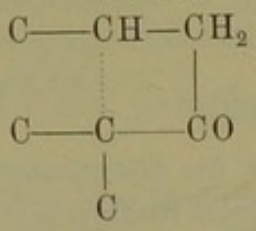
[1]) Dissert., Nancy 1879. — [2]) Compt. rend. **109**, 68, 112 (1889); **122**, 446 (1896). — [3]) Ibid. **130**, 376 (1900). — [4]) Compt. rend. **122**, 446 (1896). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 1 (1896). — [6]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1640 (1893).

Folglich enthält die Camphersäure nur ein α-ständiges Wasserstoffatom, und das andere carboxyltragende Kohlenstoffatom muß in ihr quaternär sein. Daß jenes Wasserstoffatom der Methylengruppe im Campher benachbart ist, geht aus den Versuchen Angelis[1]) hervor. Der aus Isonitrosocampher entstehende α-Aminocampher wird durch salpetrige Säure in Diazocampher, ein dem Diazoessigester entsprechender Körper, übergeführt, welcher beim Erhitzen in Stickstoff und ein ungesättigtes Keton, das Camphenon, zerfällt:

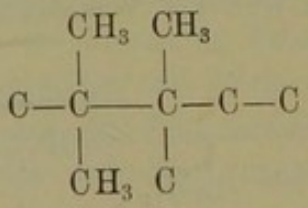
α-Aminocampher → Diazocampher → Camphenon



Die Bildung des Camphenons ist nur möglich, wenn der Methylengruppe ein benachbartes Wasserstoffatom zur Verfügung steht. Folglich enthält der Campher die Atomgruppe:

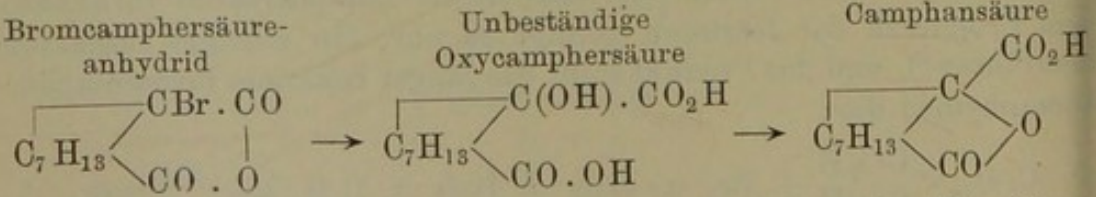


VI. Der Campher enthält die Gruppierung



Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure entsteht als niemals fehlendes Produkt die Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$. Sie wird auch erhalten bei der Oxydation der Camphersäure[2]) und der Camphansäure[3]), einer Laktonsäure, welche durch Einwirkung von Wasser oder Alkalien auf Bromcamphersäureanhydrid (s. oben) gebildet wird:

Bromcamphersäureanhydrid → Unbeständige Oxycamphersäure → Camphansäure



Da die Camphansäure auch unter den Produkten der Einwirkung

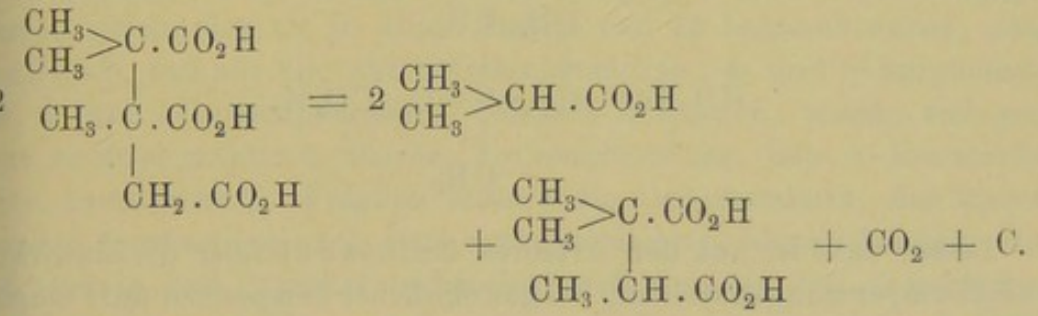
---

[1]) Gazz. chim. Ital. **24**, II, 44, 317 (1894); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, Ref. 590 (1894). — [2]) Kachler, Ann. Chem. Pharm. **159**, 302 (1871). — [3]) Bredt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2989 (1885).

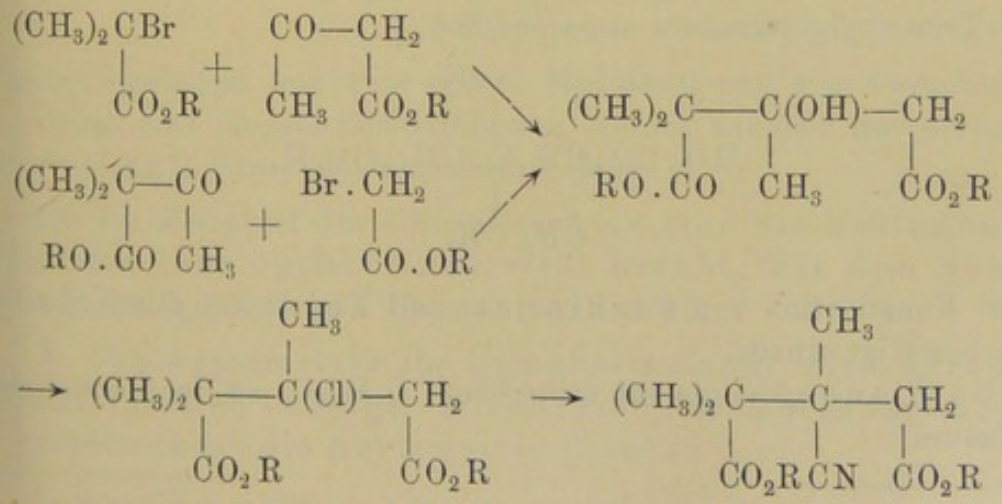
on Salpetersäure auf Camphersäure vorkommt[1]), so bildet die Campho-onsäure, welche noch neun der Kohlenstoffatome des ursprünglichen ampherskelettes enthält, das letzte Glied der folgenden genetisch ver-nüpften Oxydationsprodukte:

Campher	$C_{10}H_{16}O$
Camphersäure	$C_{10}H_{16}O_4$
Camphansäure	$C_{10}H_{14}O_4$
Camphoronsäure	$C_9H_{14}O_6$.

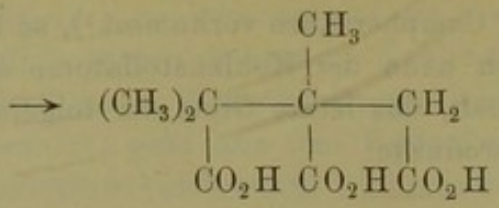
Nach Bredt[2]) ist die Camphoronsäure eine dreibasische alipha-ische Carbonsäure. Da sie bei der trockenen Destillation in Isobutter-äure, Trimethylbernsteinsäure, Kohlendioxyd und Kohle zerfällt, so ahm Bredt[3]) 1893 für dieselbe die Konstitution einer $\alpha\alpha\beta$-Trimethyl-ricarballylsäure an und formulierte die Spaltung in folgender Weise:



Die Richtigkeit dieser Formel wurde kurz darauf von Perkin jun. nd Thorpe[4]) durch die Synthese der Camphoronsäure bewiesen. Durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Acetessigester und α-Bromisobuttersäureester (I.) oder von Dimethylacetessigester und Monobromessigester (II.), erhielten sie β-Oxytrimethylglutarsäureester, worin das Hydroxyl successive gegen Chlor und Cyan vertauscht wurde. Bei der Verseifung entstand schließlich eine Säure

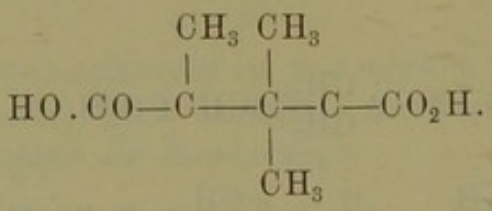


[1]) Rend. Acc. Lincei 1893, II., S. 240. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **229**, 1 (1884). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3047 (1893); Ann. Chem. Pharm. **292**, 121 (1896). — [4]) Journ. chem. Soc. **71**, 1169 (1897).

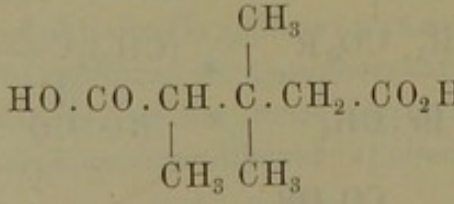


welche sich mit der von Aschan[1]) durch Zusammenmischen gleicher Teile l- und d-Camphoronsäure dargestellten racemischen Camphoronsäure identisch zeigte. Da es ziemlich unwahrscheinlich ist, daß Methylgruppen durch einen oxydativen Prozeß entstehen, so sind die drei Methylgruppen auch im Campher vorhanden, und damit ist der Satz VI. bewiesen.

VII. Die Camphersäure enthält die Atomanordnung der α-Methyl-β-dimethylglutarsäure



Dieser Satz ist aus den Arbeiten Balbianos über die Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur auf Camphersäure[2]) hervorgegangen. Neben kleineren Mengen von Camphansäure, Camphoronsäure und Trimethylbernsteinsäure entstehen als Hauptprodukte in molekularen Mengen Oxalsäure und eine zweibasische Säure, $C_8H_{12}O_5$, welche unter dem Namen „Balbianosche Säure" bekannt ist. Beim Erhitzen für sich[3]) oder mit Bromwasserstoffsäure liefert sie Trimethylbernsteinsäure; Jodwasserstoffsäure reduziert sie unter anderen zu einer Säure $C_8H_{14}O_4$. Letztere wurde, da sie bei der Oxydation Trimethylbernsteinsäure gibt, von Balbiano als $\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarsäure angesprochen:

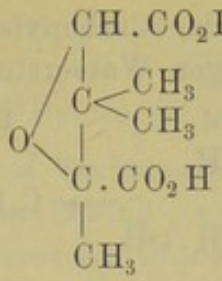


welche Konstitution von Perkin jun. und Thorpe[4]) durch die Synthese bestätigt wurde.

Balbiano gelangte für seine Säure $C_8H_{12}O_5$ zu der Formel einer Oxydsäure:

---

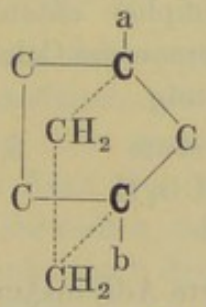
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 16 (1895). — [2]) Ibid. **30**, 1901 (1897); **32**, 1017 (1899); Gazz. chim. Ital. **29**, II, 490 (1899); **32**, I, 485 (1902). — [3]) Mahla und Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2151 (1895). — [4]) Journ. chem. Soc. **75**, 61 (1899).



Auf eine längere Beweisführung gestützt, auf welche wir nur hinweisen, hat er außerdem die Ansicht ausgesprochen, daß die Carboxyle dieser Säure den Carboxylen der ursprünglichen Camphersäure entsprechen [1]).

VIII. Der Campher und die Camphersäure enthalten, bei Unsymmetrie des Moleküles, zwei asymmetrische Systeme im Sinne van 't Hoff-Le Bel.

Durch eine vergleichende Untersuchung über die isomeren Camphersäuren, welche damals in einer Anzahl von 13 bekannt waren, zeigte Aschan [2]), daß nur vier aktive Camphersäuren, d- und l-Camphersäure bzw. d- und l-Isocamphersäure, faktisch existieren, welche sich paarweise zu zwei inaktiven Säuren, r-Camphersäure, bzw. r-Isocamphersäure, racemisieren. Folglich enthält die Camphersäure, der konventionellen Anschauung nach, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Diese sind auch in dem Campher vorhanden; weil sie aber drei verschiedenen Ringelementen angehören und gewissermaßen wie in einer Acetylenverbindung gebunden sind, wie in dem Schema angegeben ist,



so treten trotzdem nur zwei aktive Modifikationen vom Campher auf.

Durch eine längere Beweisführung, worauf wir hier nur verweisen, kam Aschan [3]) ferner zu folgendem Schluß:

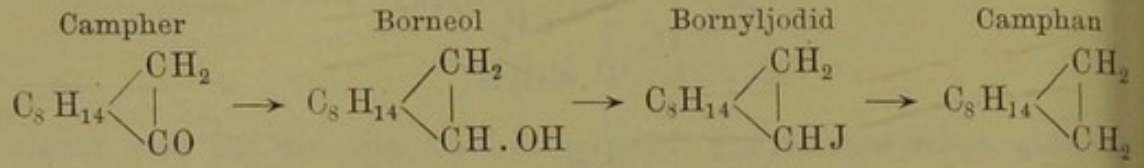
IX. Im Molekül der Camphersäure sind die Bedingungen, auf denen ihre optische Aktivität beruht, mit dem Kohlenstoff des ringförmigen Kernes verknüpft.

X. Die Asymmetrie im Camphermolekül wird durch die Carbonylgruppe bedingt. Wird diese in Methylen verwandelt, so verschwindet die Asymmetrie (Aschan [4]).

---

[1]) Vergleiche Aschan, Die Konstitution des Camphers (bei Friedr. Vieweg u. Sohn 1903), S. 35. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2001 (1894); Acta Soc. Scient. Fennicae Tom. **21**, Nr. 5, p. 1 — 227; Ann. Chem. Pharm. **316**, 196 (1901). — [3]) Acta. Soc. Scient. Fennicae Tom. **21**, Nr. 5, p. 89; Ann. Chem. Pharm. **316**, 212 (1901). — [4]) Ibid. S. 229.

Im Campher läßt sich der Carbonylsauerstoff unter Vermittelung folgender Zwischenstufen gegen Wasserstoff ersetzen:

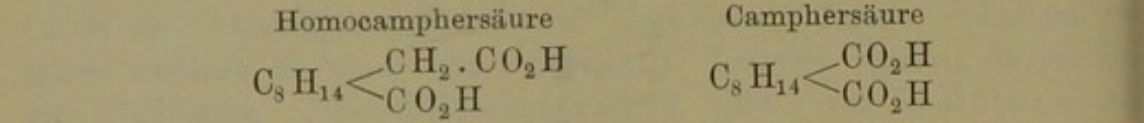


Falls diese Umwandlungen bei niedriger Temperatur und unter Anwendung geeigneter Reagenzien verlaufen, so ist eine sterische Umlagerung nicht zu befürchten. War nun der resultierende Kohlenwasserstoff inaktiv, so müßte der obige Satz richtig sein.

Aschan reduzierte sowohl rechts- wie linksdrehendes Bornyljodid, welche Körper er nach Wagner und Brickner[1]) durch Anlagerung von Jodwasserstoff an d- und l-Pinen bereitet hatte, und zwar unter Bedingungen, welche Umlagerungen sterischer Art ausschlossen. Der in beiden Fällen entstehende identische Kohlenwasserstoff, das Camphan, $C_{10}H_{18}$, zeigte sich inaktiv. Das Camphan ist daher symmetrisch gebaut; folglich können nur diejenigen Formeln für Campher in Betracht kommen, welche zu einem symmetrischen Stammkohlenwasserstoff führen.

XI. Die Camphersäure ist eine ringsubstituierte Glutarsäure.

Die Camphersäure ist entweder eine ringsubstituierte Glutarsäure oder Adipinsäure. Der Campher entsteht nämlich durch trockene Destillation von homocamphersaurem Calcium (S. 201); diese Säure steht zu jener in folgender Beziehung:



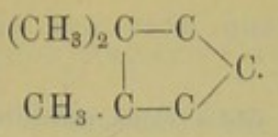
und muß eine ringsubstituierte Adipinsäure oder Pimelinsäure sein, weil nach allgemeiner Erfahrung nur die Säuren der Adipin- bzw. Pimelinsäurereihe zur Ringketonschließung geeignet sind.

Das eminente Bildungsbestreben der Camphansäure[2]), des Laktons der α-Oxycamphersäure, spricht mit großer Wahrscheinlichkeit für die γ-Laktonnatur dieser Säure. Dieser Umstand entscheidet zwischen den beiden Möglichkeiten, daß die Camphersäure entweder eine ringsubstituierte Glutarsäure oder Adipinsäure ist, und zwar zugunsten der Glutarsäurenatur derselben. Eine zweibasische Säure, deren α-Oxyderivat eine γ-Laktonsäure liefert, muß nämlich eine Glutarsäure sein.

XII. Die Camphersäure enthält den 1,1,2-trimethylierten Pentamethylenring:

---

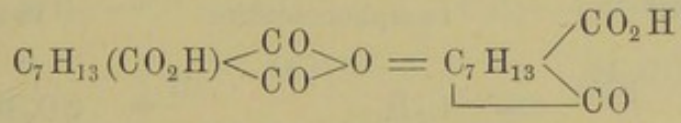
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2302 (1899). — [2]) Vgl. Auwers und Schnell, ibid. **26**, 1517 (1893); Aschan, ibid. **26**, 1645 (1893).



Aus der Bestimmung des Verbrennungswertes der Camphersäure hatte Stohmann[1]) 1892 den Schluß gezogen, daß die Camphersäure sicher kein Tetramethylenderivat ist, sondern entweder eine Penta- oder Hexamethylendicarbonsäure darstellt.

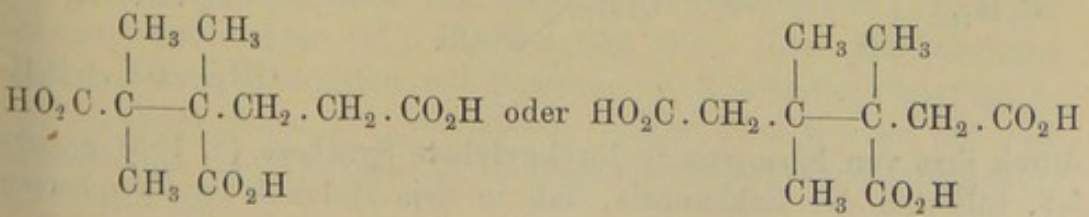
Durch die Untersuchungen von Lapworth[2]) ist nun der Beweis geführt worden, daß die Camphersäure den Fünfring enthält, und zwar in folgender Weise:

α-Dibromcampher wird bei Gegenwart von Silbernitrat zu einer aliphatischen dreibasischen Säure, der Homocamphoronsäure, $C_7H_{13}(CO_2H)_3$, oxydiert. Wird das Anhydrid dieser Säure auf 200 bis 260° erhitzt, so entsteht die Camphononsäure, $C_9H_{14}O_3$:



eine gesättigte einbasische Säure, in welcher das dritte Sauerstoffatom als Ketonsauerstoff vorhanden ist, da sie ein Hydrazon und ein Semicarbazon liefert. Durch Oxydation geht sie in Camphoronsäure über:

Die Camphononsäure enthält daher, wie diese, drei Methylgruppen und da außerdem ein Kohlenstoffatom als Carboxyl vorhanden ist, so bleiben, unter Berücksichtigung ihrer gesättigten Natur und der Ketogruppe, für den ringförmigen Kern nur fünf Kohlenstoffatome übrig. Diese müssen einen Fünfring darstellen, da die Camphononsäure durch Ringketonsynthese aus der offenkettigen dreibasischen Homocamphoronsäure erhalten worden ist; Ringketone mit weniger als fünf Kohlenstoffatomen sind nämlich nicht darstellbar. Zum gleichen Schlusse gelangt man durch Betrachtung der Konstitution der Homocamphoronsäure, welche, da sie drei Methyle und drei Carboxyle enthält, eine trimethylsubstituierte Adipinsäure sein muß von einer der Formeln:

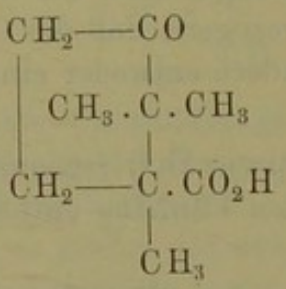


---

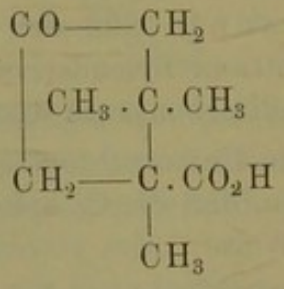
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 475 (1892); Ann. Chem. Pharm. **292**, 125 (1896). — [2]) Journ. Chem. Soc. **75**, 986 (1899); **77**, 1070 (1900); On the Constitution of Campher, Vortrag, British Association 1900 (Bradford). Ref. der Versammlung, S. 13, 14, 18 (1900); Chem. News **82**, 197 (1900).

Aus einer Adipinsäure kann aber nur ein Pentamethylenketon entstehen.

Die Camphononsäure muß dann eine der beiden folgenden Formeln haben:



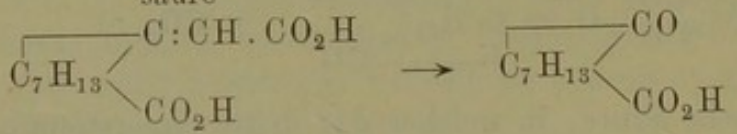
I.



II.

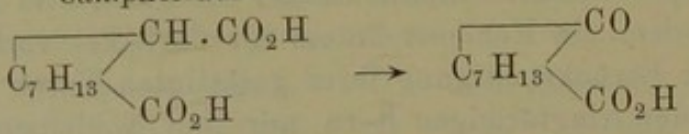
Ferner bildet sich die Camphononsäure, neben Oxalsäure, bei der Oxydation der Dehydrohomocamphersäure (S. 201) mit Kaliumpermanganat:

Dehydrohomocamphersäure — Camphononsäure — Oxalsäure



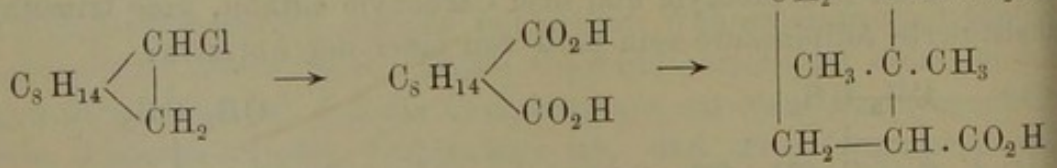
Daraus geht hervor, daß die Camphononsäure den Ring der Camphersäure enthält. Es ist der Ketonsauerstoff in ihr am selben Kohlenstoffatom vorhanden, welches das eine Carboxyl der Camphersäure bindet:

Camphersäure — Camphononsäure



Auch die Beobachtung von Gardner und Cockburn[1]), daß das Bornylchlorid bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Camphersäure die sogenannte Apocamphersäure liefert, deren Konstitution

Bornylchlorid — Camphersäure — Apocamphersäure



durch ihre von Komppa[2]) durchgeführte Synthese (S. 156) gesichert ist, führt zu der Erkenntnis, daß in dem Molekül der Camphersäure ein Fünfring vorhanden ist.

---

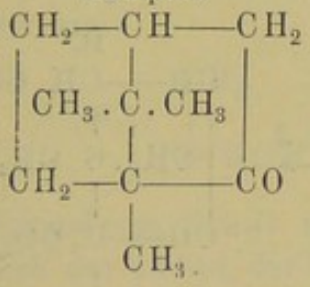
[1]) Journ. chem. Soc. **73**, 278 (1898). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2472 (1901).

3. Einige wichtigere neuere Campherformeln.

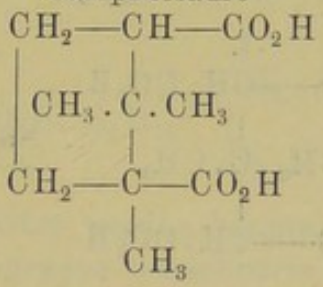
Seit der Feststellung der Konstitution der Camphoronsäure wurden nige neuere Campherformeln aufgestellt, welche in der Literatur viel skutiert worden sind. Es sind dies die neuere Formel von Bredt, e Formeln von Tiemann, von Perkin und von Perkin und ouveault.

1. Die Formel von Bredt. Gestützt auf seine neue Camphoron-ureformel (S. 203), leitete Bredt[1]) im Jahre 1893 die folgenden rmeln für Campher und Camphersäure ab:

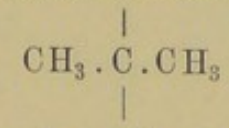
Campher



Camphersäure



Diese Ausdrücke erklären, wie Bredt in mehreren Abhandlungen[2]) rgetan hat, in übersichtlicher und meistens eleganter Weise alle nsetzungen des Camphers. Sie sind auch die einzigen, welche sich t allen zwölf Sätzen des vorigen Kapitels vereinigen lassen. Besonders hervorzuheben, daß nur die obige Campherformel gemäß Satz X . 205) zu einem symmetrischen Camphan, $C_{10}H_{18}$, führt. Wie schan[3]) hervorgehoben hat, läßt sich unter Berücksichtigung der nstitution der Camphoronsäure die Einfügung des Restes

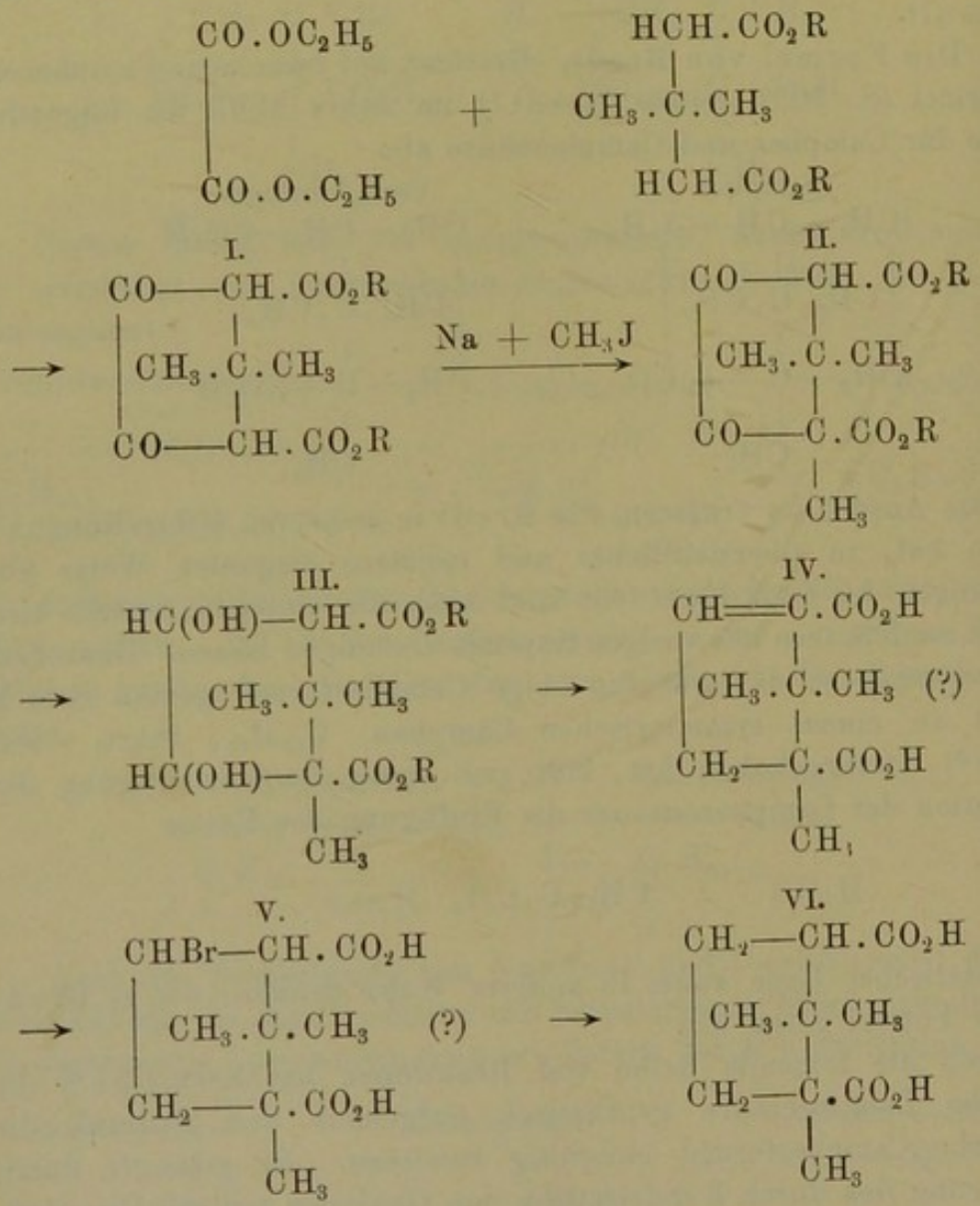


symmetrischer Lage kaum in anderer Weise denken, wie es Bredt obiger Formel getan hat.

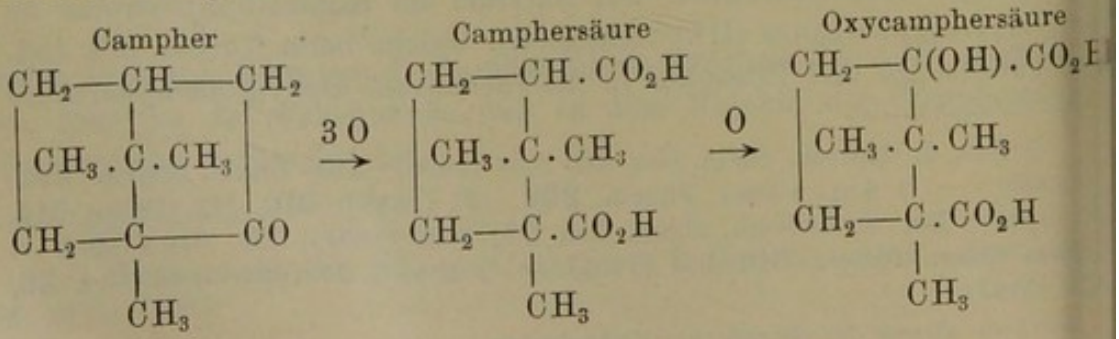
Durch die folgende Reihe von Reaktionen hat Komppa[4]) die cemische Camphersäure synthetisch aufgebaut und dadurch die redtsche Campherformel endgültig bewiesen. Er gelangte durch ethylierung des durch Kondensation von Oxalester mit $\beta\beta$-Dimethyl-utarsäureester entstehenden Diketoapocamphersäureesters (I.) zu dem iketocamphersäureester (II.). Dieser ließ sich, unter gleichzeitiger erseifung, durch Reduktion mit Natrium im Kohlendioxydstrome zu r Dioxycamphersäure (III.) reduzieren, welche beim Kochen mit Jod-asserstoffsäure und Phosphor in die racemische Dehydrocamphersäure

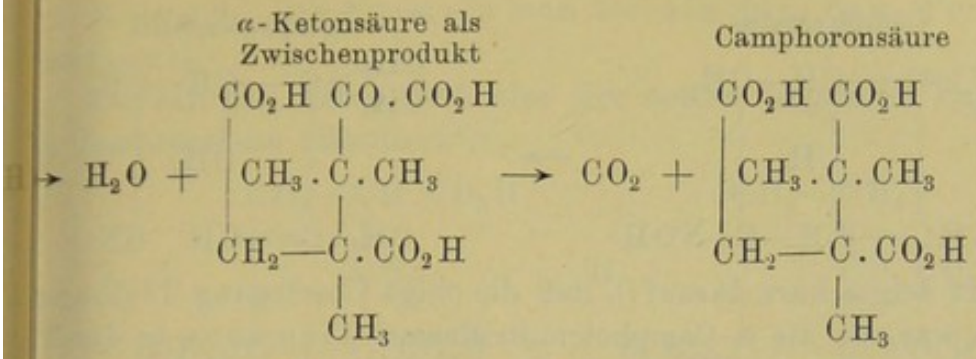
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3047 (1893); Ann. Chem. Pharm. **292**, (1896). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **299**, 131 (1898); **310**, 112 (1900); **314**, 9 (1901); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2092 (1894); **28**, 316 (1895). — Ann. Chem. Pharm. **316**, 241 (1901). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 332 (1903).

(IV.) verwandelt wurde. Nach Addition von Bromwasserstoff und Reduktion des Additionsproduktes (V.) entstand ein Gemenge von Säuren (Mesocamphersäure?), woraus die racemische Camphersäure (VI.) isoliert werden konnte. Diese erwies sich mit einer aus gleichen Teilen d- und l-Camphersäure bereiteten r-Camphersäure als identisch. Die Synthese hatte daher folgende Stufen durchzumachen:

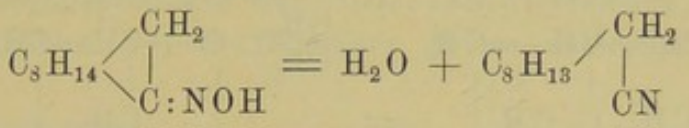


Die Oxydation des Camphers zur Camphoronsäure würde nach Bredt in folgender Weise stattfinden:



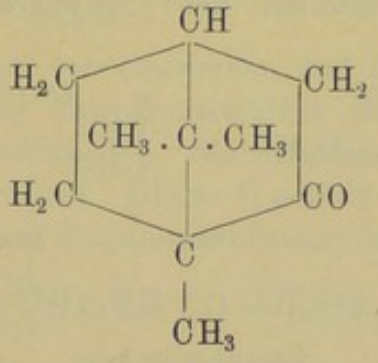


2. Die Formel von Tiemann. Dieser Forscher war 1895 zu er Ansicht gekommen[1]), daß die Bildung des α-Campholennitrils aus em Campheroxim:

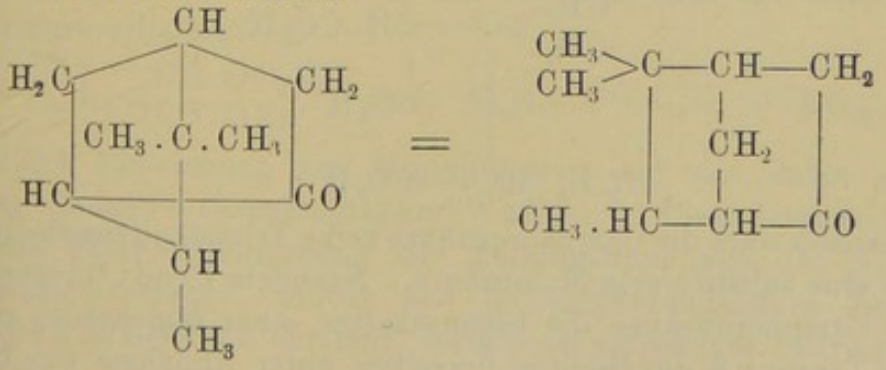


urch die Formel von Bredt nicht erklärt werden konnte. Nach ihm üßte nämlich das zweite, der Ketoximgruppe benachbarte Kohlenstoff-om mit Wasserstoff beladen sein, damit diese Aufspaltung zustande mmen könnte. Er änderte aus diesem Grunde die Bredtsche Formel folgender Weise ab:

Formel von Bredt



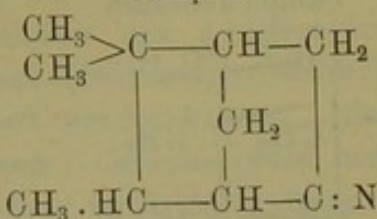
Formel von Tiemann



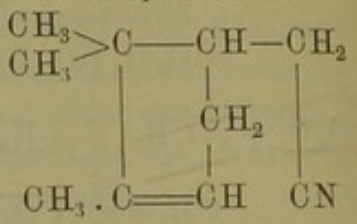
nd erklärte die Bildung des α-Campholensäurenitrils durch den bergang:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1079 (1895).

Campheroxim



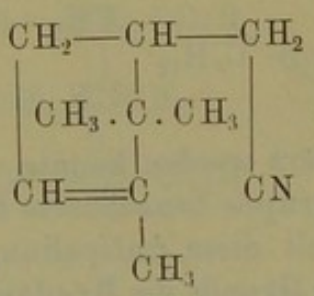
α-Campholennitril



Bredt zeigte kurz darauf[1]), daß die obige Überlegung Tiemanns irrtümlich war, da die α-Campholennitrilformel Tiemanns in der Tat mit der aus der Bredtschen Formel hergeleiteten Formel identisch ist; eine Unähnlichkeit liegt nur in der Schreibweise vor:

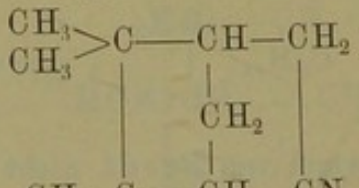
α-Campholennitril

nach Bredt



=

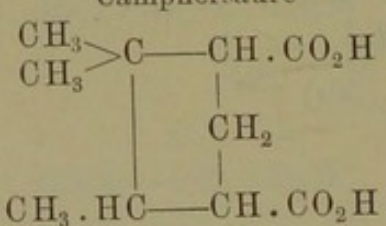
nach Tiemann



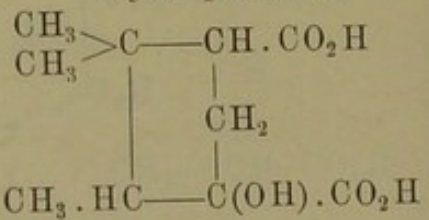
Damit war auch der von Tiemann hervorgehobenen Notwendigkeit, eine neue Formel aufzustellen, der Boden entzogen.

Den Oxydationsprodukten des Camphers gab Tiemann die Formeln:

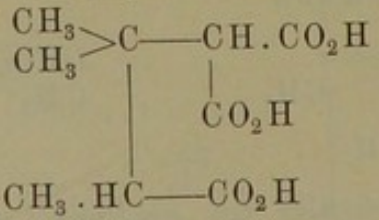
Camphersäure



Oxycamphersäure



Camphoronsäure



Hiernach wäre die Camphoronsäure keine Trimethyltricarballylsäure, sondern eine substituierte Malonsäure. Nachdem Bredt[2]) betont hatte, daß der Camphoronsäure die Eigenschaften einer Malonsäure abgehen, erklärte Tiemann die Bildung derselben unter Annahme von Umlagerungen.

Aber auch sonst streitet die Tiemannsche Formel gegen mehrere der im letzten Kapitel aufgestellten Sätze.

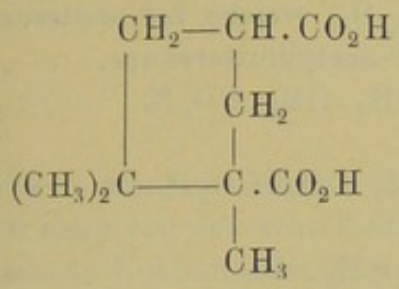
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 15 (1896). — [2]) Ibid. **292**, 129 (1896).

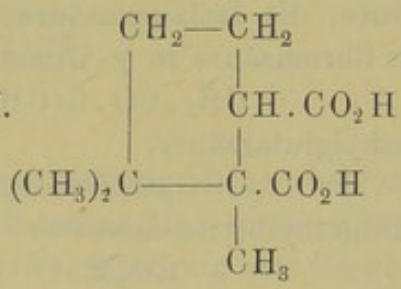
3. und 4. Die Formeln von Perkin jun. bzw. Perkin und ouveault.

Perkin jun. hatte 1896 eine der beiden folgenden Formeln für e Camphersäure diskutiert[1]):

I.



II.



nd zunächst der Formel I. auf Grund einer umfassenden Untersuchung[2]) ber die Spaltungsprodukte der Sulfocamphylsäure, welche nach önigs und Hörlin[3]) in folgender Weise entsteht, den Vorzug egeben:

Camphersäureanhydrid

$$C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + H_2SO_4 = CO + H_2O + C_8H_{12}\begin{matrix}CO_2H\\SO_2H\end{matrix}.$$

Die Sulfocamphylsäure geht bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder beim Erhitzen mit Natrium in die einbasische Isouronolsäure über:

$$C_8H_{12}\begin{matrix}CO_2H\\SO_3H\end{matrix} = C_8H_{13}.CO_2H + SO_3.$$

iese Säure ist besonders von englischen und französischen Chemikern s für die Beurteilung der Konstitution des Camphers besonders edeutungsvoll angesehen worden. Sie entsteht nämlich auch in anderer Weise aus der Camphersäure. Blanc[4]) erhielt sie bei der Einwirkung on Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid:

$$C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O = CO + C_8H_{13}.CO_2H,$$

erner wird sie durch Elektrolyse des Natriumsalzes der ortho-Äthylamphersäure erhalten:

$$C_8H_{14}\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.ONa\end{matrix} \rightarrow C_8H_{13}.CO_2C_2H_5 + CO_2,$$

owie durch Einwirkung von Mineralsäuren auf die dabei zugleich ebildete, isomere α-Campholytsäure (Walker[5]). Diese letztere (S. 217) ird auch durch Eliminierung der Aminogruppe aus der β-Aminoihydrocampholytsäure, welche aus β-Campheraminsäure durch die Hofmannsche Reaktion entsteht, vermittelst salpetriger Säure erhalten Noyes[6]):

---

[1]) Proc. chem. Soc. **1896**, S. 191. — [2]) Journ. chem. Soc. **73**, 796 1898). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 813 (1893). — [4]) Bull. soc. him. [3] **15**, 1191 (1896). — [5]) Journ. chem. Soc. **63**, 498 (1893). — [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. **28**, 548 (1895).

β-Campheraminsäure Aminodihydrocampholytsäure α-Campholytsäure

$$C_8H_{14}\begin{cases}CO_2H\\CO.NH_2\end{cases} \qquad C_8H_{14}\begin{cases}CO_2H\\NH_2\end{cases} \rightarrow C_8H_{13}.CO_2H.$$

Durch Oxydation der Isolauronolsäure erhielt Perkin jun. eine Ketonsäure, die Isolauronsäure, $C_9H_{12}O_3$, welche bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in γ-Dimethyl-γ-acetylbuttersäure,

$$CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

α-Dimethylglutarsäure,

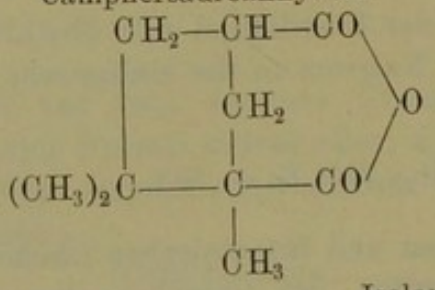
$$CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

und α-Dimethylbernsteinsäure,

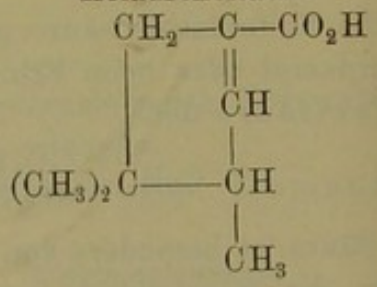
$$CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H,$$

überging. Da ferner die aus der Isolauronsäure entstehende Dihydroisolauronsäure, welche Perkin als die entsprechende Alkoholsäure auffaßte, kein Lakton lieferte, so müßte diese die Hydroxylgruppe in der β-Stellung enthalten. Die Bildung und Konstitution der Isolauronolsäure und Isolauronsäure, welche Perkin durch folgende Formeln veranschaulichte:

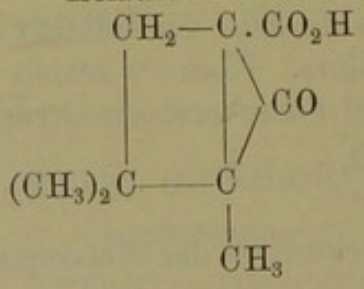
Camphersäureanhydrid



Isolauronolsäure



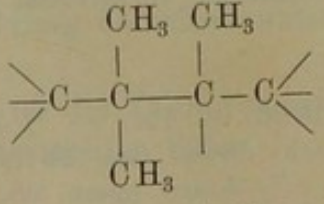
Isolauronsäure



konnte nach ihm weder nach der Bredtschen noch nach seiner eigenen Formel II. (siehe oben) erklärt werden.

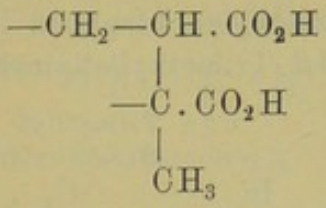
Die zweite Formel von Perkin wurde aber in anderer Weise von Bouveault[1]) hergeleitet und ging daher in der Literatur unter dem Namen: die Perkin-Bouveaultsche Formel.

Die Bildung der Trimethylbernsteinsäure (S. 203) zeigt, daß in der Camphoronsäure bzw. der Camphersäure die Gruppierung

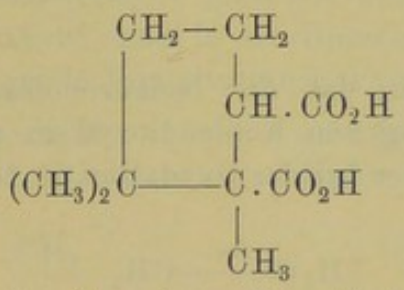


[1]) Bull. soc. chim. [3] 17, 990 (1897); Chem.-Ztg. 1897, S. 761.

rhanden ist. Infolge der früher (S. 197) zitierten Untersuchungen n Walker und Noyes wäre darin ferner nach Bouveault die ruppierung



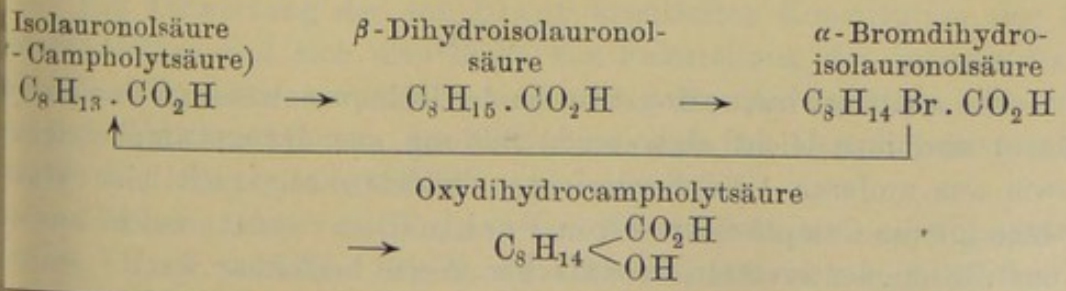
chgewiesen worden. Durch Zusammenstellung dieser beiden Komexe sind neun von den zehn Kohlenstoffatomen des Camphers bestimmt. a das zehnte Kohlenstoffatom nur zur Vermittelung der Ringbindung ent, kam Bouveault zu folgender Formel für Camphersäure:



oraus die Camphoronsäureformel von Bredt ableitbar ist.

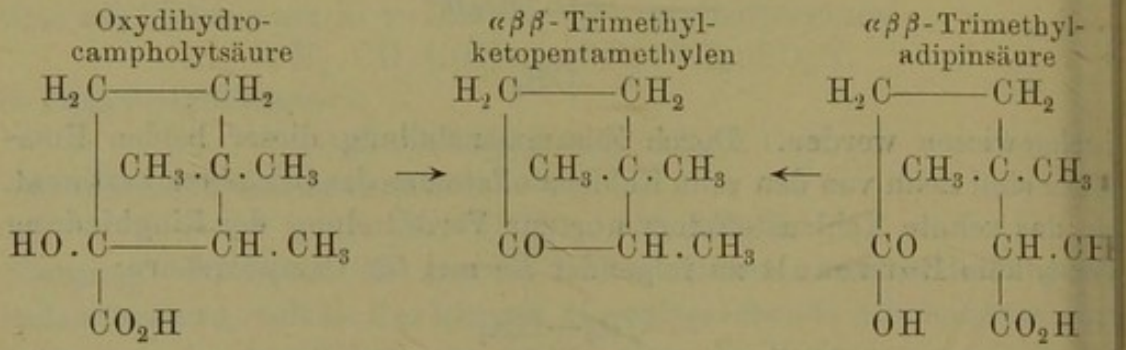
Zu demselben Ausdruck für die Camphersäure ist später auch lanc[1]) auf anderem Wege gelangt, und zwar auf Grund einer einhenden Untersuchung der oben genannten Isolauronolsäure oder, wie e auch bezeichnet wird, der β-Campholytsäure.

Die Isolauronolsäure ist inaktiv und kann nicht in aktive Komnenten zerlegt werden. In ihr ist daher kein asymmetrisches System rhanden. Sie enthält die doppelte Bindung in $\alpha\beta$-Stellung, da ihr ibromid bei der Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung von ohlendioxyd einen bromierten Kohlenwasserstoff, $C_8H_{13}Br$, bildet, und r Dihydroprodukt, $C_8H_{15}.CO_2H$, bei der Bromierung nach Hell-Volard eine α-Bromdihydroisolauronolsäure liefert, welche mit Alkalien e Isolauronolsäure zurückbildet (Noyes[2]). Nebenbei entsteht die xydihydrocampholytsäure (vgl. die Tabelle S. 198), woraus sie durch inwirkung von Säuren erhalten wird:

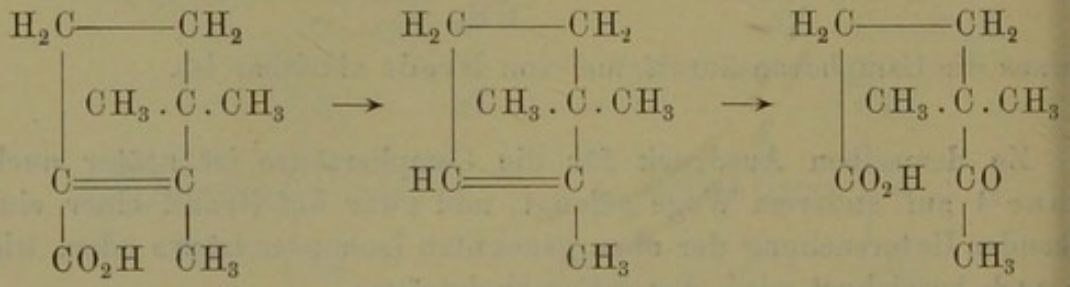


[1]) Ann. chim. phys. [7] **18**, 181 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 2326 (1896); vgl. Perkin jun., Journ. chem. Soc. **73**, 838 (1898).

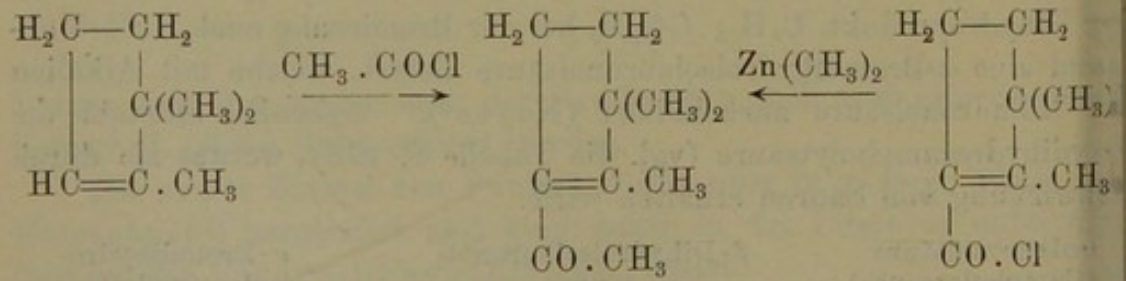
Wird die Oxydihydrocampholytsäure, welche somit sicher ein Deriv[at] der Isolauronolsäure ist, mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäu[re] oxydiert, so geht sie in ein Keton, $C_8H_{14}O$, über, welches mit de[m] $\alpha\beta\beta$-Trimethylketopentamethylen identisch ist, das durch Destillatio[n] des Baryumsalzes der $\alpha\beta\beta$-Trimethyladipinsäure entsteht (Noyes[1]):



Blanc wies nach, daß die Isolauronolsäure beim Erhitzen au[f] 300° unter Abspaltung von Kohlendioxyd in einen Kohlenwasserstof[f] C_8H_{14} übergeht, welcher bei der Oxydation γ-Acetyl-γ-dimethylbutte[r]säure liefert:



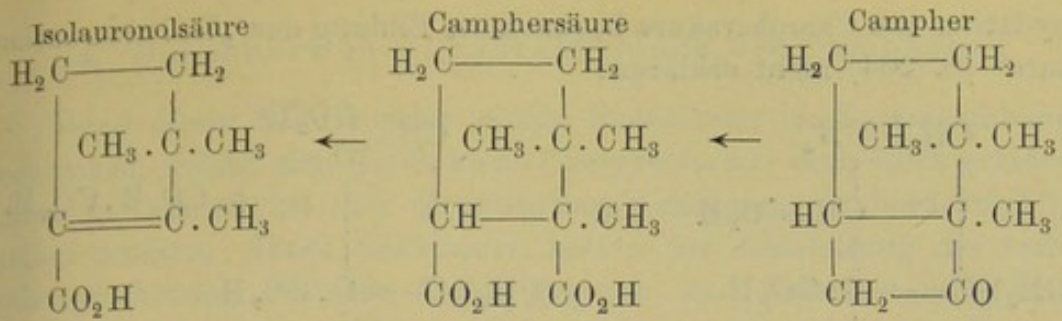
Da derselbe Kohlenwasserstoff vermittelst Acetylchlorid un[d] Aluminiumchlorid in ein Keton, $C_8H_{13}.CO.CH_3$, übergeht, welche[s] auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chlorid der Isolauronol[-]säure entsteht, so wird dadurch bewiesen, daß die Kohlendioxydabspa[l]tung ohne Umlagerung stattfindet:



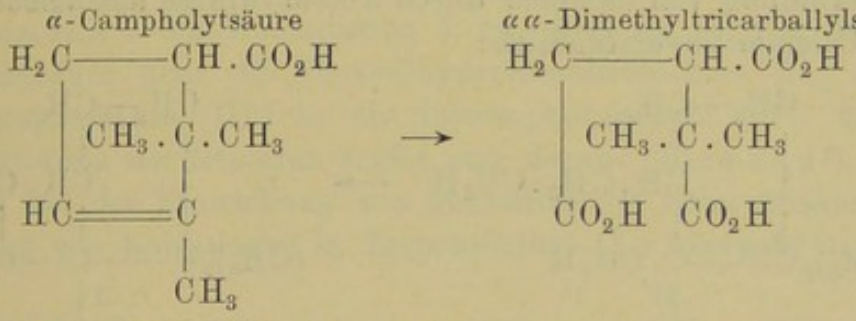
Die somit bewiesene Konstitution der Isolauronolsäure (β-Campholy[t]säure) und ihre leicht eintretende Bildung aus der α-Campholytsäur[e] sowie aus anderen Campherderivaten bildeten seinerzeit eine stark[e] Stütze für die Campherformel von Perkin-Bouveault, welche aus de[r] Konstitution der ersteren in einfacher Weise herleitbar war:

---

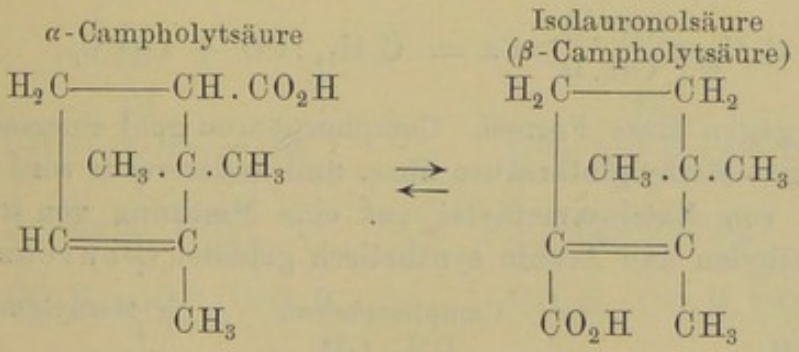
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2291 (1899); **33**, 54 (1900).



Durch eine Arbeit von Tiemann, Kerschbaum und Tigges[1]) wurde indes klargestellt, daß die α-Campholytsäure mit der Isolauronolsäure nicht nur nicht strukturisomer ist, sondern auch, daß jene in diese durch eine eigentümliche Umwandlung übergeht. Während die Isolauronolsäure durch Salpetersäure glatt αα-Dimethylglutarsäure liefert, geht die α-Campholytsäure dabei in αα-Dimethyltricarballylsäure über; ihr muß daher die folgende Konstitution zukommen:



Folglich müßte bei der Umwandlung der α-Campholytsäure in die Isolauronolsäure, welche übrigens nach Walker und Cormack[2]) vermittelst Bromwasserstoff auch in der entgegengesetzten Richtung durchführbar ist, eine Wanderung des Carboxyls stattfinden:

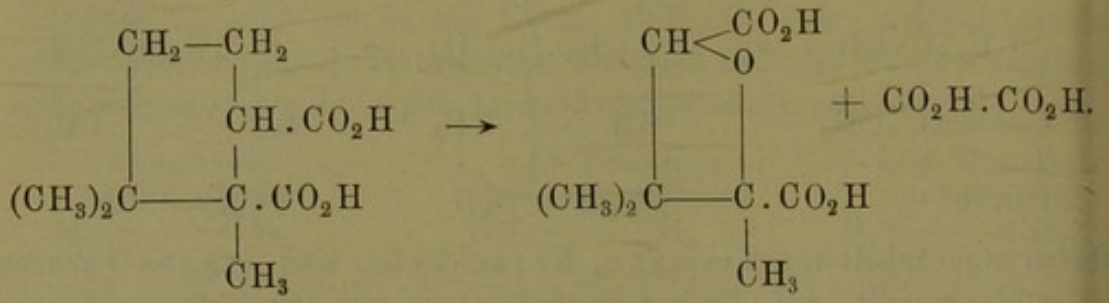


Die Verwertung der von Blanc ermittelten Konstitution der Isolauronolsäure ließ sich also nicht zur Feststellung des inneren Baues der Camphersäure verwerten, weil die genannte Reaktion, wie viele andere Abbaureaktionen des Camphers und der Camphersäure (siehe unten S. 219), abnorm verläuft.

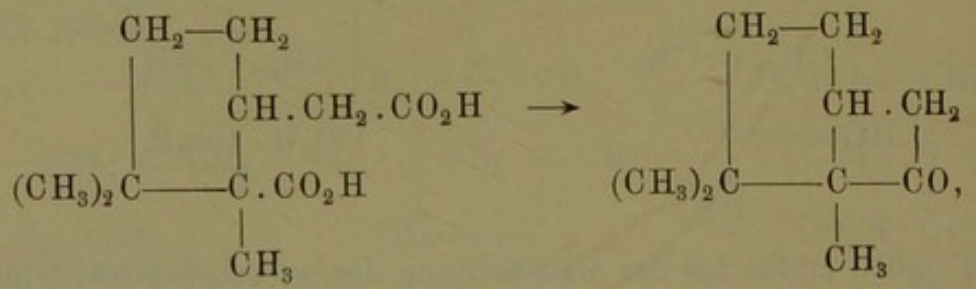
Übrigens stritt die Formel von Perkin-Bouveault gegen die Sätze VII., X. und XI. Durch diese Formel läßt sich auch die bei der

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2935 (1900). — [2]) Journ. chem. Soc. **77**, 374 (1900).

Oxydation von Camphersäure beobachtete Bildung der „Balbianoscher Säure“ (S. 204) nicht erklären:



Ferner stand der Umstand, daß die Homocamphersäure (S. 201) kein Anhydrid gibt, damit nicht im Einklang. Da die Camphersäure nach dieser Auffassung eine Bernsteinsäure wäre, so müßte die Homocamphersäure eine Glutarsäure und zur Anhydridbildung befähigt sein. Außerdem müßte die Camphansäure eine β-Laktonsäure darstellen, und es ist auch die Bildung von Campher durch Ketonsynthese aus homocamphersaurem Calcium unverständlich:

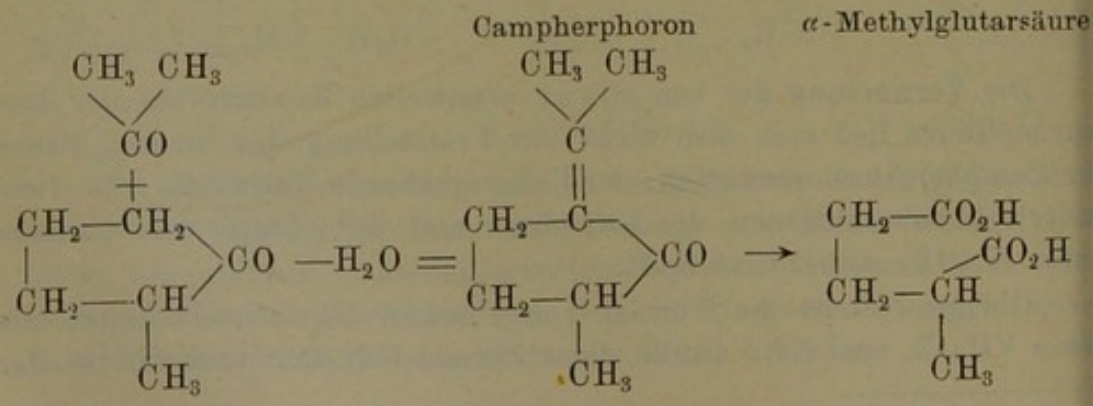


da die Glutarsäure keine Ringketone gibt.

Schließlich sprach die Bildung des Campherphorons durch trockene Destillation des camphersauren Calciums:

$$C_8H_{14}\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}Ca = C_8H_{14}:CO + CaCO_3,$$

entschieden gegen diese Formel. Campherphoron geht einerseits durch Oxydation in α-Methylglutarsäure über, und andererseits wird es durch Einwirkung von Natriummethylat auf eine Mischung von α-Methylketopentamethylen und Aceton synthetisch gebildet (Bouveault[1]):



[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 160 (1900).

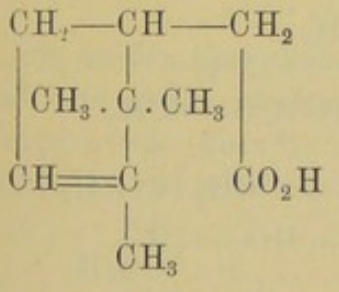
4. Die abnormen Abbaureaktionen des Camphers.

Unter dieser Rubrik seien einige Reaktionen im Zusammenhange besprochen, welche sich durch keine Campherformel einheitlich erklären ließen und daher bei der Konstitutionsbestimmung unberücksichtigt bleiben mußten. Diese Reaktionen hatten zur Aufstellung der vielen widersprechenden Formeln Anlaß gegeben und haben deshalb auch historisches Interesse. Sie beruhen auf abnormen Verwandlungen, eigentümlichen Wanderungen kohlenstoffhaltiger Gruppen innerhalb des Pentamethylenringes der Camphersäure.

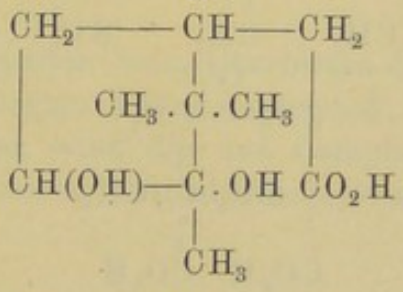
1. Eine dieser Reaktionen, nämlich die Umwandlung der α-Campholytsäure in die β-Campholytsäure (Isolauronolsäure) und umgekehrt, ist schon oben (S. 217) ausführlich besprochen worden.

2. Ferner gehört hierher die Umlagerung der α-Campholensäure in die β-Campholensäure. Der α-Campholensäure, $C_9H_{15}.CO_2H$, käme nach Tiemann[1]) die Konstitution I. zu, weil sie bei der Oxydation mit Chromsäure über die Dioxydihydrocampholensäure (II.) und die Isoketocamphersäure (III.) in die Isocamphoronsäure (IV.) übergeht; die Konstitution der letzteren ergibt sich daraus (Tiemann[2]), daß ihr Anhydrid bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlenoxyd in Terpenylsäure (V.) übergeht[3]):

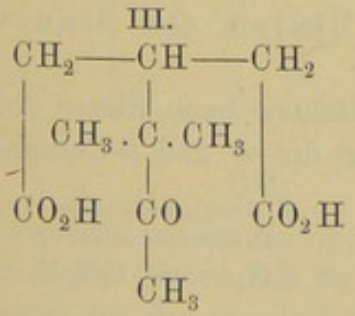
I.



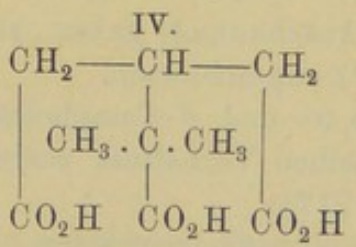
II.



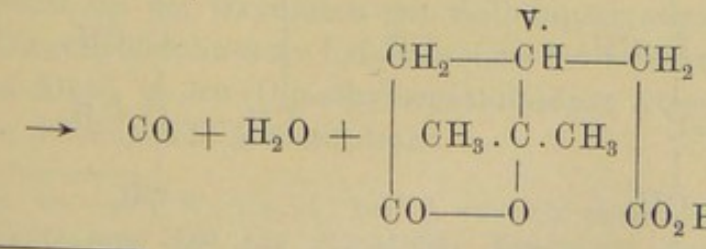
III.



IV.



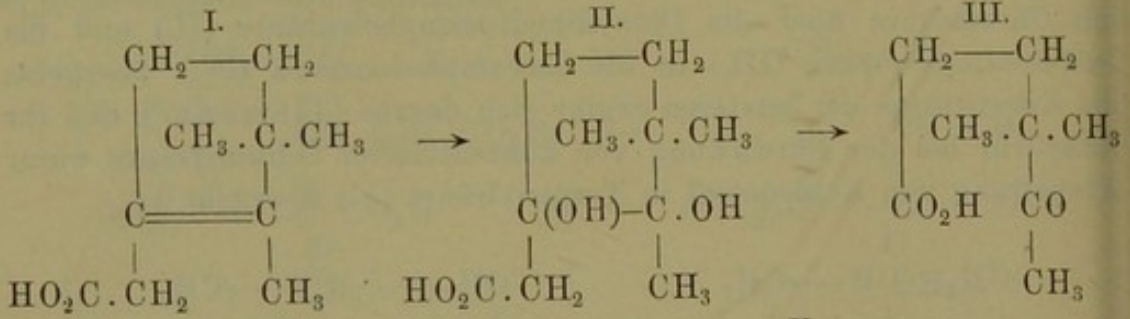
V.



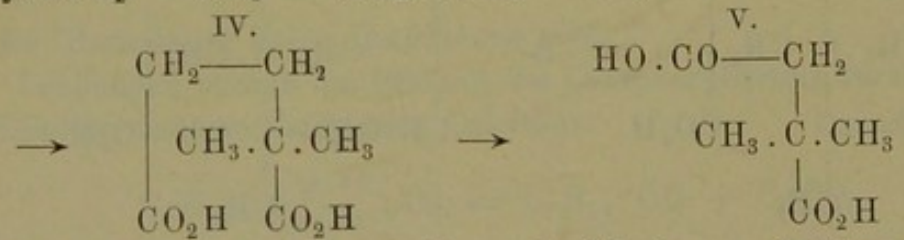
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 3006 (1896). — [2]) Ibid. **29**, 2612 (1896). — [3]) Vgl. einen weiteren Beweis für die Konstitution der Isocamphoronsäure bei v. Baeyer, ibid. **29**, 2780 (1896).

Konzentrierte Säuren, insbesondere Jodwasserstoffsäure, führen das α-Campholennitril, woraus die α-Campholensäure durch Verseifung entsteht, in das isomere β-Campholennitril über[1]), welches, wie auch die entsprechende β-Campholensäure, sowie deren Derivate, inaktiv sind. Die β-Campholensäure lagert sich bei der Einwirkung von Mineralsäuren in ein isomeres Lakton, das Dihydrocampholenlakton, um, welches auch in analoger Weise aus der α-Campholensäure entsteht. Die β-Campholensäure ist aber trotzdem mit der α-Säure strukturisomer. Jene gibt nämlich als erstes Oxydationsprodukt die β-Dioxydihydrocampholensäure[2]) (II.), $C_9H_{15}(OH)_2.CO_2H$, welche bei weiterer Oxydation in Oxalsäure und γ-Acetyl-γ-dimethylbuttersäure (III.) übergeht. Letztere wird dann successive zu αα-Dimethylglutarsäure (IV.) und αα-Dimethylbernsteinsäure (V.) oxydiert. Diese Umsetzungen lassen sich am besten mit der von Bouveault[3]) vorgeschlagenen Konstitution für β-Campholensäure (I.) vereinigen, wonach sie als eine Homoisolauronolsäure hervortritt:

I. II. III.



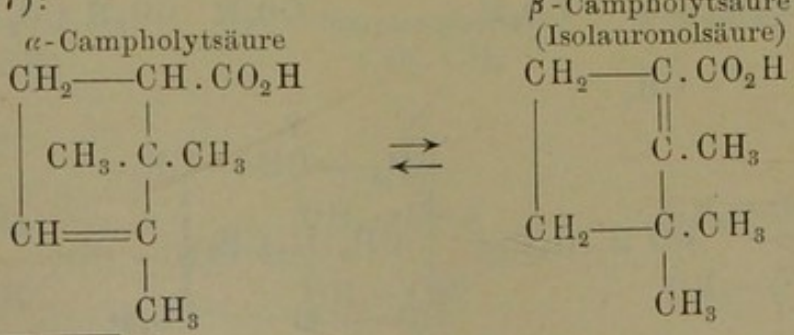
IV. V.



Dieser Anschauung haben sich auch Blaise und Blanc[4]), sowie Bredt[5]) angeschlossen.

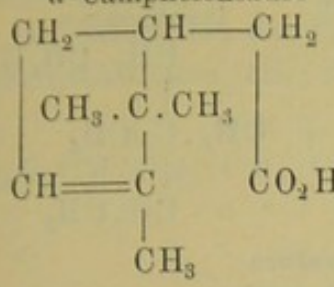
Die α- und β-Campholensäuren ständen nach dieser Auffassung in demselben Verhältnis zueinander wie die α- und β-Campholytsäure (vgl. S. 217):

α-Campholytsäure β-Campholytsäure (Isolauronolsäure)



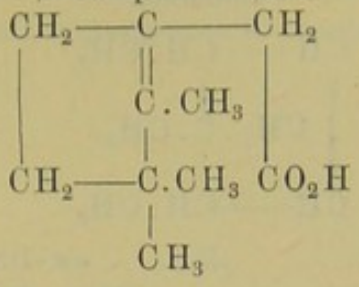
[1]) Behal, Compt. rend. **119**, 799 (1894); **120**, 927 (1895); Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1082 (1895). — [2]) Ibid. **28**, 2175 (1895); **30**, 247 (1897). — [3]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 565 (1898). — [4]) Ibid. **21**, 973 (1899). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 393 (1901).

α-Campholensäure

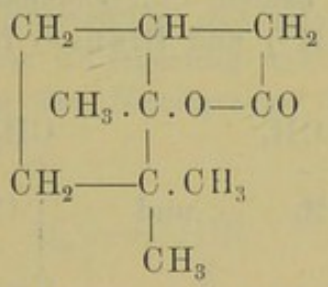


⇄

β-Campholensäure

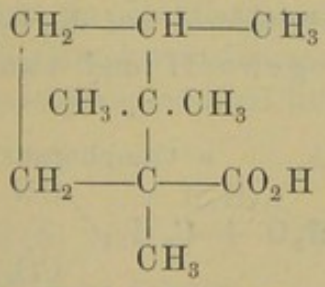


Bei dem Übergange der beiden Campholensäuren wird also eine Methylgruppe und außerdem die Doppelbindung innerhalb des Pentamethylenringes versetzt. Die gegenseitige Umwandlung der beiden Säuren ineinander vermittelt das Dihydrocampholenlakton, welchem nach Bredt[1]) die Konstitution



zukommt. Nach dieser Auffassung leitet es sich von der β-Campholensäure her, womit unter anderen seine Inaktivität in Übereinstimmung steht.

3. Die beiden Campholensäuren spalten beim Überhitzen Kohlendioxyd ab und gehen in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, C_9H_{16}, das Campholen, über[2]). Mit diesem wird der aus Campholsäure durch Kohlendioxyd erhaltene Kohlenwasserstoff für identisch gehalten[3]):



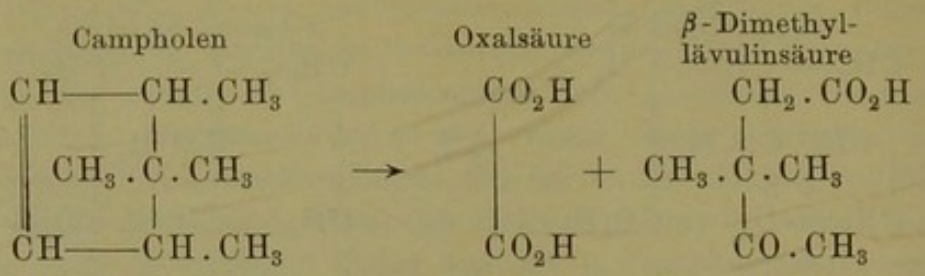
$= CO_2 + C_9H_{16}.$

Die aus den beiden Campholensäuren erhaltenen Produkte stellen ein und dasselbe Campholen dar (Tiemann[4]). Da der Kohlenwasserstoff zunächst bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, neben Oxalsäure, β-Dimethyllävulinsäure liefert, welche bei weiterer Einwirkung von Brom und Alkali in αα-Dimethylbernsteinsäure übergeht, so gab ihm Tiemann die folgende Konstitution:

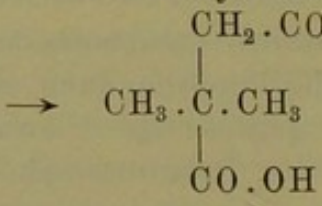
---

[1]) loc. cit. — [2]) W. Thiel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 922 (1893); Behal, Compt. rend. **119**, 799, 858 (1894); Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 594 (1897). — [3]) Vgl. de la Lande, Ann. Chem. Pharm. **38**, 340 (1841); Kachler, ibid. **162**, 267 (1872); Guerbet, Compt. rend. **118**, 286 (1894); vgl. dagegen Behal, loc. cit. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 594 (1897).

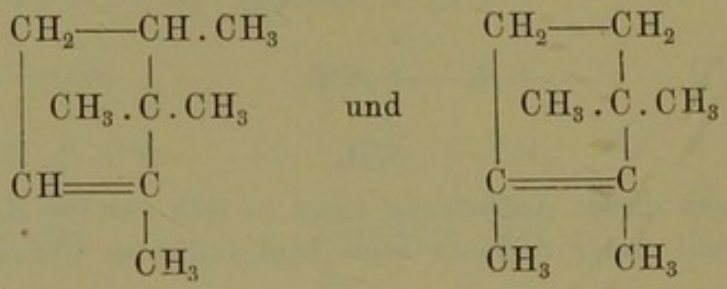
Campholen → Oxalsäure + β-Dimethyl-lävulinsäure



αα-Dimethylbernsteinsäure



Von den Formeln der beiden Campholensäuren ausgehend, haben Bredt[1]) bzw. Bouveault[2]) und Blanc[3]) für den Kohlenwasserstoff die Formeln

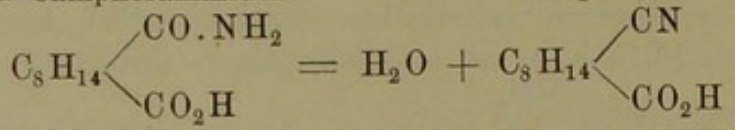


vorgeschlagen.

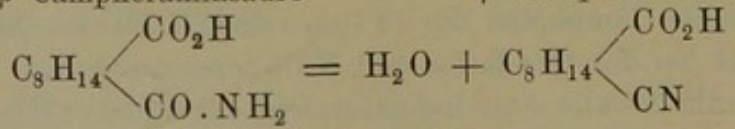
Wie dem auch sei, bei der Bildung des Campholens aus den Campholensäuren muß in einem Falle eine Umlagerung innerhalb des Kernes unter „Wanderung" einer Methylengruppe und der doppelten Bindung stattfinden.

4. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die beiden Campheraminsäuren (S. 197) erhielten Hoogewerff und van Dorp[4]) zwei entsprechende Nitrilsäuren:

α-Campheraminsäure = H_2O + α-Camphernitrilsäure



β-Campheraminsäure = H_2O + β-Camphernitrilsäure

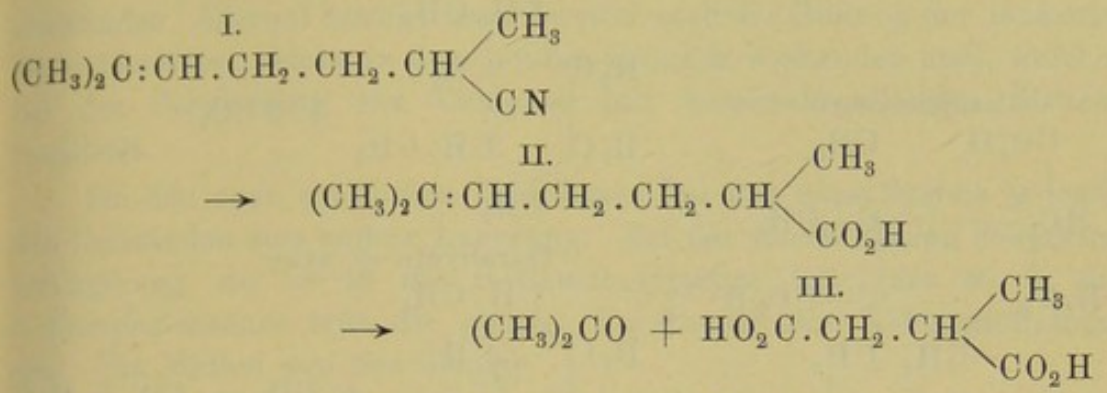


Bei der trockenen Destillation der Calciumsalze der beiden Nitrilsäuren findet nach Tiemann, Lemme und Kerschbaum[5]) eine Aufspaltung des Fünfringes statt. Eigentümlicherweise entsteht aus beiden Säuren ein und dasselbe aliphatische Nitril, welches das

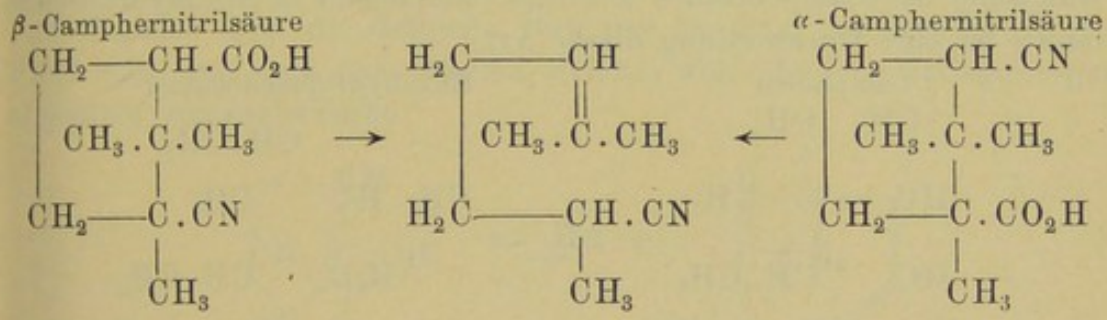
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3055 (1893). — [2]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 462 (1898). — [3]) Ann. chim. phys. [7] **18**, 181 (1899). — [4]) Chem. Centralbl. **1896**, I, S. 155. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2953 (1900).

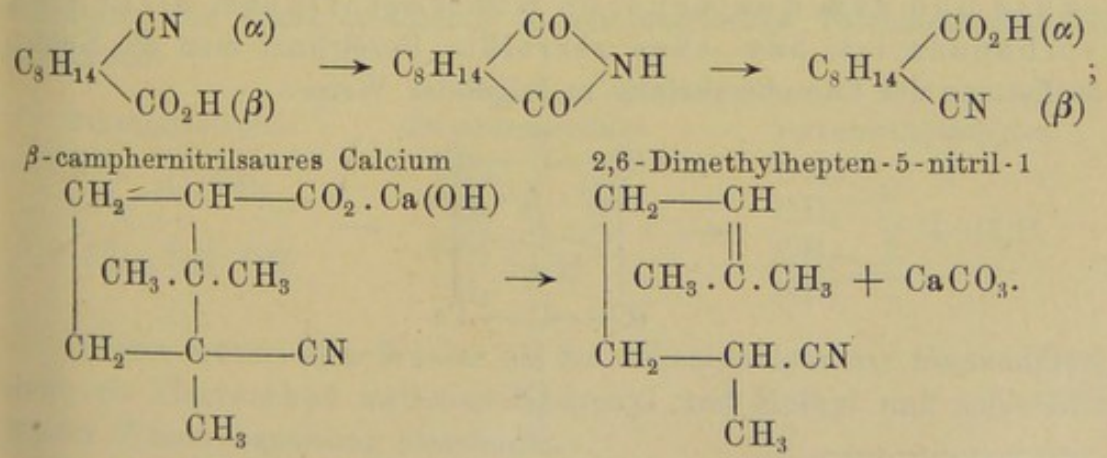
2,6-Dimethylhepten-5-nitril-1 (I.) ist, da es zu einer Säure (II.) verseifbar ist, welche bei der Einwirkung von Permanganat in Aceton und Methylbernsteinsäure (III.) zerfällt:



Während aber die Entstehung des aliphatischen Nitrils aus der β-Camphernitrilsäure ohne Umlagerung vor sich geht, würde in der α-Reihe eine Wanderung der Nitrilgruppe bzw. einer Methylgruppe stattfinden:



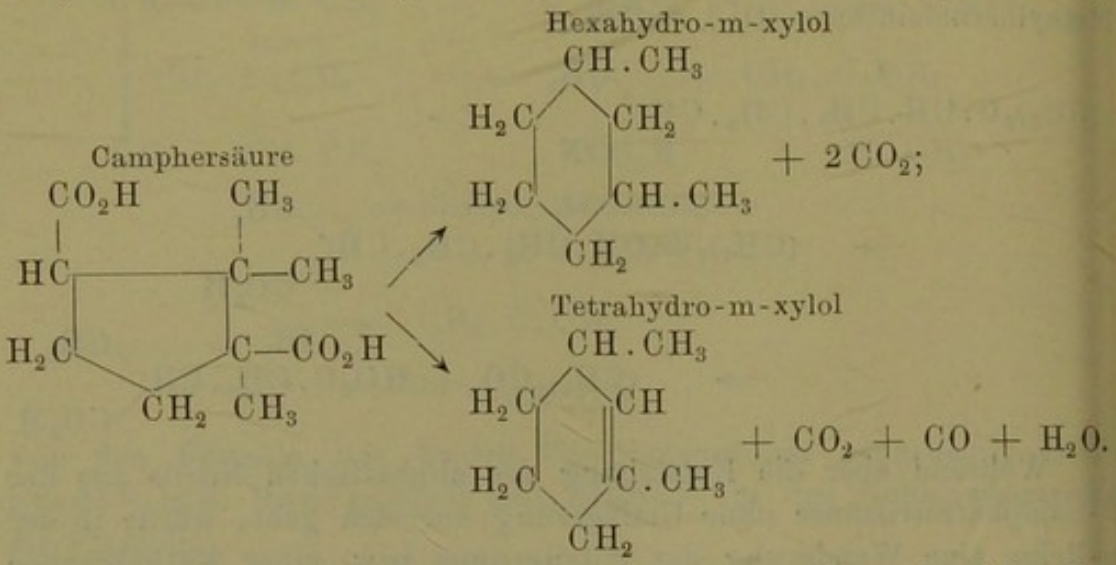
Diese abnorme Reaktion wird aber, wie Bredt[1]) experimentell nachgewiesen hat, in der Weise gut erklärlich, daß die α-Camphernitrilsäure intermediär in das Camphersäureimid übergeht. Dieses lagert sich dann in β-Camphernitrilsäure um, welche weiter bei der Kalkdestillation Dimethylheptennitril liefert:



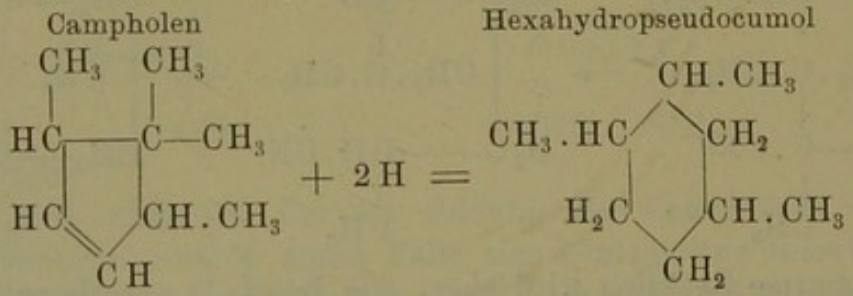
5. Zu den unter Umlagerungen stattfindenden Reaktionen gehören ferner die Entstehung des Campherphorons beim Destillieren von

[1]) Ann. Chem. Pharm. **328**, 338 (1903).

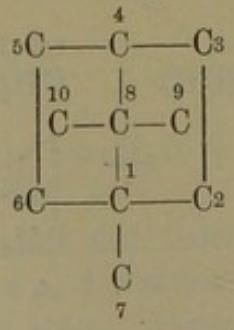
camphersaurem Calcium (S. 228), sowie des Tetra- bzw. Hexahydro-m-xylols durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Camphersäure [1]):



Auch die von Guerbet [2]) durch Jodwasserstoffsäure bewirkte Umwandlung der Campholsäure bzw. des Campholens in Hexahydropseudocumol ist eine Umwandlung dieser Art:



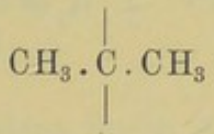
Wie Aschan [3]) hervorgehoben hat, treten sämtliche oben angeführten abnormen Reaktionen bei denjenigen Derivaten des Camphers auf, in welchen die Bindung zwischen der Carbonylgruppe des Camphers bzw. des allo-Carboxyls in der Camphersäure und dem quaternären Kohlenstoffatom nicht mehr vorhanden ist, bzw. eben zerreißt. Bezeichnet man die Kohlenstoffatome des Campherskeletts in folgender Weise:



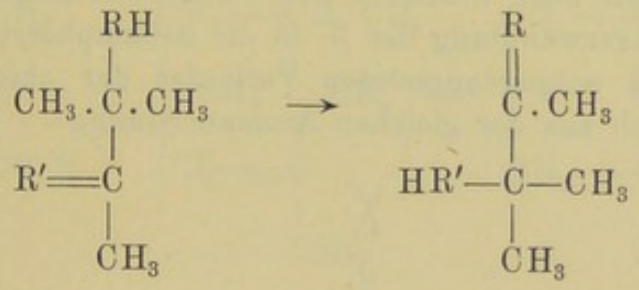
[1]) Wreden, Ann. Chem. Pharm. **187**, 156 (1877); vgl. Ballo, ibid. **197**, 322 (1879); Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 923 (1892). — [2]) Compt. rend. **118**, 286 (1894); vgl. Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2186 (1895); **30**, 600 (1897). — [3]) Die Konstitution des Camphers, Monographie (bei Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1903), S. 79.

so wird also durch die Sprengung der Bindung 1,2 die Stabilität des Systems gelockert, wonach die Umlagerung in einigen Fällen sogar sehr leicht, wahrscheinlich unter Bildung unbeständiger Zwischenprodukte, stattfindet. Hierauf beruht ohne Zweifel auch die Bildung der isomeren Benzolderivate, welche in dem bunten Gemisch vorhanden sind, welches bei der Behandlung von Campher mit wasserabspaltenden Mitteln resultiert.

Bei den oben erwähnten Reaktionen hat das neue System je nach den Umständen eine andere Lagerung. Bei der durch Säuren bewirkten Umlagerung der α- in die β-Campholytsäure bzw. der α- in die β-Campholensäure tritt die gleiche Versetzung der Kohlenstoffatome ein. Ein Methyl von der Gruppe

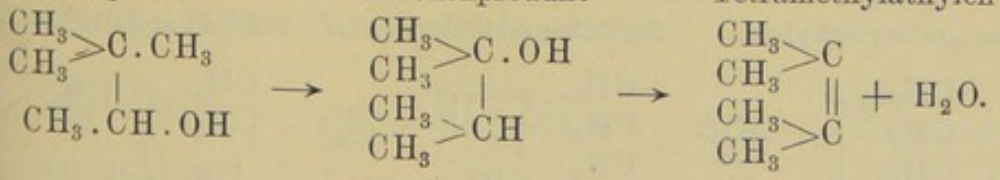


geht zu dem benachbarten methylierten Kohlenstoff, $\geqslant C.CH_3$, über, und zugleich tritt die doppelte Bindung an einer anderen Stelle des Fünfringes auf, nach dem Schema, welches wohl ähnliche Umlagerungen allgemein veranschaulicht:



Blanc[1]) hat den unter 1. genannten Übergang der α-Campholytsäure in die β-Campholytsäure (Isolauronolsäure) (S. 217) mit der Verwandlung von Pinakolylalkohol in symmetrisches Tetramethyläthylen verglichen:

Pinakolylalkohol → Zwischenprodukt → Tetramethyläthylen + H_2O.

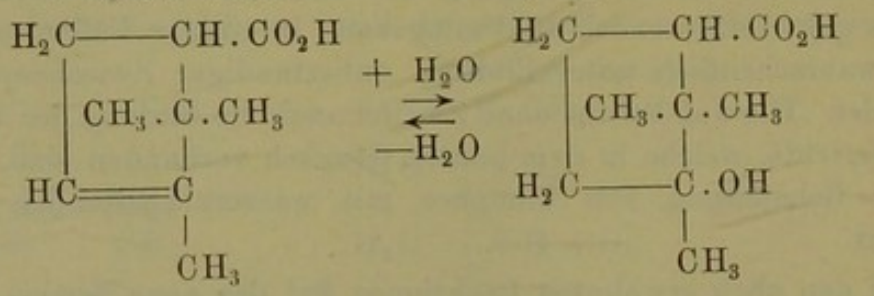


Zuerst würde also Wasser an die α-Campholytsäure hinzuaddiert, dann ein Platzwechsel zwischen Hydroxyl und Methyl und schließlich wieder Wasserabspaltung stattfinden:

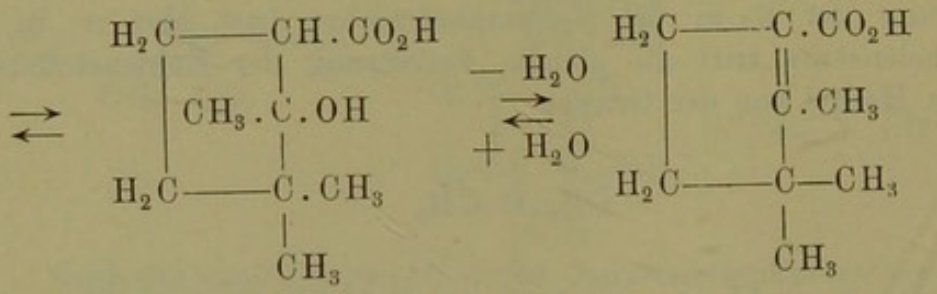
---

[1]) Chem.-Ztg. **24**, 1040 (1900); Blaise und Blanc, Bull. soc. chim. [3] **23**, 167 (1900); Blanc, ibid. **25**, 73 (1901); Lapworth, Journ. chem. Soc. **77**, 1057 (1900).

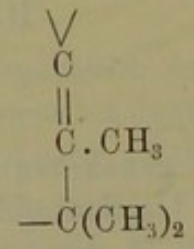
α-Campholytsäure — Oxydihydrocampholytsäure



Zwischenprodukt — β-Campholytsäure

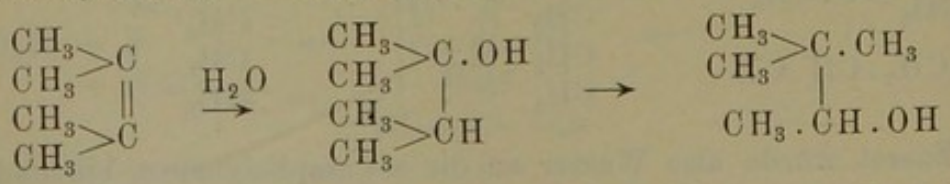


Mit diesem Gang der Umwandlung steht die Tatsache in Übereinstimmung, daß die α-Campholytsäure so leicht aus der Oxydihydrocampholytsäure entsteht, und daß beide somit nahe verwandt sind. Die unteren Pfeile drücken die nach Walkers und Cormacks Angabe (S. 217) erfolgende Zurückverwandlung der β- in die α-Campholytsäure aus. Die Möglichkeit des entgegengesetzten Verlaufes der obigen Reaktionen läßt sich nämlich aus der gleichen Atomanordnung



in den beiden Säuren voraussehen. Ähnlich könnte sich auch das Tetramethyläthylen wieder in das Pinakolin zurückverwandeln [1]):

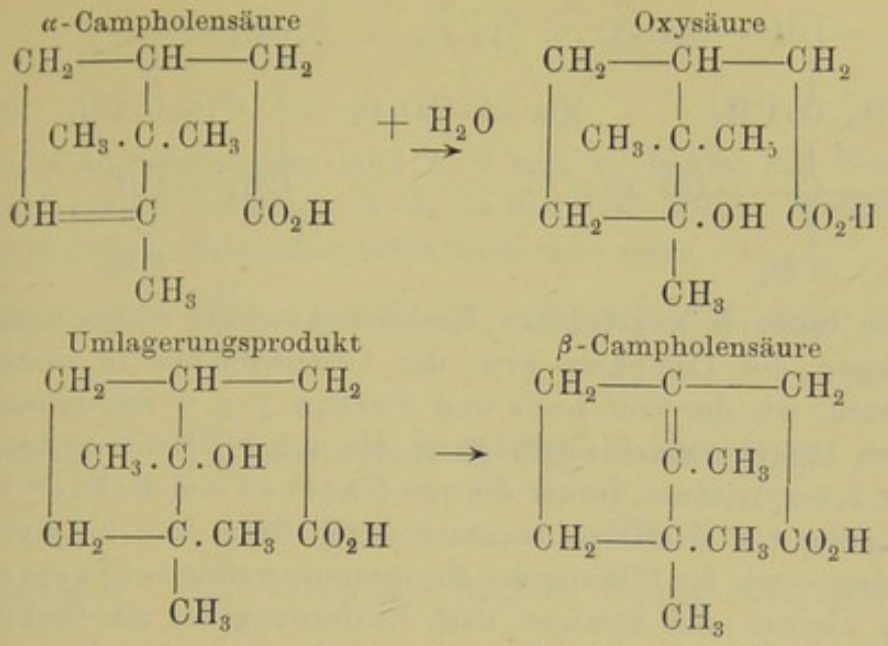
Tetramethyläthylen — Zwischenprodukt — Pinakolylalkohol



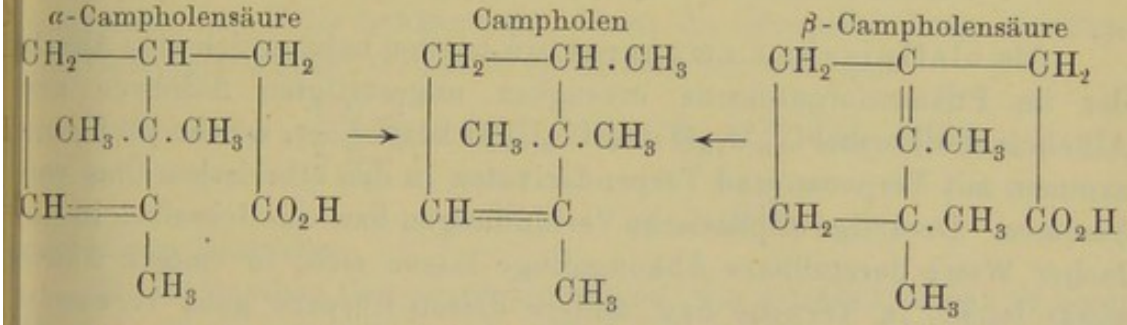
Auch auf die unter 2. erörterte Umwandlung der α-Campholensäure in β-Campholensäure läßt sich die Blancsche Auffassung anwenden:

---

[1]) Vgl. auch Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem Ges. **34**, 3251, Fußnote (1901); Klinger und Lonnes, ibid. **29**, 2160 (1896).

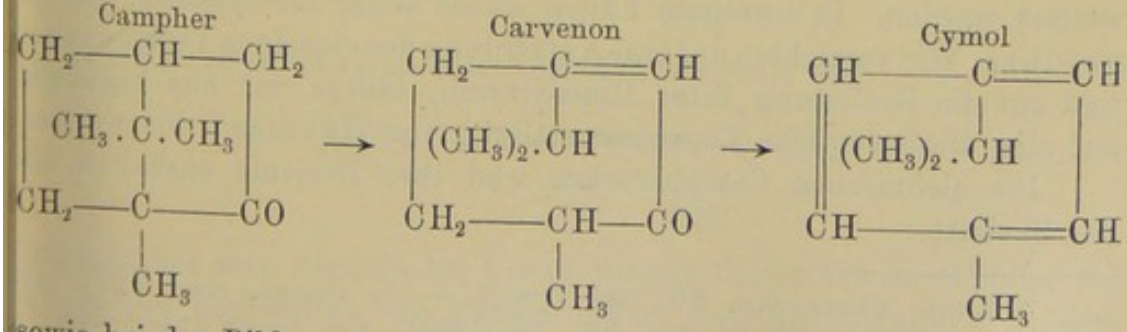


Die Bildung des Campholens durch Kohlendioxydabspaltung aus den beiden Campholensäuren (vgl. oben unter 3.) würde, wenn man ersterem die Formel von Bredt (S. 222) gibt, folgendermaßen stattfinden:



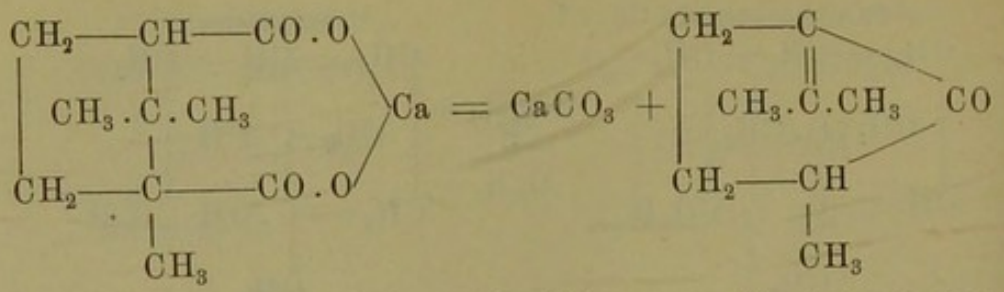
Ausgeschlossen ist nicht, daß sich die eine Säure in die andere umlagert, bevor das Campholen durch Kohlendioxydabspaltung gebildet wird.

Bei der unter 4. angegebenen Aufspaltung der β-Camphernitrilsäure zu 2,6-Dimethylhepten-5-nitril-1 (S. 223) tritt unter Lösung der Bindung 1—8 derselbe Fall ein, welcher bei dem Übergange von Campher in Cymol (und Carvacrol) (Bredt[1]):



sowie bei der Bildung des Campherphorons (S. 218) stattfindet:

[1]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 369 (1901).



Auch die unter 5. angeführten Reaktionen, sowie einige andere Umwandlungen des Camphers bzw. der Camphersäure in sechgliedrige Substanzen, wie der von Lees und Perkin jun.[1]) beobachtete Übergang des Camphersäureanhydrids in die 1,2,4-Xylylsäure bzw. Hexahydro-1,2,4-xylylsäure, ferner die von Guerbet und Behal[2]) bewirkte Überführung von β-Campholensäure durch Brom in 1,2-Xylyl-4-essigsäure, ebenso wie die Bildung der Bromcamphorensäure (Forster[3]) usw. gehören hierher und kommen nach Entfernung des allo-Carboxyls zustande.

12. Überführung olefinischer Campherarten in alicyklische Verbindungen (Terpene und cyklische Ketone).

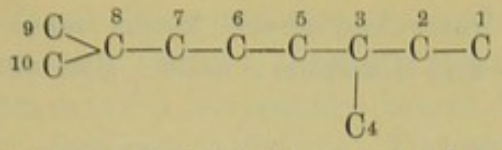
Als olefinische Campherarten werden bekanntlich eine Anzahl der im Pflanzenorganismus erzeugten ungesättigten Aldehyde und Alkohole der Formel $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$ bezeichnet, welche häufig zusammen mit Terpenen und Terpenderivaten in den ätherischen Ölen vorkommen. Derartige aliphatische Verbindungen bzw. aus denselben in einfacher Weise darstellbare Abkömmlinge lassen sich, in einigen Fällen sogar leicht, in Terpene bzw. andere diesen Körpern nahe verwandte Verbindungen überführen. Der Gedanke liegt sogar nahe, daß die Exkretionsstoffe alicyklischer Natur, welche in den ätherischen Ölen vorhanden sind, aus derartigen olefinischen Campherarten gebildet worden sind.

Über die Konstitution der olefinischen Campherarten sind die Kenntnisse in der letzten Zeit, besonders durch die Untersuchungen von Semmler und Tiemann sowie Barbier und Bouveault erweitert worden. In einzelnen Fällen wurde sogar die Synthese durchgeführt. Wir verzichten auf eine Aufzählung der einzelnen Verbindungen und auf die Herleitung ihrer Konstitution, indem wir uns begnügen auf eine diesbezügliche Zusammenstellung von Harries[4]) hinzuweisen.

Die olefinischen Campherarten und ihre Derivate enthalten alle das Skelett:

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 332 (1901). — [2]) Compt. rend. **122**, 149 (1896). — [3]) Journ. Chem. Soc. **69**, 46 (1896); vgl. Lapworth, ibid. **77**, 1134 (1899); Lapworth und Chapman, ibid. **77**, 446 (1900); Lapworth und Lenton, ibid. **81**, 17 (1902). — [4]) Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson, Bd. II, Teil 1, S. 754 ff.



Von den Kohlenstoffatomen sind 4, 9 und 10 häufig mit Wasserstoff zu Methylgruppen vereinigt, z. B. in Rhodinal, Citral, Geraniol und Linalaol, welche in folgender Art konstituiert sind:

Rhodinal: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CHO,$

Citral: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH.CHO,$

Geraniol: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH.CH_2.OH,$

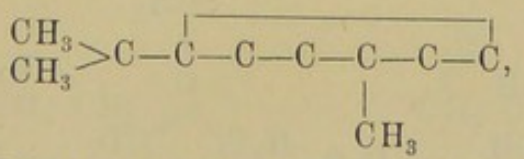
Linalaol: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(OH).CH{=}CH_2.$

Außerdem sind Fälle bekannt, in denen die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 8 und 9 vorhanden ist, wie beim

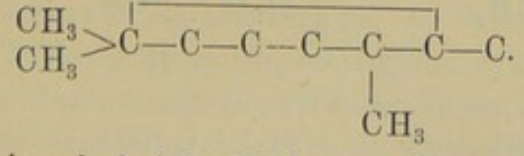
Citronellal: $\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!\gg\!C.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CHO$

und seinen Derivaten.

Die olefinischen Campherarten neigen, wie erwähnt, leicht zu einer Ringschließung unter Bildung alicyklischer Verbindungen. Die Kondensation kann[1]) entweder a) unter Beteiligung der Kohlenstoffatome 1 und 7, oder b) durch Anlagerung der Kohlenstoffatome 2 und 8 stattfinden. Im ersteren Falle entstehen, wie leicht ersichtlich, cyklische Verbindungen des Hydrocymoltypus:



Im zweiten treten Derivate des Tetrahydrobenzols auf:



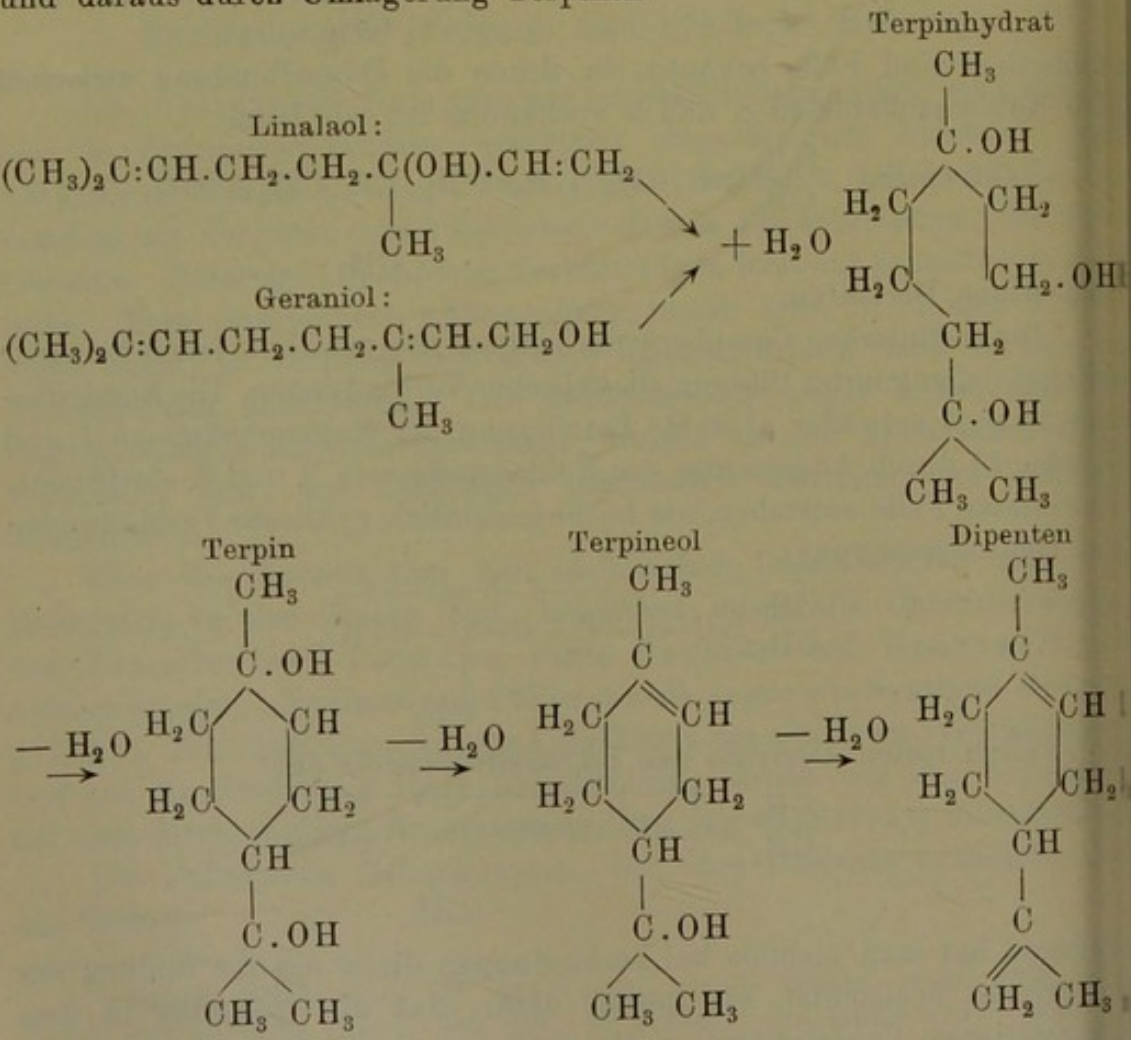
Dagegen hat man niemals bei Verbindungen dieser Art die Bildung des Fünfringes beobachtet, ein Beweis dafür, daß die Spannung in dem ungesättigten Cyklohexanring kleiner ist, als in dem ungesättigten

[1]) Vgl. Harries, loc. cit. S. 758.

Cyklopentanring. Dementsprechend kennt man keine in der Natur erzeugten Terpene und Campher, welche den einfachen Cyplopentanring enthalten.

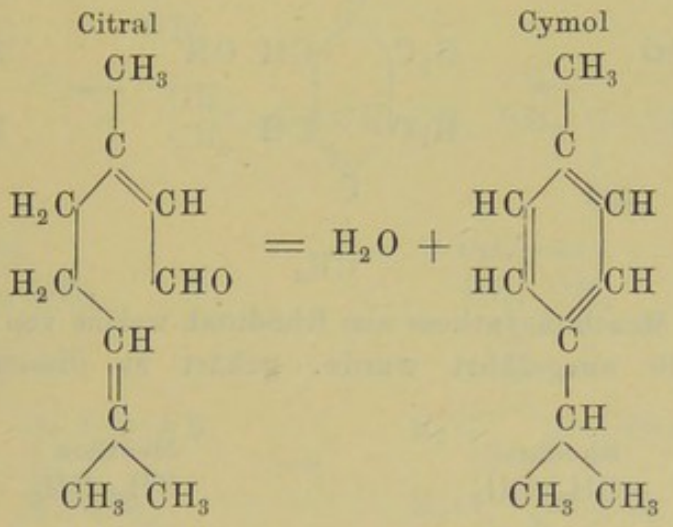
a) Synthesen von Hydrocymolderivaten.

Hierher gehört die von Bertram und Walbaum[1]) 1892 bewirkte Synthese der Terpene Dipenten und Terpinen durch Einwirkung wasserentziehender Agenzien, wie Kaliumbisulfat, verdünnte Schwefelsäure oder Ameisensäure auf Linalaol. Eine Untersuchung von Tiemann und Schmidt[2]) gewährt einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion. Diese Forscher zeigten, daß nicht nur das Linalaol, sondern auch das isomere Geraniol beim längeren Schütteln mit fünfprozentiger Schwefelsäure in der Kälte unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in Terpinhydrat verwandelt werden. Letzteres wird von ihnen als ein dreiwertiger aliphatischer Alkohol aufgefaßt. Das Terpinhydrat geht nach dieser Auffassung unter Wasserabspaltung in das cyklische Terpin über, woraus, ev. unter Vermittelung von Terpineol, Dipenten entsteht und daraus durch Umlagerung Terpinen:

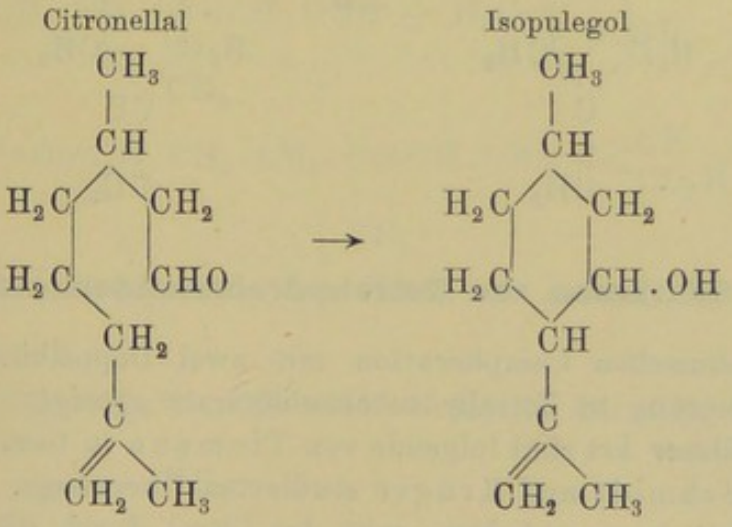


[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 601 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2137 (1895).

Auf einer analogen Wasseranlagerung und -abspaltung, unter gleichzeitiger Umlagerung, beruht, beiläufig bemerkt, auch die von Tiemann und Semmler[1]) vermittelst saurer Kondensationsmittel, wie Kaliumbisulfat, Jodwasserstoffsäure, Essigsäure usw., bewirkte Kondensation von Citral zu Cymol:



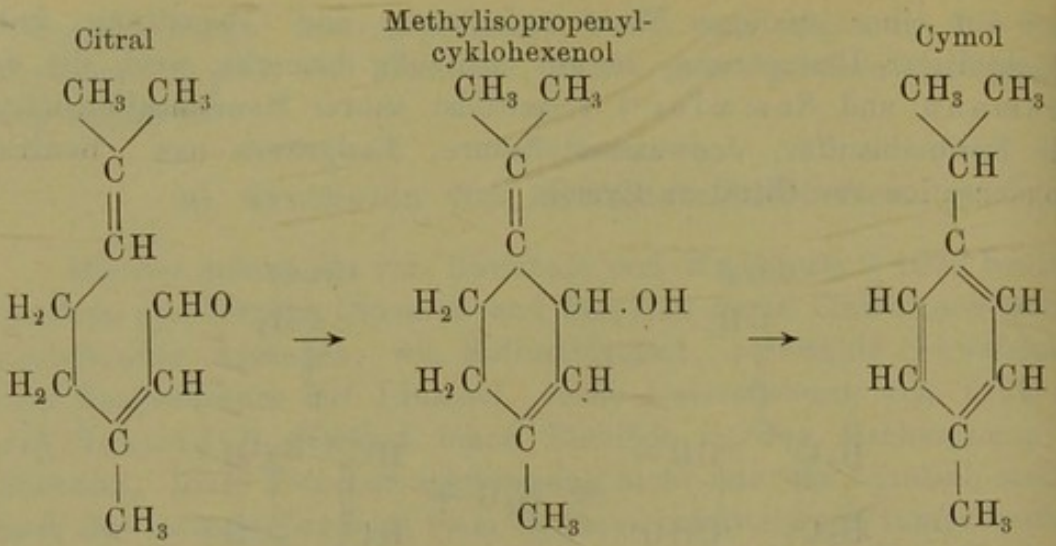
Ferner stellt die Umwandlung des Citronellals in dem Isopulegol (Tiemann und Schmidt[2]) eine cyklische Kondensation dar. Nach Harries und Roeder[3]) findet diese Reaktion in folgender Weise statt:



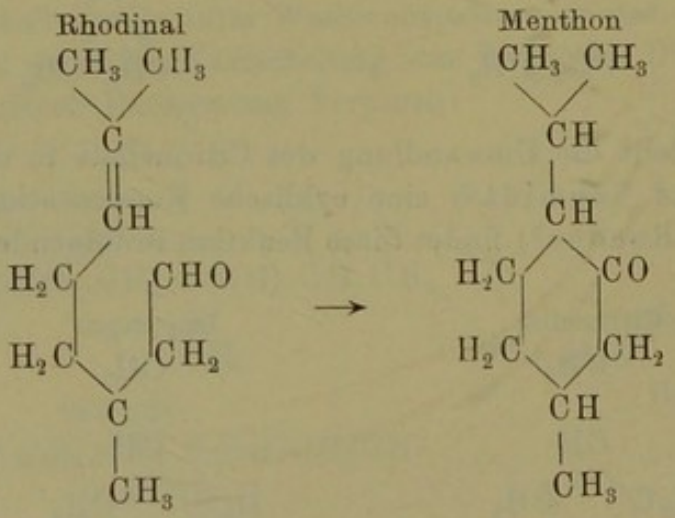
Läßt man unter bestimmten Bedingungen Schwefelsäure auf in Essigäther aufgelöstes Citral einwirken, so tritt unter aldolartiger Kondensation die Bildung eines ungesättigten, cyklischen Alkohols ein (Verley[4]), welcher dann durch Einwirkung wässeriger Chlorzinklösung, Jodwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, in Cymol übergeht:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2134 (1895). — [2]) Ibid. **30**, 22 (1897). — [3]) Ibid. **32**, 3357 (1899). — [4]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 408 (1899).



Auch die Menthonsynthese aus Rhodinal, welche von Bouveault[1]) im Jahre 1900 ausgeführt wurde, gehört zu diesem Typus von Reaktionen:



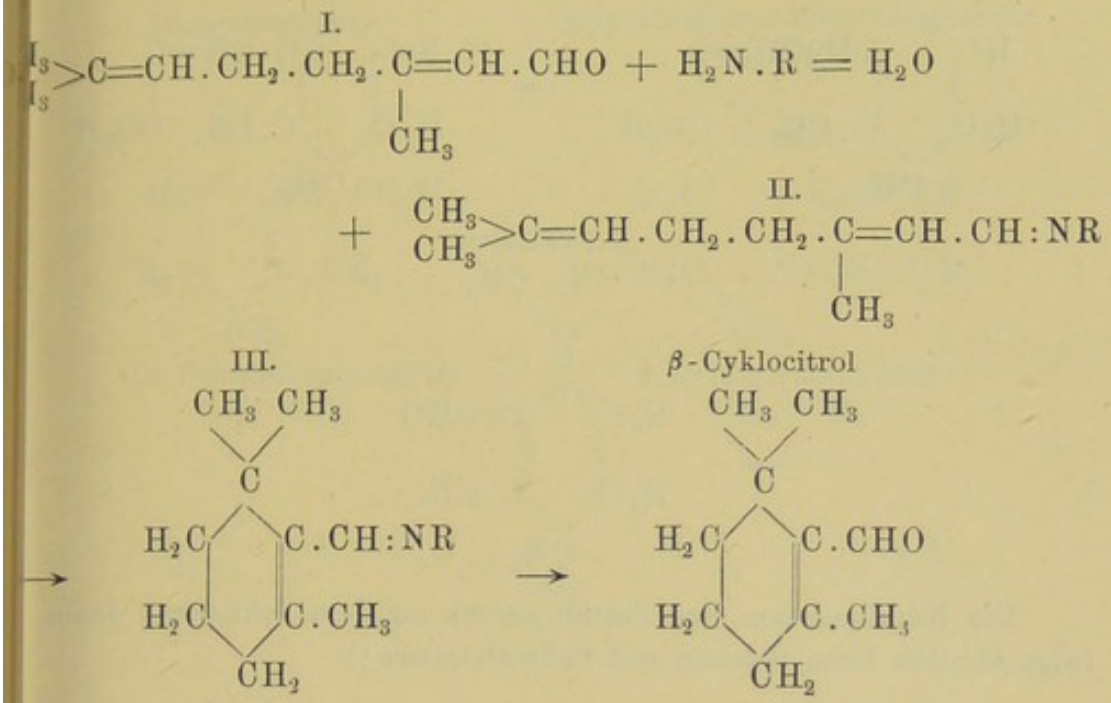
b) Synthesen von Tetrahydrobenzolderivaten[2]).

Die olefinischen Campherarten mit zwei Doppelbindungen sind zur Isomerisierung in Tetrahydrobenzolderivate geneigt. Beispiele für Reaktionen dieser Art sind folgende von Tiemann in Gemeinschaft mit Semmler, Schmidt und Krüger studierten Übergänge.

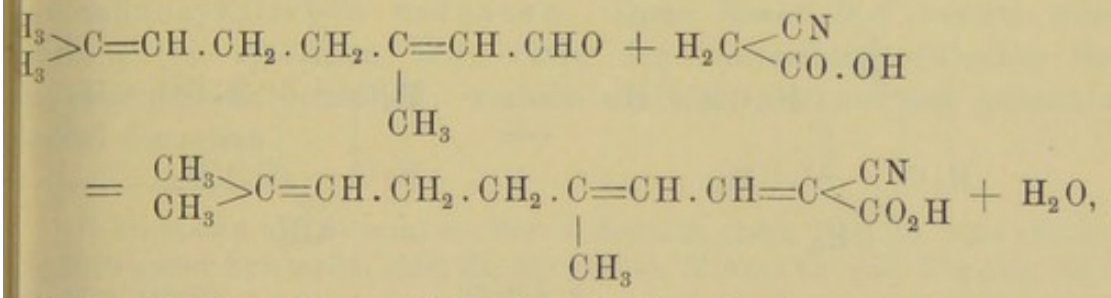
Wie oben hervorgehoben, geht das Citral durch die Einwirkung von Säuren in Cymol über. Wird aber die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe durch Anlagerung anderer Gruppen aufgehoben, so erfolgt die Kondensation in anderer Weise, indem Derivate des Tetrahydrobenzols entstehen. Die durch Kondensation von Citral (I.) mit primären Aminen entstehenden Citrylidenaminoderivate (II.) gehen durch Einwirkung von konzentrierten Säuren in cyklische Amino-

[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 463 (1900). — [2]) Vgl. Harries im Lehrbuch der organischen Chemie von Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. 1, S. 760, 828, 840 (1903).

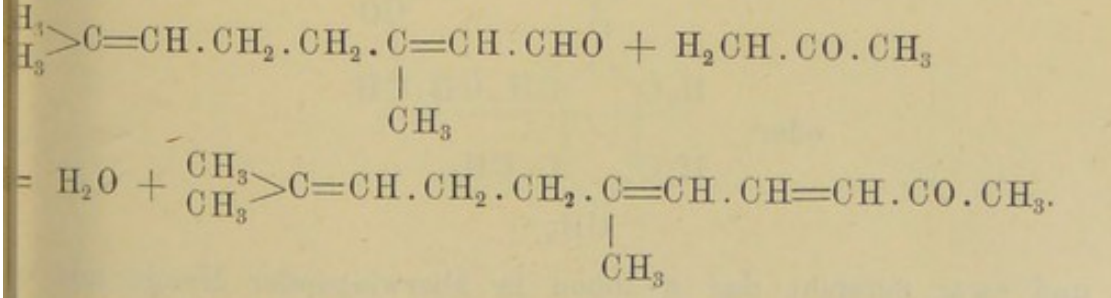
bindungen (III.) über, woraus der Aminorest unter Regenerierung Aldehydgruppe nachher abgespalten werden kann. In dieser Art stehen die Cyklocitrale:



ähnlich kondensiert sich die Citrylidencyanessigsäure, welche in gender Weise entsteht:



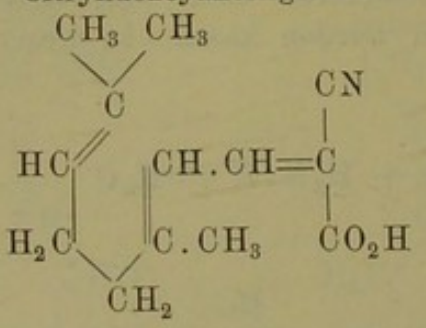
wie das Kondensationsprodukt des Citrals mit Aceton, das Pseudo-non:



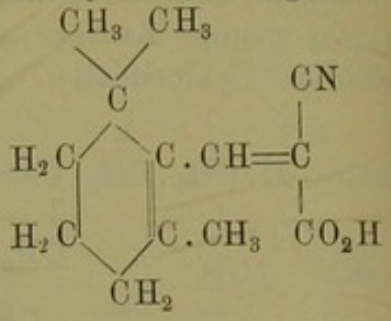
us ersterem entsteht durch Behandlung mit Schwefelsäure ein Cyklo-ralderivat der Cyanessigsäure, woraus nach der Behandlung mit kali Cyklocitral resultiert[1]):

[1]) Tiemann und Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 3719 900).

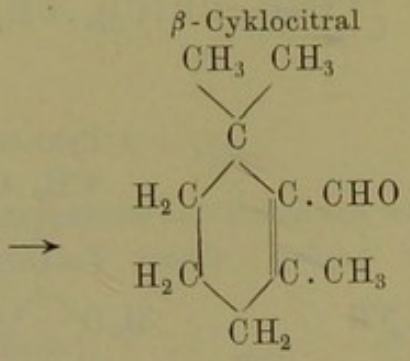
Citrylidencyanessigsäure



Cyklocitrylidencyanessigsäure

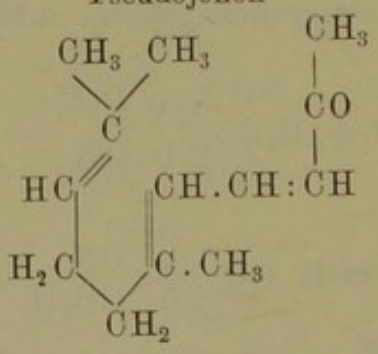


β-Cyklocitral

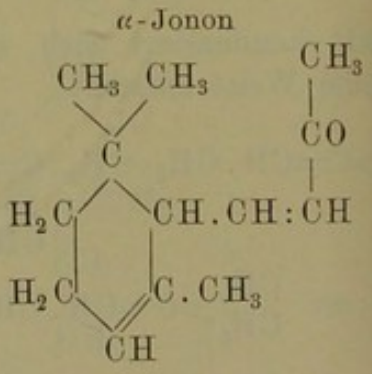


Die Kondensation des Pseudojonons zu dem cyklischen Jonon erfolgt ähnlich beim Kochen mit Schwefelsäure[1]):

Pseudojonon

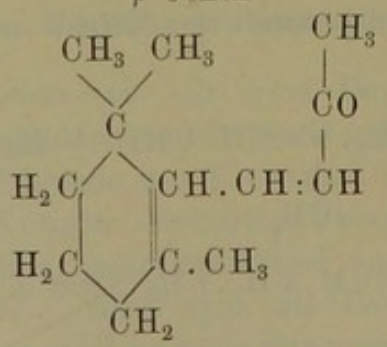


α-Jonon



β-Jonon

oder



und zwar entsteht das α-Jonon in überwiegender Menge mit verdünnter, β-Jonon mit konzentrierter Schwefelsäure.

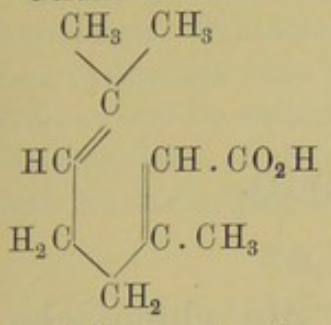
Zu dieser Klasse von Umlagerungen gehört ferner die Verwandlu

---

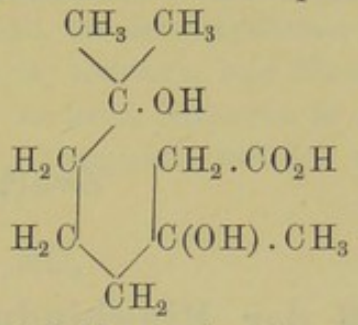
[1]) Tiemann und Krüger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 26 (1893): D. R.-P. Nr. 73089, Kl. 12; Nr. 75128; ibid. **27**, Ref. 319, 7 (1894); Tiemann, ibid. **31**, 808, 867, 1736, 2313 (1898); **32**, 827 (189 Tiemann und Schmidt, ibid. **33**, 3708 (1900).

er Geraniumsäure in α- und β-Cyklogeraniumsäure[1]). Auch hier geht ahrscheinlich der durch starke (70 Proz.) Schwefelsäure bewirkten ondensation eine Wasseranlagerung voraus:

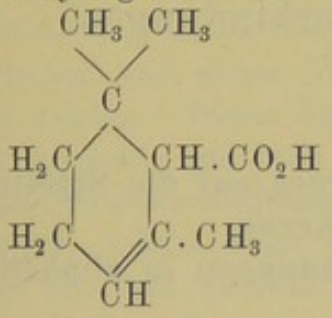
Geraniumsäure



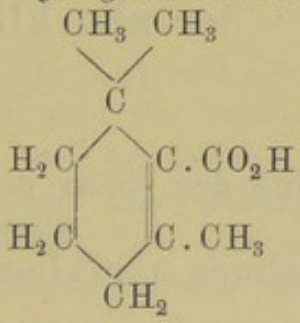
Hypothetisches Zwischenprodukt



α-Cyklogeraniumsäure



oder



Durch ähnliche Reaktionen, welche von aliphatischen Verbindungen u monocyklischen führen, lassen sich auch dicyklische Körper us monocyklischen aufbauen. Diese Reaktionen werden ausührlicher im speziellen Teil, unter den Darstellungsmethoden für icyklische Stoffe behandelt, weshalb wir hier nur auf das genannte apitel verweisen.

[1]) Tiemann und Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2726 (1893); iemann und Schmidt, ibid. **31**, 881 (1898); Tiemann und Tigges, ibid. 3, 3713 (1900).

Zweiter Abschnitt.

Einfluß der Ringbindung auf die chemische Natur der alicyklischen Verbindungen.

1. Einfluß der Natur des Ringkernes auf die Stabilität der alicyklischen Kerne. Aufspaltung alicyklischer Verbindungen in aliphatische.

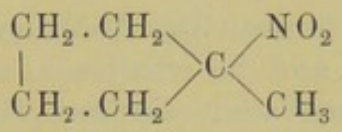
Bei der Besprechung der Spannungstheorie v. Baeyers (S. 26) wurde schon einiges hierüber mitgeteilt. Hier soll eine Anzahl weiterer Beobachtungen Platz finden, welche dieses interessante Kapitel beleuchten. Vorgreifend sei bemerkt, daß es überhaupt an vergleichbarem zahlenmäßigem Material zur Beurteilung der relativen Beständigkeit der verschiedenen Ringsysteme fehlt. Obwohl der Fünfring als der beständigste erscheint, da er sowohl bei höherer Temperatur aus anderen Ringen wie auch bei gewöhnlicher mit der relativ größten Leichtigkeit aus offenkettigem Material entsteht, so sind andererseits auch Fälle bekannt, in denen die Bildung von Sechs- und sogar Siebenringen bevorzugt ist.

a) Umlagerung alicyklischer Kerne ineinander.

Wir beginnen mit dem Verhalten der alicyklischen Kohlenwasserstoffe oder Naphtene, deren Umlagerungen besonders von Kishner Zelinsky und Markownikow studiert worden sind.

Die Arbeiten Wredens haben gezeigt (vgl. S. 20), daß die Benzole beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter hohem Druck und bis auf etwa 300° gesteigerter Temperatur in Cycloparaffine übergehen. Wreden erklärte diese Reaktion in der Weise, daß nur die sechs latenten Valenzeinheiten des Benzolkernes durch die Hydrierung aktiviert und mit Wasserstoff gesättigt werden; die gegenseitige Lage der Kohlenstoffatome würde dabei keine Veränderung erfahren. Es ist das Verdienst Kishners, gezeigt zu haben, daß diese Ansicht irrig ist. E

es[1]) nach, daß das aus Benzol entstehende sogenannte Hexahydro-nzol kein Cyklohexan ist. Zu diesen Versuchen wurde er wahrschein-h durch die Angabe v. Baeyers[2]) veranlaßt, daß das Cyklohexan bei wa 80° siedet, während dem „Hexahydrobenzol" ein Siedepunkt von wa 70° zukommt. Kishner zeigte, daß bei der Oxydation des letz-en neben Essigsäure eine Säure $C_5H_8O_4$ entsteht, und Markowni-w und Konowalow ermittelten, daß es beim Nitrieren in ein ter-äres Nitroprodukt, $C_5H_8(NO_2).CH_3$, übergeht, welches mit dem troderivat des Methylpentamethylens[3]):



ereinstimmt.

Inzwischen war dieses Thema auch von Zelinsky[4]) in Angriff nommen worden. Dieser Forscher hatte 1895 die merkwürdige Be-achtung gemacht, daß beim kurzen Erhitzen des Jodides von Cyklo-xanol mit Jodwasserstoffsäure (1,96) auf 230° eine Verbindung, C_6H_{12}, halten wird, welche nicht identisch ist mit dem Kohlenwasserstoff H_{12}, der aus dem gleichen Jodid bei der Behandlung mit Zink und lzsäure entsteht. Das erste Produkt ist seinen Eigenschaften nach n Gemenge von Hexamethylen und „Hexahydrobenzol" (Methylpenta-ethylen[5]), während in den letzteren ein bei 81° siedender Kohlen-asserstoff vorliegt, der auch die übrigen Eigenschaften des Cyklohexans igt. Dadurch war der Beweis geführt, daß bei höherer Temperatur nschließlich erhöhtem Druck eine Isomerisation des Sechsringes zu m Fünfringe erfolgt.

Beim Methylhexamethylen war Ähnliches zu beobachten. Als das us β-Methylhexanon bereitete β-Methylhexanol mit Jodwasserstoff auf 30° erhitzt wurde, entstand außer dem neutralen Reaktionsprodukte, m Methylcyklohexan, eine niedriger siedende Fraktion. Unter An-endung des aus dem Alkohol erhaltenen Jodides und Steigerung der emperatur nahm die Menge der letzteren erheblich zu. Als ferner ie niedriger (zwischen 93° und 98°) siedende Hauptfraktion des bei em ersten Versuche erhaltenen Kohlenwasserstoffes, welche eine ischung der beiden Hauptprodukte der Einwirkung enthielt, mit dem eagens von neuem auf 270° erhitzt wurde, trat eine weitere Isomeri-erung ein, welche sich durch eine nicht unbeträchtliche Erniedrigung es spezifischen Gewichtes kundgab. Schließlich ließ sich bei der leichen Behandlung der zweiten, bei 98 bis 102° siedenden Kohlen-tofffraktion, welche bei den ersteren Versuchen resultierte, bei 280 bis

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 375 (1894); **29**, 210 (1897). —) Ann. Chem. Pharm. **278**, 111 (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 236 (1895). — [4]) Zelinsky, ibid. **30**, 387, 1532 (1897). — [5]) Ibid **28**, 1022 1895).

300° eine erhebliche Umwandlung konstatieren. Aus 5 g der in Arbeit genommenen Menge wurden folgende Fraktionen erhalten:

	Siedepunkt	
1.	93 bis 95°	c:a 1 g
2.	95 bis 97°	c:a 3 g
3.	97 bis 99°	weniger als 1 g

Da dem synthetisch dargestellten Methylcyklohexan der Siedepunkt 101 bis 102° zukommt[1]), und die erhaltenen, niedriger siedenden Fraktionen gesättigten Charakter sowie die für C_7H_{14} berechnete Zusammensetzung und Dampfdichte zeigen, so folgt hieraus, daß das primär entstehende, in der höher siedenden Fraktion vorhandene Methylhexamethylen durch Jodwasserstoffsäure schon bei 270° und sogar noch niedriger eine Isomerisation in bezug auf den Ringkern erleidet. Nach den Versuchen Zelinskys ist es hierbei gleichgültig, ob man von einem Derivate des Methylcyklohexans oder von dem fertig gebildeten, in den höher siedenden Fraktionen schon vorhandenem Methylcyklohexan ausgeht. Zu bemerken ist ferner, daß die Isomerisierung ohne Bildung von höher siedenden Kondensationsprodukten erfolgt, wie Zelinsky[2]) besonders hervorhebt. Dies zeigt, daß die Umlagerung ohne tiefer greifende Affizierung des Moleküles erfolgt und daß die Jodwasserstoffsäure in diesem Falle nur als druckerzeugendes Agens wirkt. Geht man aber von dem Alkohol oder dem Jodid aus, so entstehen Kondensationsprodukte in nicht unerheblicher Menge; das Reagens hat unter diesen Bedingungen eine andere Wirkung. Keinenfalls scheint eine Öffnung des Ringkernes stattzufinden.

Da der bei der Umlagerung entstehende Kohlenwasserstoff nach Zelinsky die Eigenschaften des Dimethylcyklopentans zeigt, so findet auch bei dieser Reaktion eine Umlagerung des Sechsringes in den Fünfring statt.

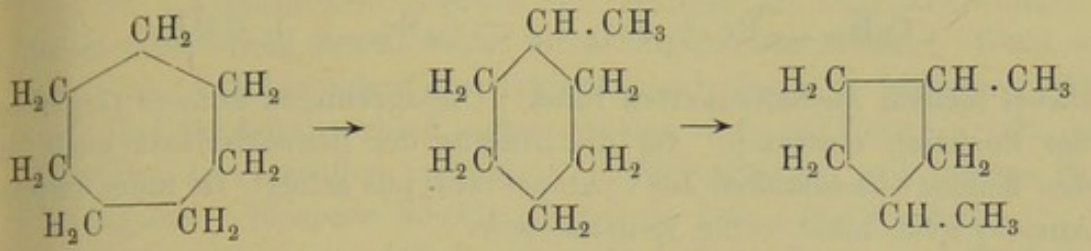
Das 1,3-Dimethylcyklohexan erleidet bei 300° durch Jodwasserstoffsäure eine analoge Isomerisation. Der entstehende Kohlenwasserstoff hat bei unveränderter cyklischer Natur ein im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial geringeres spezifisches Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt.

Zu ähnlichen Resultaten waren Markownikow und seine Schüler gekommen[3]). Von erheblichem theoretischen Interesse ist der Nachweis, daß das sogenannte Suberyljodid oder Jodheptamethylen beim Erhitzen

---

[1]) Zelinsky und Generosow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 73 (1896); vgl. Zelinsky, ibid. 30, 1537 (1897). — [2]) Ibid. 30, 1535 (1897). — [3]) Vgl. eine Zusammenstellung hierüber: ibid. 30, 1214 (1897).

mit Jodwasserstoffsäure auf 250° in das sogenannte Hexahydrotoluol übergeht[1]). Der Siedepunkt 97 bis 101° läßt vermuten, daß das Produkt ein Gemisch von Methylhexamethylen (Siedepunkt 101°) und Dimethylpentamethylen (Siedepunkt 91 bis 93°) darstellt. Die Reaktion fände daher in zwei Stadien statt:



Nach den Arbeiten des letztgenannten Forschers[2]) wird das Cyklohexan nur dann zu Methylcyklopentan isomerisiert, wenn man von einem Derivate, z. B. Amino- oder Chlorcyklohexan, ausgeht. Der Kohlenwasserstoff selbst wird dagegen nicht isomerisiert. Zu demselben Resultat war Fortey[3]) mit reinem, aus amerikanischem Petroläther isolierten Cyklohexan gekommen. Dagegen gelang es Aschan[4]), einmal diese Umwandlung in Methylcyklohexan teilweise, und zwar durch Erhitzen des Cyklohexans in geschlossenem Rohre auf 300 bis 330°, zu bewirken. Auch von wasserfreiem Aluminiumchlorid wird das Cyklohexan anscheinend zu Methylpentamethylen isomerisiert, und zwar schon unterhalb 100°. Daß im vorigen Falle weder ein Druck in den Röhren, noch eine Färbung des Inhaltes vorhanden ist, noch eine Bildung von höheren Kondensationsprodukten stattfindet, ist hervorzuheben; dies zeigt, daß die Isomerisation ohne vorherige Loslösung der Kohlenstoffatome stattfindet, ähnlich wie sie sich bei einer Tautomerisierung vollzieht.

Reaktionen, welche auf einer Umlagerung des alicyklischen Kernes in einen anderen beruhen, sind auch die früher (S. 30 ff.) erwähnten Umwandlungen von Oxybenzolverbindungen unter der Einwirkung von Halogen und Alkalien in Cyklopentanonderivate (Zincke und Hantzsch), sowie die Umlagerung des Hexaoxybenzols bzw. Trichinoyls in Krokonsäure bzw. Leukonsäure (S. 16).

Die angegebenen Beispiele[5]) zeigen, daß in Übereinstimmung mit der v. Baeyerschen Spannungstheorie ein Bestreben besteht, bei höherer Temperatur und gesteigertem Druck die sieben- und sechsgliedrigen Ringe in den Fünfring, und zwar anscheinend ohne vorherige Öffnung der Ringbindung, umzulagern.

Daß ausnahmsweise auch die Umwandlung des Cyklopentanringes in den Cyklohexanring, und des Sechsringes in den Siebenring stattfindet,

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **22**, 77 (1890); **23**, 364, 547, 691 (1891). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 37 (1898). — [3]) Chem. Centralbl. 1897, II, S. 540. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **324**, 11 (1902). — [5]) Vgl. außerdem Buchner, Ber. d. deutsch chem. Ges. **31**, 400, 2006, 2246 (1898).

zeigen folgende Beispiele. Markownikow[1]) hat hervorgehoben, d alle Naphtene bei der Einwirkung von Brom und Aluminiumbrom in bromierte Benzolderivate überführbar sind. Die Reaktion verlä um so leichter, je weniger kompliziert die Seitenketten der Kohl wasserstoffe sind und dürfte nach folgender Gleichung stattfinden:

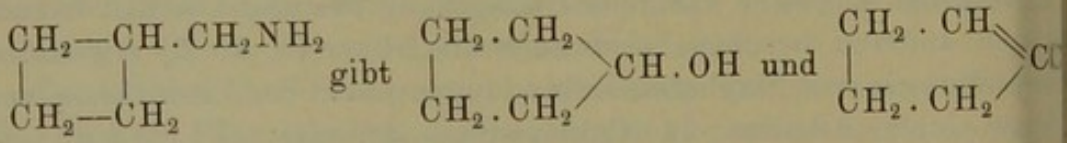
$$C_6H_{12-n}Br + Br_{12-n} = C_6Br_{6-n} + 6\,HBr.$$

Dabei bleiben die Seitenketten intakt; Umlagerungen können ferner der Reaktion eintreten. Ob die Bildung der Benzolderivate auch den Kohlenwasserstoffen des Cyklopentantypus erfolgt, ist indes unse Ansicht nach nicht völlig sichergestellt.

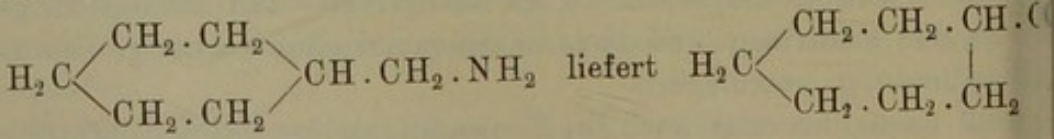
Ferner fand Markownikow[2]), daß das aus Suberon synthetis dargestellte Cycloheptan, C_7H_{14}, bei der Einwirkung von Brom u Aluminiumbromid in Pentabromtoluol übergeht, wodurch die Verwa lung eines Körpers mit dem Siebenring in den Sechsring des Ben festgestellt ist.

Die zuletzt erwähnten Reaktionen sind mit den oben sprochenen Umlagerungen der Cyklohexane bzw. Cycloheptane in V bindungen mit dem Fünfring nicht direkt vergleichbar, weil bei Aluminiumbromidreaktion Benzolderivate entstehen und die Stabilität bzw. Bildungsverhältnisse des Benzolkernes andere sind als bei alicyklischen Kernen.

Über den Übergang des Sechsringes in den Siebenring liegt e Beobachtung von Demjanow[3]) vor. Er hatte früher[4]) gefunden, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Cyklobutylmethylam neben dem normalen Reaktionsprodukt, gleichzeitig Cyklopentanol Cyklopenten entstehen:



Durch Einwirkung von Silbernitrit auf das Hydrochlorid des Cy hexylmethylamins erhielt er dementsprechend Suberylalkohol c Cycloheptanol, welches bei der Oxydation Suberon bzw. Pimelinsä lieferte:



---

[1]) Compt. rend. 115, 440 (1892). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 547 (1893); 34, 904 (1902); Chem. Centralbl. 1894, I, S. 459; 1903, I, S. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 166 (1904); Chem. Centralbl. 190 S. 1214. — [4]) Ibid. 1903, I, S. 828; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35 (1903).

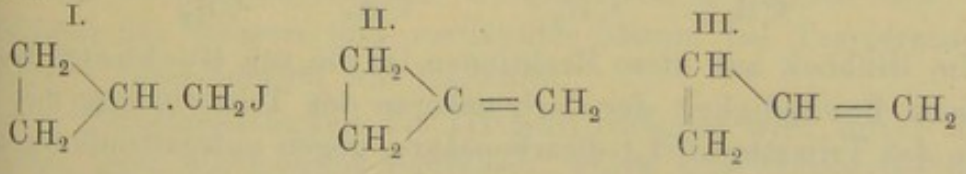
b) Aufspaltung alicyklischer Verbindungen in aliphatische und heterocyklische.

1. Aufspaltung des Tri- und Tetramethylenringes.

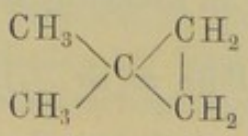
Bei den cyklischen Gebilden mit weniger als fünf Ringatomen ist der Isomerisierungsprozeß sonst nicht eingehender studiert. Wohl weiß man aber, daß besonders die Cyklopropanderivate, in einzelnen Fällen auch die Cyklobutanverbindungen, geneigt sind, auf Grund der in ihren Molekülen herrschenden Spannung in Verbindungen mit offener Kette überzugehen. Beispiele hierfür werden im folgenden gegeben.

Freund[1]) zeigte, daß das Trimethylen von Brom zu Trimethylenbromid aufgespalten wird; allerdings findet die Addition erheblich schwerer als an Propylen statt. Dagegen spaltet Jodwasserstoff es sogar sehr leicht zu Propyljodid auf. Nach Gustavson[2]) wirkt wasserfreies Brom auf trockenes Trimethylen sehr langsam ein. Zusatz von Wasser beschleunigt die Reaktion, welche noch schneller in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure verläuft. Gleichzeitig addiert sich Bromwasserstoff unter Bildung von Propylbromid. Als Produkt der Einwirkung entstehen geringe Mengen Propylenbromid und größere von Trimethylenbromid. Sonnenlicht beschleunigt sehr die Reaktion zwischen Trimethylen und Brom, und hierbei wird fast reines Trimethylenbromid gebildet. Doch ist der Trimethylenring gegen Bromwasserstoff ziemlich beständig. Erwähnt sei ferner, daß Demjanow[3]) bei der Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Trimethylenmethyljodid (I.) statt des erwarteten Trimethylenmethylens (II.) das aliphatische Erythren (III.) erhielt:

I. II. III.



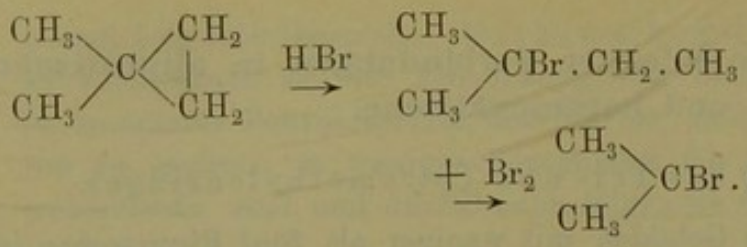
Dimethyltrimethylen von der Formel



wird von Brom energisch angegriffen, doch nicht direkt, sondern unter Vermittelung intermediär gebildeten Bromwasserstoffs. Das Produkt ist nämlich hier nicht das Dibromid, $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$, sondern Trimethyläthylenbromid, $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$. Die Reaktion verläuft daher nach dem Schema (Gustavson[4]):

---

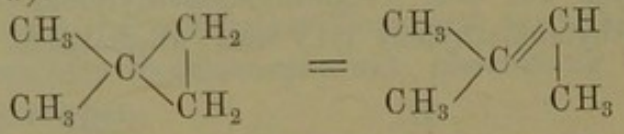
[1]) Monatsh. f. Chem. 3, 627 (1882). — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 62, 273 (1900). — [3]) Chem. Centralbl. 1903, II, S. 489. — [4]) Journ. prakt. Chem. [2] 62, 270 (1900); vgl. Gustavson und Popper, ibid. [2] 58, 458 (1899).



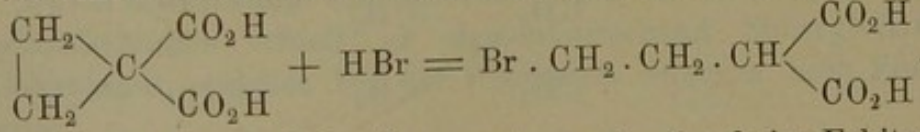
Nach Zelinsky und Zelikow[1]) reagiert das symmetrische 1,2,3-Trimethyltrimethylen sehr lebhaft mit Brom unter Bromwasserstoffentwickelung und Aufspaltung des Ringes. Die Anhäufung von Methylgruppen scheint daher die letztere Reaktion zu begünstigen.

Auch in bicyklischen Kombinationen läßt sich der Trimethylenring durch geeignete Mittel leicht aufspalten (vgl. bei Caron, S. 127 und Thujon, S. 187).

Beim Durchleiten von Trimethylen durch ein glühendes Glasrohr konnte Tanatar[2]) nachweisen, daß es in Propylen übergeht, und nach Berthelot[3]) findet dies vollständig statt schon bei einer Temperatur von 550°. Ipatjew[4]) fand, daß Trimethylen, durch ein nur auf 100° erhitztes, mit Eisenspänen gefülltes Glasrohr geleitet, bis auf 50 bis 70 Proz. in Propylen überging. Kontaktsubstanzen, wie Platinmohr und Aluminiumoxyd, bewirkten die Umwandlung schon von 100° an (Tanatar[5]), Ipatjew), unter Abschluß von Wasser erst bei 300 bis 400° in erheblicherer Menge (20 bis 30 Proz.). Die Aufspaltung erfolgt bei dem Dimethyl-1-1-trimethylen unter Anwendung von Aluminiumoxyd bei etwa 350° vollständig, und zwar entsteht hierbei Trimethyläthylen (Ipatjew):



Im Hinblick auf diese Reaktionen ist die von Buchner[6]) hervorgehobene Beständigkeit der Carbonsäuren des Trimethylens, mit Ausnahme der Trimethylen-1,1-dicarbonsäure, gegen aufspaltende Agenzien bemerkenswert. Während die letztere durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte zu Bromäthylmalonsäure aufgespalten wird



ferner Brom bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen aufnimmt, beim kurzen Sieden mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) in Carbobutyrolaktonsäure übergeht[7]), beim Destillieren teilweise, unte

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2856 (1901). — [2]) Ibid. **29**, 129 (1896); **32**, 702 (1899); vgl. Wolkow und Menschutkin, ibid. **31**, 306 (1898). — [3]) Ann. chim. phys. [7] **20**, 27 (1900); Compt. rend. **129**, 48 (1899). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1063 (1902); **36**, 2014 (1903). — [5]) Zeitschr. phys. Chem. **41**, 735 (1902). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **284**, 198 (1895). — [7]) Fittig und Röder, ibid. **227**, 18 (1885); Perkin jun. Journ. Chem. Soc. **47**, 814 (1885).

Aufspaltung des Trimethylenringes, Butyrolakton liefert[1]), sowie bei der Digestion mit Natriummalonsäureester zu Butantetracarbonsäureester aufgespalten wird[2]), sind diejenigen Säuren des Trimethylens beständig, welche die Carboxyle an verschiedenen Kohlenstoffatomen enthalten. Die cis-1,2-Dicarbonsäure kann ohne Veränderung mit konzentrierter Salzsäure erhitzt werden, die trans-1,2,3-Tricarbonsäure wird weder von konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei 100°, noch von Salzsäure bei 240° angegriffen. Die trans-1,2-Dicarbonsäure läßt sich bei der Behandlung mit Brom, selbst bei Gegenwart von Phosphor, bromfrei zurückgewinnen. Ebensowenig wird die trans-1,2,3-Tricarbonsäure, weder in wässeriger, noch in Chloroform- oder Eisessiglösung bei 130° angegriffen.

Auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure zum Sieden bleibt die trans-1,2,3-Tricarbonsäure unangegriffen, die cis-1,2-Dicarbonsäure sogar noch bei 150°. Beim sechsstündigen Erhitzen für sich auf höhere Temperatur ist die trans-1,2-Dicarbonsäure beständig. Ferner lassen sich die Anhydride der entsprechenden cis-Säure und der trans-1,2,3-Tricarbonsäure unzersetzt überdestillieren.

Kötz, welcher in Gemeinschaft mit Stalmann[3]) einige Polycarbonsäuren des Trimethylens untersuchte, faßte die Wirkung verschiedener Substituenten, sowie die ihrer relativen Stellung auf die Aufspaltung des Trimethylenringes zusammen[4]). Er zog dabei das Trimethylen und diejenigen Derivate, welche sich durch Eintritt von Methyl, Phenyl, Acetyl, Benzoyl, Carboxyl sowie Alkoxyl herleiten, in Betracht und untersuchte ihr Verhalten hinsichtlich: a) des Erhitzens auf höhere Temperaturen; b) der Einwirkung von konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren; c) der Wirkung von Halogenen und d) des Einflusses des Wassers und verdünnter Säuren bei Temperaturen bis auf 210°. Das Resultat war folgendes.

A. Die Beständigkeit des Trimethylenringes wird durch die Einführung einer Alkylgruppe verringert, durch eine Carboxylgruppe vergrößert.

B. Bei mehrmaliger Substitution mit den gleichen Substituenten spielt die Verteilung eine Rolle: 1a) Über das Verhalten symmetrischer 1,2-Dialkyl- und 1,2,3-Trialkylverbindungen ist nichts bekannt. 1b) In dem unsymmetrischen 1,1-Dimethyltrimethylen ist eine Zunahme der Beständigkeit festgestellt. — 2a) Die symmetrischen Polycarbonsäuren sind sehr beständige Verbindungen. 2b) Von den unsymmetrischen Polycarbonsäuren zeigt nur die 1,1-Dicarbonsäure einen größeren Grad von Unbeständigkeit, während sich die anderen Säuren als Derivate der einfachsten symmetrischen Säure, der 1,2-Trimethylendicarbonsäure, sehr

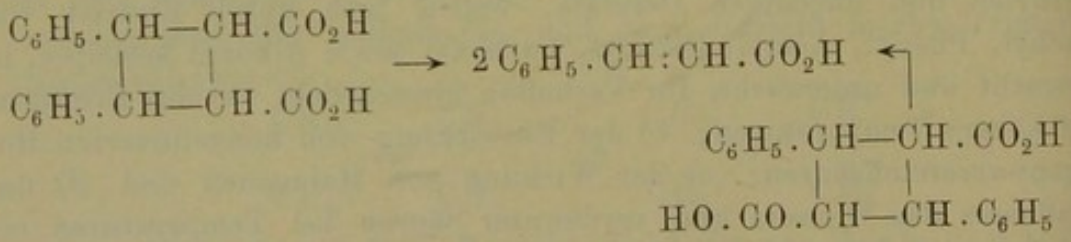
---

[1]) Loc. cit. S. 21. — [2]) Bone und Perkin jun., Chem. Centralbl. 1895, I, S. 205. — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] 68, 156 (1903). — [4]) Ibid. 68, 174 (1903).

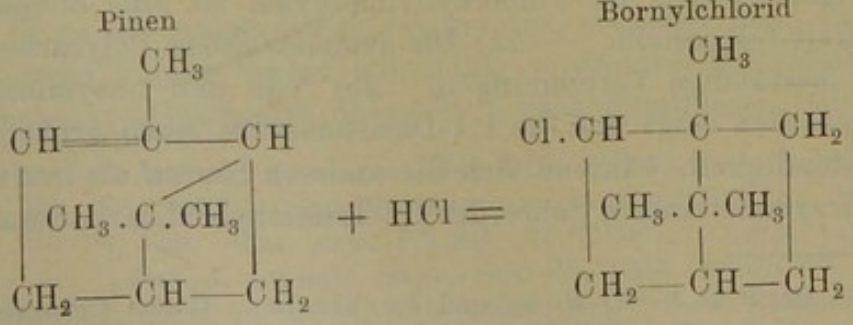
beständig erweisen. 2c) Bei gleichzeitiger Substitution durch Alkyl-(Phenyl-)Gruppen und Carboxylgruppen wird die Unbeständigkeit erhöht, soweit nicht die Anhydridbildung die Sprengung ausschließt. Auch läßt sich eine Zunahme der Unbeständigkeit mit der Anzahl von Carboxylgruppen beobachten.

Wir fügen hinzu, daß im allgemeinen das Vorkommen eines quaternär gebundenen Kohlenstoffatomes die Aufspaltbarkeit zu erhöhen scheint. Dies kommt, wie wir früher (S. 224) gezeigt haben, auch in der Pentamethylenreihe, bei den Campherderivaten zum Vorschein.

Im Vergleich mit den Trimethylenverbindungen sind die monocyklischen Tetramethylenderivate in bezug auf ihre Beständigkeit gegen aufspaltende Agenzien nicht eingehender untersucht. Die früher (S. 29) erwähnte Verwandlung des Bromcyklobutans in 1,3-Dibrombutan durch Bromwasserstoff und der Übergang des Cyklobutylmethylamins in Cyklopentanol bzw. Cyklopenten (S. 28) stellen sich der Ringspaltung der Trimethylenverbindungen an die Seite. Gegen hydrolytische Reaktionen sowie gegen die Hitze scheinen die Cyklobutane beständig zu sein. Nur die hochsiedenden Diphenyltetramethylendicarbonsäuren, die Truxillsäuren, welche auch der Addition von Brom nicht fähig sind und in der Kälte auf alkalische Kaliumpermanganatlösung nicht einwirken, werden beim Destillieren zu Zimtsäure aufgespalten (Liebermann[1]):



Oftmals erweist sich der Tetramethylenring, wenn er mit anderen Ringen kombiniert ist, zur leichten Aufspaltung geneigt, z. B. in dem Pinen, welches ihn in Kombination mit einem Sechsring enthält, wird er schon in der Kälte von Halogenwasserstoffsäuren aufgespalten, und zwar geht der Tetramethylenring dabei, ohne daß Zwischenprodukte nachgewiesen werden können, in den Pentamethylenring über (S. 147), z. B.:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 124, 2253 (1889).

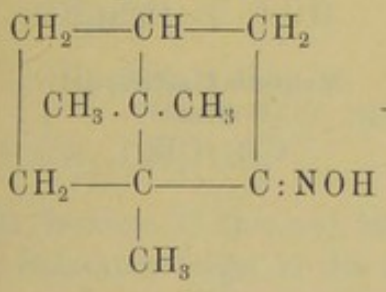
Es ist daher auch in diesem Falle die Bildung des Fünfringes, welcher die kleinste Spannung aufweist, begünstigt.

2. Aufspaltung von Penta-, Hexa- und Heptamethylenverbindungen in aliphatischen und heterocyklischen Körpern.

Unter den hierher gehörigen Reaktionen begegnen wir zunächst einer von ganz allgemeiner Natur, der Umwandlung der mono- bzw. dicyklischen Ketoxime in Nitrile von Fettsäuren bzw. monocyklischer Carbonsäuren.

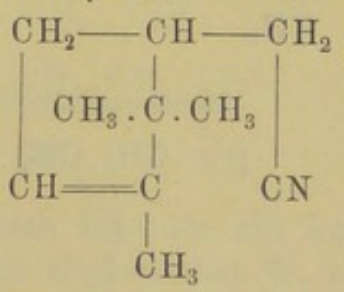
Bei der Besprechung des Camphers (S. 212) und seines Ringhomologen, des Camphenilons (S. 155), wurde schon hervorgehoben, daß die Oxime dieser bicyklischen Ketone beim Kochen mit Acetylchlorid unter Ringsprengung in monocyklische Nitrile übergehen:

Campheroxim

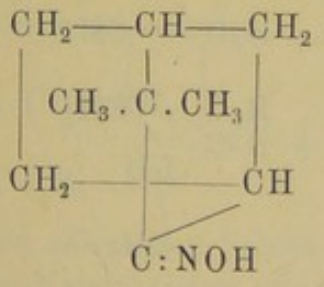


$-H_2O =$

α-Campholensäurenitril

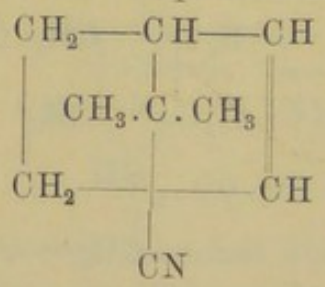


Camphenilonoxim



$-H_2O$ →

Nitril der Camphoceensäure



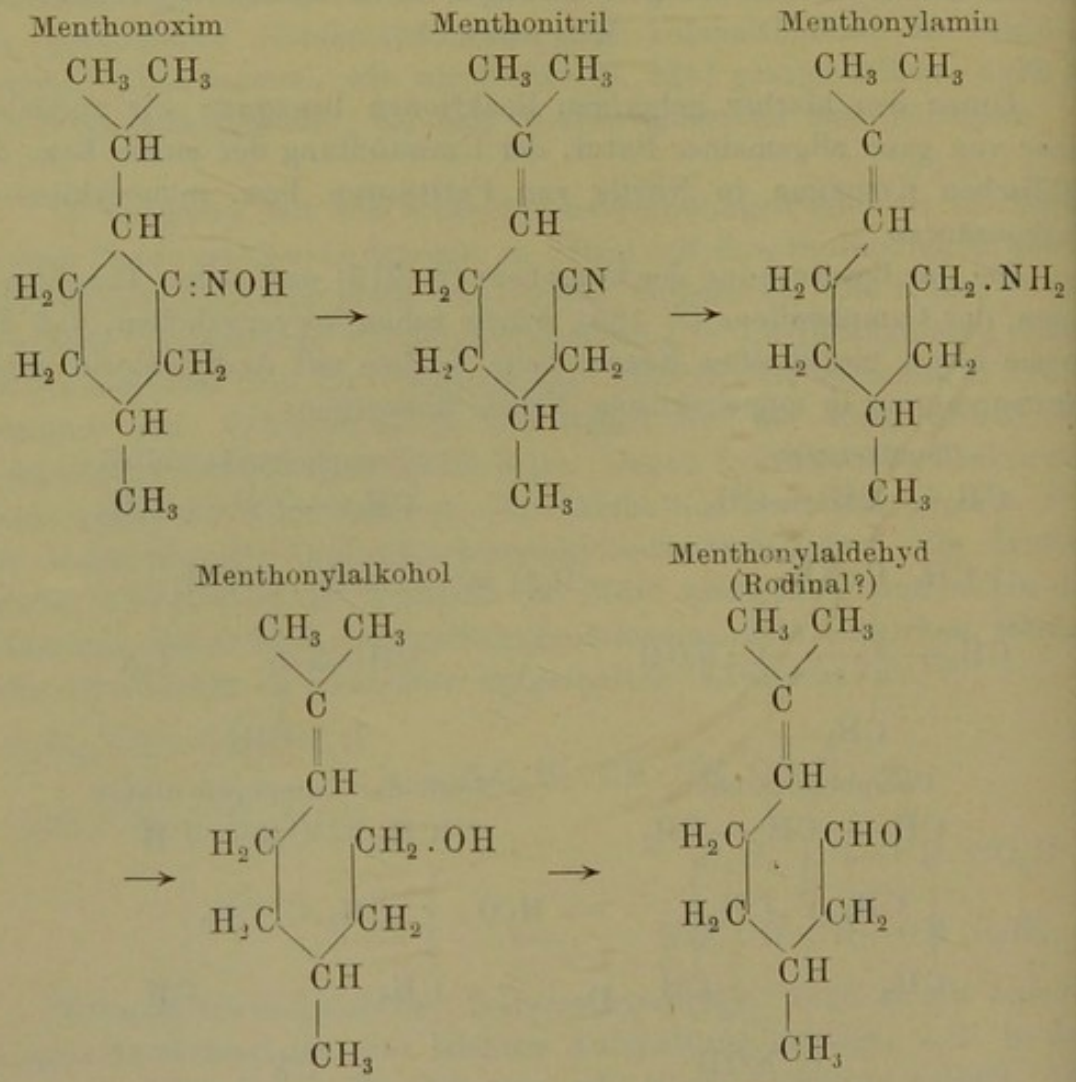
Die erstere Umwandlung wurde zuerst von Naegeli[1]) und von Goldschmidt und Zürrer[2]) beobachtet. Ein weiteres Beispiel lieferte Wallach[3]) bei dem Fenchonoxim, welches in Fencholensäure übergeht (S. 157).

Ähnlich verhalten sich auch Oxime monocyklischer Ketone. Das erste Beispiel von Reaktionen dieses Typus beobachtete Wallach[4]) 1894; er zeigte, daß das Menthonoxim durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd in ein aliphatisches, ungesättigtes Nitril, das Menthonitril übergeht. Daraus erhielt er durch Reduktion das Menthonylamin, welches mit salpetriger Säure in den Menthonylalkohol übergeht.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 497, 2981 (1883). — [2]) Ibid. **17**, 2071 (1884). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **259**, 329 (1890); **269**, 326 (1892). — [4]) Ibid. **277**, 154 (1893); **278**, 302 (1894); **296**, 120 (1897).

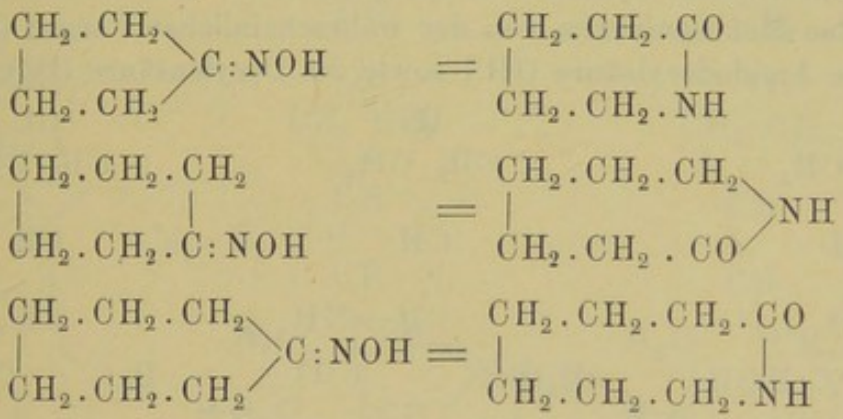
Letzteres liefert dann durch Oxydation den mit dem Citronellal isomeren und mit Rhodinal vielleicht identischen Menthonylaldehyd. Diese Reihe von Umwandlungen eines cyklischen Ketonoxims in Verbindungen vom Typus der olefinischen Campherarten läßt sich folgendermaßen formulieren:



Die Bildung von ungesättigten Nitrilen aus den cyklischen Ketoximen ist nach Wallach[1]) eine allgemeine Reaktion. Dabei scheint indes die Gliederzahl der ursprünglichen alicyklischen Kerne keinen ausgesprochenen Einfluß auf die Aufspaltbarkeit auszuüben. Wallach gewann aus dem Methylcyklohexanonoxim das Nitril einer Heptylensäure, $C_7H_{12}O_2$, aus dem Methylcyklopentanonoxim das Nitril einer Hexylensäure. Das Suberonoxim lieferte ein Heptylensäurenitril, $C_6H_{11}.CN$. Als Nebenprodukte entstehen cyklische Basen, und als Zwischenprodukte treten sogenannte Isooxime auf, welche cyklische Verbindungen mit schwach basischem Charakter und mit den Pyridonen bzw. Hydropyridonen vergleichbar sind.

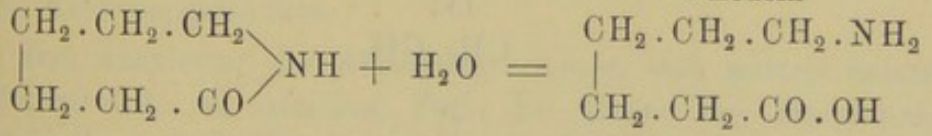
[1]) Ann. Chem. Pharm. 309, 1 (1899).

In einer späteren Abhandlung [1]) ging Wallach auf den Mechanismus der Reaktion näher ein. Er zeigte, daß die Isomerisation der gesättigten Ketoxime mit Phosphorpentoxyd, besser mit konzentrierter, mit etwas Wasser oder Eisessig versetzter Schwefelsäure gelingt. Sie erfolgt nach dem Schema der Beckmannschen Umlagerung, nämlich stets so, daß sich der Stickstoff zwischen dem ursprünglichen Ketonkohlenstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom einschiebt, wobei ein Laktam entsteht. Aus dem Oxim eines Cyklopentanons geht somit ein Piperidon hervor, während aus den Oximen des Cyklohexanons und Cykloheptanons ähnliche heterocyklische Verbindungen mit sieben bzw. acht Atomen im Ringe entstehen, z. B.:

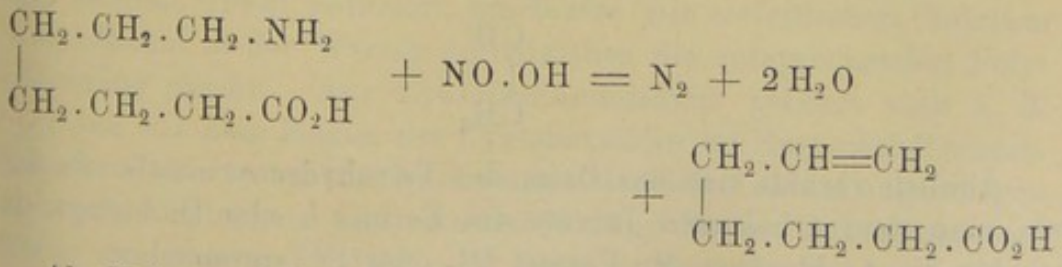


Die Isoxime (Laktame) lassen sich durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure leicht in die entsprechenden aliphatischen δ-, ε- und ζ-Amidosäuren aufspalten, z. B.:

Cyklohexanonisoxim — ε-Amidokapronsäure, ε-Leucin



Aus den salzsauren Salzen der Amidosäuren entstehen durch Einwirkung von Natriumnitrit ungesättigte Säuren der Ölsäurereihe, welche die doppelten Bindungen vom Carboxyl weiter entfernt enthalten. Aus der von Suberon entstehenden ζ-Amidoheptylsäure wird z. B. die Hepten-6-säure erhalten:



Als Nebenprodukte dieser ziemlich glatt, aber nicht quantitativ verlaufenden Umwandlung der Oxime in Isoxime treten in kleiner

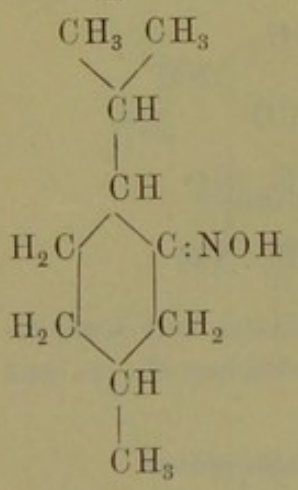
[1]) Ann. Chem. Pharm. 312, 171 (1900).

Menge stark narkotisch riechende Basen auf. Die wasserlöslichen Isoxime zeigen gewisse Alkaloidreaktionen. Es entstehen z. B. mit Jodwismuth-Jodkaliumlösung hochrote Niederschläge. Goldchlorid-wasserstoffsäure gibt charakterische, zunächst ölige, aber nachher gut kristallisierende Goldsalze der Formel $(R)_2HAuCl_4$, worin R das beteiligte Laktam bedeutet.

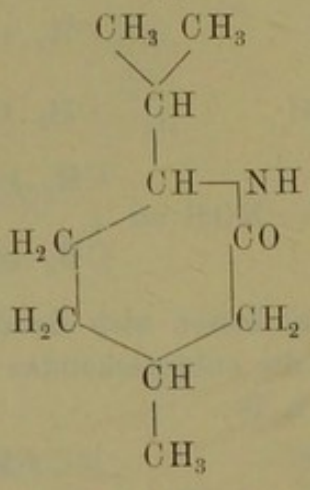
Die Isoxime (Laktame) lassen sich, außer zu Amidosäuren bzw. ungesättigten Säuren, durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in Nitrile ungesättigter Säuren überführen (s. oben).

Die Oxime der komplizierteren Ketone der Terpenreihe verhalten sich den einfacheren Cykloketonoximen ähnlich. Aus Menthonoxim (I.) entsteht das Menthonisoxim von der wahrscheinlichen Formel (II.), und daraus die Amidodecylsäure (III.) sowie die Decylensäure (IV.):

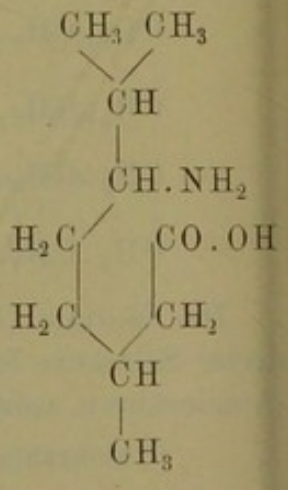
I.



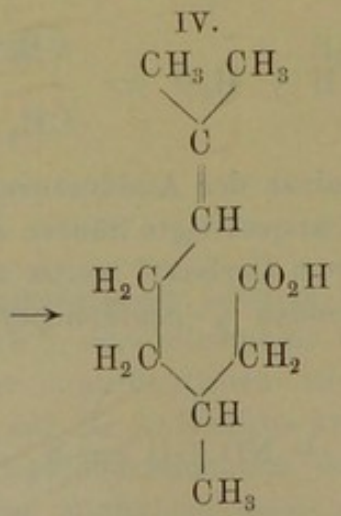
II.



III.



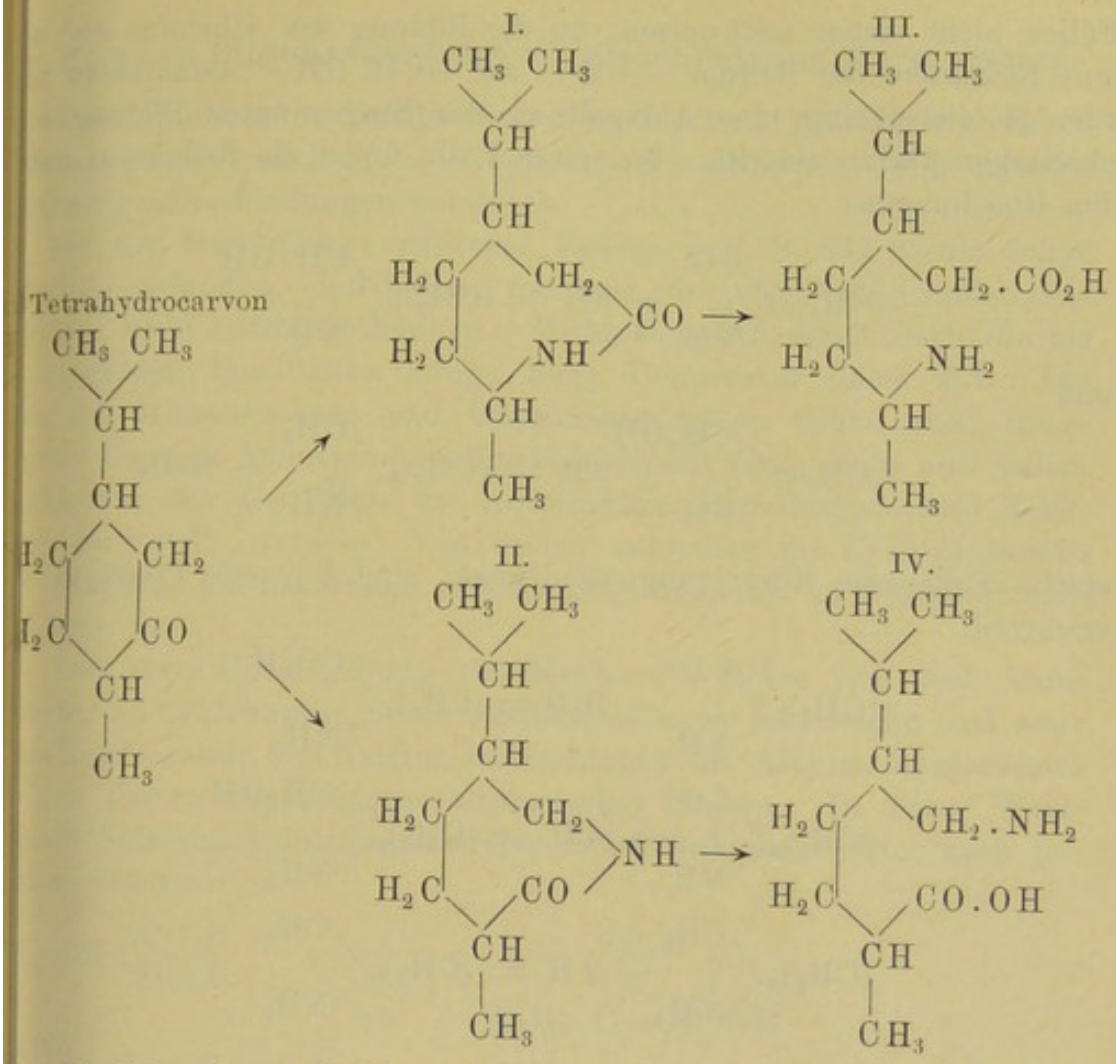
IV.



Ähnlich verhält sich das Oxim des Tetrahydrocarvons[1]). Je nachdem man dem erhaltenen Isoxim die Formel I. oder II. beilegt, läßt sich für die Amidosäure die Formel III. oder IV. voraussehen:

---

[1]) Wallach u. L. Fresenius, Ann. Chem. Pharm. **323**, 323 (1902); vgl. auch über die Isoxime des Dihydroisophorons Wallach, Chem. Centralblatt 1904, II, 653.



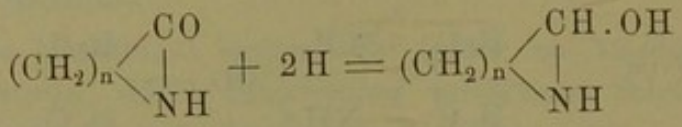
Der Versuch entschied zu Gunsten der Formeln I. und III. für die haltenen Reaktionsprodukte.

Aus dem Äthylester der Amidosäure lassen sich mittels Salzsäure d Natriumnitrit zu gleicher Zeit die Ester der Decylensäure, $_0H_{17}O_2 . C_2H_5$, und der Oxydecylsäure, $C_{10}H_{18}(OH)O_2 . C_2H_5$, erhalten.

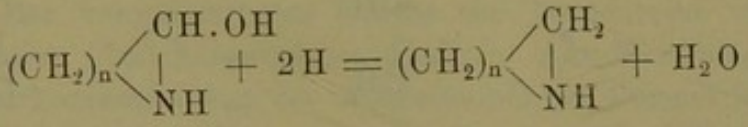
Ferner hat Wallach[1]) das Verhalten der Isoxime bei der Reduk- n studiert. Werden sie mit Phosphorpentachlorid behandelt, und die bildeten Chlorverbindungen reduziert, so treten, wenn auch nicht rade leicht, sauerstofffreie Basen von komplizierterem Bau auf. Werden er die Isoxime direkt reduziert, am besten mit metallischem Natrium d Amylalkohol in der Wärme, so entstehen die entsprechenden Poly- thylenimine direkt. Aus Cyklopentanonisoxim gelangt man z. B. Piperidin, aus dem Isoxim des Cyklohexanons zu Hexamethylenimin. s Nebenprodukte treten das Natriumsalz der dem Laktam zugehörigen phatischen Amidosäure und sauerstoffhaltige Basen, Alkamine, auf. e Menge des ersteren Produktes ist desto größer, je mehr das Laktam r Aufspaltung geneigt ist. Die Alkamine werden namentlich bei den hrgliederigen Ringsystemen gebildet. Es ließ sich in den einzelnen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 324, 281 (1902).

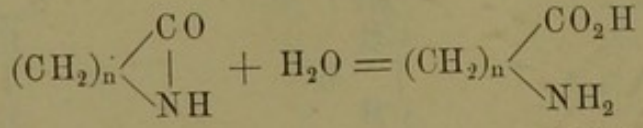
Fällen nicht sicher nachweisen, ob die Bildung der Alkamine nur a
eine Reduktion der Gruppe —CO— zu —CH.OH— aufzufassen is
oder ob gleichzeitig eine Aufspaltung des Ringes unter Bildung al
phatischer Alkine eintritt. Im ersten Falle findet die Reduktion nac
den Gleichungen:

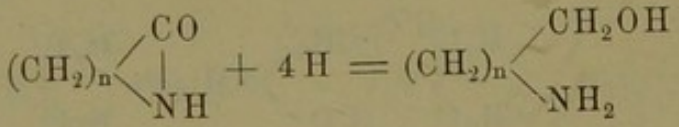


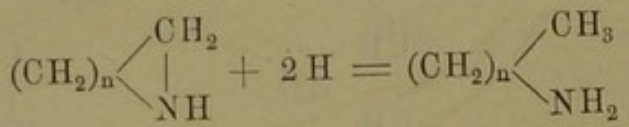
und



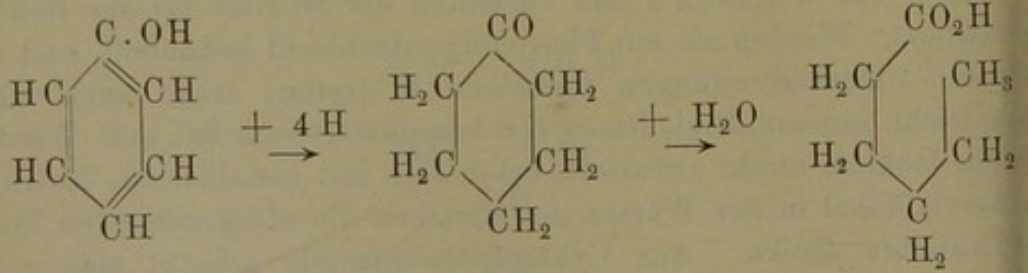
statt. Falls eine Ringsprengung erfolgt, sind folgende Produkte z
erwarten:







Einen interessanten Fall bietet die von Drechsel[1]) beobachte
Aufspaltung des sechsgliederigen Ringes, welche unter dem Einfluß d
galvanischen Stromes bei dem Phenol stattfindet. Als erstes Produ
bildet sich hierbei Cyklohexanon (S. 54), welches dann hydrolytisch
normaler Capronsäure umgewandelt wird:



Wie schon früher (S. 31) hervorgehoben, findet die Aufspaltu
fünf- und sechsgliederiger Systeme um so leichter statt, je sau
stoffhaltiger der Kern ist. Dies geht besonders aus den ausführlich
Untersuchungen von Zincke und Hantzsch (S. 30 ff.) über die E
wirkung von Halogenen in Gegenwart von Alkalien hervor.

---

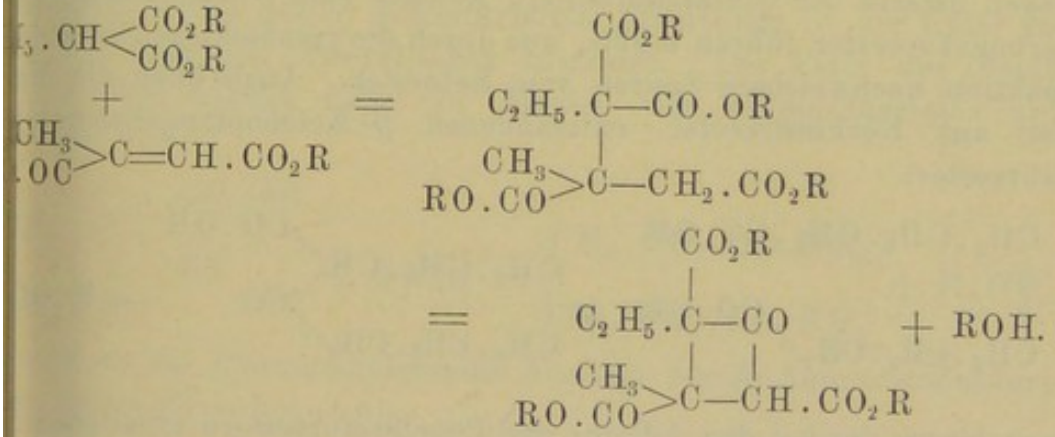
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 38, 71 (1888).

Relative Bildungsleichtigkeit verschiedener Ringsysteme.

Einen Einblick in die Stabilität verschiedener gesättigter Kohlenringe gewährt auch die Leichtigkeit, mit welcher sie aus geeigneten nkettigen Verbindungen entstehen.

Bei der Darstellung cyklischer Ketone (vgl. S. 86) wurde schon nzeitig gefunden, daß Ketone mit drei oder vier Kohlenstoffatomen Ringe nicht entstehen können. Wahrscheinlich spielt doch die bei trockenen Destillation nötige hohe Temperatur dabei mit. Die ze der Bernsteinsäure und Glutarsäure geben daher nicht Ringone. Dagegen konnten derartige Gebilde mit fünf, sechs und sieben gatomen aus den Salzen der Adipinsäure, Pimelinsäure und Korkre dargestellt werden. Von diesen entstehen die Cyklopentanone -hexanone am leichtesten, während die Ausbeute an Cycloheptanon klein ist.

Nach einer Untersuchung von Michael[1]) bilden sich doch Ketovate des Cyklobutans, unter Umständen sogar sehr leicht, und zwar ch Kondensation von Natriumverbindungen der Alkylmalonsäureester den Estern ungesättigter aliphatischer Säuren. In dieser Weise giert Natriumäthylmalonsäureester mit Citrakonsäureester nach foldem Schema:



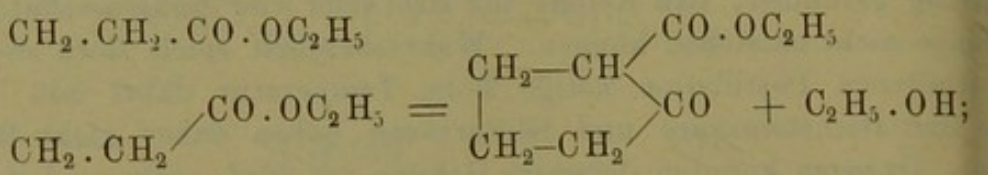
Die Natur der in den Komponenten vorhandenen Gruppen übt n bestimmten Einfluß auf die Kondensation aus. Aus Natriumäthylonsäureester und Crotonsäureester ist die Ausbeute nur gering, bend mehr bildet sich aus dem Fumarsäureester, und bei dem Citrasäureester verläuft die Kondensation leicht und vollständig. Andererliefert der Natriummethylmalonsäureester mit dem Fumarsäurer eine viel geringere Ausbeute als der Natriumäthylmalonsäureester. he, diese Kondensation begünstigende Seitenketten sind also die oxäthylgruppe, die Methyl- und in noch stärkerem Grade die ylgruppe.

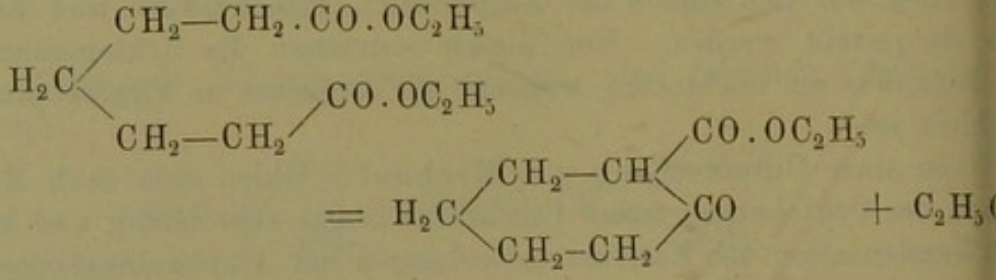
Die Versuche Dieckmanns, cyklische β-Ketonsäureester aus den

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 3741 (1900)

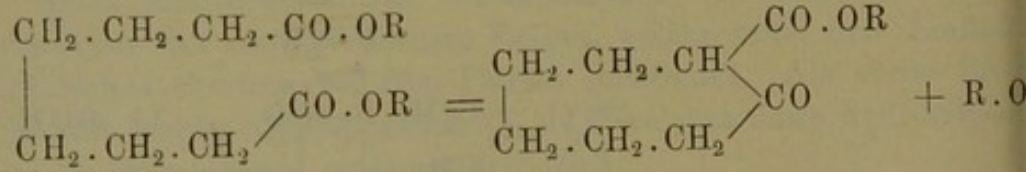
Estern der zweibasischen aliphatischen Säuren in der Art der Ac essigestersynthese zu gewinnen, gewähren auch einen Einblick in Stabilitätsverhältnisse ringförmiger Systeme.

Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Adipinsäure und Pimelinsäurediäthylester[2]), unter Zusatz von einigen Tropfen Al hol, kommt die Kondensation leicht zu Stande:





Die Produkte entstehen in diesen Fällen in guter Ausbeute, der Pimelinsäure in einer Menge von über 60 Proz. der Theorie. gegen lieferte der Glutarsäureester, welcher zum β-Ketotetramethyl carbonsäureester führen müßte, nur durch die empfindliche Ferrichlor reaktion nachweisbare Spuren vom Ketoester. Auch blieb die Me der aus Korksäureester entstandenen β-Ketoheptamethylencarb säureester:



weit hinter der bei den Adipin- und Pimelinsäureestern erhaltenen A beute zurück. Beim Azelaïnsäureester und Sebacinsäureester war Bildung der entsprechenden β-Ketocarbonsäureester mit acht- b neungliederigem Ringe überhaupt nicht nachweisbar[3]). Es besteht d nach, in Übereinstimmung mit der v. Baeyerschen Spannungsthe ein Widerstand, sowohl gegen die Bildung eines viergliederigen, auch gegen die eines acht- und neungliederigen Ringkernes.

Ähnlich fand Aschan[4]), daß, während Adipinsäure bei sehr la samem Destillieren unter gewöhnlichem Druck bis zu etwa 50 Proz Ketopentamethylen übergeht:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 965 (1894). — [2]) Ann Chem. Ph 317, 28 (1901). — [3]) Vgl. Miller und Tschitschkin, ibid. 307, 382 (1 — [4]) Privatmitteilung.

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2 + H_2O,$$

Korksäure nur einige Prozente des Ketoheptamethylens (Suberons) ert, und bei der Azelaïnsäure war die Ketonbildung überhaupt nicht bemerken. Die beiden letzteren Säuren spalten zwar auch Kohlenxyd und Wasser ab, die Produkte sind aber größtenteils ungesättigte ren. Aus der Korksäure entstand außerdem Oenanthylsäure vom lepunkt 222°:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_3 \\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$$

der „Säurespaltung“ der oben erwähnten β-Ketocykloparaffinester konzentriertem Alkali werden die ursprünglichen Säuren der Oxalreihe zurückgebildet (Dieckmann), z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2.CH\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO \end{matrix} \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} + 2\,KOH = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CO_2K \\ | \\ CH_2\cdot CH_2.CO_2K \end{matrix} + R.OH.$$

Ferner ist das Verhalten der β-Ketonsäureester der Penta- und amethylenreihe gegen konzentriertes Ammoniak in der Kälte von t unerheblichem theoretischen Interesse. Die Ester der Pentahylenreihe werden dabei zu Amiden der Adipinsäurereihe aufpalten, z. B.:

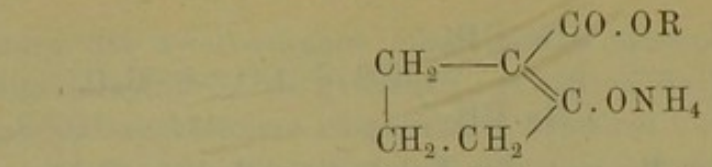
$$\begin{matrix} H_2.CH\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO \end{matrix} \\ | \\ H_2.CH_2 \end{matrix} + 2\,NH_3 = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CH_2.CO.NH_2 \end{matrix} + R.OH,$$

rend die der Hexamethylenreihe Analoga des β-Aminocrotonsäurers liefern (Dieckmann):

$$C\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ CO \end{matrix} \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} + NH_3 = H_2O + H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ C:NH \end{matrix} \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$$

$$\text{oder } H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2.C\!<\!\begin{matrix} CO.OR \\ C.NH_2 \end{matrix} \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$$

Die daraus hervorgehende, leichter eintretende Ringsprengung bei Pentamethylenderivaten ließe sich vielleicht dadurch erklären, daß Ketopentamethylenderivate mehr enolisiert seien — was auch aus von Dieckmann beobachteten Bildung von unbeständigen Ammonsalzen bei den Estern dieses Typus hervorzugehen scheint:



Durch Eintritt der doppelten Bindung würde die Spannung in d Pentamethylenring stärker werden, daher die Aufspaltbarkeit. Ester der Hexamethylenreihe bilden dagegen keine Ammoniumsalze.

Übrigens zeigen die cyklischen β-Ketonsäureester eine größ Acidität als ihre Analoga mit offener Kette, die mono-Alkylacetess ester. Während letztere in wässeriger Alkalilauge nur unvollkomm löslich sind und keine Kupfersalze bilden, so lösen sich die cyklisc Ketonsäureester der Penta- und Hexamethylenreihe in der berechne Menge wässeriger Alkalilauge klar auf und sind in Kupfersalze üb führbar. Die durch die cyklische Struktur bedingte bedeutende nahme der sauren Eigenschaften scheint eine allgemeine Erscheinu zu sein. Auch v. Schilling und Vorländer[1]) beobachteten densel Unterschied, und zwar bei den cyklischen und aliphatischen 1,3-Diketon Wenn die Stärke der Acidität von der Begünstigung der Enolform hängt, so folgt hieraus, daß die Enolform bei den β-Ketonsäureest der Pentamethylenreihe eine größere Bildungstendenz hat; dann fol die schwächer enolisierten Ester der Hexamethylenreihe und schließ die der Heptamethylenreihe, deren Acidität noch schwächer ausgepr zu sein scheint. Die Enolisierbarkeit würde somit von der Zahl Ringglieder abhängig sein (Dieckmann).

Auch bicyklische Pentamethylen-β-ketonsäureester zeigen, Brühl[2]) bei den Camphocarbonsäureestern fand, eine erhebliche Alk löslichkeit, welche doch mit dem Gruppengewicht des Alkyls sch abnimmt. Der Methylester löst sich in der berechneten Menge normaler Kalilauge momentan auf. Der Äthylester ist in Natronla nur unbedeutend löslich[3]), der Amylester dagegen ganz unlöslich.

2. Einfluß der Ringbindung auf den allgemeinen chemische Charakter der alicyklischen Verbindungen.

In den vorigen Kapiteln ist auf die dem Sättigungsgrade sprechende Analogie der alicyklischen Verbindungen mit den ali tischen wiederholt hingewiesen worden. Dies war das Haupterge der ersten eingehenderen Untersuchungen in der alicyklischen R (vgl. S. 44). Auf seine Untersuchungen über die hydrierten T phtalsäuren gestützt, hat v. Baeyer[4]) hierüber unter anderem folge ausgesprochen:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **308**, 184 (1900). — [2]) Ber. d. deutsch. c Ges. **35**, 3512 (1902). — [3]) Vgl. Claisen, Sitzungsber. der Bayer. Akad. 456 (1890). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 120 (1888); **251**, 257 (1889).

. . . „Die Di- und die Tetrahydroterephtalsäuren tragen rchaus den Charakter ungesättigter fetter Säuren." Und ner: „Die zehn Hydroterephtalsäuren zeigen in dem Grade ; ins kleinste Detail das Verhalten der ungesättigten und sättigten Säuren der Fettreihe, daß es möglich gewesen , auf Grund der bei den Hydroterephtalsäuren gemachten obachtungen neue Reaktionen bei den ungesättigten uren der Fettreihe vorherzusagen."

Ähnliches wurde von Bamberger, anläßlich seiner Arbeiten über Hydrierungsprodukte der Naphtylamine und Naphtole, beobachtet gl. S. 59). Er gab seinen Beobachtungen folgenden Ausdruck[1]):

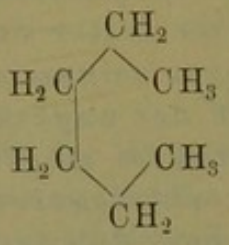
Wenn von den Kohlenstoffsystemen des Naphtalins und iner Derivate das eine vier Wasserstoffatome aufnimmt, übernimmt es dadurch die Funktionen einer offenen (ali- atischen) Kette.

Doch ist zu bemerken, daß Bamberger kleinere Verschiedenheiten ischen den von ihm studierten ac-Tetrahydronaphtylaminen sowie -Tetrahydronaphtolen und den aliphatischen Aminen und Alkoholen obachtete. Die ac-Tetrahydronaphtylamine bilden nämlich mit sal- triger Säure sehr beständige Nitrite, welche ohne Zersetzung ge- cht werden konnten[2]), während primäre aliphatische Amine bekannt- h schon bei niedrigerer Temperatur in Alkohole übergehen. Bezüg- h der sekundären alicyklischen Alkohole fanden Bamberger und dter[3]) die früher von Arth[4]) beobachtete Eigentümlichkeit des nthols bestätigt, daß jene die Eigenschaften primärer, sekundärer d tertiärer Alkohole in sich vereinigten. Besonders sei die stark sgeprägte Neigung der sekundären alicyklischen Alkohole, die Ele- nte des Wassers abzuspalten, nochmals erwähnt.

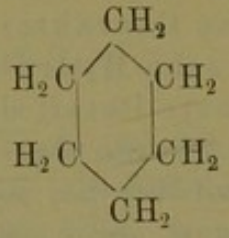
Die seitens v. Baeyers und Bambergers[5]) beobachtete Analogie ischen den alicyklischen und aliphatischen Verbindungen fand auch den Lehrbüchern Eingang. Um sie zu erklären, nahm Krafft[6]) ne entsprechende Gleichheit in der Struktur an. Die überaus große nlichkeit in den physikalischen und chemischen Eigenschaften führt zu, „die aliphatischen Verbindungen, in gleicher Weise wie die hydro- klischen (alicyklischen), als Ringsysteme, und zwar als offene, unter nstigen Bedingungen indessen leicht schließbare Ringsysteme zu be- chten". Er vergleicht daher z. B. das Hexan mit dem Hexamethylen, n Dulcit mit dem Inosit, die Δ'-Tetrahydrophtalsäure mit der Pyro- chonsäure:

[1]) Ann. Chem. Pharm. **257**, 16 (1890). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. , 836, 847 (1888); **22**, 770 (1889). — [3]) Ibid. **23**, 197 (1890). — [4]) Ann. im. phys. [6] **7**, 496 (1886). — [5]) Vgl. auch Markownikow, Journ. f. akt. Chem. [2] **45**, 565 (1892). — [6]) Organische Chemie. Erste Aufl., 277 ff. (1893); Zweite Aufl., S. 390 ff. (1896); Dritte Aufl., S. 395 ff. (1901); gl. V. Meyer, Lehrbuch der organ. Chem. **2**, 10; Hollemann, Lehrb. org. Chem., S. 292 (1899).

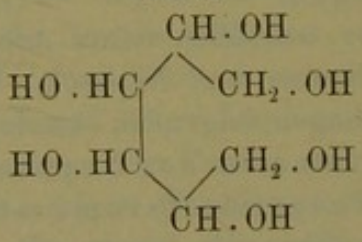
Hexan



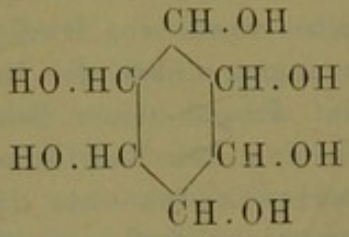
Hexamethylen



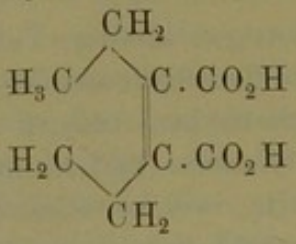
Dulcit



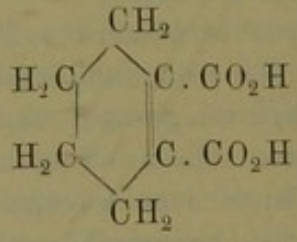
Inosit



Pyrocinchonsäure

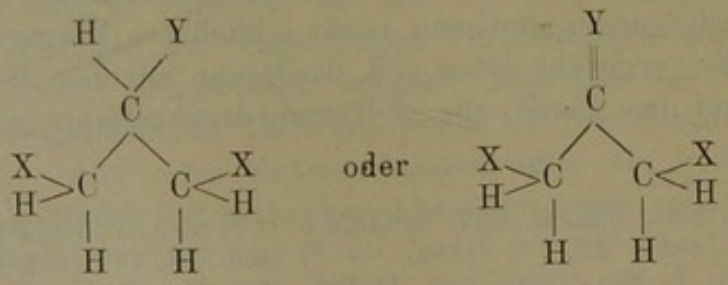


Δ^1-Tetrahydrophtalsäure



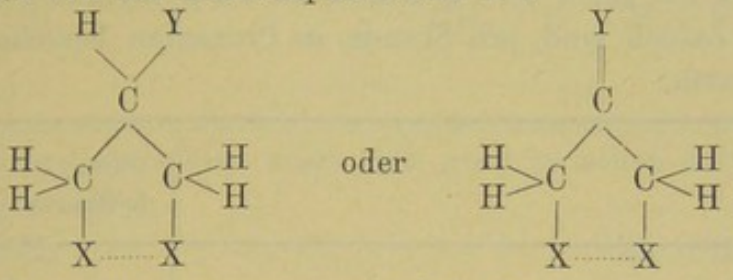
Als sich die Kenntnisse über die alicyklischen Verbindungen v mehrten, gelangte man mehr und mehr zu der Überzeugung, daß d Ähnlichkeit zwischen den aliphatischen und alicyklisch Verbindungen nur eine graduelle und meistens nur qualit tive ist. Dies wurde zuerst von Petrenko-Kritschenko in ei Reihe von Abhandlungen mit aller Schärfe ausgesprochen[1]). Er zeig daß schon von theoretischen Erwägungen ausgehend, ein Unterscl in der Reaktionsfähigkeit vorhanden sein muß[2]):

„Beschäftigen wir uns mit der Frage des Einflusses der Sub tuenten auf den Gang der typischen Reaktionen der cyklischen und fet Verbindungen. Ob wir die freie Rotation der Kohlenstoffatome um allgemeine Achse oder den Stillstand der Bewegung in einer, aber ni cyklischen Konfiguration annehmen, in beiden Fällen können in d Molekül



[1]) Journ. prakt. Chemie [2] **61**, 431 (1900); **62**, 315 (1900); Ber deutsch. chem. Ges. **34**, 1699, 1702 (1901); vgl. Krafft, Journ. prakt. Ch [2] **62**, 75 (1900). — [2]) Ibid. **61**, 434 (1900).

X-Gruppen auf die Funktion Y Einfluß haben, denn sie können sich der korrespondierenden oder nahezu korrespondierenden Lage nden. Ganz anders, wenn die X-Gruppen Ringglieder werden; sie ernen sich von der Einflußsphäre von Y“:



. . . „Wir können voraussagen, daß die hemmende Wirkung der ruppen auf Y in dem cyklischen Molekül, in dem die X-Gruppen der Einflußsphäre auf Y entfernt sind, kleiner sein muß, als in offenen. Auf solche Art muß die Reaktionsfähigkeit der Funktion n den oben beschriebenen cyklischen Verbindungen höher sein, als len entsprechenden Verbindungen mit offener Kette.“

Petrenko-Kritschenko zeigte zunächst an der Hand einiger Menschutkin[1]) studierter Beispiele über die Geschwindigkeitsstante (K) bei der Addition von Allylbromid an den folgenden alitischen und cyklischen Aminen, daß die von ihm hergeleitete Regel der Tat zutrifft:

Amino-2-pentan

$$N.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_2.CH_2.CH_3\end{matrix}\quad(K=1189)$$

Amino-3-pentan

$$H_2N.CH<\begin{matrix}CH_2.CH_3\\CH_2.CH_3\end{matrix}\quad(K=672)$$

Amino-2-propan

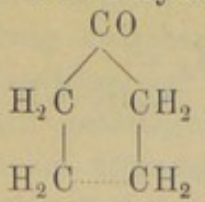
$$H_2N.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\quad(K=1257)$$

Dagegen ist für

Aminocyklohexan

$$H_2N.HC<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2\quad(K=1309).$$

Ferner wies Petrenko-Kritschenko auf folgende Erscheinung . Aceton und die Ketone mit einer Methylgruppe, welche also die gemeine Formel $CH_3.CO.CH_2.R$ besitzen, vereinigen sich mit Naumbisulfit. Werden aber Alkyle auch in das zweite Methyl eingeführt, so daß Ketone der Formel $R.CH_2.CO.CH_2R$ erhalten werden, verschwindet allmählich die Fähigkeit, mit Natriumbisulfit zusammenreten. Dagegen vereinigen sich alicyklische Ketone des Typus:



Cyklopentanon, Cyklohexanon, Suberon, Ketotetrahydronaphtalin, ketohexamethylen, leicht mit dem Bisulfit.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1423 (1898).

Von den quantitativen Bestimmungen Petrenko-Kritschenkos über die Geschwindigkeit der Hydrazon- und Oximbildung bei aliphatischen und alicyklischen Ketonen haben die folgenden Interesse, weil sie zeigen, daß bei jenen der Verbrauch an Phenylhydrazin und Hydroxylamin (die Zahlen sind pro Stunde in Prozenten berechnet) kleiner ist wie bei diesen:

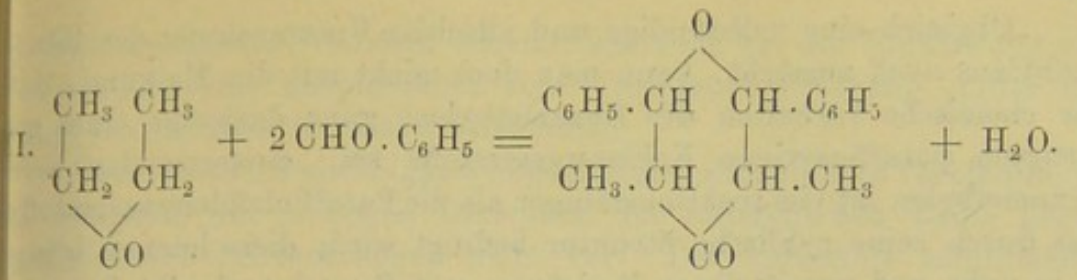
	Phenylhydrazin	Hydroxylamin
$CH_3.CO.CH_3$	70	82
$CH_3.CO.CH_2.CH_3$	49,1	75
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	42	72,4
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	42	70
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	39	70
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	34	69
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$	22	60
$H_2C{-}CO{-}CH_2$ $\vert \quad \vert$ $H_2C{-}CH_2.CH_2$	58	86
$H_2C{-}CO{-}CH_2$ $\vert \quad \vert$ $H_2C{-}CO{-}CH_2$	63	88

In zwei weiteren Arbeiten hat der genannte Autor[2]) die Reaktionsfähigkeit der cyklischen Ketone mit vier-, fünf-, sechs-, sieben- und achtgliederigen Ringen gegen Phenylhydrazin messend verfolgt und seine früheren Resultate bestätigt gefunden. Eine Ausnahme bildet der Cyklopropanring. Ferner zeigte sich die Aufnahmefähigkeit der cyklischen Ketone für Kaliumhydrosulfit quantitativ höher als die der aliphatischen.

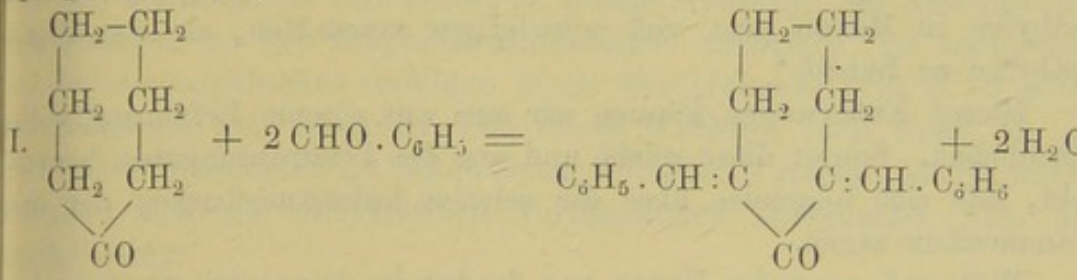
Ein verschiedenes Verhalten zeigen die cyklischen Ketone, im Vergleich mit den ähnlich konstituierten aliphatischen (mit Ausnahme von Aceton und derjenigen Ketone, welche eine Gruppe $CH_3.CO-$ enthalten), auch in bezug auf die Kondensation mit Benzaldehyd (Vorländer[3]). Während Cyklopentanon durch Alkali leicht zu einer Dibenzylidenverbindung kondensiert wird (Gleichung I.), bildet das Methäthylketon unter ähnlichen Bedingungen nicht das entsprechende Derivat, sondern (nach der Gleichung II.) ein Diphenylhydropyronderivat:

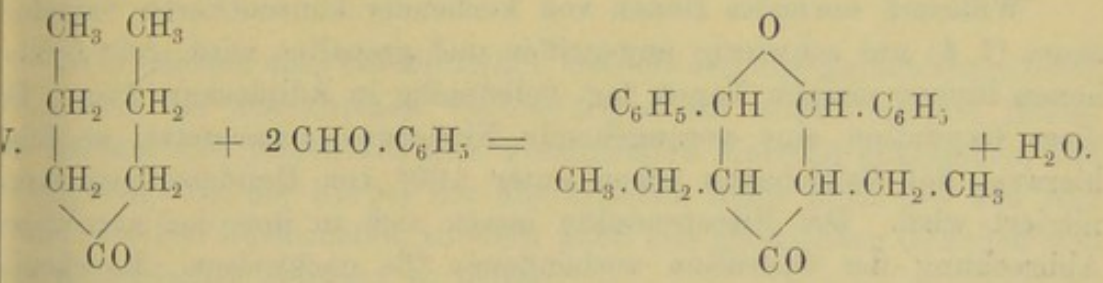
I. $$\begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ \vert \quad \vert \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix} + 2\,CHO.C_6H_4 = \begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ \vert \quad \vert \\ C_6H_5.CH{:}C \quad C{:}CH.C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix} + 2\,H$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1699, 1702 (1901). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 146, 406 (1903). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2261 (1897); Vorländer und Hobohm, ibid. **29**, 1352, 1836 (1896).



Derselbe Unterschied zeigt sich auch zwischen Suberon (III.) und ipropylketon (IV.):





Vorländer resumiert seine Untersuchungen dahin, daß fünf-, sechs- nd siebengliederige, ringförmige, symmetrisch alkylierte Ketone sich on den nicht ringförmigen, wie Acetondicarbonsäureester, Diäthylketon, ipropylketon unterscheiden; die Benzaldehydreaktion wird vielleicht achdem die Abwesenheit der Gruppe —CO.CH_3 in anderer Art erwiesen ist) zur Beantwortung der Frage beitragen können, ob der Rest -CH_2.CO.CH_2— in einem Keton als ringbildender Bestandteil enthalten ist oder nicht.

Über die Angreifbarkeit der alicyklischen Verbindungen im Vergleich it den Paraffinen und Benzolen durch die gewöhnlichen substituierenen Agenzien, die Salpetersäure, die Schwefelsäure und die Halogene, egen nur wenige durch Zahlen illustrierte Untersuchungen vor. Für ie allgemeine Charakteristik der ersteren wären Forschungen dieser rt sehr wünschenswert. Im allgemeinen nehmen die Cycloparaffine dieser Hinsicht eine Stellung zwischen den Paraffinen und den Benlen ein. Während die Paraffine nur schwierig angegriffen werden, itt die Substitution bei den gesättigten alicyklischen Kohlenwasserffen leichter, wenn auch im allgemeinen nicht so leicht ein, wie ei den Benzolen. Ein vorzüglicher Kenner der Cycloparaffine, Zelinsky, äußert über das Hexamethylen in dieser Hinsicht folgendes[1]):

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2803 (1901).

„Obgleich eine vollständige und allseitige Untersuchung des Hexamethylens noch aussteht, kann man doch nicht mit der Meinung, daß das chemische Verhalten des Hexamethylens ganz dasjenige eines gesättigten paraffinartigen Kohlenwasserstoffs sei, einverstanden sein. Hexamethylen ist viel reaktionsfähiger als die Paraffinkohlenwasserstoffe, was durch seine cyklische Struktur bedingt wird; diese letztere bringt es in nahe und unmittelbare Beziehung mit Benzol und gibt ihm und einigen seiner Derivate solche Eigenschaften, die nur für Benzol und dessen Homologe charakteristisch sind. Der Übergang von Hexamethylen in Hexan geht viel schwieriger vonstatten, als von Hexamethylen zu Benzol."

Diesen Äußerungen können wir uns aus eigener Erfahrung völlig anschließen. Soweit diese reicht und aus den Literaturangaben hervorgeht, läßt sich folgendes über die relative Substituierbarkeit der drei Stammreihen sagen.

Während normales Hexan von kochender konzentrierter Salpetersäure (1, 4) nur schwierig angegriffen und gespalten wird, geht Cyklohexan binnen einigen Tagen fast vollständig in Adipinsäure über. Da diese Oxydation eine vorangehende Nitrierung voraussetzt, so folgt hieraus, daß Cyklohexan schon unter 100° von Handelssalpetersäure nitriert wird. Die Nitroprodukte lassen sich in dem bei vorzeitiger Abbrechung der Operation vorhandenen Öle nachweisen. Rauchende Salpetersäure nitriert bzw. oxydiert ebenfalls das Hexamethylen schon bei etwas erhöhter Temperatur, wobei Hexan unangegriffen bleibt. Auch ganz verdünnte Salpetersäure (1,075) scheint ersteres bei etwa 120° im Rohr leichter zu nitrieren als Hexan; hierbei wird bekanntlich Benzol gar nicht angegriffen. Die homologen Cyklopentane werden von wasserfreier Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, während die Kohlenwasserstoffe der Cyklohexanreihe resistenter sind. Dies kann sogar zu ihrer qualitativen Unterscheidung dienen.

Von Chlor in Gegenwart von Wasser werden die Cycloparaffine leichter angegriffen als die Benzole. Wie sich die aliphatischen Kohlenwasserstoffe dabei verhalten, scheint nicht untersucht zu sein. Dagegen greift bekanntlich trockenes Chlor die Benzolkohlenwasserstoffe in der Kälte leichter an, während Erwärmen erforderlich ist, um die Einwirkung bei den Cycloparaffinen und Paraffinen zu beschleunigen. Ebenso verhält sich trockenes Brom. Während letzteres Benzol und seine Homologen schon in der Kälte angreift, geschieht dies bei den Paraffinen und den gesättigten alicyklischen Kohlenwasserstoffen nur beim Erhitzen, und es scheint für letztere eine niedrigere Temperatur nötig zu sein als für die Paraffine.

Die Einwirkung von konzentrierter bzw. rauchender Schwefelsäure ist nur wenig untersucht, doch sind die Cycloparaffine gegen diese Agenzien weit weniger resistent, als man früher glaubte und für die Paraffine nachgewiesen hat. Dabei hat man Sulfonsäurebildung nicht

nachweisen können, vielmehr scheint, wie auch bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure, hauptsächlich eine Wasserstoffentziehung, unter Bildung von braunen Harzen, stattzufinden.

Über die Additionsfähigkeit ungesättigter alicyklischer Verbindungen im Vergleich mit analogen Derivaten der aliphatischen Reihe liegen vergleichende Beobachtungen nicht vor. Die Aufnahme additioneller Atome findet bei den ersteren überhaupt leicht statt.

Die Abspaltung von Wasser, Ammoniak und Halogenwasserstoff aus den alicyklischen Verbindungen, welche Hydroxyl, die Aminogruppe und Halogen an den Ringkohlenstoffatomen enthalten, ist wenigstens bei den monocyklischen Gebilden leicht durchführbar (vgl. S. 73 sowie die Einleitung zum speziellen Teil dieses Werkes), auch wenn die genannten Substituenten an sekundärem Kohlenstoff stehen. Hierin unterscheiden sich die alicyklischen Verbindungen entschieden von den aliphatischen.

Wir befinden uns, wie ersichtlich, betreffs des allgemeinen chemischen Verhaltens der alicyklischen Verbindungen auf unkultiviertem Boden. So viel läßt sich jedoch aus dem gesammelten Material entnehmen, daß es angezeigt ist, die Körper der alicyklischen Reihe nicht nur aus rein systematischen Rücksichten, sondern auch aus chemischen Gründen von den aliphatischen getrennt zu halten.

Dritter Abschnitt.

Einfluß der Ringbildung auf einige physikalische Eigenschaften der alicyklischen Verbindungen.

Die physikalischen Eigenschaften, welche neben den chemischen Umwandlungen zur Charakterisierung und Identifizierung einzelner Verbindungen dienen, sind außerdem als Klassenmerkmale besonders wichtig. In diesem Kapitel wird ein Versuch gemacht, die alicyklischen Verbindungen von diesem Gesichtspunkte aus zu behandeln. Wir müssen indes von vornherein darauf hinweisen, daß es einerseits an systematischen darauf zielenden Untersuchungen fast durchaus fehlt, und andererseits, daß die in der Literatur angegebenen Siede- und Schmelzpunkte, spezifischen Gewichte usw. nicht immer mit der Ausdauer und Genauigkeit bestimmt worden sind, welche einer glücklichen Durchführung unserer Bestrebungen entsprechen würden. Solange noch das synthetische Moment und die Strukturbestimmung das Hauptziel der meisten Arbeiten über organische Verbindungen sind, während die genaue Beschreibung und Charakterisierung der neuen Körper auch in physikalischer Hinsicht mit wenigen glänzenden Ausnahmen als eine Nebensache betrachtet wird, stößt eine Untersuchung, wie die hier geplante, stellenweise auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten. Unsere Zusammenstellung führt daher nur meistens zu Ergebnissen, die höchstens qualitativer Natur sind.

Unter den folgenden Hauptrubriken werden, soweit dies durchführbar ist, zuerst die durch die Homologie verursachte Differenzierung in den einzelnen Reihen sowie die Unterschiede zusammengestellt, welche auf der Zahl der Ringglieder beruhen. Darauf folgt ein Vergleich mit den Verbindungen der aliphatischen Reihe, welche mit gleicher Kernkohlenstoffzahl eine möglichst ähnliche Konstitution besitzen. Schließlich wird der Einfluß verfolgt, welcher auf eine Dehydrierung der Verbindungen unter Eintritt sogenannter doppelter Bindung zurück

führen ist. Dabei kommen bei den Hexamethylenverbindungen auch Veränderungen zum Vorschein, die bei dem successiven Übergang Benzolverbindungen hervortreten.

1. Siedepunkt.

Der Einfluß der Homologie ist verschieden, je nachdem sich die zutretende Gruppe CH_2 als neues Ringglied hineinschiebt, als thylgruppe an dem Kern vorhanden ist oder aber eine Seitenkette rlängert.

Bei der Erweiterung des Ringes steigt der Siedepunkt bei den hlenwasserstoffen mit 30 bis 37°:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
klopropan . . c : a	— 35		Methylcyklopropan . .	4,5	36
klobutan . . . c : a	10[1])		Methylcyklobutan . .	40,5	
klopentan	50,5	30,3	Methylcyklopentan . .	72,1	31,6
klohexan	80,8		Methylcyklohexan . .	103	30,9
kloheptan	118	37,2			

Bei den Bromderivaten und Aminoverbindungen bewegt h der Unterschied um etwa 30°, wie aus den folgenden, allerdings vollständigen Reihen hervorgeht:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
omcyklobutan . . .	105	32	Aminocyklopropan . .	49	29[2])
omcyklopentan . .	137		Aminocyklobutan . .	78(?)[2])	
omcyklohexan . . .	165,5	28,5	Aminocyklopentan . .	107,5	29,5[2])
omcykloheptan . .	(101,5 bei 40 mm)		Aminocyklohexan . .	133,5	26

Bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen, den einwertigen koholen und den einbasischen Säuren ist das Bild ein wesentlich deres. Bei den Alkoholen steigt der Siedepunkt anfangs mit kleinen

[1]) Diese Zahl für das nicht dargestellte Cyklobutan ist durch Interlation erhalten. — [2]) Unbekannt (durch Interpolation erhalten).

Beträgen, die allmählich mit der Erweiterung des Kernes größer werd
bei den Carbonsäuren variiert die Zunahme zwischen 15 und 20°:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Di Gr
Cyklobutanol . . .	123	16	Cyklopropancarbonsäure	180,5	14
Cyklopentanol . . .	139	21,5	Cyklobutancarbonsäure .	195	19
Cyklohexanol . . .	160,5	24,5	Cyklopentancarbonsäure	214,5	17
Cycloheptanol . . .	184,5		Cyklohexancarbonsäure	232	14
			Cycloheptancarbonsäure	246,5	

Über den Einfluß hinzutretender Methylgruppen seien folgen
Serien mitgeteilt:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Di Gr
Cyklopropan . . c : a	— 35	39,5	Cyklopentan	50,5	21
Methylcyklopropan .	4,5[1])		Methylcyklopentan . .	72,1	
Dimethyl - 1, 1 - cyklo-		16,5	Dimethyl - 1, 3 - cyklo-		19
propan	21		pentan	91,3	
Trimethyl-1,1,2-cyklo-		35			
propan	56,5				
Trimethyl-1,2,3-cyklo-					
propan	65,5				

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Di Gr
Cyklohexan	80,8	22,2	Benzol	80,5	29
Methylcyklohexan . .	103		Toluol	110,3	
Dimethyl - 1, 3 - cyklo-		16,75	m-Xylol	139	28
hexan	119,5		p-Xylol	138	
Dimethyl - 1, 4 - cyklo-			Mesitylen	164,5	26
hexan	120				
Trimethyl-1,1,3-cyklo-		18			
hexan	137,5				
Trimethyl-1,3,5-cyklo-					
hexan	138				

[1]) Dieser Siedepunkt ist wegen der Anomalie, welche diese Konstan
auch sonst zeigt (vgl. unten), kaum richtig bestimmt.

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
Aminocyklopentan . .	107,5	16,5	Aminocyklohexan . .	133,5	17,5
Amino-1-methyl-3-cyklopentan	124		Amino-1-methyl-3-cyklohexan	151	

Hier treten uns wieder die schroffsten Unterschiede in der Trimethylenserie entgegen, sonst bewegt sich die auf jeder Methylgruppe beruhende Zunahme um etwa 20°, doch mit steigender Gliederzahl im Ringe abnehmend. Besonders interessant ist der Vergleich des Einflusses der Methylgruppen in der Cyklohexan- und der Benzolreihe. In dieser variiert die Siedepunktsdifferenz um 26 bis 30°, in jener nur um 17 bis 22°.

Der Einfluß der Homologie bei der Verlängerung einer Seitenkette geht aus den folgenden Reihen hervor:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
Methylcyklohexan . .	103	29,5	Dimethyl-1,3-cyklohexan	119,5	30
Äthylcyklohexan . .	132,5	21,5	Methyl-1-äthyl-3-cyklohexan	149,5	
n-Propyl-cyklohexan .	153,5		Diäthyl-1,3-cyklohexan	170	20,5

Bei der ersten Verlängerung der Seitenkette durch CH_2 ändert sich der Siedepunkt in der Hexamethylenreihe um 30°, bei der zweiten um nur c:a 20°. Bei der Einfügung einer Methylgruppe an einem α-Kohlenstoffatom der Seitenkette beträgt die Änderung im folgenden Falle etwa 18°:

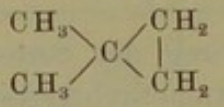
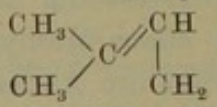
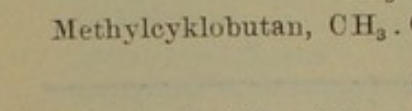
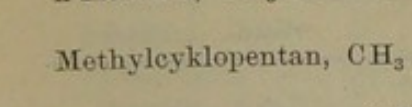
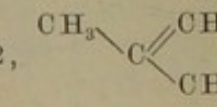
	Siedepunkt Grad	Differenz Grad
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexan	149,5	18
Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexan	167,5	

Folgende Zusammenstellung über die Siedepunkte der normalen Paraffine und der entsprechenden Polymethylene läßt den Einfluß der Ringbildung und die darauf beruhende Dehydrierung des Kernes

im Vergleich mit der durch eine Äthylenbindung in der aliphatischen Reihe erzeugten Veränderung erkennen:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
Cyklopropan, C_3H_6 c:a	— 35	— 3,5	Propylen, C_3H_6 . . .	— 50,2	11,7
n-Propan, C_3H_8 . . .	— 38,5		Propan, C_3H_8	— 38,5	
Cyklobutan, C_4H_8 c:a	5[1])	+ 5	Buten-1, C_4H_8	— 5	5
n-Butan, C_4H_{10} . . .	0		n-Butan, C_4H_{10} . . .	0	
Cyklopentan, C_5H_{10} .	50,5	14,2	Penten-1, C_5H_{10} . . .	39,5	— 3,8
n-Pentan, C_5H_{12} . . .	36,3		n-Pentan, C_5H_{12} . . .	36,3	
Cyklohexan, C_6H_{12} . .	80,8	11,8	Hexen-1, C_6H_{12} . . .	68	1
n-Hexan, C_6H_{14} . . .	69		n-Hexan, C_6H_{14} . . .	69	
Cykloheptan, C_7H_{14} .	118	19,5	Hepten-1, C_7H_{14} . . .	95	3
n-Heptan, C_7H_{16} . . .	98,5		n-Heptan, C_7H_{16} . . .	98,5	

Die Ringschließung erzeugt also, wie auch aus den folgenden Reihen höher siedender und daher besser untersuchter Glieder hervorgeht, bei der Bildung des Trimethylenringes eine Erniedrigung des Siedepunktes:

	Siedepunkt Grad	Differenz Grad
Methylcyklopropan	+ 4,5[2])	9,5
Butylen-1	— 5	
Dimethyl-1,1-cyklopropan, 	21	— 16,5
Methyl-2-buten-2, 	37,5	3
Methylcyklobutan, 	40,5	4
n-Penten-2, $CH_3.CH=CH.CH_2.CH_3$	36	
n-Hexen-2, $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.CH_3$	67	5,1
Methylcyklopentan, 	72,1	6,1
Methyl-2-penten-2, 	66	

[1]) Die Zahl ist wie früher durch Interpolierung erhalten. — [2]) Vgl. die Fußnote S. 264.

	Siedepunkt Grad	Differenz Grad
Cyklopentan, C_5H_{10}	50,5	11
n-Penten-1, C_5H_{10}	39,5	
Cyklohexan, C_6H_{12}	80,8	12,8
n-Hexen-1, C_6H_{12}	68	
Cykloheptan, C_7H_{14}	118	23
n-Hepten-1, C_7H_{14}	95	

In dem Tetramethylenring erreicht dieser Einfluß einen positiven Wert von etwa 3° und steigt dann in der Pentamethylen-, Hexamethylen- und Heptamethylenreihe weiter bis auf + 23° bei der letzteren.

Der durch den Eintritt einer Äthylenbindung in den ringförmigen Kern hervorgebrachte Einfluß läßt sich nur in der Pentamethylen-, Hexamethylen- und Heptametylenreihe verfolgen; derselbe beträgt bis 5° in beiden Richtungen:

	Siedepunkt Grad	Differenz Grad
Cyklopentan	50,5	— 5,5
Cyklopenten	45	
Cyklohexan	80,8	1,5
Cyklohexen	82,3	
Cykloheptan	118	— 3,2
Cyklohepten	114,75	
Methylcyklopentan	72,1	0,1
Methyl-1-cyklopenten-1	72	
Methylcyklohexan	103	5
Methyl-1-cyklohexen-1	108	
Methylcyklohexan	103	2,5
Methyl-1-cyklohexen-2 (oder -3)	105,5	

Zwei Doppelbindungen erzeugen bei Cyklopentan eine Erniedrigung des Siedepunktes um etwa 9°. In der Cyklohexanreihe sieden die Kohlenwasserstoffe mit zwei Äthylenbindungen immer höher als die gesättigten, doch wird der Einfluß erst bei den Dimethylverbindungen erheblicher (etwa 13°). In der Cycloheptanreihe steigt der durch eine Äthylenbindung erniedrigte Siedepunkt durch eine weitere Doppelbindung mit etwa 6°. Doch erlaubt das spärliche Material bisher noch keine Verallgemeinerung der Schlüsse:

	Siedepunkt Grad	Differe Grad
Cyklopentan	50,5	— 9,5
Cyklopentadiën	41	
Cyklohexan	80,8	5,8
Cyklohexadiën	85	
Methylcyklohexan	103	3,5
Methylcyklohexadiën	106,5	
Dimethyl-1,3-cyklohexan	119,5	12,5
Dimethyl-1,3-cyklohexadiën	131	
Dimethyl-1,4-cyklohexan	120	13,5
Dimethyl-1,4-cyklohexadiën	133,5	
Cykloheptan	118	2,5
Cykloheptadiën	120,5	

Drei Doppelbindungen im Kern üben auf die nicht methylier Verbindungen keine Einwirkung aus, wie folgender Vergleich ze Interessant ist dabei, daß Benzol und Cyklohexan, und ferner Cyk heptan und Cycloheptatriën (Tropiliden) fast denselben Siedepu zeigen, obwohl man im ersten Falle mit einer aromatischen Bindu im zweiten mit drei gewöhnlichen Doppelbindungen zu tun hat:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Di Gr
Cyklohexan	80,8	0,4	Cykloheptan	118	(
Cyklohexatriën (Benzol)	80,4		Cycloheptatriën	117,5	

Durch den Eintritt von Methylgruppen werden aber diese D renzen in der Cyklohexanreihe recht beträchtlich:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Di Gr
Methylcyklohexan	103	7,3	Dimethyl-1,4-cyklohexan	120	1
Toluol	110,3		Paraxylol	138	
Dimethyl-1,3-cyklohexan	119,5	20,5	Trimethyl-1,3,5-cyklohexan	138	2
Metaxylol	139		Mesitylen	164,5	

Es zeigt sich also, daß die Methyle eine weit größere Erhöh des Siedepunktes in der Benzolreihe hervorbringen als in der alicy schen. Dasselbe geht auch aus einem Vergleich anderer ungesätti

ohlenwasserstoffe dieser Reihe mit den entsprechenden gesättigten erbindungen hervor (vgl. oben).

Wenn ein Wasserstoffatom in aliphatischen Verbindungen durch n Hydroxyl ersetzt wird, so bewirkt dies eine Siedepunktserhöhung on etwa 100° [1]). In der alicyklischen Reihe erreicht letztere, wenn es ch um den Eintritt von Hydroxyl an den Ringkern handelt, selten ese Höhe:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
ethylcyklobutan .	40,5	103,5	Methylcyklopentan . . .	72	63
klobutylmethyl-			Methyl-1-cyklopentanol-1	135	76,5
alkohol	144		„ -1- „ -2	148,5	78,5
klopentan . . .	50,5	88,5	„ -1- „ -3	150,5	
klopentanol . .	139		Methylcyklohexan . . .	103	54
klohexan . . .	80,8	79,3	Methyl-1-cyklohexanol-1 .	157	65,5
klohexanol . . .	160,5		„ -1- „ -2 .	168,5	72,5
kloheptan . . .	118	66,5	„ -1- „ -3 .	175,5	
kloheptanol . .	184,5				

Man sieht, daß die Differenz mit der Zahl der Ringatome von ied zu Glied abnimmt, und ferner, daß sie bedeutend kleiner ist, nn das Hydroxyl an ein tertiäres Kohlenstoffatom herantritt.

Die folgende Tabelle zeigt den durch Eintritt einer primären minogruppe bzw. durch Ersatz des Wasserstoffs einer Methylengruppe rch zweiwertigen Sauerstoff erzeugten Siedepunktserhöhung:

	Siedepunkt Grad	Diff. Grad		Siedepunkt Grad	Diff. Grad
klopropan . . . c : a	— 35	84	Cyklopentan	50,5	79,5
minocyklopropan . .	49		Cyklopentanon	130	
ethylcyklobutan . .	40,5	69,5	Methylcyklopentan	72	67
klobutylmethylamin	110		Methyl-1-cyklopentanon-2 . .	139	
klopentan	50,5	57,5	„ -1- „ -3 . .	142,6	70,6
minocyklopentan . .	107,5		Dimethyl-1,3-cyklopentan . .	91,3	54,7
klohexan	80,8	52,7	„ -1,3-cyklopentanon-2	146	
minocyklohexan . .	133,5		Cyklohexan	80,8	74,6
			Cyklohexanon	155,4	
			Methylcyklohexan	103	62,5
			Methyl-1-cyklohexanon-2 . .	165,5	
			„ -1- „ -3 . .	168,5	65,5
			Diäthyl-1,3-cyklohexan . . .	170	36
			„ -1,3-cyklohexanon-2 .	206	

[1]) Marckwald, Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. der Chemie I, 3, S. 553.

Die Einführung der Aminogruppe NH_2 erzeugt daher fast de selben Unterschied wie die Hydroxylgruppe, auch hier mit einem a nehmenden Wert bei der Zunahme der Ringweite. Die Substituti zweier Wasserstoffatome durch den Ketonsauerstoff erhöht den Sied punkt mit 40 bis 80°. Der Unterschied ist größer, wenn keine Seite ketten vorhanden sind, und sinkt mit der Anzahl und Länge dies Seitenketten.

2. Spezifisches Gewicht.

Um den konstitutiven Einfluß dieser Konstante zu ermitteln, müß das bei einer vergleichbaren Temperatur, dem Siedepunkt, festgestel Molekularvolumen bekannt sein. Leider fehlt es bis jetzt in der a cyklischen Reihe an Bestimmungen dieser Art; wir müssen uns desh mit einigen Angaben über die bei gewöhnlichen Temperaturen bestimmt spezifischen Gewichte begnügen. Der Vergleich wird außerdem d durch erschwert, daß die in der Literatur zugänglichen Angaben sic teils auf verschiedene Temperaturen, teils auf Wasser wechselnd Wärmegrades beziehen. In der Trimethylen- und Tetramethylenrei fehlen außerdem zuverläßliche Angaben fast gänzlich, in der Hept methylenreihe sind sie nur spärlich. Von dem spezifischen Gewic gilt erst recht, was wir S. 262 hervorgehoben haben, daß die Unt suchung nur die qualitativen Unterschiede hervortreten läßt.

Der Einfluß der Ringerweiterung durch die CH_2-Gruppe wi durch die folgende Reihe angedeutet:

	D	Temperatur Grad	Differe
Cyklopentan	0,7506	20,5 4	0,028
Cyklohexan	0,7788	19,5 4	0,030
Cykloheptan	0,8093	20 0	
Cyklopentadiën	0,8047	18,6 4	0,043
Cyklohexadiën	0,8478	20 4	0,038
Cykloheptadiën	0,8859	12,4	

In der Reihe der Stammkörper Cyklopentan bis Cykloheptan ste die Dichte um 0,03, bei den methylierten gesättigten Gliedern der Cyk pentan- und Cyklohexanreihe (vgl. die folgende Tabelle) um etwa 0, in den nichtmethylierten Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindung um rund 0,04.

	D	Temperatur Grad	Differenz
Methylcyklopentan	0,7501	$\frac{21.4}{4}$	0,016
Methylcyklohexan	0,7662	$\frac{18,5}{4}$	
Dimethyl-1,3-cyklopentan	0,7543	$\frac{20}{4}$	0,019
Dimethyl-1,3-cyklohexan	0,7736	$\frac{18}{4}$	
Methyl-1-cyklopenten-2	0,7851	20	0,020
Methyl-1-cyklohexen-3	0,8048	$\frac{20,3}{4}$	

Hinzutretende Methylgruppen üben in der Cyklopentan- und Cyklohexanreihe einen nur unbedeutenden Einfluß aus, und zwar steigt die Dichte nur geringfügig:

	D	Temperatur Grad	Differenz
Cyklopentan	0,7506	$\frac{20,5}{4}$	0,000
Methylcyklopentan	0,7501	$\frac{21,4}{4}$	
Dimethyl-1,3-cyklopentan	0,7543	$\frac{20}{4}$	0,004

	D	Temperatur Grad	Differenz
Cyklohexan	0,7967	$\frac{0}{4}$	— 0,012
Methylcyklohexan	0,7859	$\frac{0}{4}$	
Dimethyl-1,3-cyklohexan	0,7847	$\frac{0}{4}$	0,000
„ -1,4- „	0,7866	$\frac{0}{4}$	
Trimethyl-1,3,5-cyklohexan	0,7884	$\frac{0}{4}$	0,002

Der Einfluß der Stellung der Methylgruppen in der Cyklohexanreihe auf die Dichte ist verschieden. Der Eintritt einer Methylgruppe in die Stellung 1, 2 steigert die Konstante bedeutend, während dies bei den Stellungen 1, 3 und 1, 4 nicht zu beobachten ist.

	D	Temperatur Grad	Differenz
Methylcyklohexan	0,7859	0 4	0,015
Dimethyl-1,2-cyklohexan	0,8008	0 4	
Dimethyl-1,3-cyklohexan	0,7847	0 4	0,000
Dimethyl-1,4-cyklohexan	0,7866	0 4	

Der Zuwachs einer Seitenkette wird durch folgende Reihen illustriert:

	D	Temperatur Grad	Differenz
Cyklohexan	0,7967	0 4	— 0,011
Methylcyklohexan	0,7859	0 4	0,017
Äthylcyklohexan	0,8025	0 4	0,008
Propylcyklohexan	0,8091	0 4	

	D	Temperatur Grad	Differenz
Dimethyl-1,4-cyklohexan	0,7866	0 4	0,018
Methyl-1-äthyl-4-cyklohexan	0,8041	0 4	0,009
Methyl-1-propyl-4-cyklohexan	0,8132	0 4	

Im allgemeinen ist der durch die Seitenketten-Homologie erzeugte Zuwachs im spezifischen Gewicht nur unbedeutend und beträgt bei den gesättigten Verbindungen höchstens zwei Einheiten der zweiten Dezimalstelle.

Dagegen zeigen sich recht beträchtliche Unterschiede von etwa 0,123 bei dem Vergleich der alicyklischen Kohlenwasserstoffe mit den Paraffinen, wie aus folgenden Reihen (S. 273) zu entnehmen ist.

Die zweite Reihe, woraus die Unterschiede zwischen den Cyklo-paraffinen und den entsprechenden normalen Äthylenkohlenwasserstoffen hervorgehen, zeigt, daß die auf der Ringbildung allein beruhende Veränderung im spezifischen Gewicht nur etwa zwei Einheiten der zweiten Dezimalstelle beträgt.

	D	Temperatur Grad	Differenz
yklopentan	0,7506	20,5 / 4	0,124
Pentan	0,6263	17 / 4	
yklohexan	0,7788	19,5 / 4	0,118
Hexan	0,6603	20 / 4	
ykloheptan	0,8253	0 / 0	0,124
Heptan	0,7019	0 / 4	

	D	Temperatur Grad	Differenz
klohexan	0,7967	0 / 4	0,097
Hexen-2	0,6997	0 / 4	
kloheptan	0,8093	20 / 0	0,107
Hepten-1	0,7026	19,5 / 4	

Der Einfluß einer Doppelbindung am cyklischen Kern erhellt s den folgenden Reihen:

	D	Temperatur Grad	Differenz
thylcyklopentan	0,7501	21,4 / 4	0,025
thyl-1-cyklopenten-1	0,7758	20 / 0	
thyl-1-cyklopenten-2	0,7851	20	

	D	Temperatur Grad	Differenz
kloheptan	0,8093	20 / 0	0,015
klohepten	0,8245	20	

	D	Temperatur Grad	Differe
Cyklohexan	0,7788	19,5 / 4	0,031
Cyklohexen	0,8102	20 / 4	
Methylcyklohexan	0,7662	18,5 / 4	0,039
Methylcyklohexen-3	0,8048	20,3 / 4	
Dimethyl-1,3-cyklohexan	0,7736	18 / 4	0,035
Dimethyl-1,3-cyklohexen-4	0,8085	18 / 4	
Trimethyl-1,1,3-cyklohexan	0,7848	15 / 4	0,014
Trimethyl-1,1,3-cyklohexen	0,7981	23 / 4	

Derselbe beträgt also in den bis jetzt bekannten Fällen 0,015 l 0,039. Zwei Doppelbindungen rufen eine Zunahme des spezi schen Gewichtes um 0,054 bis 0,069 hervor, und zwar geht der Betr mit der Erweiterung des Ringes parallel:

	D	Temperatur Grad	Differe
Cyklopentan	0,7506	20,5 / 4	0,054
Cyklopentadiën	0,8047	18,6 / 4	
Cyklohexan	0,7788	19,5 / 4	0,069
Cyklohexadiën	0,8478	20 / 4	
Cycloheptan	0,8253	0 / 0	0,068
Cycloheptadiën	0,8929	0 / 0	

Schließlich läßt sich der Einfluß dreier Doppelbindungen s folgenden Beispielen ersehen:

	D	Temperatur Grad	Diff.		D	Temperatur Grad	Di
Cyklohexan	0,7788	19,5 / 4	0,101	Cycloheptan	0,8253	0 / 0	0,(
Benzol	0,8799	18 / 4		Cycloheptatriën	0,9082	0 / 4	

Um die Differenzen für jede hinzutretende Doppelbindung anschaulich zu machen, seien noch folgende Körper miteinander verglichen:

	D	Temperatur Grad	Differenz
Cyklohexan	0,7788	19,5 / 4	0,031
Cyklohexen	0,8102	20 / 4	0,038
Cyklohexadiën	0,8478	20 / 4	0,032
Benzol	0,8799	18 / 4	

	D	Temperatur Grad	Differenz
Cykloheptan	0,8253	0 / 0	0,015
Cykloheptен	0,8407	0	
Cycloheptadiën	0,8929	0 / 0	0,052
Cycloheptatriën	0,9082	0 / 4	0,015

Während in der Cyklohexanreihe ein Zuwachs von rund 0,034 zu beobachten ist, machen sich bei dem Cykloheptan und seinen Derivaten erhebliche Schwankungen bemerklich, welche wohl auf Ungenauigkeiten in den Bestimmungen beruhen.

Über die Unterschiede im spezifischen Gewicht zwischen den Kohlenwasserstoffen der Cyklohexan- und der Benzolreihe gibt die folgende Tabelle einigen Aufschluß:

	D	Temperatur Grad	Differenz
Cyklohexan	0,7788	19,5 / 4	0,101
Benzol	0,8799	18 / 4	
Methylcyklohexan	0,7662	18,5 / 4	0,105
Toluol	0,8708	13,7 / 4	
Methyl-1,3-cyklohexan	0,7736	18 / 4	0,098
m-Xylol	0,8715	12,3 / 4	

Die Differenz beträgt somit rund 0,1 Einheiten und variiert, im Vergleich mit den Siedepunkten (S. 268), mit dem Eintritt von Methylgruppen nur unbeträchtlich.

3. Schmelzpunkt.

Bekanntlich ist der Schmelzpunkt keine nicht einmal entfernt additive Eigenschaft der organischen Verbindungen; auch konstitutive Einflüsse lassen sich nur selten auffinden. Dies gilt auch von der alicyklischen Reihe. Erst nachdem ein ausführlicheres Material über substituierte Verbindungen vorliegt, wird man vielleicht hier allgemeine Beziehungen zwischen der Art der Atomverkettung und dem Schmelzpunkt auffinden. Die folgenden, ziemlich spärlichen Angaben werden hauptsächlich angeführt, um den Einfluß der Ringbindung auf diese Konstante wo möglich darzutun.

Da der symmetrische Bau des Moleküls nachweislich den Schmelzpunkt erhöht, wie man schon vor geraumer Zeit beobachtet hat, so ist zu erwarten, daß die cyklischen Stammkohlenwasserstoffe höher schmelzen als die entsprechenden Paraffine. Bei dem Cyklohexan ist dies nachgewiesen worden, indem es den verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt von 6,4° zeigt (Zelinsky[1]), wogegen das normale Hexan noch nicht in fester Form erhalten worden ist und jedenfalls viel niedriger schmilzt. Da die aromatischen Verbindungen überhaupt hoch schmelzen, so ist es einigermaßen auffallend, daß der Schmelzpunkt des Cyklohexans den des Benzols (5,4°) um einen Grad übersteigt.

Der erhöhende Einfluß der Ringbindung zeigt sich auch in den Schmelzpunkten einiger Carbonsäuren und geeigneter Derivate:

	Schmelzpunkt Grad		Schmelzpunkt Grad
n-Capronsäure	— 8	Önanthylsäure	— 11
Cyklopentancarbonsäure .	— 3,5	Cyklohexancarbonsäure .	+ 28

Dagegen ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen, daß die Einwirkung auch in anderer Richtung gehen kann, und daß eine aliphatische Doppelbindung zuweilen einen stärkeren Einfluß als die Ringbindung ausübt:

	Schmelzpunkt Grad		Schmelzpunkt Grad
n-Caprylsäure	16,5	n-Capronsäure	— 8
Cycloheptancarbonsäure .	unter — 20	Hexen-2-säure-1	+ 33
		Cyklopentancarbonsäure .	— 3,5

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2802 (1901).

Daher machen sich andere, unbekannte Einflüsse auch hier geltend.

Aschan[1]) hat hervorgehoben, daß das Amid der Cyklohexancarbonsäure höher schmilzt als die Amide jeder anderen einbasischen Säure mit demselben Kohlenstoffgehalt:

	Schmelzpunkt Grad
Önanthylsäureamid	93,5
Cyklohexancarbonsäureamid	185,5
Cyklohexen-1-carbonsäureamid-1	127,5
Cyklohexen-2-carbonsäureamid-1	144
Cyklohexadiëncarbonsäureamid	105
Benzoësäureamid	128

Dasselbe scheint auch bei anderen Monocarbonsäureamiden der Fall zu sein; doch sind auch Ausnahmen vorhanden, da der Schmelzpunkt in verschiedenster Weise durch die Isomerie beeinflußt wird.

Bei den alicyklischen Dicarbonsäuren, welche sämtlich fest sind, steht ein ziemlich reichliches Material zur Verfügung; doch wird auch hier der Vergleich durch vorhandene Lücken erschwert.

Was zuerst den Einfluß der Zahl der Ringkohlenstoffatome betrifft, so äußert sich dieser verschieden, je nach der Stellung der Carboxyle. In den 1,1-Dicarbonsäuren steigt der Schmelzpunkt von der Trimethylenreihe bis zu der Pentamethylenreihe:

	Schmelzpunkt Grad
Cyklopropan-dicarbonsäure-1,1	140—141
Cyklobutan-dicarbonsäure-1,1	157
Cyklopentan-dicarbonsäure-1,1	184—185

Die 1,1-Dicarbonsäuren des Cyklohexans und Cykloheptans sind nicht bekannt.

Bei den 1,2-Dicarbonsäuren fällt der Schmelzpunkt vom Cyklopropan zu dem Cyklobutan und steigt dann wieder bis zum Cyklohexan:

	cis-Reihe Schmelzpunkt Grad	trans-Reihe Schmelzpunkt Grad
Cyklopropandicarbonsäure-1,2	139	175
Cyklobutandicarbonsäure-1,2	—	131
Cyklopentandicarbonsäure-1,2	142	160
Cyklohexandicarbonsäure-1,2	192	215

[1]) Ann. Chem. Pharm. **271**, 231 (1892).

Liegen die Carboxyle in der Stellung 1,3, so sind die Schmelzpunkte in der Cyklobutan- und Cyklohexanreihe höher als in der Cyklopentanreihe:

	cis-Reihe Schmelzpunkt Grad	trans-Reihe Schmelzpunkt Grad
Cyklobutandicarbonsäure-1,3	135—136	170—171
Cyklopentandicarbonsäure-1,3	121	88
Cyklohexandicarbonsäure-1,3	119	161

Hier tritt uns eine Eigentümlichkeit allgemeiner Natur entgegen. Während sonst die cis- oder malenoide Form niedriger schmilzt als die trans- oder fumaroide Form, verhalten sich die cyklischen 1,3-Dicarbonsäuren, welche als ring-substituierte Glutarsäuren aufgefaßt werden können, umgekehrt, indem die trans-Form niedriger schmilzt. Folgende weitere Beispiele hierfür mögen hier Platz finden:

	cis-Form Schmelzpunkt Grad	trans-Form Schmelzpunkt Grad
Apocamphersäuren (Dimethyl-2,2-cyklopentandicarbonsäure-1,3)	203,5	190,5
Aktive Camphersäuren (Trimethyl-1,2,2-cyklopentandicarbonsäuren) .	187	171,5
Racemische Camphersäuren	202,5	191

Vergleicht man die Schmelzpunkte der verschiedenen Dicarbonsäuren desselben cyklischen Kernes miteinander, so ergibt sich der Einfluß der Stellungsisomerie. Der Schmelzpunkt sinkt von der 1,1-Säuren bis zu den 1,3-Säuren. In der Cyklohexanreihe steigt derselbe bei der trans-1,4-Säure wieder, wahrscheinlich wegen der größeren Symmetrie bei diesen:

	cis-Schmelzpunkt Grad	trans-Schmelzpunkt Grad
Cyklopentandicarbonsäure-1,1	184—185	
Cyklopentandicarbonsäure-1,2	142	160
Cyklopentandicarbonsäure-1,3	120	88
Cyklohexandicarbonsäure-1,1	unbekannt	
Cyklohexandicarbonsäure-1,2	192	215
Cyklohexandicarbonsäure-1,3	162	119
Cyklohexandicarbonsäure-1,4	161	gegen 200

Der Einfluß eintretender Methylgruppen ist in den verschiedenen ruppen verschieden. In der Trimethylenreihe erniedrigt das erste ethyl den Schmelzpunkt, das zweite erhöht ihn wieder:

	cis-Schmelzpunkt Grad	trans-Schmelzpunkt Grad
klopropandicarbonsäure-1,1	140—141	
thyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2,2	113,5	
klopropandicarbonsäure-1,2	137	175
thyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2,3	108	
methyl-1,2-cyklopropandicarbonsäure-1,2	153,5	
methyl-1,1-cyklopropandicarbonsäure-2,3	176	213

In den anderen Reihen erhöht sich überhaupt der Schmelzpunkt rch den Eintritt von Methylgruppen:

	cis-Reihe Schmelzpunkt Grad	trans-Reihe Schmelzpunkt Grad
klobutandicarbonsäure-1,1	157	
thyl-1-cyklobutandicarbonsäure-3,3	157—158	
klobutandicarbonsäure-1,3	135—136	170—171
methyl-2,2-cyklobutandicarbonsäure-1,3	173—175	
klopentandicarbonsäure-1,3	121	88
methyl-2,2-cyklopentandicarbonsäure-1,3	203—204	190—191
imethyl-1,2,2-cyklopentandicarbonsäure-1,3	202—203	191

Die beiden letztgenannten Säuren stellen die Apocamphersäuren w. r-Camphersäuren dar. Eigentümlich ist bei diesen Säuren das sammenfallen der Schmelzpunkte, obwohl die Camphersäuren eine thylgruppe mehr enthalten.

Natürlich beziehen sich die beobachteten Veränderungen in den hmelzpunkten nur auf die zweibasischen Säuren. Möglicherweise rden sie sich jedoch bei der Vermehrung des Materials als zufällig weisen.

Molekulares Brechungsvermögen und molekulare Dispersion.

In einer 1887 erschienenen Abhandlung: Über den Einfluß r einfachen und sogenannten mehrfachen Bindung der ome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper[1]) wies

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **1**, 307 (1887); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 8 (1887); vgl. auch ibid. **12**, 2135 (1879); Ann. Chem. Pharm. **200**, 139 80); **235**, 1 (1886); **236**, 233 (1886).

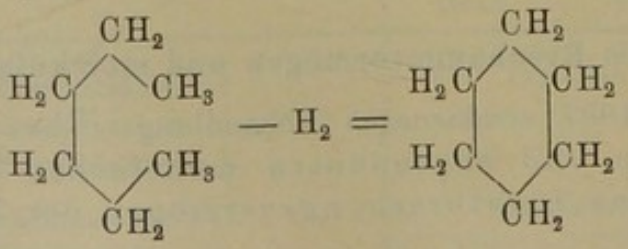
Brühl mit aller Schärfe nach, daß, wie er sich ausdrückt, eine so genannte doppelte Bindung der Atome zwei einfache niemals optisch äquivalent ist. Bei Umwandlung der erstere in die anderen verschwindet das Refraktionsinkrement de Körper: gänzlich oder teilweise, je nachdem sämtliche meh fachen Bindungen ausgelöst werden oder nur ein Teil de selben. Für die Berechnung der molekularen Refraktion dien der Ausdruck:

$$\frac{M(n^2 - 1)}{d(n^2 + 2)},$$

worin M das Molekulargewicht, d die Dichte und n den experimente ermittelten Brechungsindex bedeuten.

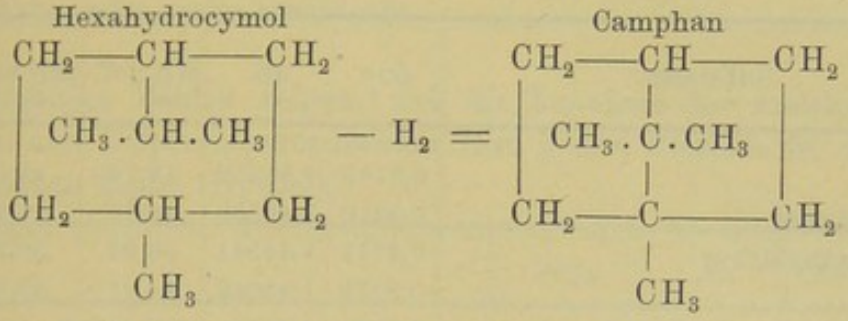
Dieser Nachweis war für die Untersuchung der alicyklischen Ve bindungen bedeutungsvoll, weil dadurch festgestellt werden konnte, ein Körper, dessen Saturationsgrad kleiner ist, als der einer aliphat schen Grenzverbindung, alicyklisch gebaut ist und ferner wievi äthylenische Bindungen derselbe enthält. Nachdem Brühl in ein späteren Abhandlung[1]) nachgewiesen hatte, daß in den cyklisch Körpern eine sogenannte „Parabindung", worunter allgemein ei zwischen zwei nicht benachbarten Kohlenstoffatomen vorhandene Bi dung gemeint wird, keinen sichtbaren Effekt auszuüben scheint, li sich ferner bestimmen, ob ein Körper monocyklisch oder bicyklisch i Besonders in der Reihe der Terpene und der Campher, deren Glied bei komplizierter Zusammensetzung häufig Isomerie zeigen, gelang in der folgenden Zeit Brühl[2]) und einer Reihe anderer Forscher, dur die optische Methode wichtige Konstitutionsfragen zu lösen, wodur die Resultate der rein chemischen Untersuchung bestätigt und, letztere zweifelhaft waren, ergänzt werden konnten. Die Bestimmu des molekularen Brechungsvermögens, welches eine konstitutive Eige schaft der Moleküle ist, hat sich zu einem der wichtigsten physik lischen Hilfsmittel der organischen Chemie entwickelt.

Die später mehrfach bestätigten Erfahrungen Brühls lassen si also allgemein dahin aussprechen, daß die Ringbindung für sich kein wesentlichen Einfluß auf das molekulare Brechungsvermögen ausü Bei dem nach folgendem Schema veranschaulichten Übergang d Hexans in das Cyklohexan:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3701 (1891). — [2]) Vgl. die diesbezi lichen Literaturangaben oben S. 110, Fußnote 1.

wird der optische Effekt nur um die Atomrefraktion zweier Wasserstoffatome vermindert. Dasselbe zeigt sich ferner, wenn eine weitere Ringbildung eintritt. Die Molekularrefraktion z. B. des Camphans stellt den Unterschied zwischen der des Hexahydrocymols und der zwei Wasserstoffatomen zukommenden Atomrefraktion dar:



Es stellte sich indes später heraus, daß in einigen Fällen die Ringbindung doch Unterschiede zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Molekülrefraktionen herbeiführt, welche auf Versuchsfehler nicht zurückgeführt werden konnten. Brühl[1]) fand 1892 bei dem Dichlortrimethylen für die Wasserstofflinie α und die Natriumlinie folgende Zahlen:

	M_α	M_{Na}
Versuch	24,05	24,18
Berechnet	23,54	23,70

welche um etwa 0,5 Einheiten größer als die berechneten sind, wogegen die Versuchsfehler bei dem vorliegenden Molekulargewicht in der Regel nicht 0,3 Einheiten überschreiten. Die Ursache könnte nach ihm zum Teil in der Häufung der beiden Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom liegen. Später wurde eine größere Molekularrefraktion auch bei anderen Verbindungen beobachtet, welche den Trimethylenring enthalten. Den Hinweis hierauf verdanken wir Tschugaeff[2]), welcher zuerst folgende teils von Brühl, teils von Gustavson und Popper ermittelten Zahlen zusammenstellte:

Substanz	D_4^{20}	n_D	M gef.	M ber.	Diff.
Trimethylencarbonsäure	1,0879	1,43754	20,68	20,12	0,56
Dimethyl-1,1-trimethylen	0,6604	1,3659	23,74	23,02	0,72
Dichlortrimethylen	1,2071	1,44021	23,70	24,18	0,48
Caron	0,9567	1,47877	44,99	44,11	0,88
	im Mittel				0,66

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 1952 (1892). — [2]) Ibid. 33, 3122, 3124 (1900).

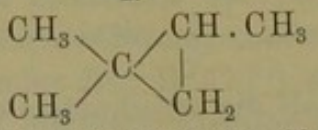
Obwohl eine völlige Übereinstimmung zwischen den einzelnen Werten für Δ nicht vorhanden ist, so stimmte doch der Mittelwert 0,66 nahe mit denjenigen überein, welche Tschugaeff teils aus eigenen Bestimmungen, teils aus den Angaben anderer Forscher für folgende Körper der Thujonreihe herleitete:

Substanz	D_4^{20}	nD	M_D gef. R	M_D ber. R	Diff.
Thujon	0,9166	1,45252	44,78	44,11	+ 0,67
Thujylalkohol	0,9210	1,46350	46,10	45,45	+ 0,65
Thujylmethyläther	0,8771	1,44541	50,94	50,21	+ 0,73
Thujen	0,8275	1,45042	44,21	43,54	+ 0,67
Thujylamin (nach Wallach)	0,8735	1,4608	48,04	47,43	+ 0,61
„ (nach Semmler)	0,8743	1,462	48,11		+ 0,67
			im Mittel		+ 0,67

Daraus schließt Tschugaeff, daß auch in den Derivaten des Thujons, welches ein bicyklisches Keton darstellt (vgl. S. 187), der Trimethylenring als eine Ringkomponente vorhanden ist.

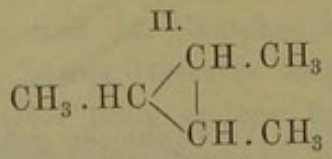
Etwas später wiesen Zelinsky und Zelikow[1]) nach, daß das von ihnen dargestellte Trimethyl-1,1,2-trimethylen (I.) sowie das Trimethyl-1,2,3-trimethylen (II.):

I.



Molekularrefraktion 28,81

II.



Molekularrefraktion 28,87

Refraktionswerte zeigten, welche den berechneten 27,63 um 1,2 Einheiten übersteigen.

Es läßt sich also allgemein hieraus schließen, daß der Trimethylenring, welcher der doppelten Bindung in bezug auf das Additionsvermögen und zum Teil auch auf die Oxydierbarkeit durch alkalische Kaliumpermanganatlösung[2]) ähnlich ist, auch eine Molekularrefraktion zeigt, welche die für einfache Bindungen übersteigt, ohne jedoch den Wert 1,707 für eine Äthylenbindung zu erreichen.

Hervorzuheben ist noch, daß auch das Pinen, welches eine Kombination eines Tetramethylenringes mit einem Sechsring enthält (vgl. S. 175), ein etwas größeres Refraktionsinkrement als das berechnete zeigt, worauf Brühl[3]) hingewiesen hat. Ob dies als eine spezifische Wirkung des in bicyklischer Bindung vorhandenen Tetramethylenringes anzusehen ist oder auf Verunreinigungen des untersuchten Materials beruht, bleibt unentschieden, da bis jetzt nur wenige Refraktionen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2859, 2867 (1901). — [2]) Zelinsky und Zelikow, ibid. **34**, 2857, 2859, 2867 (1901). — [3]) Ibid. **25**, 155 (1892).

timmungen über Tetramethylenderivate vorliegen. Hervorzuheben indes, daß Brühl[1]) auch für die molekulare Refraktion der Tetrahylencarbonsäure einen Wert ($M_{Na} = 25{,}13$) erhalten hat, welcher berechneten (24,72) um etwa 0,4 Einheiten übersteigt. Ein ßeres Beobachtungsmaterial wäre, in Anbetracht der Resultate in Trimethylenreihe, sehr erwünscht.

Die folgenden Zahlen zeigen, daß die Zunahme der molekularen raktions- und Dispersionskonstanten fast genau dieselbe ist wie in aliphatischen Reihe (Brühl):

	M_{Na}	M_α	$M_\gamma - M_\alpha$
remente von CH_2 in aliphatischen homologen Reihen	4,57	4,60	0,11
remente von Tetramethylen- bis Trimethylencarbonsäure	4,44	4,45	0,08

Aus den Untersuchungen Brühls war, wie erwähnt, hervorangen, daß die optische Wirkung doppelter Bindungen in der alilischen Reihe ebenso sicher hervortritt wie in der aliphatischen. rüber liegt ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial vor. Ein spees Interesse kommt den folgenden Bestimmungen Brühls[2]) über schrittweise erfolgte Hydrierung des Benzols bis zum Hexahylen zu:

	M_α		
	Beob.	Berechnet	Diff.
an	29,70	29,63	+ 0,07
ahydrobenzol	27,56	27,43	+ 0,13
rahydrobenzol	26,87	27,06	— 0,19
ydrobenzol	26,33	26,69	— 0,36
zol	25,93	26,32	— 0,39

Aus diesen Zahlen läßt sich entnehmen, daß im Dihydrobenzol zwei, Tetrahydrobenzol eine, im Hexahydrobenzol keine doppelte Bindung nanden ist. Die Schlußfolgerungen über die Konstitution des Ben-, welche Brühl weiter aus diesen Messungen zieht, fallen jedoch erhalb des Rahmens unserer Darstellung.

Schließlich wird hier noch auf eine vergleichende Untersuchung Haller und Müller[3]) über die Molekularrefraktionen der

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1228 (1899). — [2]) Ibid. **27**, 1065 4). — [3]) Compt. rend. **129**, 1005 (1899).

Alkyliden- und Alkylcampher, ferner von Nasini und Anderlini über das Drehungsvermögen von Carbonylverbindungen, sowie v Young und Fortey[2]) über die Refraktion des Cyklohexans sow seiner Chlorsubstitutionsprodukte hingewiesen.

Brühl ging bei seinen refraktometrischen Arbeiten auch auf d Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusamme setzung der Körper ein[3]). Er fand, daß der Wert

$$\frac{n_1^2 - 1}{(n_1^2 + 2)\,d} - \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\,d},$$

worin n_1 und n die Brechungsindices für zwei Lichtarten, d das spe fische Gewicht darstellt, ein konstantes, von Temperatur, Dich und Aggregationszustand nahezu unabhängiges Maß d spezifischen Dispersionsvermögens der Körper darstel Auch der Ausdruck

$$\frac{(n_1^2 - 1)\,M}{(n_1^2 + 2)\,d} - \frac{(n^2 - 1)\,M}{(n^2 + 2)\,d},$$

welcher als molekulare Dispersion bezeichnet wurde, da er d Molekulargewicht M als Faktor enthält, kann nach Brühl als spe fische Äußerung der stofflichen Zusammensetzung der ch mischen Verbindungen betrachtet und verwertet werd Die Molekulardispersion ist vorzugsweise eine konstituti Eigenschaft, noch entschieden empfindlicher gegen stru turelle Einflüsse als die Molekularrefraktion. Doch stellen Refraktion und die Dispersion keineswegs allgemein korrelative Eig schaften dar, wenn auch dies in vielen Fällen zutrifft. Gewisse str turelle Eigentümlichkeiten sind von fühlbarem Einfluß auf die Refr tions-, von kaum merklichem auf die Dispersionsverhältnisse, and wieder, und dies ist die Regel, wirken in weit höherem Maße auf Dispersion.

Brühl stellte fest, daß die Ortsisomerie ganz allgeme keinen oder nur einen unbedeutenden Einfluß auf das Z streuungsvermögen ausübt. Die Gegenwart oder Abwese heit von Äthylengruppen wird durch die Molekulardisp sion erkenntlich. Die Anzahl solcher Gruppen läßt sich jedoch diese Weise nicht mit gleicher Sicherheit wie vermittelst der Molekul refraktion feststellen; doch ergänzen und kontrollieren sich beide optisch Konstanten.

Wenn also der molekularen Dispersion die gleiche Zuverlässigk wie die der Refraktion abgeht, so gewährt sie doch nebenbei einen A schluß darüber, ob gegebenenfalls eine alicyklische oder olefinische V bindung vorliegt, oder ob ein alicyklischer Körper bicyklisch ist o

[1]) Chem. Centralbl. 1894, I, 665. — [2]) Journ. Chem. Soc. 77, (1900). — [3]) Zeitschr. phys. Chem. 7, 140 (1891); Ber. d. deutsch. chem. 24, 1826, 3701 (1891).

Äthylenbindung enthält. Folgende Beispiele[1]), worin M_α, M_γ, M_{Na} für die Strahlen α, γ, Na berechneten Molekularrefraktionen, O″ bonylsauerstoff und O< Äthersauerstoff bedeuten, erläutern dies:

	M_α	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
thyläthyläther	56,96	58,34	1,38
berechnet für $C_{12}H_{24}O<$ . . .			1,34

Hätte man es im vorliegenden Falle nicht mit einem ringförmigen, dern mit einem olefinischen Gebilde zu tun, so müßte die Molekular- ersion ungefähr um 0,23 höher gefunden worden sein.

	M_α	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
ylcampher	53,40	54,69	1,29
Berechnet für $C_{12}H_{20}O''$ . . .			1,27
nyläthyläther	54,88	56,19	1,31
Berechnet für $C_{12}H_{22}O<$ . . .			1,27
nphersäurediäthylester . .	67,32	68,89	1,57
Berechnet für $C_{14}H_{24}O''_2O_2<$.			1,61
nphersäuremonoäthylester	57,84	59,21	1,37
Berechnet für $C_{12}H_{20}O'O<O''_2$.			1,39

Schon aus diesen Zahlen ergibt sich, daß weder die einfache gbindung, noch die sogenannte Brückenbindung in den npherderivaten einen Einfluß auf die molekulare Disper- n ausüben.

Für das monocyklische Menthen, $C_{10}H_{18}$, und das bicyklische kspinen, $C_{10}H_{16}$, welche beide eine Äthylenbindung enthalten, ergaben [2]) folgende Dispersionswerte, welche mit den berechneten gut über- timmen (das Zeichen * bedeutet eine Äthylengruppe):

	M_α	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
then	45,62	46,92	1,30
Berechnet für $C_{10}H_{18}$*			1,27
ien	43,67	44,90	1,23
Berechnet für $C_{10}H_{16}$*			1,20

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3703 ff. (1891). — [2]) Ibid. **25**, 151 2).

Eine Äthylenbindung beeinflußt also auch bei mon und bicyklischen Verbindungen die Dispersion in bestimmt Richtung.

Wenngleich Brühl die oben angegebenen Erfahrungen auch seinen späteren Arbeiten[1]) bestätigt fand, so zeigte die molekulare D persion in vielen anderen Fällen, besonders bei denjenigen alicy lischen Verbindungen, welche mehrere Doppelbindungen sowie Carb nylsauerstoff enthalten[2]), recht beträchtliche Abweichungen. Die Zahl fielen um 0,12 bis 0,15 Einheiten sowohl höher wie niedriger (bei C vakrol sogar um 0,3 höher) aus. Dies beeinträchtigt natürlich d Wert der Dispersionsbestimmung als Diagnostikum für Körper der g nannten Art; bei den Carbonylverbindungen könnten die Abweichung allerdings auf einer Enolisation beruhen. Recht interessant sind relativ großen Abweichungen bei dem Caron, dem Thujon (Tanaceto sowie bei der Trimethylencarbonsäure, welche sämtlich den Trimethyl ring enthalten (vgl. auch über die Anomalien in der Refraktion die und ähnlicher Körper S. 282):

	$M_\gamma - M_\alpha$:		Differe
	Berechnet	Gefunden	
Caron	1,05	1,22	0,17
Thujon (Tanaceton)	0,99	1,11	0,12
Trimethylencarbonsäure	0,48	0,56	0,08
Tetramethylencarbonsäure	0,59	0,64	0,05

Ob dem Trimethylenring de facto ein höheres Dispersionsinkrem zukommt, muß späteren Untersuchungen, welche über ein reichliche Beobachtungsmaterial verfügen, überlassen werden. Dasselbe gilt die Tetramethylenverbindungen, deren einziger untersuchter Repräs tant, die Monocarbonsäure, einen Unterschied von nur 0,05 vom rechneten aufweist.

5. Drehung der Polarisationsebene.

In der alicyklischen Reihe tritt eine verhältnismäßig große Anz optisch aktiver Verbindungen auf.

Historisch wichtig ist, daß unter den Verbindungen, für wel Biot und Seebeck 1815 die optische Aktivität in flüssigem bzw. lösstem Zustande zuerst entdeckten, auch alicyklische vorhanden wa

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 151, 1788, 1796 (1892); 32, 1 (1899). — [2]) Ibid. 32, 1222 (1899).

ämlich Campher und Terpentinöl. Später wurde diese Erscheinung n vielen anderen im Pflanzenkörper erzeugten Stoffen nachgewiesen, elche einen völlig bzw. teilweise gesättigten Ringkern enthielten, und ese sowie ihre Derivate haben ein willkommenes Material[1]) zum udium der Bedingungen für die Aktivität geliefert. Ausnahmsweise nd aktive Verbindungen auch durch Spaltung synthetisch dargestellter, cemischer Körper entstanden.

Die bisher als optisch aktiv erkannten Körper enthalten sämtlich n Fünf- oder Sechsring oder gehören zu den bicyklischen Systemen, elche erstere mit einem Drei-, Vier-, Fünf- oder Sechsring kombiniert thalten. Es ist vorauszusehen, daß sich optische Isomerie[2]) auch i den monocyklischen Cyklopropan-, Cyklobutan- und Cykloheptan-rbindungen nachweisen lassen wird, wenn Spaltungsversuche bei den sher nur auf synthetischem Wege zugänglichen Typen vorgenommen rden.

Die optisch isomeren alicyklischen Körper treten, wie überall sonst, zwei entgegengesetzt, aber gleichdrehenden Formen auf. Folgende ispiele mögen hier Platz finden:

arvon	$[\alpha]_D = +$ 62 2	l-Carvon	$[\alpha]_D = -$ 62,46
orneol	„ $= +$ 37,33	l-Borneol	„ $= -$ 37,74
ampher	„ $= +$ 44,22	l-Campher	„ $= -$ 44,22
amphersäure . .	$[\alpha]_j = +$ 49,7	l-Camphersäure . .	$[\alpha]_j = -$ 49,5
socamphersäure .	„ $= +$ 48,4	l-Isocamphersäure .	„ $= -$ 48,6

Die beiden optischen Isomeren treten, wenn sie fest sind, oft zu ner racemischen Verbindung zusammen. Diese zeichnet sich überhaupt rch kleinere Löslichkeit und höheren Schmelzpunkt aus, z. B.:

Camphersäuren[3]):

	Schmelzpunkt Grad	Löslichkeit in 100 Tln. Wasser bei 20° =
amphersäure	187	6,96 Tle.
amphersäure	187	—
amphersäure	202—203	0,239 „

[1]) Wir verweisen in dieser Hinsicht auf: Landolt, Das optische Dre-ngsvermögen organischer Substanzen, 2. Aufl., S. 17 ff. (1898). — [2]) Über n Begriff „optisch isomer" vgl. Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 98 (1902). — [3]) Aschan, Acta Soc. scient. Fenniae. Tom. 21, Nr. 5 95).

Isocamphersäuren:

	Schmelzpunkt Grad	Löslichkeit in 100 Tln. Wasser bei 20° =
d-Isocamphersäure	171—172	0,356 Tle.
l-Isocamphersäure	171—172	0,337 „
r-Isocamphersäure	191	0,203 „

trans-Hexahydrophtalsäure[1]):

	Schmelzpunkt Grad
d-Säure	179—183
l-Säure	179—183
r-Säure	215

In einigen Fällen liegt der Schmelzpunkt der r-Verbindung bei derselben Temperatur und sogar niedriger wie bei den Komponenten; Beispiele:

Anhydride der Camphersäure:

	Schmelzpunkt Grad
d-Anhydrid	220—221
l-Anhydrid	220—221
r-Anhydrid	220—221

Anhydride der trans-Hexahydrophtalsäuren:

	Schmelzpunkt Grad
d-Anhydrid	164
l-Anhydrid	164
r-Anhydrid	140

In bezug auf das abweichende Verhalten der r-Verbindungen und über die Größe der Drehung bei den optisch isomeren alicyklischen Körpern überhaupt wird auf die Spezialwerke über optische Isomerie hingewiesen[2]).

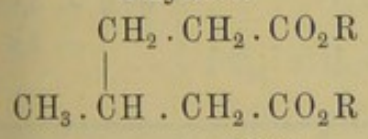
Bei der Anhydridbildung zweibasischer aktiver Säuren erleidet das Drehungsvermögen, wie dies auch in der aliphatischen Reihe beobachtet

[1]) Werner und Conrad, Ber. d. deutch. chem. Ges. **32**, 3046 (1899). — [2]) Vgl. Landolt, loc. cit., S. 68 ff.

worden ist, eine erhebliche Änderung. Aschan[1]) fand in bezug auf die Camphersäuren, deren Drehungsvermögen nahezu 50 ausmacht (vgl. oben), daß ihre Anhydride in Benzollösung nur schwach drehen und in Chloroformlösung inaktiv sind. Dies zeigt, daß aktive Substanzen unter Umständen keine Drehung aufweisen können, obwohl sie asymmetrisch gebaut sind; im vorliegenden Falle ließen sich die beiden Anhydride durch Aufnahme von Wasser wieder in die ursprünglichen aktiven Säuren umwandeln. Werner und Conrad[2]) beobachteten, daß, während die aktiven trans-Hexahydrophtalsäuren eine Drehung von etwa 18 zeigen, diese Konstante bei ihren Anhydriden unter Umkehrung des Zeichens etwa 76 beträgt. Diese meistens schroffe Veränderung der Drehung hängt mit der Bildung eines neuen Ringes zusammen[3]). Dasselbe läßt sich aus einem von Zelinsky[4]) mitgeteilten Fall ersehen. Die Methyladipinsäure besitzt nach Semmler[5]) ein spezifisches Drehungsvermögen von etwa + 4 (es beträgt nämlich α_D für eine 50prozentige alkoholische Lösung im 1dm-Rohr + 2°). Das daraus durch Kalkdestillation erhaltene Methyl-1-cyklopentanon-3- ist dagegen stark optisch aktiv, mit $[\alpha]_D = + 135{,}9$.

Auf Grund des folgenden Untersuchungsmateriales sind auch Haller und Desfontaines[6]) zu analogen Resultaten gelangt:

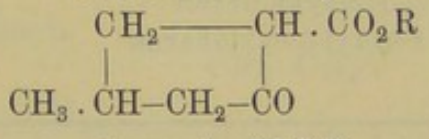
β-Methyladipinsäure-äthylester



$\alpha = + 2{,}30°$

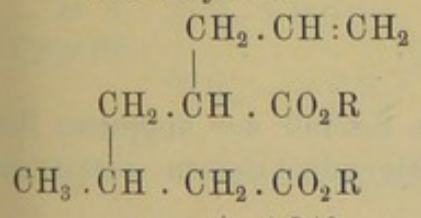
→

Methyl-1-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester



$\alpha = + 82{,}20°$

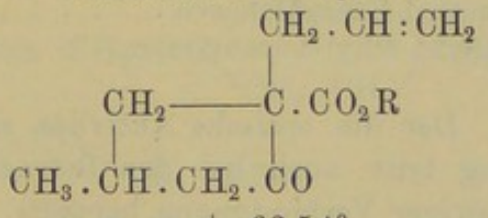
β-Methyl-δ-allyladipinsäureäthylester



$\alpha = + 4{,}24°$

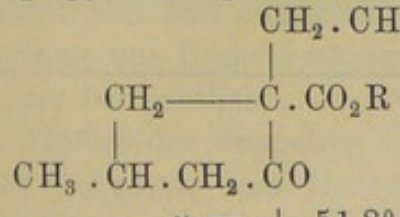
→

Methyl-1-allyl-4-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester



$\alpha = + 62{,}54°$

Methyl-1-n-propyl-4-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester



$\alpha = + 51{,}8°$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2011 (1894). — [2]) Ibid. **32**, 3048 (1899). — [3]) Vgl. Landolt, loc. cit., S. 263; van 't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., S. 109 (1894). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2489 (1902). — [5]) Ibid. **25**, 3516 (1892). — [6]) Compt. rend. **136**, 1613 (1903).

Es ist, wie die Verfasser hervorheben, die Umwandlung eines aktiven aliphatischen Moleküls in ein cyklisches von einer Erhöhung des Drehungsvermögens begleitet, und umgekehrt. Die Einführung des Allyl- und Propylradikals in das cyklische Molekül verringert das Drehungsvermögen. Die Drehung des Allylderivates ist größer[1]) als die des Propylderivates (vgl. ferner weiter unten).

Aus den Untersuchungen Waldens[2]) geht hervor, daß bei aliphatischen Verbindungen der Übergang einer einfachen Kohlenstoffbindung in die doppelte eine Erhöhung des Drehvermögens zur Folge hat. Der Mehrbetrag variiert ganz bedeutend; beispielsweise ist derselbe bei isobuttersaurem amyl—methakrylsaurem Amyl nur 0,57, bei hydrozimtsaurem—amylzimtsaurem Amyl 11,38.

In der alicyklischen Reihe läßt sich ebenfalls, wie Zelinsky[3]) hervorgehoben hat, ein beträchtlicher Einfluß der Äthylenbindung beobachten. Folgende von ihm dargestellte Reihe von aktiven Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} des Cyklopenten- und Cyklohexentypus läßt dies bei einem Vergleich mit den entsprechenden gesättigten Verbindungen ersehen:

	$[\alpha]_D$ =
Dimethyl-1, 3-cyklopentan	+ 1,78
Dimethyl-1, 3-cyklohexan	c : a + 0,65
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexan	— 2,9

	$[\alpha]_D$ =
Methyl-1-methylen-3-cyklopentan	+ 57,67
Dimethyl-1, 3-cyklohexen	+ 95
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexen	+ 56,8

Der die optische Aktivität steigernde Einfluß der doppelten Bindung tritt auch bei der Betrachtung folgender Reihen zusammengehöriger Verbindungen hervor:

Cyklopentanreihe:

	$[\alpha]_D$ =
Methyl-1-cyklopentanon-3	+ 135,9
Methyl-1-cyklopentanol-3	— 4,89
Methyl-1-jod-3-cyklopentan	— 2,30
Methyl-cyklopenten-2	+ 59,07

[1]) Vgl. auch Haller und March, Compt. rend. 138, 1665 (1904). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 569 (1896). — [3]) Ber. d deutsch. chem. Ges. 35, 2494, 2682 (1902).

Cyklohexanreihe[1]):

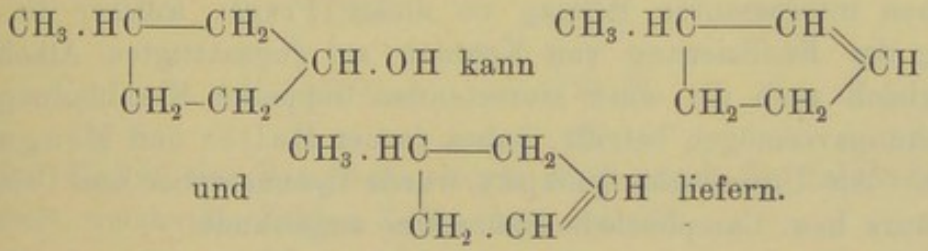
Methyl-1-cyklohexanon-3	α_D in 1 dm-Rohr =	+ 11° 23′
Methyl-1-cyklohexanol-3	„ „ 1 „ =	− 3° 40′
Methyl-1-jod-3-cyklohexan	„ „ 1 „ =	+ 2° 35′
Methyl-1-cyklohexen	α_D	+ 81,49

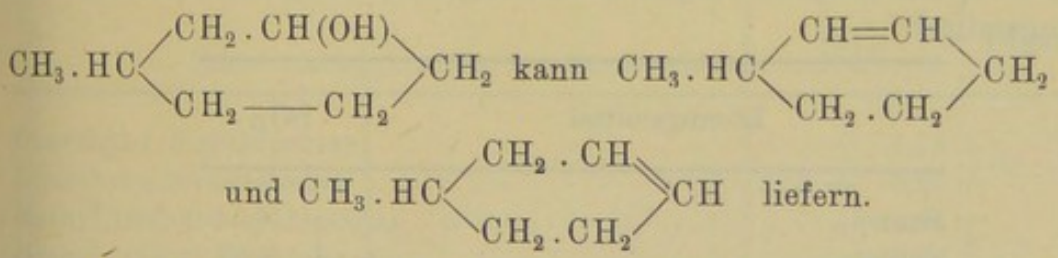
Doch ist zu bemerken, daß die mitgeteilten Zahlen vielleicht nicht miteinander direkt vergleichbar sind. Einerseits wird nämlich bei dem Übergang von den Ketonen in die Alkohole die Zahl der optisch isomeren Formen verdoppelt, weshalb letztere Gemenge zweier aktiver Stereomeren darstellen können. Ein aktives Keton von dem Schema ($CH_3 = x$; $O = yy$; $OH = z$; vgl. über den Sinn dieser Formelbilder im folgenden Abschnitt S. 346 ff.):

d-Methyl-1-cyklopentanon-3
oder -cyklohexanon-3

$\frac{x\,y}{y}$ gibt zwei Alkohole: cis- $\frac{x\,z}{\quad}$ und trans- $\frac{x}{z}$.

Andererseits kann die Wasserabspaltung aus den Alkoholen in zweierlei Art stattfinden, so daß die erhaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe Gemenge sein könnten:





Diese Bemerkungen betreffen auch die oben in der ersten Reihe angeführten gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Immerhin ist die Zunahme des Drehvermögens bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ganz beträchtlich.

Über den Einfluß der doppelten Bindung auf die Drehung liegen außerdem Untersuchungen von Haller und P. Th. Müller[2]) vor, welche einen Vergleich zwischen verschiedenen Benzyl- und Benzylidencamphern ermöglichen:

---

[1]) Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1534 (1897). — [2]) Compt. rend. **128**, 1370 (1899); **129**, 1005 (1899).

	$[\alpha]_D$ =
Benzylcampher	+ 181,82 bis 183,08
Piperonylcampher	+ 133,74
Cuminylcampher	+ 89,25
m-Methoxybenzylcampher	+ 127,36
p-Methoxybenzylcampher	+ 95,43

	$[\alpha]_D$ =
Benzalcampher	+ 421,25
Piperonalcampher	+ 435,40
Cuminalcampher	+ 495,68
m-Methoxybenzalcampher	+ 379,35
p-Methoxybenzalcampher	+ 467,07

Das spezifische Drehungsvermögen des Camphers beträgt c : a 42; während die Einführung der verschiedenen Benzylreste dieses nur um das Zwei- bis Vierfache erhöht, steigt es bei den Benzylidenverbindungen bis auf den zehnfachen Betrag. Ähnliches tritt nach Minguin [1]) auch für die Alkyl- bzw. Alkylidencampher ein.

Einen interessanten Beitrag zu dieser Frage, welcher die Einwirkung der Enolisierung von Ketonen zu ungesättigten Alkoholen, also zugleich auch die einer eintretenden doppelten Kernbindung auf das Drehungsvermögen betrifft, haben ferner Haller und Minguin [2]) geliefert. Als Untersuchungsobjekt wurde Cyancampher und Camphocarbonsäure bzw. Camphocarbonsäureester angewandt.

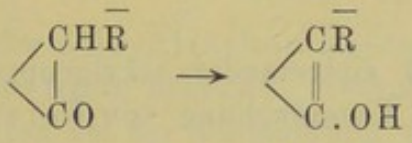
Bei Cyancampher ergaben sich folgende Werte für nachstehende Lösungsmittel:

Lösungsmittel	$[\alpha]_D$
Benzol	0
Toluol	+ 4,03
p-Xylol	+ 3,03
Alkohol	+ 12,16
Methylcyanid	+ 27,92
Äthylcyanid	+ 28,58
Methyljodid	+ 37,3
Propyljodid	+ 36,3
Ameisensäure	+ 42,4
Essigsäure	+ 45,4
Isobuttersäure	+ 48,4

[1]) Compt. rend. **136**, 751 (1903); **138**, 577 (1904). — [2]) Ibid. **136**, 1525 (1903).

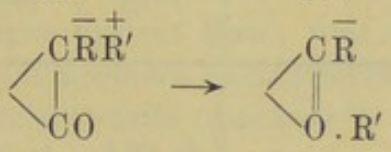
Für alkoholische Lösungen, welche auf die gleiche Menge des Cyancamphers 0,03, 0,06 und 0,12 g Natrium enthielten, wurde eine Steigerung des Drehungsvermögens auf bezüglich + 68,5, + 88,8 und + 132,4 beobachtet. Dagegen zeigten gleich starke wässerige Lösungen von Cyancampher mit 7,41 bis 29,67 g Natriumhydroxyd pro Liter das gleiche Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 162{,}15^0$. Während letzteres also in nicht ionisierenden Lösungsmitteln, wie Benzol und seinen Homologen, klein ist, steigt es in den stark ionisierenden, besonders in den Alkali enthaltenden, ganz beträchtlich. Dasselbe ließ sich auch bei der Camphocarbonsäure und ihren Alkylestern beobachten. Bei Verbindungen des Typus I. mit einem labilen Wasserstoffatom sind die Schwankungen der Drehung beim Übergang in den Typus II. ganz bedeutend:

I. II.



wogegen dies bei den Typen III. und IV. bei weitem nicht so stark hervortritt:

III. IV.



Der Einfluß der Ringhomologie wird durch die folgende Reihe illustriert, welche die Zahlen Zelinskys enthält:

	$[\alpha]_D$	Differenz
Dimethyl-1, 3-cyklopentan	+ 1,78	— 1,09
Dimethyl-1, 3-cyklohexan	c : a + 0,69	
Methyl-1-äthyl-3-cyklopentan	+ 4,34	— 7,24
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexan	— 2,9	
Methylcyklopenten	+ 59,07	+ 22,4
Methylcyklohexen	+ 81,49	

Bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen scheint also eine Verminderung des Drehungswertes einzutreten, wenn der Fünfring zum Sechsring erweitert wird, bei den ungesättigten ist dies dagegen mit einer beträchtlichen Vergrößerung verbunden, doch sind diese Schlußfolgerungen aus den auf S. 291 angeführten Gründen unsicher, da man nicht weiß, ob hier ein einheitliches und deshalb vergleichbares Material vorliegt. Dasselbe läßt sich auch über die Zahlen der folgenden Reihe bemerken, welche den Einfluß der durch Anwachsen einer

Seitenkette, sowie der durch Hinzutritt weiterer Methylgruppen erzeugten Homologie zeigen soll; in der Tat läßt dieselbe keine Regelmäßigkeit erkennen:

		$[\alpha]_D$	Differenz
Dimethyl-1, 3-cyklopentan	c : a	+ 1,78	+ 2,56
Methyl-1-äthyl-3-cyklopentan		+ 4,34	
Dimethyl-1, 3-cyklohexan		+ 0,69	— 3,59
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexan		— 2,9	
Dimethyl-1, 3-cyklohexen		+ 95	— 28,2
Methyl-1-äthyl-3-cyklohexen		+ 56,8	
Methylcyklohexen		+ 81,49	+ 13,51
Dimethylcyklohexen		+ 95,0	

Über den Einfluß eintretender Alkylgruppen in das Bornylamin liegt eine ausführliche Untersuchung von Forster[1]) vor, woraus wir folgende Zahlen entnehmen:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[M]_D$ in Benzol	$[M]_D$ in Alkohol
Bornylamin	—	—	+ 87,3	+ 70,7
Methylbornylamin	+ 96,8	+ 161,6	160,1	135,3
Äthylbornylamin	93,0	168,3	163,4	136,4
n-Propylbornylamin	89,0	173,5	169,8	140,4
i-Propylbornylamin	84,0	163,8	158,1	123,4
Butylbornylamin	81,7	170,7	167,8	135,4
Dimethylbornylamin	62,5	113,1	107,8	88,1
Diäthylbornylamin	—	—	130,8	105,5
Benzylbornylamin	—	—	204,3	183,9
o-Nitrobenzylbornylamin	—	—	213,1	176,2
p-Nitrobenzylbornylamin	—	—	224,3	191,8

Eine Methylgruppe steigert das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ bedeutend, wogegen die Konstante beim Anwachsen des Alkyls wieder abnimmt. Dagegen zeigt die molekulare Drehung $[M]_D$ ein Maximum bei der n-Propylverbindung. Mit dem Eintritt eines zweiten Methyls in die Aminogruppe erfolgt eine beträchtliche Verminderung der Drehung. Durch das Benzyl- und die Nitrobenzylradikale wird sie erheblich vergrößert. Bemerkenswert sind die großen Unterschiede der molekularen Drehung in Benzol- und Alkohollösung, welche besonders bei den Benzylverbindungen hervortritt.

Besonders starke Wirkung zeigt der Übergang des Stickstoffs vom

[1]) Journ. Chem. Soc. 75, 934 (1899).

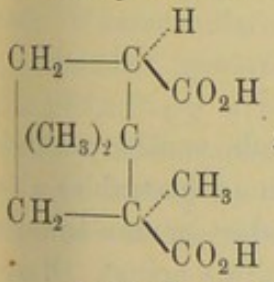
dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand; während der Eintritt von Alkylgruppen bei ersterem eine Erhöhung der Rechtsdrehung bewirkt, findet das Umgekehrte bei dem fünfwertigen Stickstoff statt, wie folgende Zahlen über die Jodide der Basen zeigen:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Bornylaminhydrojodid	+ 16,0	+ 44,9
Trimethylbornylammoniumjodid	— 3,9	— 12,6
Dimethyläthylbornylammoniumjodid	— 3,3	— 11,1
Dimethylpropylbornylammoniumjodid	— 4,1	— 14,4
Dimethylbutylbornylammoniumjodid	— 3,1	— 11,3

Auch hier ist die Veränderung bei der Propylverbindung die größte.

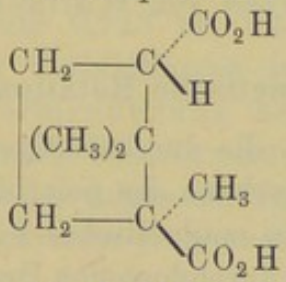
Über den Einfluß der alicyklischen cis-trans-Isomerie auf die optische Drehung ist nur wenig bekannt. Hervorzuheben ist zunächst, daß in den Camphersäuren bei der Umlagerung von der cis-Form (die Camphersäuren mit $[\alpha]_j = + 49{,}6$) in die trans-Form (die Isocamphersäuren mit $[\alpha]_j = - 48{,}5$) ein fast gleich großes, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen auftritt. Hierbei findet die Umlagerung nur bei dem einen carboxylhaltigen System statt, weil sonst z. B. aus der d-Camphersäure die spiegelbildisomere l-Camphersäure, welche auch eine cis-Verbindung ist, entstehen würde (Aschan[1]):

d-Camphersäure



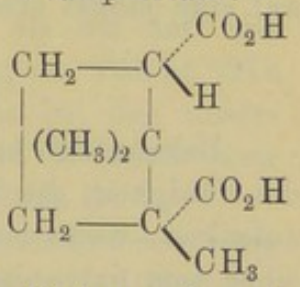
gibt

l-Isocamphersäure



und nicht

l-Camphersäure



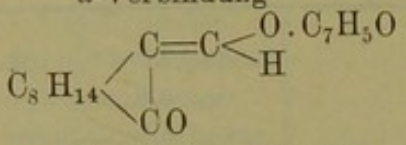
In anderen Fällen ist die Veränderung in der Drehung der cis-trans-Isomeren zwar beträchtlich, aber nicht von einer Veränderung des Zeichens begleitet, wie bei den von Wallach[2]) dargestellten Limonennitrosochloriden:

		$[\alpha]_D$
d-Limonen	α-Nitrosochlorid	+ 313,4
	β-Nitrosochlorid	+ 240,3
l-Limonen	α-Nitrosochlorid	— 314,8
	β-Nitrosochlorid	— 242,2

[1]) Ann. Chem. Pharm. **316**, 217 (1901). — [2]) Ibid. **252**, 108 (1889); **270**, 171 (1892).

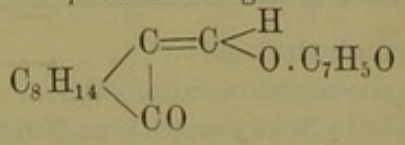
Die Wirkung der aliphatischen cis-trans-Isomerie läßt sich bei den von Bishop, Claisen und Manasse[1]) untersuchten stereomeren Oxymethylencampherbenzoaten ersehen, welche unzweifelhaft stereomer sind[2]). Sie enthalten eine cyklische asymmetrische Gruppe, den Campherrest, mit einem Äthylenrest $>C=C<^{a}_{b}$ verbunden.

α-Verbindung



$[\alpha]_D = + 139{,}02$

β-Verbindung



$[\alpha]_D = + 159{,}29$

Hieraus ergibt sich, daß die aliphatische cis-trans-Isomerie von Einfluß ist auf die durch ein und dasselbe asymmetrische System, den Campherrest, erzeugte Drehung.

Zum Teil recht beträchtliche Unterschiede in der Drehung, die auf derselben Ursache beruhen, ergaben sich aus einer von Hartwall[3]) ausgeführten ausführlichen Untersuchung über das Drehungsvermögen der sauren und neutralen d- und l-Borneolester, sowie der l-Menthol-ester der Maleïn- und Fumarsäure, Citrakonsäure und Mesakonsäure. Dadurch werden die älteren Untersuchungen Waldens[4]) über die Wirkung der aliphatischen cis-trans-Isomerie auf das aktive System des Fuselölamylalkohols bestätigt.

Über den optischen Einfluß der geometrischen Isomerie, welche durch den doppelt gebundenen Oximstickstoff bedingt ist, verweisen wir auf eine jüngst erschienene Arbeit von Wallach[5]).

6. Magnetische Rotation.

Bekanntlich erhalten fast alle durchsichtigen Stoffe vorübergehend die Fähigkeit, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles abzulenken, wenn man sie in ein magnetisches Feld oder in das Innere einer vom galvanischen Strom durchflossenen Drahtspirale bringt. Diese von Faraday 1846 entdeckte Erscheinung wurde seit 1882 von W. H. Perkin sen.[6]) in bezug auf den Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung näher untersucht. Die von ihm als spezifische Rotation bezeichnete Konstante r bedeutet das Verhältnis, in welchem der untersuchte Stoff einerseits und andererseits eine in demselben magnetischen Felde befindliche Wassersäule zueinander stehen. Dabei müssen sich die Längen der Schichten umgekehrt wie ihre spezi-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 281, 331 (1894). — [2]) Aschan, Privatmitteilung. — [3]) Studien über das optische Drehungsvermögen aliphatisch cis-trans-isomerer Verbindungen. Dissertation, Helsingfors 1904, S. 40. — [4]) Zeitschr. phys. Chem. 15, 651 ff. (1894); 20, 377 ff. (1896). — [5]) Ann. Chem. Pharm. 332, 337 (1904). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1368 (1882); Journ. Chem. Soc. 45, 430 (1884); 65, 404 (1894); 69, 1025 (1896); Zeitschr. phys. Chem. 21, 451, 561 (1896).

fischen Gewichte verhalten. Wenn α den Drehungswinkel bezeichnet, den eine Säule von der Länge l des untersuchten Stoffes mit der Dichte d zeigt, und die entsprechenden Werte für Wasser α_1, l_1 und d_1 sind, so ist die spezifische Rotation

$$r = \frac{\alpha l_1 d_1}{\alpha_1 l d}.$$

Die molekulare Rotation wird hieraus durch Multiplikation mit $\frac{M}{18}$ erhalten, worin M das Molekulargewicht des Stoffes und 18 das des Wassers bezeichnen.

Es hat sich gezeigt, daß die molekulare Rotation eine in hohem Grade konstitutive Eigenschaft der Körper ist. Sie kann aus einer Formel

$$r = C + n.1{,}023$$

berechnet werden, worin C eine in den verschiedenen Reihen wechselnde Konstante, n die Anzahl der CH_2-Gruppen darstellt. C ist bei Paraffinen und Isoparaffinen, bei den isomeren Alkoholreihen, bei den Stellungsisomeren der Benzolreihe und sogar bei den Stereomeren des cis-trans-Typus verschieden und schwankt für verschiedene Reihen ganz beträchtlich.

Den Einfluß der Ringbindung auf die magnetische Rotation hat Perkin sen. in einer Abhandlung[1]) vom Jahre 1902 behandelt.

In der aliphatischen Reihe erzeugt eine Äthylenbindung eine Erhöhung der molekularen Drehung, welche trotz der Verminderung um zwei Wasserstoffatome um 0,743 bis 1,112 größer als die der entsprechenden gesättigten Verbindungen ist. Dagegen führt die Ringbindung eine Verminderung herbei, welche bei den untersuchten Monocarbonsäuren, Dicarbonsäureestern und Ketonen etwa — 0,60 beträgt, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

	Molekulare Rotation	Differenz für Ringbindung
Ameisensäure + 3 × CH_2 = 1,671 + 3 × 1,023[2]) .	4,740	
Trimethylencarbonsäure	4,141	— 0,599
Essigsäure + 3 × CH_2 = 2,525 + 3 × 1,023 . . .	5,594	
Tetramethylencarbonsäure	5,048	— 0,546
Propionsäure + 3 × CH_2 = 3,462 + 3 × 1,023 . .	6,531	
Pentamethylencarbonsäure	5,891	— 0,640
Valeriansäure + 3 × CH_2 = 5,513 + 3 × 1,023 . .	8,582	
Methylhexamethylencarbonsäure	7,975	— 0,607

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 292 (1902). — [2]) Über den Grund dieser Berechnungsweise bei dem Vergleich vgl. Loc. cit., S. 293.

	Molekulare Rotation	Differenz für Ringbindung
Diäthyloxalat + 3 × CH_2 = 6,654 + 3 × 1,023 . .	9,723	— 0,557
Trimethylendicarbonsäurediäthylester	9,166	
Diäthylmalonat + 3 × CH_2 = 7,410 + 3 × 1,023 .	10,479	— 0,539
Tetramethylendicarbonsäurediäthylester	9,940	
Aceton + 3 × CH_2 = 3,516 + 3 × 1,023	6,585	— 0,684
Tetramethylenmethylketon	5,901	
Methyläthylketon + 3 × CH_2 = 4,452 + 3 × 1,023	7,521	— 0,610
Tetramethylenäthylketon	6,911	

Der Vergleich zwischen Cyklohexan und Hexan zeigt, daß d Differenz wegen der Ringbindung für die Kohlenwasserstoffe größer i als — 0,60 und in diesem Falle — 0,982 beträgt:

	Molekulare Rotation	Differenz
Hexan	6,646	— 0,982
Cyklohexan	5,664	

Bei dem Monochlor- und Dichlorcyklohexan ist der Einfluß d Ringbindung wieder kleiner, und zwar fällt derselbe mit der Anza der Chloratome:

	Molekulare Rotation		Differenz für die Ringbindu
	Gefunden	Berechnet	
Chlorcyklohexan	7,489	8,125	— 0,636
Dichlorcyklohexan	8,930	9,413	— 0,483

Der Einfluß einer Äthylenbindung in einem monocyklischen G bilde geht aus folgenden Zahlen hervor:

	Molekulare Rotation	Differenz
Tetrahydrobenzol	6,392	+ 0,734
Cyklohexan	5,658	

Diese Differenz ist praktisch dieselbe wie die (+ 0,720) für ungesättigten Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe gefundene.

Oben wurde gezeigt, daß eine einfache Bindung bei einer Anzahl
n Körpern eine Veränderung in der magnetischen Rotation von etwa
0,60 erzeugt. Aus den Bestimmungen Perkins geht nun weiter
vor, daß die bicyklischen Körper fast die doppelte Ver-
nderung zeigen. Als Differenzen wurden gefunden

Für Campher . . . . . — 1,290
Für Borneol . . . . . — 1,273,

hrend das monocyklische Menthol den Unterschied von nur — 0,694
gt.

Ein spezielles Interesse kommt den Bestimmungen der magnetischen
tation für Camphen, Pinen und die Limonene zu. Camphen ent-
lt einen Doppelring und ist außerdem ungesättigt. Unter Berück-
htigung des letzteren Umstandes ergab sich für die zweifache Ring-
ndung allein eine Differenz von — 1,331, welche nur wenig von der
s Camphers abweicht. Die molekulare Rotation des Pinens erwies
h um 0,159 höher als die des Camphens. Für die beiden aktiven
monene wurde die Zahl 11,204, statt des unter Berücksichtigung der
hylenbindung im Kerne sowie in der Seitenkette berechneten Wertes
,205 erhalten. Für die Ringbindung allein ergab sich für die Li-
nene dieselbe Differenz von — 0,982 wie für das Cyklohexan (siehe
en).

In bezug auf den Einfluß verschiedener Substituenten auf die
olekulare Rotation der Körper der Campher- und Dipentenreihe mag
r nur auf die Perkinsche Abhandlung[1]) verwiesen werden.

Allgemeineres Interesse gebührt aber dem Befunde, daß die Er-
iterung der Polymethylenringe um die Gruppe CH_2 fast denselben
wachs von rund 1,023 in magnetischer Rotation erzeugt wie in der
phatischen Reihe. Dies geht aus den für folgende ringhomologe ali-
klische Monocarbonsäuren ermittelten Zahlen hervor:

	Molekulare Rotation	Differenz
ntamethylencarbonsäure	5,891	1,023
ethylpentamethylencarbonsäure	6,914	
ethylhexamethylencarbonsäure	7,973	1,059

Übrigens verfügen wir bis auf weiteres bei den alicyklischen Ver-
ndungen über ein allzu spärliches Material, um feinere Unterschiede
der magnetischen Rotation, welche auf Veränderungen im moleku-
ren Bau beruhen, beobachten zu können. Hoffentlich wird der ver-
ente Forscher, welchem wir unsere Kenntnisse über diesen ungewöhn-

[1]) Journ. Chem. Soc. 81, 301 ff. (1902).

lich stark konstitutiven Faktor verdanken, seine Untersuchungen a auf dem alicyklischen Gebiete fortsetzen und erweitern.

7. Dissoziationskonstanten alicyklischer Säuren.

Durch die von Ostwald[1]) aus der Dissoziationstheorie der El trolyte abgeleitete und durch die Erfahrung in weitestem Umfa bestätigte Gleichung

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)}{1-\frac{\mu_v}{\mu_\infty}} = \frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)} = kv$$

hat sich der Einfluß wechselnder Verdünnung auf die Leitfähigkeit, die Änderung der molekularen Leitfähigkeit, bei mäßig dissoziier binären Elektrolyten, insbesondere der Säuren, quantitativ darste lassen. In der Gleichung bedeutet μ_v die Leitfähigkeit bei der gewandten Verdünnung v (in Litern ausgedrückt), μ_∞ die Leitfähigk bei unendlicher Verdünnung. Die Konstante k hat sich nach den fassenden Untersuchungen Ostwalds[2]) über die organischen Säu als eine von der Konstitution der betreffenden Säuren stark abhäng Größe gezeigt, wodurch ihr erhebliches Interesse zukommt. Da meist einen sehr kleinen Wert hat, wendet man statt ihrer $K = 10$ an und nennt K die Dissoziationskonstante oder besser den D soziationskoeffizienten.

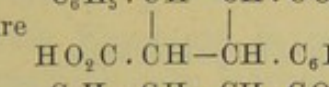
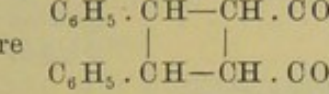
Über die Leitfähigkeit der alicyklischen Carbonsäuren liegen bis nur spärliche Angaben vor. Wir stellen sie in der folgenden Tab zusammen[3]):

a. Säuren der Cyklopropanreihe.

	K	Autor
1. Cyklopropancarbonsäure	0,00144	Dalle[4])
2. Cyklopropandicarbonsäure-1,1	2,14	Smith

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 270 (1888); Ostwald und Luth Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl., S. 412 (1902). — [2]) Aus den Abh lungen der Königl. sächs. Ges. f. Wissenschaften **15**, Nr. 2 (1889); Zeits phys. Chem. **3**, 170, 241, 369 (1889). — [3]) Außer in den Abhandlungen vorigen Zitates liegen Angaben hierüber vor von Bethmann, ibid. **5**, (1890); Bader, ibid. **6**, 289 (1890); Walden, ibid. **8**, 431 (1891); **10**, 638 (1892); Smith, ibid. **25**, 144, 193 (1898); Walker, Journ. Chem. **61**, 696 (1892); **65**, 576, 586 (1894); einzelne Angaben sind unter den Aut angegeben. — [4]) Chem. Centralbl. **1902**, I, 914.

b. Säuren der Cyklobutanreihe.

	K	Autor
Cyklobutancarbonsäure	0,00182	Walker
Cyklobutandicarbonsäure-1, 1	0,0800	Smith
Cyklobutandicarbonsäure-1, 2 (cis-)	0,0066	Walker
Cyklobutandicarbonsäure-1, 2 (trans-)	0,0028	„
α-Truxillsäure 	0,00497	Bader
γ-Truxillsäure 	0,0108	„

c. Säuren der Cyklopentanreihe.

Campholsäure (Tetramethyl-1, 2, 2, 3-cyklopentancarbonsäure-1)	0,00044	Ostwald
Cyklopentandicarbonsäure-1, 2 (cis-)	0,0158	Walker
Cyklopentandicarbonsäure-1, 2 (trans-)	0,0120	„
Cyklopentandicarbonsäure-1, 3 (cis-)	0,00536	Popischill[1])
Cyklopentandicarbonsäure-1, 3 (trans-)	0,00504	„
d- und l-Camphersäure (Trimethyl-1, 2, 2-cyklopentandicarbonsäure-1, 3)	0,00229	Smith
l-Isocamphersäure	0,00174	„
Isolauronolsäure	0,0018	Walker
cis-trans-Campholytsäure	0,00093	„

d. Säuren (gesättigte) der Cyklohexanreihe.

Cyklohexandicarbonsäure-1, 2 (cis-)	0,0044	Ostwald[2])
Cyklohexandicarbonsäure-1, 2 (trans-)	0,0062	„ [2])
Cyklohexandicarbonsäure-1, 4 (cis-)	0,0050	Smith
Cyklohexandicarbonsäure-1, 4 (trans-)	0,00456	„
Cyklohexantetracarbonsäure-1, 1, 3, 3	0,12	Walker

e. Ungesättigte Säuren der Cyklohexanreihe.

Δ^1-Tetrahydrophtalsäure	0,059	Ostwald[2])
Δ^2-Tetrahydrophtalsäure	0,0076	Smith
Δ^4-Tetrahydrophtalsäure (trans-)	0,0118	Ostwald[2])
$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure	0,0155	„
$\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure	0,0172	„
$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure (trans-)	0,0246	„
Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure	0,0050	Smith

f. Säuren der Benzocyklohexanreihe. (Hydronaphtalinreihe.)

Tetrahydro-α-naphtoësäure	0,00445	Bethmann
Δ^1-Dihydro-α-naphtoësäure	0,0114	„

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1955 (1898). — [2]) Vgl. v. Baeyer, Chem. Pharm. **269**, 162 (1892).

f. Säuren der Benzocyklohexanreihe.
(Hydronaphtalinreihe.)

	K	Autor
30. Δ^3-Dihydro-α-naphtoësäure	0,0081	Bethma
31. Tetrahydro-β-naphtoësäure	0,0025	Bader
32. Δ^1-Dihydro-β-naphtoësäure	0,0029	„
33. Δ^2-Dihydro-β-naphtoësäure	0,00515	„

g. Säuren der Cycloheptanreihe.

34. Δ^1-Cycloheptencarbonsäure	0,000963	Roth[1])
35. Δ^2-Cycloheptencarbonsäure	0,00261	„
36. α-Isophenylessigsäure ($\Delta^{1,3,5}$-Heptatriencarbonsäure?)	0,00367	Bader
37. β-Isophenylessigsäure ($\Delta^{1,4,6}$-Heptatriencarbonsäure?)	0,00401	„
38. γ-Isophenylessigsäure ($\Delta^{1,3,6}$-Heptatriencarbonsäure?)	0,00379	Roth-mun
39. δ-Isophenylessigsäure ($\Delta^{2,4,6}$-Heptatriencarbonsäure?)	0,00396	„

Das vorhandene Material erlaubt nur in einem Fall, den Einfluß d eigentlichen Homologie auf den Dissoziationskoeffizienten zu beurtei und zwar in der Pentamethylenreihe. Vergleichen wir nämlich die Cyl pentandicarbonsäuren-1,3 (Nr. 11 in der Tabelle) mit den Camph säuren, welche drei Methyle mehr enthalten (Nr. 12 und 13), so fin wir, daß die in sich kleinen Dissoziationskonstanten sowohl in der wie in der trans-Reihe abnehmen. Ob dies allgemein ist, läßt leider nicht ersehen. Zwei zum Carboxyl in benachbarter Stellung findliche Phenylgruppen erhöhen die Konstante, was beim Vergleich Truxillsäuren (Nr. 7 und 8) mit der cis-Cyklobutandicarbonsäure- (Nr. 5) erhellt.

In betreff des Effektes der Ringhomologie lassen sich kaum Re aufstellen. Für die gesättigten Monocarbonsäuren liegen nur Beispiele vor, die Cyklopropan- und Cyklobutancarbonsäure, welche schwache Säuren sind, mit bezüglich $K = 0{,}00144$ und $0{,}00182$; Affinität würde also in den beiden ersten Reihen unbedeutend mit Erweiterung des Ringes steigen. Für die beiden 1,1-Dicarbonsäu derselben Reihen findet das Umgekehrte statt: von der ungewöhn starken Cyklopropandicarbonsäure-1,1 ($K = 2{,}14$) fällt die Di ziationskonstante bedeutend, indem die Cyklobutandicarbonsäure $= 0{,}08$) etwa 25 mal schwächer ist.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2032 (1900). — [2]) Ibid. **32**, (1899).

Bei den 1,2-Dicarbonsäuren, welche auch verhältnismäßig schwache äuren sind und die hier nochmals angeführt werden:

cis-Reihe	K	trans-Reihe	K
yklobutandicarbonsäure-1, 2	0,0066	Cyklobutandicarbonsäure-1, 2	0,0028
yklopentandicarbonsäure-1,2	0,0158	Cyklopentandicarbonsäure-1,2	0,0120
yklohexandicarbonsäure-1, 2	0,0044	Cyklohexandicarbonsäure-1, 2	0,0062

ndert sich die Konstante in der Art, daß eigentümlicherweise die yklopentanverbindungen stärker sind als die Säuren der Cyklobutan- nd Cyklohexanreihe.

Die Stärke der Dicarbonsäuren nimmt mit der Entfernung der arboxyle ab. Besonders wird dies beim Vergleich der 1,1- und ,2-Säuren ersichtlich; letztere erweisen sich (in dem einzig vergleich- aren Fall Nr. 3 u. 4) viel schwächer. Dagegen übt die weitere Ent- rnung der Carboxyle aus der 1,2-Stellung in die 1,3- bzw. 1,4-Stellung nen unbedeutenderen Einfluß aus:

	K	K
4. Cyklobutandicarbonsäure-1,1	0,0800	—
5 u. 6. Cyklobutandicarbonsäure-1,2 . .	(cis-) 0,0066	(trans-) 0,0028
0. Cyklopentandicarbonsäure-1,2	„ 0,0158	„ 0,0120
1. Cyklopentandicarbonsäure-1,3	„ 0,00536	„ 0,00504
6. u. 17. Cyklohexandicarbonsäure-1,2 . .	„ 0,0044	„ 0,0062
8. u. 19. Cyklohexandicarbonsäure-1,4 . .	„ 0,0050	„ 0,00456

Bei den aliphatisch cis-trans-isomeren Säuren ist die cis-Modifikation rheblich stärker als die trans-Form, wie Ostwald[1]) an den folgenden äuren gezeigt hat:

	K		K
Maleïnsäure	1,17	Citrakonsäure	0,340
Fumarsäure	0,093	Mesakonsäure	0,079

Ähnliches läßt sich auch in der alicyklischen Reihe bemerken, nur ind die Unterschiede hier kleiner, da die Carboxyle der trans-Ver- indungen wegen der Ringbindung einander räumlich näher liegen, nd in einem Falle, nämlich bei der Cyklohexandicarbonsäure-1, 2 Hexahydrophtalsäure), ist die trans-Form sogar etwas stärker:

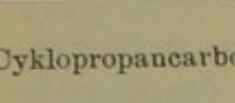
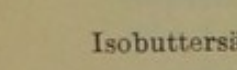
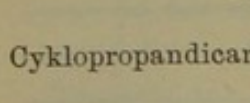
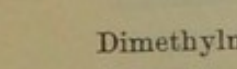
[1]) Zeitschr. phys. Chem. 3, 380 (1889).

	K
Cyklobutandicarbonsäure-1,2 (cis-)	0,0066
Cyklobutandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0028
Cyklopentandicarbonsäure-1,2 (cis-)	0,0158
Cyklopentandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0120
Cyklopentandicarbonsäure-1,3 (cis-)	0,00536
Cyklopentandicarbonsäure-1,3 (trans-)	0,00504
Cyklohexandicarbonsäure-1,2 (cis-)	0 0044
Cyklohexandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0062
Cyklohexandicarbonsäure-1,4 (cis-)	0,0050
Cyklohexandicarbonsäure-1,4 (trans-)	0,00456

Die Vermehrung der Anzahl der Carboxyle steigert, wie in alle anderen Reihen, die Dissoziationskonstante:

	K
Cyklobutancarbonsäure	0,00182
Cyklobutandicarbonsäure-1,1	0,0800
Cyklobutandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0028
Cyklohexandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0062
Cyklohexandicarbonsäure-1,4 (trans-)	0,00456
Cyklohexantetracarbonsäure-1,1,3,3	0,12

Was dann den Einfluß der Ringbindung betrifft, so läßt e sich aus der folgenden Reihe ersehen:

	K
Cyklopropancarbonsäure, 	0,00144
Isobuttersäure, 	0,00149
Cyklopropandicarbonsäure-1,1, 	2,14
Dimethylmalonsäure, 	0,077
Cyklobutandicarbonsäure-1,2 (cis-)	0,0066
Dimethylbernsteinsäure (cis-)	0,0123
Cyklobutandicarbonsäure-1,2 (trans-)	0,0028
Dimethylbernsteinsäure (trans-)	0,0191
Hexahydrophtalsäure (cis-)	0,0044
Diäthylbernsteinsäure (cis-)	0,0343
Hexahydrophtalsäure (trans-)	0,0062
Diäthylbernsteinsäure (trans-)	0,0245

Im allgemeinen tritt durch die Ringbindung eine Erniedrigung s Dissoziationsvermögens ein, mit einer einzigen Ausnahme, welche ch kundgibt in der etwa 30fachen Vermehrung der Dissoziationsnstante der Dimethylmalonsäure, wenn sie unter Verkettung der iden Methylgruppen zu Cyklopropandicarbonsäure-1,1 wird.

Hier sei noch die einzige Angabe mitgeteilt, welche sich auf den nfluß der Ringbindung auf die Dissoziationsfähigkeit von Aminen zieht. Dalle[1]) hat folgende Zahlen erhalten:

	K
imethylenmethylamin, $\begin{matrix} H_2C \\ \vert \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.NH_2 + H_2O$ . . .	0,044
butylamin, $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.NH_2 + H_2O$	0,031

e Ringbindung erzeugt also hier eine kleine Vermehrung der Basizität.

Schließlich mag noch einiges über die Einwirkung der doppelten ndungen auf die Dissoziation erwähnt werden. Wie in der alitischen Reihe wirkt die benachbarte $\alpha\beta$-Stellung der Äthylengruppe allgemeinen erhöhend auf die Konstante, was aus der mitgeteilten belle zu ersehen ist (man vgl. Nr. 21 mit 22 und 23, 29 mit 30). ch ist auch das Gegenteil zu bemerken (vgl. 32 und 33, 24 und 25 it 26[2]).

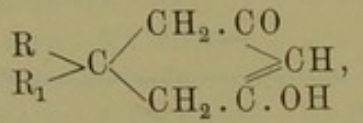
Von erheblichem Interesse ist die folgende Zusammenstellung über öglichst vergleichbare Verbindungen, woraus die Veränderung des ssoziationsvermögens bei abnehmendem Wasserstoffgehalt, also bei ntritt einer oder mehrerer Doppelbindungen, hervortritt:

	K
Hexahydrophtalsäure (trans-)	0,0062
Δ^2-Tetrahydrophtalsäure	0,0076
$\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure	0,0172
Phtalsäure	0,121
Tetrahydro-β-naphtoësäure	0,0025
Δ^2-Dihydro-β-naphtoësäure	0,00515
β-Naphtoësäure	0,00678
Tetrahydro-α-naphtoësäure	0,00445
Δ^1-Dihydro-α-naphtoësäure	0,0114
Δ^3-Dihydro-α-naphtoësäure	0,0081
α-Naphtoësäure	0,0204

[1]) Chem. Centralbl. 1902, I, 914. — [2]) Vgl. auch Fichter und Pfister, nn. Chem. Pharm. 334, 201 (1904).

Die Dissoziationskonstante steigt also in sämtlichen Fällen mit de Anzahl der Doppelbindungen. Dasselbe läßt sich bei den ungesättigte Säuren der Cycloheptanreihe (Nr. 34 bis 39) beobachten.

In einer belehrenden Abhandlung haben ferner v. Schilling un Vorländer[1]) den Einfluß der Ringbindung auf die Acidität b cyklischen Diketonen (bzw. den entsprechenden Enolformen derselbe im Vergleich mit ähnlich konstituierten Verbindungen mit offener Kett untersucht. Sie finden, daß das Hydroresorcin und seine Homologe des Typus



wo R und R′ auch Wasserstoff sein kann, viel stärkere Säuren als d aliphatischen β-Diketone sind, wie folgende Tabelle zeigt:

	K
Hydroresorcin	0,00055
Methylhydroresorcin	0,00057
Dimethylhydroresorcin	0,00071
Phenylhydroresorcin	0,0012
Methylhydroresorcyläthylester	0,0037
Dimethylhydroresorcyläthylester	0,0048
Phenylhydroresorcyläthylester	0,0061

Demgegenüber für

	K
Acetylaceton	0,000005

Das Hydroresorcin ist daher eine etwa 100 mal stärkere Säure als se aliphatisches Analoge.

Der Tabelle ist ferner, wie v. Schilling und Vorländer hervo heben, zu entnehmen, daß die Acidität des Hydroresorcinmoleküls b dem Eintritt von Methylgruppen successive steigt, was auch Ostwald und Walden[3]) bei alkylierten Bernsteinsäuren und Glutarsäuren beo achtet haben.

8. Verbrennungswärme.

Durch die Arbeiten von J. Thomsen, Berthelot und Stohma wurde bekanntlich ermittelt, daß ein deutlicher Zusammenhang zwisch chemischer Zusammensetzung und Verbrennungswärme organisch

[1]) Ann. Chem. Pharm. 308, 184 (1899). — [2]) Zeitschr. physik. Che 3, 382 (1889). — [3]) Ibid. 8, 454 (1891).

Körper besteht. Diese Beziehungen sind größtenteils additiver Natur, daneben machen sich aber auch konstitutive Einflüsse deutlich geltend. Wenn auch über die Verbrennungswärme der alicyklischen Verbindungen ein allzu großes Material vorliegt, so lassen sich doch darüber einige allgemeine Gesichtspunkte herausfinden. Dazu tragen besonders die genauen Bestimmungen Stohmanns bei.

Wir beginnen wieder mit dem Einfluß der Homologie. Die nachstehenden Werte sind von P. Zubow[1]) bestimmt und stellen, wie auch alle übrigen in diesem Kapitel mitgeteilten, die in Kilogramm-Kalorien angegebenen Verbrennungswärmen bei konstantem Volum, bezogen auf ein Grammolekül der Verbindung (und auf Wärmekapazität des Wassers bei 20°) dar:

	Verbrennungswärme	Diff.
Methylcyklopentan	945,7	153,8
1,3-Dimethylcyklopentan	1099,5	
Cyklohexan	943,4[2])	157,4
Methylcyklohexan	1100,8	
1,3-Dimethylcyklohexan	1248,1	147,3
1,3,3-Trimethylcyklohexan	1406,0	157,9

Der Einfluß der durch hinzutretende Methylgruppen erzeugten Homologie ist also keineswegs konstant, weicht aber nicht allzuviel von der Zahl 156 Kal. ab, welche Stohmann bei den Alkoholen der Fettreihe und Thomsen bei den gasförmigen Alkylchloriden ermittelt hat. Die Stellung der Seitengruppen übt einen nicht unerheblichen Einfluß aus, wie aus den folgenden Zahlen Zubows hervorgeht:

	Verbrennungswärme	Diff.
Methylcyklohexan	1100,8	152,0
1,1-Dimethylcyklohexan	1252,8	
Methylcyklohexan	1100,8	147,3
1,3-Dimethylcyklohexan	1248,1	
Methylcyklohexan	1100,8	138,1
1,4-Dimethylcyklohexan	1238,9	

Nachstehende von Zubow ermittelte Werte für cyklische Alkohole und Ketone seien noch angeführt:

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 708 (1901); Chem. Centralbl. 1902, 161. — [2]) Stohmann hat wegen unreinen Materials — Journ. prakt. Chem. [2] 48, 451 (1893) — einen viel niedrigeren Wert (933,2) gefunden.

	Verbrennungswärme	Diff.
Cyklohexanol	897,3	149,9
Methylcyklohexanol-3 (optisch aktiv)	1047,2	
Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5	1193,1	145,9
Methyl-1-cyklohexanon-3	1003,4	136,1
Dimethyl-1,3-cyklohexanon-2	1139,5	

Es ist jedoch keine völlige Homologie zwischen den Gliedern dieser Reihen vorhanden. Immerhin läßt sich schon aus den gegebenen Beispielen ersehen, daß die Stellungsisomerie in der alicyklischen Reihe einen ganz bedeutenden Einfluß auf die Verbrennungswärme ausübt. Stärkere auf Kern- bzw. Stellungsisomerie beruhende Schwankungen sind nur ausnahmsweise auch in der Fettreihe beobachtet worden, z. B. bei den Isomeren (Zubow[1]):

	Verbrennungswärme
Normaler Butylalkohol	643,8
Isobutylalkohol	641,0
Tertiärer Butylalkohol	634,5

Der Einfluß der Ringhomologie läßt sich aus folgenden Reihen ersehen (Zubow):

	Verbrennungswärme	Diff.
Methylcyklopentan	945,7	155,1
Methylcyklohexan	1100,8	
Dimethyl-1,3-cyklopentan	1099,5	148,6
Dimethyl-1,3-cyklohexan	1248,1	
Cyklohexan	943,4	152,9
Cycloheptan	1096,3	

sowie aus den nachstehenden, von Stohmann und Kleber[2]) bestimmten Werten (S. 309).

Man sieht, daß die Werte variieren; wo es sich aber um wirkliche Ringhomologie handelt, bewegen sie sich um etwa 155. Der Unter-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 926 (1898); Chem. Centralbl. 1898 I, 586. — [2]) Journ. prakt. Chem. (2) **45**, 475 (1892).

	Verbrennungswärme	Diff.
cis-Cyklopropandicarbonsäure-1,2 . . .	484,4	158,0
cis-Cyklobutandicarbonsäure-1,2	642,4	
trans-Cyklopentandicarbonsäure-1,2 . .	775,7	133,3
trans-Cyklohexandicarbonsäure-1,4 . .	929,5	153,8
Cyklopropandicarbonsäure-1,1	483,5	158,9
Cyklobutandicarbonsäure-1,1	642,4	

chied zwischen Dimethyl-1,3-cyklopentan und -cyklohexan ist jedoch uffallend niedrig. Die allzu kleine Differenz zwischen der Cyklobutan- nd der Cyklopentandicarbonsäure-1,2 beruht dagegen wahrscheinlich arauf, daß erstere die cis-, letztere die trans-Säure ist.

Wir gelangen dann zu dem thermochemischen Einfluß der Ringbindung. Darüber liegt eine ausführliche Auseinandersetzung von Stohmann und Kleber[1]) vor, woraus wir folgende Daten entehmen.

Die Verfasser sind der Ansicht, daß bei den alicyklischen Dicarbonäuren der auf einer verschiedenen Konfiguration beruhende Unterchied in der Verbrennungswärme bei den alicyklischen Säuren nur nbedeutend ist, wogegen zwischen Fumar- und Maleïnsäure eine sehr rhebliche Differenz tatsächlich besteht. Gegen diese Annahme müssen ir Einspruch erheben, da Stohmann und Kleber nur ein einziges aar geometrisch isomerer Säuren untersucht haben, nämlich die beiden Hexahydroterephtalsäuren, deren Wärmewerte tatsächlich fast zuammenfallen:

	Verbrennungswärme
cis-Hexahydroterephtalsäure	928,6
trans-Hexahydroterephtalsäure	929,5

Gerade in diesem Falle muß nämlich wegen der ziemlich eringen Spannung im Cyklohexanmolekül und der weiten Entfernung 1,4-Stellung) der Carboxyle der Unterschied zwischen den Verbrenungswärmen der beiden Stereomeren klein sein.

Unter der genannten Voraussetzung rechnen Stohmann und Kleber mit folgenden Durchschnittswerten:

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 489 (1892).

	Kalorien
Cyklopropandicarbonsäuren	483,6
Cyklobutandicarbonsäuren	642,5
Cyklopentandicarbonsäuren	776,0
Cyklohexandicarbonsäuren	929,0

und berechnen, erstens von Fumarsäure, zweitens von Maleïnsäure ausgehend, auf Grund der Homologie in der Formel die Wärmewerte für die vier Säuren. Sie erhalten folgende Differenzen zwischen den so berechneten und den gefundenen Verbrennungswärmen:

	Differenzen, berechnet	
	1. aus der Fumarsäure Kalorien	2. aus der Maleïnsäure Kalorien
Cyklopropandicarbonsäure	+ 6,9	+ 0,7
Cyklobutandicarbonsäure	+ 9,2	+ 3,0
Cyklopentandicarbonsäure	— 13,9	— 20,1
Cyklohexandicarbonsäure	— 17,5	— 23,7

und äußern sich über diesen Befund folgendermaßen:

„Die Polymethylendicarbonsäuren sind daher thermisch weder mit der Fumarsäure, noch mit der Maleïnsäure homolog. In beiden Fällen erfolgt beim Übergange von den Dimethylendicarbonsäuren zu den Tri- und Tetramethylendicarbonsäuren eine Aufspeicherung von Energie, die von der Fumarsäure ausgehend sehr beträchtlich, von der Maleïnsäure ausgehend verhältnismäßig gering ist. Bei den Pentamethylendicarbonsäuren beginnend, findet ein vollständiger Umschlag statt. Der Energieinhalt der Penta- und Hexamethylendicarbonsäuren ist erheblich geringer als der der entsprechenden Homologen der Fumar- und der Maleïnsäure.

„Sieht man von Nebenumständen ab, so ergibt sich, daß zur Schließung des Tetramethylenringes der größte Energieaufwand erforderlich ist. Die Schließung des Tri- und Dimethylringes muß einen nahezu ebenso großen Energieaufwand erfordern, während bei der Schließung des Penta- und Hexamethylenringes weit weniger Energie aufgewandt wird. Umgekehrt gestalten sich die Verhältnisse bei der Lösung der Ringbindung.“

Stohmann und Kleber ermitteln weiter durch Berechnungen den durch die Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff (unter Sprengung des Ringes) erfolgenden mittleren Zuwachs des Wärmewertes (Reihe I) sowie den mittleren Energieverlust (Reihe II), den das Anfangssystem durch Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff erleidet im:

	Reihe I. Kalorien	Reihe II. Kalorien
methylenringe	35,9	33,1
imethylenringe	31,9	37,1
tramethylenringe	29,1	39,9
ntamethylenringe	52,9	16,1
examethylenringe	54,7	14,3

Der Einfluß einer bzw. mehrerer Äthylenbindungen auf den ärmewert läßt sich zunächst aus folgenden Zahlen Zubows[1]) erhen:

	Kalorien	Diff.
thylcyklohexan	1100,8	53,2
thyl-1-cyklohexen-1	1047,6	
thyl-1-cyklohexen-2	1053,2	47,6
methyl-1,3-cyklohexanon-2	1139,5	27,7
methyl-1,3-cyklohexen-6-on-5	1111,8	
kloheptan	1096,3	37,6
klohepten	1058,7	

Auch hier macht sich der konstitutive Einfluß stark geltend. Zum rgleich sei erwähnt, daß Zubow den Wärmeverlust bei dem Überng von Hexan in Hexylen zu 37,2 fand. Horstmann[2]) berechnet s den Beobachtungen Thomsens diesen auf einer Äthylenbindung ruhenden Verlust zu 36,0; auch Stohmann[3]) gelangt zu einem mit identischen Wert.

Die wichtigen Untersuchungen Stohmanns, Klebers und Langins[4]) gewähren einen Einblick in den Energiezuwachs bei dem Übergang von Benzol in Cyklohexan bzw. Hexan. In diesen Arbeiten wird e Verbrennungswärme der Phtalsäure, Terephtalsäure, des Benzols, wie die der Hydrierungsprodukte dieser Körper bestimmt. Vorderd verweisen wir in bezug auf die Detailzahlen auf die zitierte elle und führen nur die von den Verfassern mitgeteilten mittleren hlen für den Energiezuwachs der einzelnen Hydrierungsstufen an. ir die Phtalsäuren bzw. Hydrophtalsäuren ergaben sich:

rste Stufe: Übergang von den Phtalsäuren zu den Dihydrophtalsäuren . . . . . 68,7 Kal.

weite Stufe: Übergang von den Dihydrophtalsäuren zu den Tetrahydrophtalsäuren. . . . . 45,3 „

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 708 (1901); Chem. Centralbl. 1902, 161. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2217 (1888). — [3]) Journ. prakt. em. [2] 45, 494 (1892). — [4]) Ibid. [2] 43, 1, 538 (1891); 48, 447 (1893).

Dritte Stufe: Übergang von den Tetrahydrophtalsäuren zu den Hexahydrophtalsäuren . . . 45,3 Ka

Vierte Stufe: Übergang von den Hexahydrophtalsäuren zu der Korksäure . . . . . 54,8 „

Für den Übergang von Benzol zu den Hydrobenzolen bzw. Hex traten folgende Differenzen auf:

	Verbrennungswärme	Diff.
Benzol	779,8	68,2
Dihydrobenzol	848,0	44,0
Tetrahydrobenzol	892,0	41,2
Hexahydrobenzol	933,2	58,2
Hexan	991,2	

Die Differenzen stehen in leidlicher Übereinstimmung mit den die Hydrophtalsäuren ermittelten Zahlen. Doch ist zu bemerken, d das für die Untersuchung angewandte Hexahydrobenzol wahrscheinl nicht rein war, da es den Siedepunkt 77 bis 77,5° (bei 718 mm) zeig während reines Cyklohexan nach Zelinsky bei 80,8 bis 80,9° sied der Wert 41,2 ist wohl daher etwas zu niedrig; Zubow hat ihn 943,4 bestimmt.

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, daß auf jede im Dihyd benzol und seinen Dicarbonsäuren befindliche Doppelbindung derse Energiezuwachs von 45,3 kommt. Diese Zahl ist größer als die Horstmann ermittelte: 37,2 (siehe oben); doch ist hervorzuheben, Stohmann[1]) für einige offenkettige Verbindungen Werte erhalten b aus Bestimmungen Berthelots berechnet hat, welche mit dem Bet 45,3 gut übereinstimmen.

Die feineren Unterschiede seiner genauen Bestimmungen über isomeren Di- und Tetrahydroterephtalsäuren hat Stohmann seinen Berechnungen nicht berücksichtigt. Auf die Bedeutung di Unterschiede hat Brühl[2]) hingewiesen, indem er die in der folgen Tabelle (S. 313) aufgestellten Zahlen diskutierte.

Brühl lenkte die Aufmerksamkeit darauf, daß die Labil der Dihydrosäuren, von denen die $\Delta^{2,5}$-Säure die labilste, die $\Delta^{1,4}$-Sä die stabilste ist, von Einfluß ist. In derselben Stufenleiter wie Labilität, nimmt, wie aus der Kolumne I hervorgeht, auch die Wär energie der Dihydrosäuren ab. Man sieht ferner, daß die beiden sachen, welche auf den Grad der Labilität einwirken: Annäherung

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 43, 16 (1891). — [2]) Ber. d. deutsch. ch Ges. 27, 1077 (1894).

	I.	II.		Diff.
	Mol. Verbrennungswärme Kal.	Mol. Verbrennungswärme Kal.		I.—II. Kal.
$\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure . .	845,4	Terephtalsäure	770,9	74,5
$\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure . .	842,7			71,8
$\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure . .	836,1			65,2
				Diff. II.-I.
$\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure . .	845,4	Δ'-Tetrahydrosäure . .	882,8	37,4
$\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure . .	842,7			40,1
$\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure . .	836,1			46,7
				Diff. II.-I.
Δ'-Tetrahydrosäure . .	882,8	Hexahydrosäure . . .	929,0	46,2

Äthylenbindungen an die negativen Carboxylgruppen einerseits, symmetrische Gestaltung der Moleküle andererseits, in demselben Sinne auf den Energieinhalt von Einfluß sind.

„Zwischen der Wärmemenge der labilsten und derjenigen der stabilsten Dihydrosäure", fährt Brühl fort, „finden wir einen Unterschied, der durch die Differenz 9,3 Kal. ausgedrückt wird. Bei dem Übergang von $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure in die Δ'-Tetrahydrosäure beträgt die Energieaufnahme nur 37,4 Kal., nicht mehr als bei der Hydrierung der Anfangsglieder der Olefinreihe und fast genau ebensoviel wie bei der Hydrierung der Fumarsäure zu Bernsteinsäure. Diese Wärmeaufnahme wächst bei der Umwandlung von der $\Delta^{1,5}$-Dihydrosäure in die Tetrahydrosäure auf 40,1 Kal., und sie wächst noch weiter bis zu 46,7 Kal., wenn die stabilste der Dihydrosäuren, $\Delta^{1,4}$, hydriert wird. Die bei der Hydrierung von stabiler $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure zu stabiler Δ'-Tetrahydrosäure erfolgende Aufnahme von Wärmeenergie, 46,7 Kal., ist fast genau ebenso groß als der Energiezuwachs bei der weiteren Hydrierung der Δ'-Tetrahydrosäure zu Hexahydrosäure, 46,2 Kal." Wie die Festigkeit der einfachen Bindungen in den Tri- und Tetramethylenverbindungen eine ganz andere ist (vgl. S. 310) als in den Penta- und Hexamethylenreihen, so gilt nach Brühl dasselbe in bezug auf die Festigkeit der äthylenischen Bindungen; auch letztere wechseln von Reihe zu Reihe, ja von Glied zu Glied.

9. Farbe.

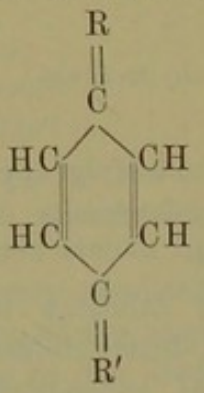
Der Eigenschaft, gefärbt zu sein bzw. Farbstoffe zu bilden, gebührt deshalb die größte Aufmerksamkeit in der alicyklischen Reihe, weil tatsächlich die weitaus größte Anzahl organischer Farbstoffe, nämlich die mit **chinoïder Struktur,** alicyklische Körper sind. Obwohl diese Farbstoffe aus genetischen Gründen der

Benzolreihe zugerechnet werden, so gehören sie faktisch zu den ersteren, da sie Derivate der beiden Dihydrobenzole oder Hexadiëne darstellen. Außerdem möchten wir hervorheben, daß die in der Literatur, auch in den Lehrbüchern häufig vertretene Ansicht, daß die organischen Farbstoffe aromatisch (im Sinne des Benzols, Indols, Chinolins usw.) gebaut seien, bis auf wenige Ausnahmen irrtümlich ist.

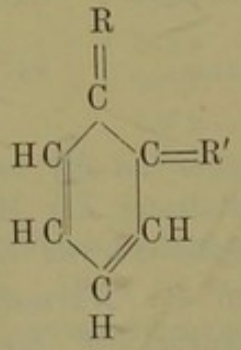
Je nachdem die Farbstoffe para- oder ortho-chinoïd gebaut sind, leiten sie sich von dem Cyklohexadiën-2,5 ($\Delta^{2,5}$-Dihydrobenzol) oder Cyklohexadiën-3,5 ($\Delta^{3,5}$-Dihydrobenzol) ab. Sie sind daher entweder nach dem Schema I. oder II. zusammengesetzt:

para-chinoïde Farbstoffe ortho-chinoïde Farbstoffe

I.



II.



worin R und R′ zweiwertige Reste verschiedenartigster Zusammensetzung sein können.

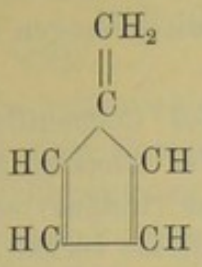
Es bleibt natürlich die Darstellung der Theorie der Dihydrobenzolfarbstoffe im allgemeinen den Spezialwerken überlassen. Hier mögen nur einige Gesichtspunkte über die Bedingungen, worauf die chromogene Natur der alicyklischen Verbindungen einschließlich der chinoïden Farbstoffe beruht, Platz finden.

Nach H. Kauffmann[1]) ist als übereinstimmendes Ergebnis der neueren Arbeiten über die organischen Farbstoffe hervorzuheben, daß Doppelbindungen beinahe jeder Art die wesentlichen Urheber der Farbe sind. Bei der Betrachtung über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe erkennt man, daß mehrere Doppelbindungen unumgänglich nötig sind, um ein farbiges Molekül zu erzeugen. Außer ihrer Anwesenheit spielt jedoch sicherlich noch ihre Gruppierung innerhalb des Moleküles eine bestimmende Rolle. Am klarsten tritt dies bei einfachen Stoffen hervor. Fulven (Methylencyklohexadiën) und Benzol sind einander isomer, beide sind cyklisch aufgebaut und beide sind ungesättigt. Bei der Annahme der Kekuléschen Formel für Benzol enthalten beide sogar die gleiche Anzahl von Doppelbindungen:

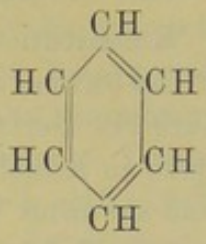
---

[1]) Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen in der „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge", Bd. 9, Heft 8, S. 277 ff. (1904).

Fulven



Benzol



Trotzdem ist Fulven gelb und Benzol farblos. Zieht man aber die gegenseitige Lage der drei Äthylenbindungen in Betracht, so offenbart sich als charakteristischer Unterschied, daß die Gruppierung beim Fulven dichter ist als beim Benzol, indem bei ersterem als Ausgangspunkte für die Doppelbindungen nur drei, bei letzterem aber vier Kohlenstoffatome nötig sind. Außerdem hebt Kauffmann hervor, daß die gefärbten Kohlenwasserstoffe (vgl. weiter unten, S. 322) diese dichte Verkettung von drei Doppelbindungen nach Art des Fulvens aufweisen, daß aber dieses Ergebnis nicht umgekehrt werden darf, indem z. B. Diphenyl, welches dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome enthält, farblos ist. Immerhin darf man die Atomgruppierung des Fulvens als ein Chromophor im Sinne der Anschauung von Witt bezeichnen.

Die Farbe erzeugende Wirkung der Doppelbindungen, welche zu ihrer vollen Entfaltung erst dann gelangen, wenn außerdem gewisse andere, von Witt als Auxochrome bezeichnete Gruppen vorhanden sind, beruht, außer auf einer dichteren Anhäufung derselben, auf der Natur der Atome, welche an der Doppelbindung teilnehmen. Es erzeugt, um ein paar Beispiele zu nehmen, schon eine Gruppe C=S bei dem Thioacetophenon, $(C_6H_5)_2C{=}S$, eine blaue Farbe. Die Ketogruppe C=O vermag dies nicht allein, sondern sie muß, wie in den α-Diketonen, mit einer anderen gleichen Gruppe direkt verbunden sein oder auch wenigstens eine benachbarte Kohlenstoffbindung enthalten. Wallach[1]) hat nachgewiesen, daß Körper, welche die Gruppierung

$$>C{=}CH{-}CO{-}$$

enthalten, also Stoffe wie etwa Mesityloxyd oder Pulegon, violette Strahlen absorbieren und gelbstichig erscheinen. Ist die Carbonylgruppe mit zwei benachbarten Äthylenbindungen kombiniert zu der Atomanordnung

$$>C{=}CH.CO.CH{=}C<,$$

so tritt die Farbe deutlich hervor, wie im Acetophoron, welches gelb gefärbt ist.

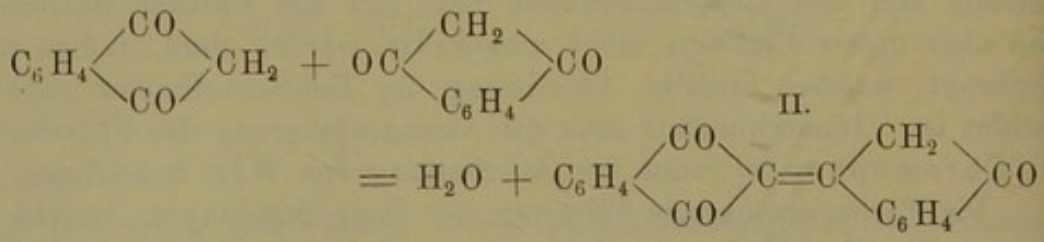
Außerdem möchten wir hervorheben, daß die ringförmige Anordnung der Atome bei derartigen Gruppierungen einen mehr

[1]) Nachrichten der königl. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen 1896, Heft 4, S. 1 bis 5.

oder weniger deutlichen Einfluß auf das Hervortreten bzw. die Vertiefung der Farbe ausübt (vgl. S. 325). Damit gelangen wir zu unserem eigentlichen Thema zurück.

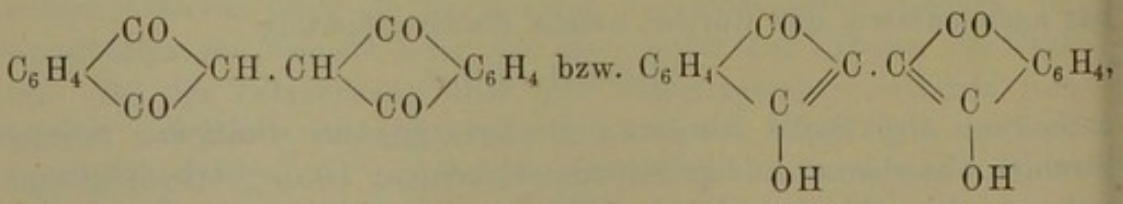
Mit der Konstitutionsbestimmung des Cochenillefarbstoffes beschäftigt, war Liebermann[1]) 1897 zu der Ansicht gekommen, daß die Karminsäure ein Derivat des Ketoindens (Indons) sei. Er hob hervor, daß sich jene in mancher Hinsicht wie dieses verhält, unter anderem auch darin, daß sie unter Wasseraustritt in wasserunlöslichen Farbstoff, offenbar mit hohem Molekül, leicht übergeht[2]). Dieser Umstand gewann deshalb ein größeres Interesse, weil Kondensationen ähnlicher Art für die Ketoindengruppe charakteristisch sind. J. Wislicenus und Kötzle[3]) hatten nämlich gefunden, daß zwei Moleküle Diketohydrinden (I.) mit größter Leichtigkeit in ein Kondensationsprodukt, das Anhydrobisdiketohydrinden (von der wahrscheinlichen Konstitution II.) nach folgender Formel:

I. I.



II.

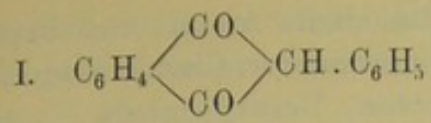
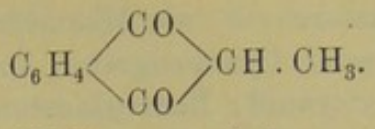
übergehen, welches die merkwürdige Eigenschaft besitzt, sich (wahrscheinlich in der tautomeren Form) mit roter Farbe in verdünnten Alkalien zu lösen und aus schwach saurem Bade Wolle rot zu färben. Ferner hatte Kaufmann[4]) durch geeignete Oxydation der alkalischen Lösung des Diketohydrindens gefärbte Kondensationsprodukte erhalten, die durch Zusammentritt zweier Moleküle derselben entstehen. Fast gleichzeitig stellte Gabriel[5]) in Gemeinschaft mit Nathanson und Leupold das Bisdiketohydrinden dar:



welches in violettschwarzen Nadeln kristallisiert. Überhaupt zeigte sich die Diketohydrindengruppe recht farbbildend, da auch das Phenyldiketohydrinden (I.) rote, das Methyldiketohydrinden (II.) und das Bisdiketohydrinden (siehe oben) granatrote bzw. violette Alkalisalze bildet.

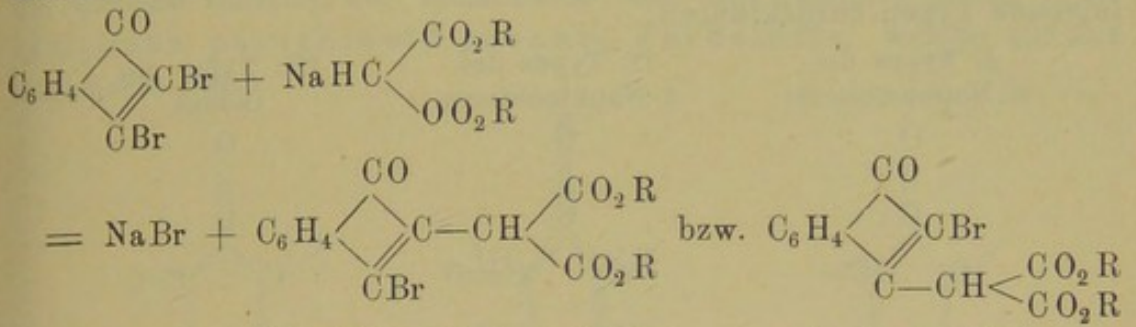
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 688, 1731 (1897); **31**, 2079 (1898). — [2]) Liebermann und van Dorp, Ann. Chem. Pharm. **163**, 105 (1872). — [3]) Ibid. **246**, 347 (1888); **252**, 72 (1889). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 382 (1897). — [5]) Ibid. **26**, 2576 (1893); **31**, 1159 (1898).

I.  II. 

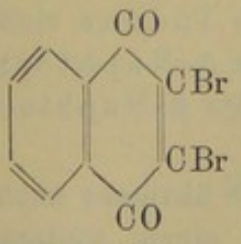
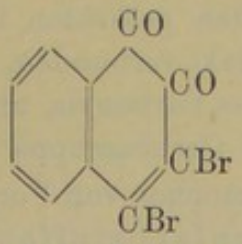
Ersteres färbt in heißer wässeriger Lösung Wolle orangefarben.

Auf Grund einer älteren Beobachtung von Roser und Haseloff[1]), wonach bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dichlorindon tiefe Farbreaktionen auftreten, studierte Liebermann die Natur dieser Reaktion. Er fand zunächst[2]), daß Dichlor- und Dibromindon mit Natriummalonsäureester nach der Formel



leicht reagieren. Ähnlich verhalten sich Natracetessigester und Natriumbezoylessigester. Die Reaktionsprodukte sind, falls isolierbar, gelb gefärbt und lösen sich in Alkalien mit schön purpurroter Farbe. Auch im Benzolkern substituierte Diketohydrindenderivate zeigten ein analoges Verhalten[3]). Besonders waren die durch Zusammenfügen zweier Moleküle der Diketohydrindenderivate zu Verbindungen vom Typus des Anhydrobisdiketohydrindens (s. oben) erhaltenen Produkte stark farbig und gaben dunkel gefärbte alkalische Lösungen; waren außerdem freie Hydroxyle vorhanden, so zeigten die Verbindungen auch noch die Natur von Beizenfarbstoffen.

Nach Liebermann beruht die Reaktionsmöglichkeit zwischen den Verbindungen vom Malonsäureestertypus und den Dihalogenindonen auf dem Vorhandensein der Gruppe —CO—CBr=CBr— in einem geschlossenen Ringe. Er stellte Parallelversuche mit dem Dibrom (Dichlor-)-α-naphtochinon und Dibrom (Dichlor-)-β-naphtochinon,

 und 

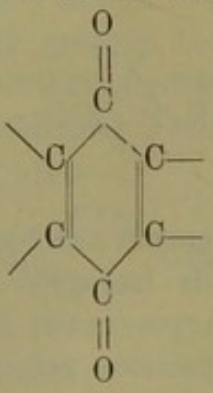
an, welche ähnlich konstituiert sind, und fand seine Voraussetzung bestätigt[4]). Außer den Verbindungen mit leicht beweglichen Wasser-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **247**, 138, 157 (1888). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2079 (1898). — [3]) Ephraim, ibid. **31**, 2084 (1898); Landau, ibid. **31**, 2090 (1898). — [4]) Ibid. **31**, 2904 (1898); **32**, 260, 916 (1899); **33**, 566 (1900); Michel, ibid. **33**, 2402; Hirsch, ibid. **33**, 2412; Lanser und Wiedermann, ibid. **33**, 2418; Landau, ibid. **33**, 2446 (1900); Liebermann und Lanser, ibid. **34**, 1543 (1901).

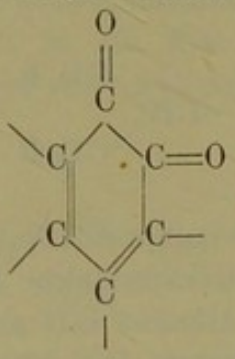
stoffatomen — wie Malonsäureester, Malonitril, Acetyl- und Benzoylessigester, Cyanessigester, Acetondicarbonsäureester, Glutakonsäureester, Benzylcyanid, Benzoylaceton, Acetylaceton, Desoxybenzoën —, geben sogar Aceton und Acetophenon bei Gegenwart von Alkalien rote bis rotviolette Färbungen. Dagegen sind die freien Körper, wo sie darstellbar sind, gelb bis gelbrot; sie können, wenn durch weitere Kondensationen noch andere Ringe entstehen, auch tiefer gefärbt sein.

Betrachten wir die Struktur dieser von Liebermann und seinen Schülern dargestellten gefärbten Verbindungen, so lassen sie sich auf folgende Typen zurückführen:

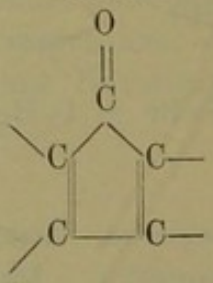
I. Typus des α-Naphtochinons



II. Typus des β-Naphtochinons

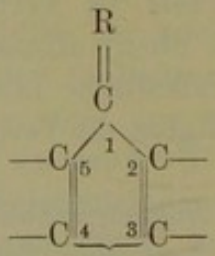


III. Typus des Indons

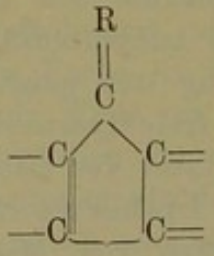


Die drei Typen können auf die allgemeine Form[1])

1.



bzw. 2.



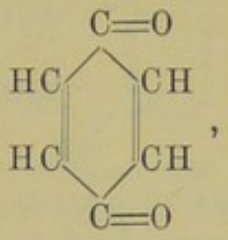
gebracht werden, welche den Prototypus sämtlicher Farbstoffe chinoïder Konstitution darstellt. Die Klammer unten soll angeben, daß die Kohlenstoffatome 3 und 4 an einer Ringbildung teilnehmen. In den gefärbten Derivaten des Indons sind diese Atome miteinander direkt verbunden, in denen des α-Naphtochinontypus vermittelst eines Carbonyls, und in denen des β-Naphtochinontypus vermittelst der Carbingruppe =CH—.

Das Chromophor von Formel 1. kommt übrigens auch in den zahlreichen Flavonfarbstoffen, sowie mit einem weiteren Benzolkern kombiniert in den Xanthonfarbstoffen, ferner in den Oxazin-, Thiazin- und Phenazinfarbstoffen usw. vor. Es kann daher der Ringschluß auch durch ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom zustande kommen.

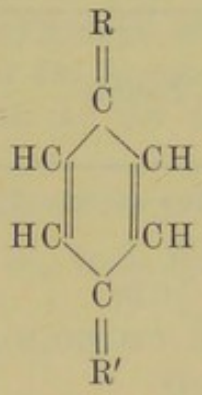
Typus I., welcher oben für die gefärbten Naphtochinonverbindungen

[1]) Vgl. auch J. Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 668 (1900).

angegeben wurde, ist wegen seines häufigen Erscheinens der wichtigste. Dahin gehört das gewöhnliche Chinon,

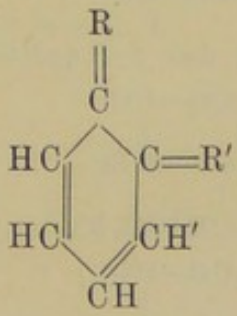


die übrigen Chinone der Benzolreihe, das Anthrachinon usw., sowie sämtliche parachinoïd gebaute Farbstoffe, welche auf die allgemeine Form



zurückgeführt werden können. Die nahen Beziehungen zwischen Indonen und den parachinoïden Farbstoffen treten auch in anderen physikalischen Eigenschaften hervor. Wie Liebermann[1]) hervorgehoben hat, riechen Dichlor- und Dibromindon chinonähnlich, sie geben leicht Anilide und „stehen in ihrer Farbfähigkeit den Chinonen nicht nach".

Nach der Prototypenformel 2. oben sind schließlich die Derivate des Orthochinons (Naphto-β-chinons) und überhaupt die orthochinoïden Farbstoffe, nach der allgemeinen Form



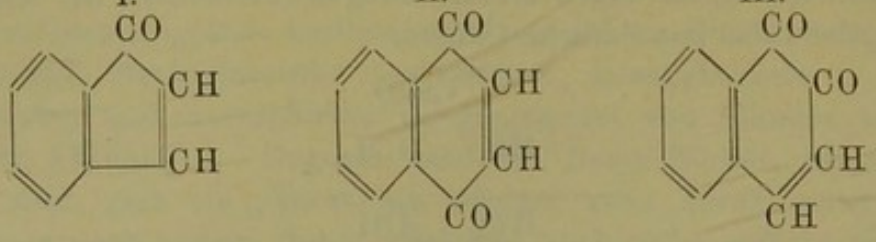
zusammengesetzt.

Einen interessanten Vergleich in bezug auf den chromogenen Charakter der drei Typen des Indons (I.), des α-Naphtochinons (II.) und des β-Naphtochinons (III.)

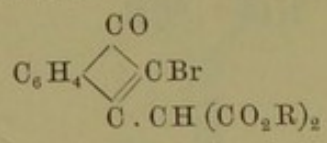
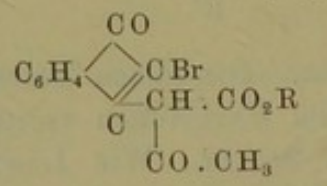
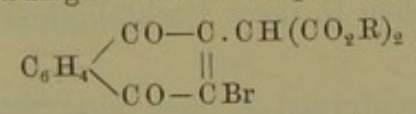
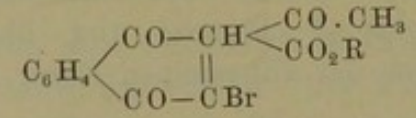
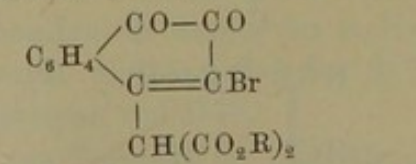
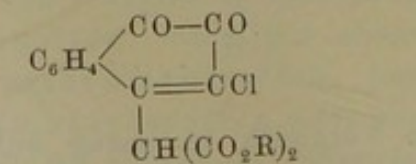
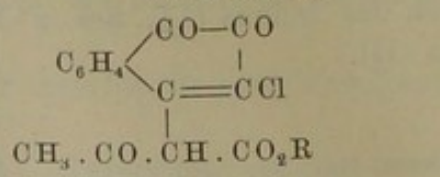
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 2907 (1898).

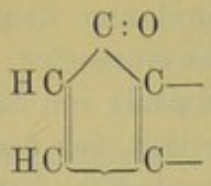
I. II. III.



gewähren die erwähnten Untersuchungen Liebermanns und seiner Schüler. Die in den Dihalogenverbindungen dieser drei Körper durch Ersatz eines Halogenatomes eintretenden (und vielleicht nachher enolisierten) Malonestergruppen bedingen die Alkalilöslichkeit derselben und rufen den Farbstoffcharakter hervor. Der Vergleich ergibt folgendes:

	Formel	Farbe der freien Verbindung	Farbe der alkalischen Lösung
	1. Verbindungen der Indongruppe.		
β-Brom-α-indon-γ-malonester		hellgelb	„prachtvoll Purpurfärbung
β-Brom-α-indon-γ-acetessigester		gelb	„schön purpur rot"
	2. Verbindungen der α-Naphtochinongruppe.		
2-Brom-α-naphtochinon-3-malonester		gelb	blau
2-Brom-α-naphtochinon-3-acetessigester		gelb	blau
	3. Verbindungen der β-Naphtochinongruppe.		
3-Brom-β-naphtochinon-4-malonester		gelbbraun	grünbl
3-Chlor-β-naphtochinon-4-malonester		rotgelb	tiefbl
3-Chlor-β-naphtochinon-4-acetessigester		rot	grü

Die α-Naphtochinonverbindungen, welche die chromogene Gruppe

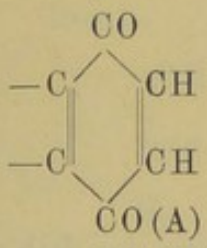


sozusagen zweimal enthalten, nehmen also im Vergleich mit den Indonverbindungen, worin jene nur einmal vorhanden ist, in tinktorieller Hinsicht eine bevorzugte Stellung ein. Erfahrungsgemäß sind ja die para-chinoïd gebauten Körper Farbstoffe ersten Ranges. Was die β-Naphtochinonverbindungen betrifft, so ergibt der Vergleich mit diesen keinen deutlichen Unterschied. Hieraus würde hervorgehen, daß eine alicyklisch gebundene Carbonylgruppe oder eine damit vergleichbare Atomgruppierung $>C{=}R$ auf die Farbstoffbildung fast denselben Einfluß ausüben würde, wenn sie an der als Ringelement vorhandenen chromophoren Gruppe

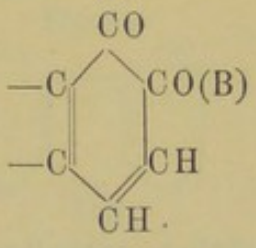
$$-CO-CH{=}CH-$$

die Stelle A (Formel I.) oder die Stelle B (Formel II.) einnimmt:

I.

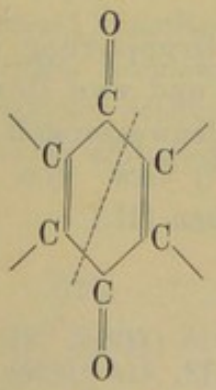


II.

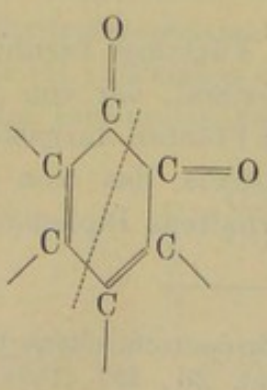


Doch zeigt ein Vergleich zwischen dem hellroten o-Chinon bzw. roten β-Naphtochinon selbst und dem gelben p-Chinon bzw. α-Naphtochinon, daß es nicht gleichgültig ist, ob die in ihnen zweimal vorkommende Gruppe $-CO-CH{=}CH-$ parachinoïd wie in I. oder orthochinoïd wie in II. gebunden ist; die Anordnung der Doppelbindungen ist in II. dichter, und die Farbe tiefer wie in I.:

I.

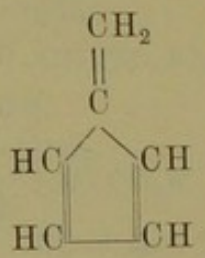


II.

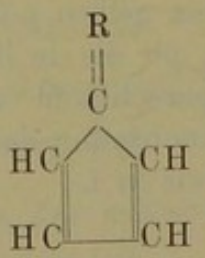


Die bisher betrachteten Verbindungen enthalten den Cyklopentadiën- bzw. Dihydrobenzolring mit einem Benzolkern kombiniert. Von

Interesse ist es daher, daß Stieglitz[1]) durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tetrachlorchinon den in gelben Nadeln kristallisierenden Dichlorchinondimalonsäureester, $C_6Cl_2O_2[CH(CO_2R)_2]_2$, erhalten hat, welcher ein Natriumsalz von der dunkeln Farbe des Kaliumpermanganats bildet. Daraus läßt sich noch nicht auf den tinktoriellen Einfluß des mit dem Cyklopentadiën- bzw. Cyklohexadiën- (Dihydrobenzol-) -ring kombinierten Benzolringes schließen, da in diesem Falle zwei Malonesterreste eingeführt worden sind; Liebermann[2]) hat allerdings auch in das α-Naphtochinonmolekül zwei (mit den Malonesterresten gleichwertige) Cyanessigesterradikale einführen können, und die alkalischen Lösungen der erhaltenen Produkte waren, wie die mit einem Reste, blau gefärbt. Wohl aber läßt sich hierauf aus den interessanten Ergebnissen einiger Untersuchungen von J. Thiele[3]) schließen. Letzterer fand, daß das Cyklopentadiën leicht mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt zu Körpern kondensiert wird, welche leuchtend gelb bis rot gefärbt sind, obwohl sie nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Sie leiten sich von dem oben (S. 318) genannten, unter Anwendung von Formaldehyd entstehenden, gelben Fulven



ab. Wie ersichtlich, enthalten auch die Fulvene das Dihydrobenzol- bzw. Cyklopentadiënchromophor:



worauf ihre Färbung beruht. Dieselbe Gruppierung enthält ferner und zwar zweimal, der von de la Harpe und van Dorp[4]) sowie von Gräbe[5]) aus Fluoren dargestellte rote Kohlenwasserstoff Di-biphenylenäthen (I.), sowie das von Kaufmann[6]) bzw. von Klinger und Lonnes[7]) erhaltene Biphenyldiphenylenäthen (II.):

---

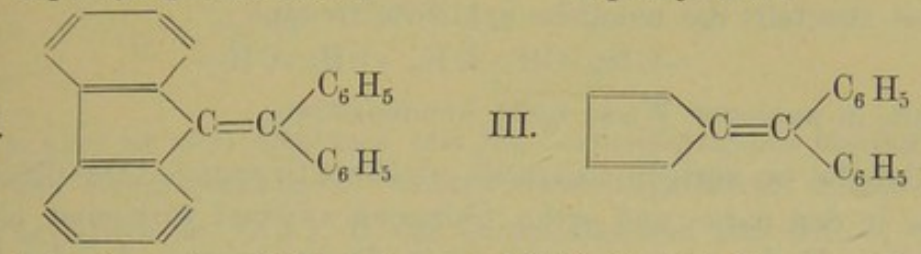
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, Ref. 115 (1891); vgl. Grindley und Jackson, ibid. **26**, 397 (1893). — [2]) Ibid. **32**, 916 (1899). — [3]) Ibid. **33**, 666, 851, 3395 (1900); **36**, 842 (1903); Ann. Chem. Pharm. **319**, 226 (1902). — [4]) Ber. d. deutsch chem. Ges. **8**, 1048 (1875). — [5]) Ibid. **25**, 3146 (1892). — [6]) Ibid. **29**, 73 (1896). — [7]) Ibid. **29**, 739, 2157 (1896).

I. II.

Da letzteres in festem Zustande farblos und nur in Lösung gelb gefärbt, das von Thiele dargestellte Diphenylfulven (III.):

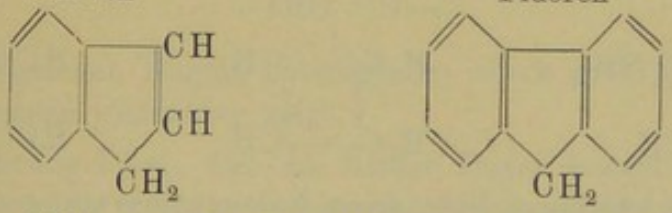
Biphenyldiphenylenäthen Diphenylfulven

II. III.



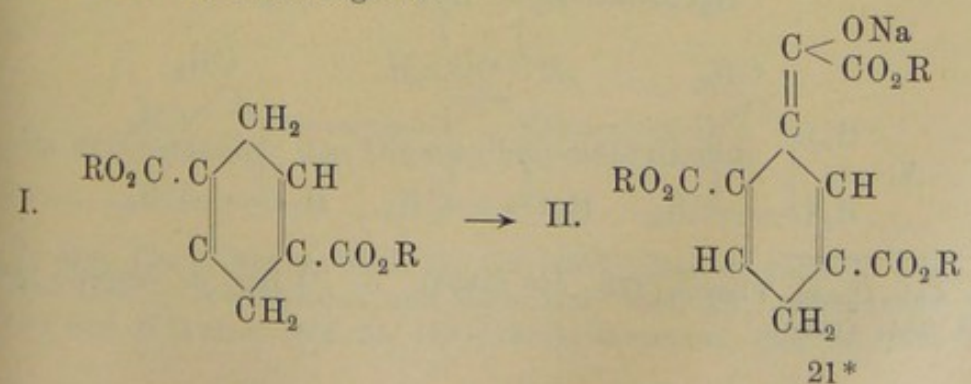
dagegen intensiv rot gefärbt ist, so schließt Thiele hieraus, daß der chromophore Charakter des Fulvenringes durch Anlagerung von Benzolringen merklich verringert wird. Um weiteres Material zu erhalten, untersuchte er die in ähnlicher Art wie die Fulvene entstehenden Kondensationsprodukte des Indens und Fluorens, welche auch die Cyklopentadiëngruppierung enthalten:

Inden Fluoren

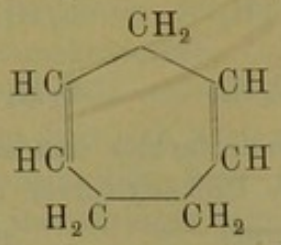


Aus ersterem erhielt er, seiner Erwartung gemäß, z. B. mit Benzaldehyd das orangerot gefärbte Benzylidenindon, $C_9H_6:CH.C_6H_5$, aus Fluoren entstand das in fester Form fast farblose und nur in Lösungen deutlich gelb gefärbte Benzylidenfluoren, $C_{13}H_8:CH.C_6H_5$. Von Interesse sind noch folgende Beobachtungen Thieles über andere einfache Ringe, welche die für Cyklopentadiën charakteristische Stellung der Doppelbindungen enthalten.

Durch Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf den sozusagen parachinoïd konstituierten $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäureester (I.) gelangte er zu einem Kondensationsprodukt (II.), welches offenbar infolge der eigentümlichen Stellung der doppelten Bindungen rot gefärbt war, sich aber leicht umlagerte:



Dagegen ließ sich das Tropiliden oder Cycloheptadiën-1, 4



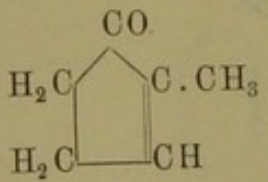
welches ebenfalls die nämliche cyklische Gruppe

$$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$$

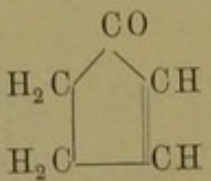
enthielt, in analoger Weise nicht kondensieren.

Daß die im vorigen mehrmals erwähnte Gruppe —CO—CH=CH— welche in den para- und ortho-Chinonen zweimal vorkommt, nicht für sich allein Farbe erzeugt, geht schon daraus hervor, daß das Methyl-1-cyklopenten-1-on-5 (I.) von Looft[1]) ungefärbt ist. Das noch nicht dargestellte Cyklopenten-1-on-5 (II.) wird sich wohl auch als farblos herausstellen. Dagegen ist zu erwarten, daß das Cyklopentadien-1, 3-on-5 (III.), wenn es dargestellt wird, farbig und dem Benzochinon ähnlich sein wird:

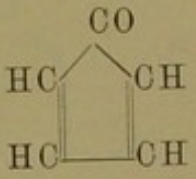
I.



II.



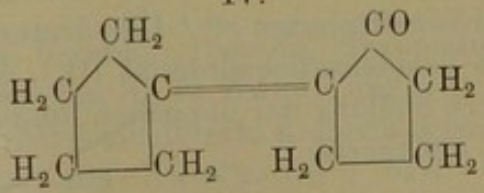
III.



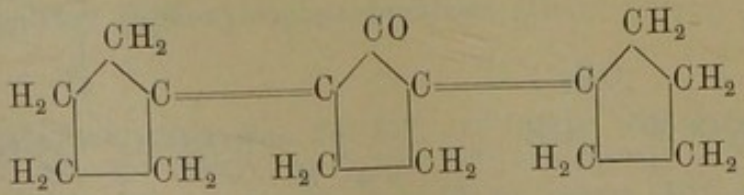
Auch wird letzteres, bzw. seine Halogenderivate, mit Malonsäureestern und dergleichen Verbindungen eingehen, deren alkalische Lösungen stark gefärbt sein werden.

Daß die Gruppe —CO—CH=CH—, auch wenn sie an dem Aufbau von cyklischen Verbindungen teilnimmt, nicht für sich allein als Chromophor auftritt, ergibt sich ferner daraus, daß das Bis-Cyklopentenpentanon (IV.) farblos ist, wogegen das Tricyklodipentenpentanon (V.) eine gelbe Masse bildet (Wallach[2]):

IV.

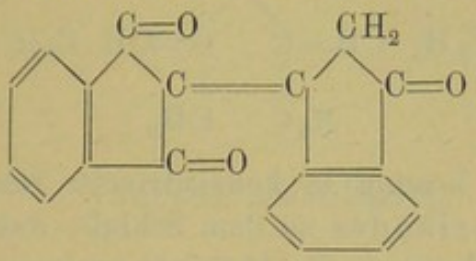


V.



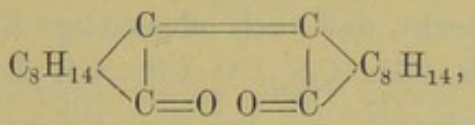
[1]) Ann. Chem. Pharm. 275, 366 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2964 (1896).

Wie schon erwähnt, besitzt ferner das ebenfalls dimolekular zusammengesetzte Anhydrobisdiketohydrinden chromogene Natur, da es sich mit roter Farbe in Alkalien löst. Seiner Struktur nach:

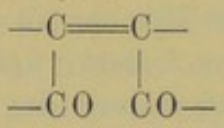


enthält es aber ein weit dichteres, mit den Carbonylgruppen konjugiertes System von Doppelbindungen, worauf diese Eigenschaft beruht.

Zu bemerken ist, daß z. B. das Dicamphandion von Oddo,

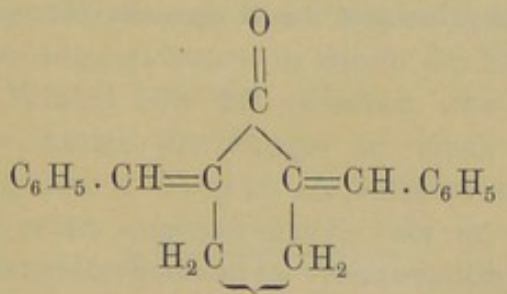


in welchem die chromophore Gruppe



an zwei verschiedenen Ringen beteiligt ist, stark gelb gefärbt ist und daher chromogenen Charakter zeigt.

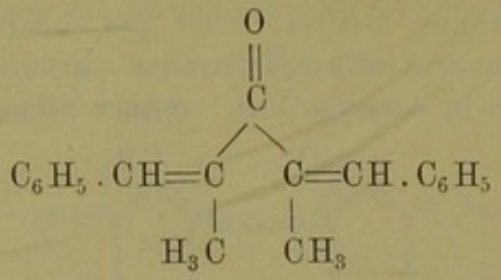
Die Erfahrung lehrt, daß die beiden Paare benachbarter Doppelbindungen, die nötig sind, um einer alicyklisch gebundenen Carbonyl-, oder allgemein einer Gruppe $>C:R$, chromophore Eigenschaften zu verleihen, nicht notwendigerweise zum selben Ringsystem wie jene gehören müssen. Vorländer[1]) hat in Gemeinschaft mit mehreren Schülern gefunden, daß die Dibenzylidenverbindungen des Cyklopentanons, Cyklohexanons und Cykloheptanons zitronengelb sind und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotoranger Farbe lösen. Diese Verbindungen enthalten die Gruppierung:



Da demgegenüber das Dibenzylidendiäthylketon

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **320**, 71, 118 (1902); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2261 (1897); Vorländer und Hobohm, ibid. **29**, 1836 (1896); Vorländer und Wilcke, ibid. **31**, 1886 (1898); Mentzel, ibid. **36**, 1499 (1903).



fast farblos und die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure kaum gefärbt ist, so kam Vorländer zu dem Schluß, daß durch Ringbindung die chemische und physikalische Aktivität zunimmt, und daß ein großer Teil derjenigen Reaktionsfähigkeit, welche man bei cyklischen, mit Doppelbindungen versehenen Substanzen findet, nicht diesen Doppelbindungen, sondern der ringförmigen Struktur zuzuschreiben ist.

Es sei noch bemerkt, daß auch offenkettige Ketone des Typus

$$R.CH{=}CH.CO.CH{=}CH.R,$$

worin R ein Aryl bedeutet, wie bei dem Dibenzalaceton, mehr oder weniger gefärbt sind.

Wir fügen hinzu, daß die Ursache zu derjenigen Aktivität, die sich als Farbe bzw. Färbevermögen äußert, wahrscheinlich darin zu suchen ist, daß die ringförmige Anordnung des Kernes bzw. gewisse darin vorkommende Gruppierungen die intramolekularen Schwingungen der Atome in Bahnen zwingen, welche die Ätherschwingungen gewisser Strahlen des ungefärbten Lichtes unter Umwandlung in Wärme stören oder aufheben, dagegen die von anderen begünstigen.

Von den im Vorigen dargelegten Gesichtspunkten ausgehend, darf man wohl zu dem Schluß berechtigt sein, daß es künftig und nach Ausarbeitung geeigneter Verfahren gelingen wird, technisch verwertbare Farbstoffe aus alicyklischem Material darzustellen, bei dem man dies früher kaum erwarten konnte, und vor allem aus den massenhaft zugänglichen Naphtenen des Erdöls[1]).

---

[1]) Aschan, Sitzungsberichte des Kongresses für angewandte Chemie in Berlin 1903, II, S. 684.

Vierter Abschnitt.

Zur Stereochemie der alicyklischen Verbindungen.

Im ersten Abschnitt wurde öfters darauf hingewiesen, daß die Stoffe der alicyklischen Reihe denen der aliphatischen strukturell ähnlich gebaut sind; beide Körperklassen zeigen nämlich ein übereinstimmendes chemisches Verhalten. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich die Ähnlichkeit im Großen und Ganzen auch auf diejenigen Erscheinungen erstreckt, welche auf der räumlichen Lagerung der Atome innerhalb des Moleküles beruhen (vgl. S. 256 ff.). Etwa auftretende Abweichungen lassen sich darauf zurückführen, daß die Kohlenstoffkette durch die Ringbindung in einer bestimmten Lage fixiert ist. Aus diesem Grunde tritt einerseits Symmetrie in den Molekülen häufiger auf; andererseits beruhen darauf gewisse, in der aliphatischen Reihe nicht beobachtete Eigentümlichkeiten, welche später erörtert werden.

1. Die Konfiguration der Kohlenstoffringe.

Jeder Spekulation über das sterische Verhalten alicyklischer Verbindungen muß eine Klarlegung der Lagerungsverhältnisse der Ringatome vorangehen.

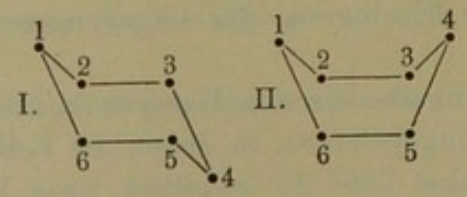
Aus der Spannungstheorie von Baeyer (S. 26) folgt ohne weiteres, daß bei denjenigen Ringsystemen, in denen die Eckenwinkel größer sind als der normale Winkel $109^0\ 28'$ zwischen zwei Valenzrichtungen des Kohlenstoffs, die Atome des Ringes in einer Ebene liegen müssen. Diese Anschauung hat v. Baeyer als selbstverständlich auch bei den Hexamethylenderivaten angenommen[1]), als er die Konfiguration der hexahydrierten Benzolcarbonsäuren veranschaulichte. In einer späteren Abhandlung[2]) spricht er dies in bestimmter Form aus. Er sagt, „daß die Atome im Hexamethylenring so geordnet sind, wie die Kekuléschen Modelle es verlangen, d. h., daß diejenige räumliche Lagerung der Atome vorhanden ist, welche einem Minimum der Ablenkung der Valenz-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 128 (1888). — [2]) Ibid. 258, 156 (1890).

richtungen entspricht. Dementsprechend müssen die 6 Kohlenstoffatome in einer Ebene und je 6 Wasserstoffatome in zwei gleich entfernten parallelen Ebenen liegen. Ferner muß ein jedes von den 12 Wasserstoffatomen dieselbe Stellung den übrigen 17 Atomen gegenüber einnehmen. Die experimentelle Prüfung der Richtigkeit dieser Anschauung ist verhältnismäßig leicht, es genügte z. B. der Nachweis, daß es nur eine Hexahydrobenzoësäure gibt".

Diesen Beweis hat Aschan[1]) später gebracht. Weder bei der Reduktion des Hydrobromides der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure bei niedriger Temperatur, noch von Tetrahydrobenzoësäure mit Jodwasserstoff bei 200° gelang es, mehr als eine Hexahydrobenzoësäure zu erhalten, ebensowenig lagert sich dieselbe beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 240° in eine isomere Säure um, was sonst bei Säuren, die in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten, zu beobachten ist.

Betrachtet man das durch die gewöhnlichen Modelle dargestellte Hexamethylenmolekül, so findet man entgegen der Annahme v. Baeyers, daß der Betrag der Ablenkungen bei der Anordnung des Kernes in einer Ebene einem Minimum nicht entspricht. Sachse[2]) hat die Spannungsverhältnisse der Polymethylenkerne in dieser Hinsicht einer mathematischen Behandlung unterzogen und dabei bestätigt, daß für Tri-, Tetra- und Pentamethylen v. Baeyers Annahme der Lagerung in einer Ebene zutrifft. Für Hexamethylen entspricht aber der kleinste Betrag der Ablenkungen der Anordnung der Ringatome in einer Ebene nicht. Ordnet man die Ringatome in der Weise an, daß die an der Ringbindung beteiligten Valenzrichtungen eines Kohlenstoffatoms mit der des folgenden Kohlenstoffatoms eine gerade Linie bilden, wobei natürlich keine Ablenkung der Richtungen erfolgt, so kommt man nach Sachse zu zwei Normalkonfigurationen des Hexamethylens, welche durch folgende Formelbilder dargestellt werden können:

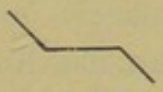


Die Normalkonfiguration I. wird von Sachse als die symmetrische, II. als die unsymmetrische bezeichnet. Das Hexamethylen könnte danach in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten. Jedoch stellt Sachse als möglich hin, „daß die richtende Kraft der Wasserstoffatome nur die symmetrische Konfiguration zuläßt". Schon eine Konfiguration reicht aber nach ihm allein aus, die konstatierten geometrischen Isomerien bei den Hexamethylenderivaten zu erklären. Bei der Drehung

[1]) Ann. Chem. Pharm. **271**, 262 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1363 (1890); Zeitschr. phys. Chem. **10**, 228 (1890).

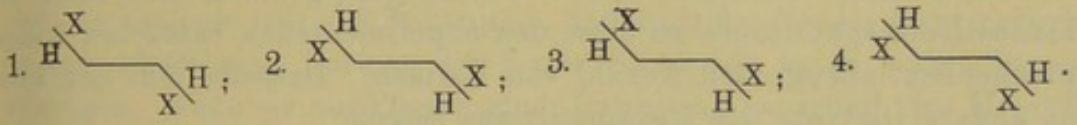
von jedem Kohlenstofftetraëder um 70° 32′ (d. i. die Größe des Tetraëderkantenwinkels erhält das unsubstituierte Hexamethylensystem wieder dieselbe Gestalt. Ist aber eines der 12 Wasserstoffatome durch ein anderes Radikal ersetzt, so entsteht durch die gleiche Drehung oder „Version", wie sie Sachse nennt, eine neue, mit der früheren nicht identische Konfiguration. Sind mehrere Wasserstoffatome ersetzt, so entsteht in gewissen Fällen eine neue Konfiguration, in anderen dagegen nicht.

Die Nichtexistenz zweier Formen der Hexahydrobenzoësäure (siehe oben) macht schon die Vorstellung Sachses hinfällig. Untersucht man den Fall der Hexahydroterephtalsäure, so läßt sich ähnliches zeigen. Denkt man sich die Ebene des nach Formel I. veranschaulichten Hexamethylens senkrecht gegen das Papier stehend, so projiziert sie sich darauf als eine gebrochene Linie:

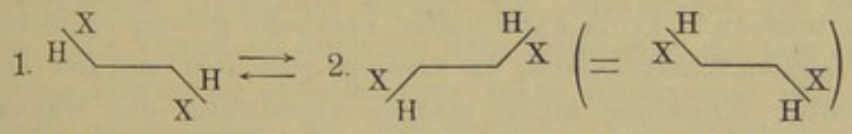


Die an den Kohlenstoffatomen 1, 4 vorhandenen Wasserstoffatome bzw. Substituenten H und X treten dann in folgender Weise oberhalb bzw. unterhalb dieser Schnittlinie auf:

eine trans-Form zweite trans-Form cis-Form cis-Form



Von diesen Gebilden können 3) und 4) durch Drehung um 180° in der Ebene des Papiers zur Deckung gebracht werden, 1) und 2) dagegen nicht. Folglich stellen letztere zwei verschiedene Formen dar, und 3) und 4) repräsentieren die dritte Form. Nach Sachse wäre 1) die fumaroïde, 2) die malenoïde Hexahydroterephtalsäure, weil sie durch die oben genannte Version leicht auseinander entstehen können:



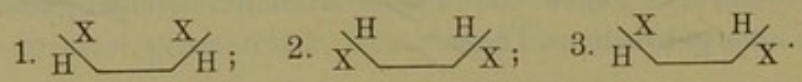
Die dritte Form kommt nach ihm gar nicht in Betracht, weil sie weder aus den beiden ersten entstehen, noch sich in dieselben verwandeln kann. Soweit aus Sachses in diesem Punkte unklarer Darstellung hervorgeht, wäre sie entweder noch nicht dargestellt, oder könnte vielleicht als ein Bestandteil der von Baeyer dargestellten malenoïden Hexahydroterephtalsäure vorliegen, welche möglicherweise ein Gemisch mehrerer geometrisch isomerer Modifikationen darstellt, da „kein Glied der malenoïden Reihe in meßbaren Kristallen erhalten worden ist".

Eine Konsequenz der Sachseschen Auffassung ist, daß bei den geometrisch isomeren Formen der Tri-, Tetra- und Pentamethylen-

carbonsäuren „eine Umwandlung derselben in isomere Modifikationen unter ähnlichen Bedingungen nicht zu erwarten wäre“. Die spätere Erfahrung hat diese Vermutung nicht bestätigt, und damit ist seiner Spekulationen der Boden entzogen. Da nach denselben drei Hexahydroterephtalsäuren möglich, aber nur zwei beobachtet worden sind, so kann das Hexamethylenmolekül nicht der symmetrischen Konfiguration Sachses entsprechen.

Unter Benutzung der unsymmetrischen Konfiguration II. ist die Anzahl der möglichen Formen noch größer. Bei zweimaliger Substitution an den Kohlenstoffatomen 1, 4 treten drei Formen auf, welche in folgender Weise dargestellt werden können:

cis-Form cis-Form trans-Form



Findet die Substitution an den Kohlenstoffatomen 2, 5 oder 3, 6 statt, welche paarweise räumlich gleichgestellt, aber mit den Stellungen 1, 4 nicht gleichartig sind, so treten mehrere weitere Formen auf, die teilweise sogar optisch aktiv sein können, da sie Spiegelbilder zueinander sind.

Nach dieser Konfiguration Sachses gelangt man also auch für Hexahydroterephtalsäure zu einer den experimentellen Tatsachen widersprechenden, allzugroßen Anzahl von Formen. Dasselbe läßt sich auch für andere Derivate des Hexamethylens zeigen.

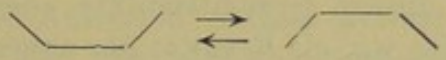
Die Annahme von Sachse ist übrigens in einem wichtigen Punkte seitens A. Werners und H. E. Conrads[1]) einer experimentellen Prüfung unterzogen worden, welche im negativen Sinne ausgefallen ist. Die genannten Forscher heben hervor, daß unter Anwendung der symmetrischen Normalkonfiguration von Sachse sowohl die trans- wie die cis-Hexahydrophtalsäure in je zwei optisch aktiven Spiegelbildisomeren auftreten müssen. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, die cis-Säure in aktive Komponenten zu spalten, was aber mit der Transsäure, welche unter Annahme einer planen Anordnung des Hexamethylenringes nach v. Baeyer racemisch auftreten muß, leicht durchführbar war. Nach Werner und Conrad spricht das erhaltene Resultat, unter Berücksichtigung der positiven Ergebnisse bei der Transsäure, wenn auch nicht völlig entscheidend, doch für die Annahme, daß stabile räumliche Lagerungen der Hexamethylenkohlenstoffatome nicht sehr wahrscheinlich sind.

Trotzdem muß zugegeben werden, daß die Anschauung Sachses auf einem wichtigen Prinzip fußt. Aus der in so vielen Fällen bewahrheiteten Annahme, daß mehrwertige Atome eine Anziehung ausübe

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 3046 (1899).

welche von bestimmten, nicht ohne weiteres verrückbaren Affinitätszentren ausgehen und in der Richtung der Verbindungslinien dieser Zentren mit den Schwerpunkten der Atome wirken, folgt notwendigerweise, daß diejenige Kombination eines ringförmigen Kohlenstoffsystems die stabilste ist, in welcher diese Richtungslinien senkrecht aufeinander fallen. Daß trotzdem diese Anschauung für die Konfiguration des Hexamethylens nicht zutrifft, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Formelbilder Sachses nur verschiedene Phasen der im Hexamethylen vorhandenen intramolekularen Bewegung darstellen. Man kann sich an einem Modelle von der von letzterem Forscher schon hervorgehobenen Tatsache leicht überzeugen, daß der Übergang von einer Modifikation zur anderen erstaunlich leicht geschieht. Die Kohlenstoffatome gleiten sozusagen leicht von der einen Lage in die andere über, in gewissen Fällen sogar, wie zum Beispiel bei der Überführung der einen unsymmetrischen Form in die andere:



ist der Widerstand nicht viel größer, als wenn man an einem Modelle eines offenkettigen Körpers zwei einfach gebundene Kohlenstoffsysteme durch Drehung in verschiedene Stellungen versetzt. Die in letzterem Falle erhaltenen Formen treten bekanntlich als Isomere nicht auf; ex analogia läßt sich behaupten, daß auch die für das Hexamethylensystem ableitbaren Formen im Sinne Sachses keine wahre Isomerie erzeugen. Wenn sie nur Phasen einer Bewegung innerhalb des Moleküles darstellen, die einer mittleren Gleichgewichtslage entsprechen, so stellt diese diejenige Konfiguration dar, welche nach der Annahme v. Baeyers sämtliche Ringatome in einer Ebene enthält.

Bei dem Heptamethylensystem sind die Verhältnisse den oben geschilderten ähnlich. Es existieren auch hier zwei Normalkonfigurationen; diese lassen sich zur Veranschaulichung nicht gut im Plane darstellen. Ihre Überführung ineinander erfolgt viel schwieriger als beim Hexamethylen. Die Frage, ob auch bei dem Siebenring die aus einer intramolekularen Bewegung resultierende plane Anordnung der Atome als die normale anzunehmen ist, hat vorläufig kein Interesse. Bis das Experiment zu weiteren Spekulationen Anlaß gibt, empfiehlt sich, an der Annahme festzuhalten, daß auch dem Heptamethylenring eine plane Konfiguration eigen ist.

Historisches Interesse beansprucht eine von Herrmann[1]) herrührende Ansicht über die Konfiguration des Hexamethylens. Nach dieser wären die 12 Wasserstoffatome in drei parallele Ebenen verteilt, nämlich sechs in einer mittleren, und je drei in zwei äußeren, welche gleich weit von der mittleren Ebene liegen.

Wir gehen hier auf die Anschauung Herrmanns, die mit der

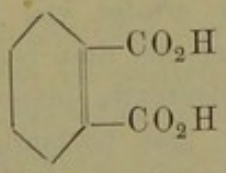
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 1952 (1888).

heutigen Valenzlehre in Widerspruch steht, nicht weiter ein. Sie läßt sich auf die übrigen Polymethylensysteme nicht übertragen, da sie für jedes Ringsystem eine verschiedene Orientierungsfigur voraussetzt; eine einheitliche sterische Behandlung dieser Systeme ist deshalb nicht durchführbar. Folgende Überlegung zeigt außerdem, daß die Hexahydroterephtalsäure nach Herrmann in drei Modifikationen statt der zwei dargestellten, auftreten müßte. Bezeichnen wir das Carboxyl, je nachdem es in der mittleren oder in den zwei äußeren Ebenen gelegen ist, mit X′, X″ und X‴, so haben wir in dem gegebenen Falle die drei Formen $C_6H_{10}X'X'$, $C_6H_{10}X'X''$ (gleich $C_6H_{10}X'X'''$) und $C_6H_{10}X''X'''$, welche natürlich sterisch verschieden sein müßten.

Eine andere Auffassung über die Konfiguration der alicyklischen Ringsysteme, welche auf der Wernerschen Anschauung über das Valenzproblem fußt, ist neulich von Bloch[1]) publiziert worden. Indem wir auf diese Arbeit verweisen, mag hier nur hervorgehoben werden, daß der Autor auch von diesem Gesichtspunkte ausgehend zu demselben Schluß gelangt, welchen wir als Resultat der obigen Auseinandersetzung folgendermaßen formulieren möchten:

Die Annahme, daß die Ringatome der Polymethylensysteme in einer Ebene angeordnet sind, ist die einzige, welche zur Zeit mit den Tatsachen in Übereinstimmung steht.

Die Stellung der Ebene der Doppelbindungen gegen die Ringebene. Von der Annahme ausgehend, daß die Atome sich so gruppieren, daß die Ablenkung ihrer Valenzrichtungen ein Minimum ist, oder mit anderen Worten, daß eine möglichst geringe Spannung stattfindet, wäre nach v. Baeyer[2]) anzunehmen, daß die Ebene der doppelten Bindung in einer alicyklischen Verbindung senkrecht gegen die Ringebene steht. Bei der Untersuchung der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure konnte er dieser Frage experimentell näher treten. In dieser Säure



befindet sich die doppelte Bindung zwischen den beiden carboxyltragenden Kohlenstoffatomen. Steht sie senkrecht gegen den Ring, so liegen die Carboxyle in der Ringebene und es tritt bei der Säure keine geometrische Isomerie auf. Liegt die Doppelbindung dagegen in der Ebene des Ringes, oder bildet sie mit derselben einen Winkel, der von 90° abweicht, so müssen zwei geometrisch isomere Formen bei der Δ^1-Tetrahydrophtalsäure auftreten. Eine Isomerie konnte nicht beobachtet

---

[1]) E. Bloch, Die Stereochemie der carbocyklischen Verbindungen. Wien und Leipzig 1903. Bei Carl Fromme. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 258, 154 (1890).

werden; die Richtung der carboxyltragenden Valenz an dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom liegt daher in der Ringebene und die Ebene der Doppelbindung senkrecht zu ihr.

2. Die stereomeren Formen.

a) Allgemeines.

Die auf einer ungleichartigen Lagerung der Atome im Raume, d. h. auf einer verschiedenen Konfiguration beruhende Stereoisomerie läßt sich bekanntlich durch die von van't Hoff und Le Bel angenommene tetraëdrische Gruppierung der am Kohlenstoff gebundenen Atome bzw. Gruppen erklären. Sie zergliedert sich nach der allgemeinen Anschauung einerseits in optische, andererseits in geometrische Isomerie. Erstere beruht nach den genannten Forschern auf dem Vorhandensein asymmetrischer, vier verschiedene Gruppen bindender Kohlenstoffatome und äußert sich in dem Auftreten optisch aktiver Modifikationen derselben Struktur. Bei der geometrischen Isomerie in engerem Sinne treten nur inaktive stereomere Modifikationen auf; sie läßt sich bei Verbindungen beobachten, in deren Molekül die freie Drehbarkeit der Kohlenstoffatome entweder durch doppelte Bindung, wie in dem Fall der Fumarsäure-Maleïnsäure, oder durch cyklische Bindung, wie bei den Hexahydroterephtalsäuren (S. 34 ff.), aufgehoben worden ist (van't Hoff, Wislicenus, v. Baeyer).

v. Baeyer war der erste, welcher geometrische Isomerie bei einer alicyklischen Verbindung beobachtete. In einer 1868 erschienenen Abhandlung[1]) über die beiden damals entdeckten Hexahydromellitsäuren, Hydromellitsäure und Isohydromellitsäure, spricht er sich über ihre Isomerie in folgender Weise aus:

„Die Umlagerung, durch welche die Isohydromellitsäure gebildet wird, erinnert an die gleichen Vorgänge bei den Derivaten der Äpfel- und Citronensäure, der Maleïn-, Fumar-, Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure. Bei diesen Säuren ist der Vorgang nicht so leicht zu verfolgen, weil sie ungesättigt sind, und dadurch die Möglichkeit der Verschiebung mannigfaltiger wird. Ebenso einfach ist aber der Übergang in die gewöhnliche Milchsäure, den die Fleischmilchsäure beim Erhitzen zeigt."

Später hat sich van't Hoff[2]) mit der Konfiguration geschlossener Ketten beschäftigt und die Isomerie der beiden Hexahydromellitsäuren als mit der der Fumarsäure und Maleïnsäure analog bezeichnet.

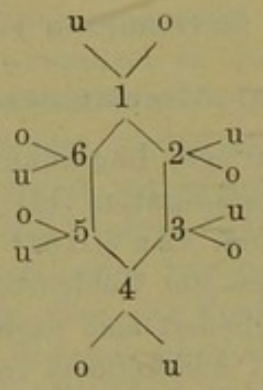
In seiner im Jahre 1888 publizierten ersten Abhandlung über die

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1**, 118 (1868). — [2]) La Chimie dans l'espace (1875), p. 40, 41.

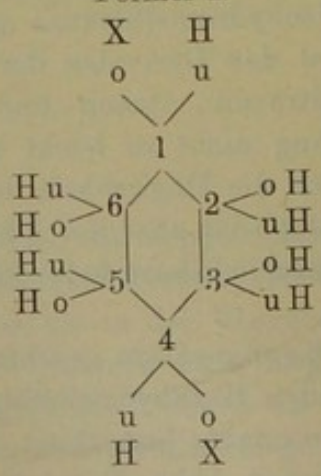
Konstitution des Benzols beschäftigte sich v. Baeyer, gelegentlich der Auffindung der beiden isomeren Hexahydroterephtalsäuren, eingehender mit der geometrischen Isomerie bei den alicyklischen Verbindungen[1]).

v. Baeyer versinnlichte das Hexamethylen durch folgendes Schema:

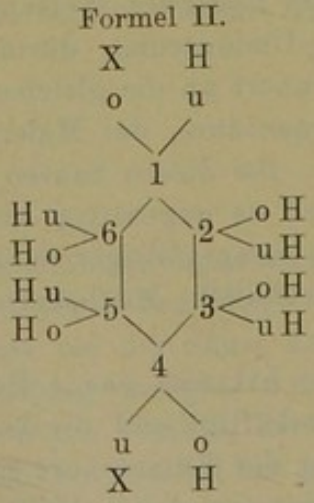


worin die Zahlen die Kohlenstoffatome bedeuten und die kleinen Buchstaben angeben sollen, daß von den zwölf Wasserstoffatomen sechs unterhalb (u), die sechs anderen oberhalb (o) der Ebene gelegen sind. Bei dem Hexamethylen selbst ist keine geometrische Isomerie vorhanden. „Ersetzt man jetzt aber je ein Atom Wasserstoff an den beiden Kohlenstoffatomen 1 und 4 durch Carboxyl = X, so erhält man für die so graphisch dargestellte Formel der Hexahydroterephtalsäure zwei geometrisch isomere Formen, je nachdem die beiden X die Stellungen 1 o und 4 o oder 1 u und 4 o einnehmen. In dem einen Falle befinden sich also die beiden Carboxyle auf der einen Seite der Ringebene entweder oben oder unten, in dem anderen eins oben und eins unten. Die geometrische Isomerie läßt sich darauf zurückführen, daß in der Hexahydroterephtalsäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, nämlich 1 und 4, enthalten sind." Die Isomerie der beiden Formen versinnlicht er durch die beiden Formelbilder:

Formel I.



Formel II.



Er erörtert ferner die Asymmetrie der beiden Kohlenstoffatome 1 und 4, welche zum Vorschein kommt, wenn man sich den Körper des Be-

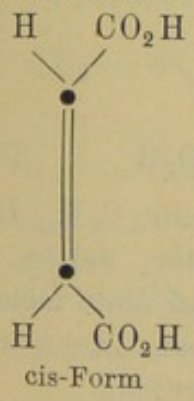
[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 128 (1888).

bachters in der Kontur des Ringes liegend, die Füße bei 1, den Kopf ei 2, und das Gesicht dem Mittelpunkt des Ringes abgewendet denkt. chwimmt derselbe nun in dieser Stellung in der Kontur weiter, bis ein Kopf bei 4 angelangt ist, so erblickt er das X in der Formel I. nten und zur rechten, in Formel II. oben und zur linken Hand, das I dagegen in Formel I. zur linken, in Formel II. zur rechten Hand. Verläßt der Beobachter dagegen 1 in derselben Stellung, aber den Kopf ei 6, so erblickt er, bei 4 angelangt, X in Formel I. links, in II. rechts nd H in I. rechts, in II. links, also umgekehrt. Die bei den Kohlenstoff-tomen 1 und 4 auftretende Asymmetrie nennt er „relative Asymmetrie“.

Diese bei den geschlossenen Ketten auftretende „Asymmetrie“ ist ach v. Baeyer eine andere als in den offenen, und entspricht nach hm ganz und gar derjenigen der Fumarsäure und Maleïn-äure. Diese Säuren enthalten ebenfalls relativ asymmetrische Kohlen-toffatome. Ferner hebt er hervor, daß seine Betrachtungen auf dem Boden der van't Hoff schen Lehre stehen und nur eine Erweiterung erselben bilden; die geometrische Isomerie bei den alicyklischen Kohlen-toffverbindungen mit doppelter Bindung wäre nur ein Spezialfall der somerie, welche bei gesättigten ringförmigen Gebilden zum Vorschein ommt.

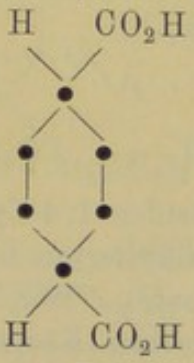
In beiden Fällen zeigen die beobachteten Isomeren, und zwar nicht ur die freien Säuren, sondern auch ihre Derivate, Ungleichheit sämt-icher physikalischer Eigenschaften. Diese Übereinstimmung in der Konfiguration tritt besonders durch folgende Formeln hervor:

Maleïnsäure



cis-Form

Malenoïde Hexahydroterephtalsäure

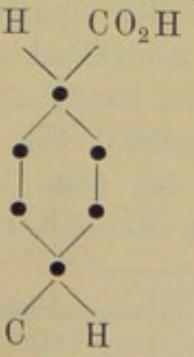


cis-Form

Fumarsäure

trans-Form

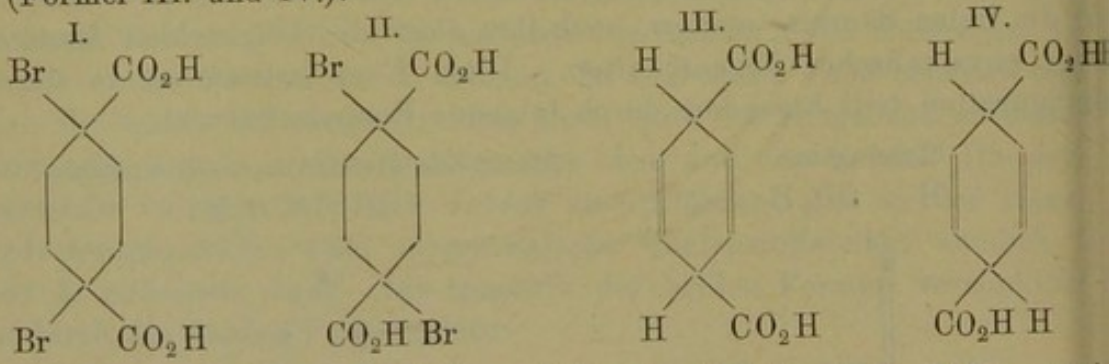
Fumaroïde Hexahydroterephtalsäure



trans-Form

Da die Anhydrisierungsfähigkeit den Körpern der Terephtalsäure-reihe fehlte, wodurch ein Anhalt zur Bestimmung der gegenseitigen Lage der Carboxyle chemisch nicht nachweisbar war, so griff er aus den physikalischen Eigenschaften die Löslichkeit heraus, und nahm für die leichter lösliche Form die malenoïde, für die schwerer lösliche die fumaroïde Struktur an. Auch in anderen Fällen, wo es sich um geometrische Isomerie handelte und die Anhydridbildung gelang, hat es sich im allgemeinen wenn auch nicht immer herausgestellt, daß die anhydrisierbare Form leichter löslich war als die nicht anhydrisierbare. Ferner führte er[1]) noch eine andere, kürzere Bezeichnung ein; er nannte die malenoïde Modifikation die cis-Form, die fumaroïde dagegen die trans-Form, um dadurch anzugeben, daß von den Carboxylen das eine diesseits, das andere jenseits der Ebene des Ringes liegt. Diese Bezeichnung läßt sich auch für Verbindungen mit anderen Substituenten gebrauchen und hat sich allgemein eingebürgert, wenn auch die Konfigurationsbestimmung für letztere im allgemeinen unsicher bleibt.

Geometrische Isomerie wurde von Baeyer, außer bei den Hexahydromellitsäuren und Hexahydroterephtalsäuren, bei mehreren anderen Körpern nachgewiesen. Solche sind z. B. die 1,4-Dibromhexahydroterephtalsäure (Formel I. und II.) und die $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure (Formel III. und IV.):



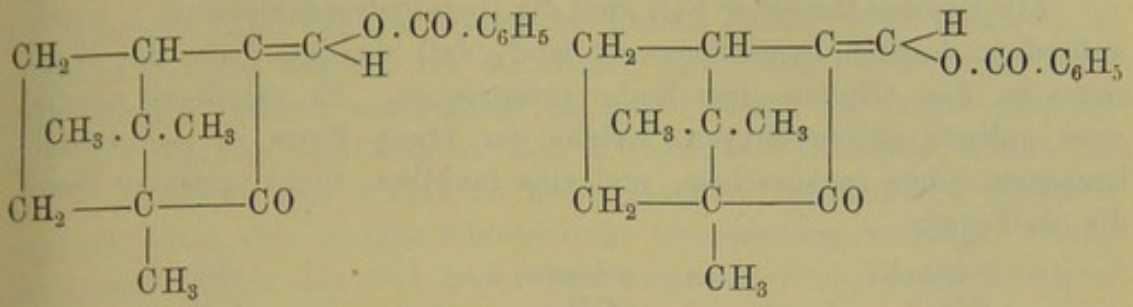
ferner die beiden 1,4-Cyklohexandiole oder Chinite, $C_6H_{10}(OH)_2$, sowie die 1,4-dialkylierten Succinylobernsteinsäureester, welche v. Baeyer dargestellt hat[2]). Wir werden später finden, daß diese Isomerieart bei den alicyklischen Körpern häufig auftreten kann, wenn auch öfters unter Erzeugung optisch aktiver Formen (vgl. unten).

Außer der geometrischen Isomerie, welche oben erläutert worden ist und auf der ringförmigen Anordnung der Kernatome beruht, hat man in der alicyklischen Reihe natürlich auch die bei den aliphatischen Verbindungen häufig auftretende zu erwarten, die auf einer Äthylenbindung beruht. Ein solcher Fall ist von Claisen, Bishop und Sinclair[3]) bei dem Oxymethylencampher beobachtet worden. Beim Benzoylieren dieses Körpers bei niedriger Temperatur wurde die Bildung

---

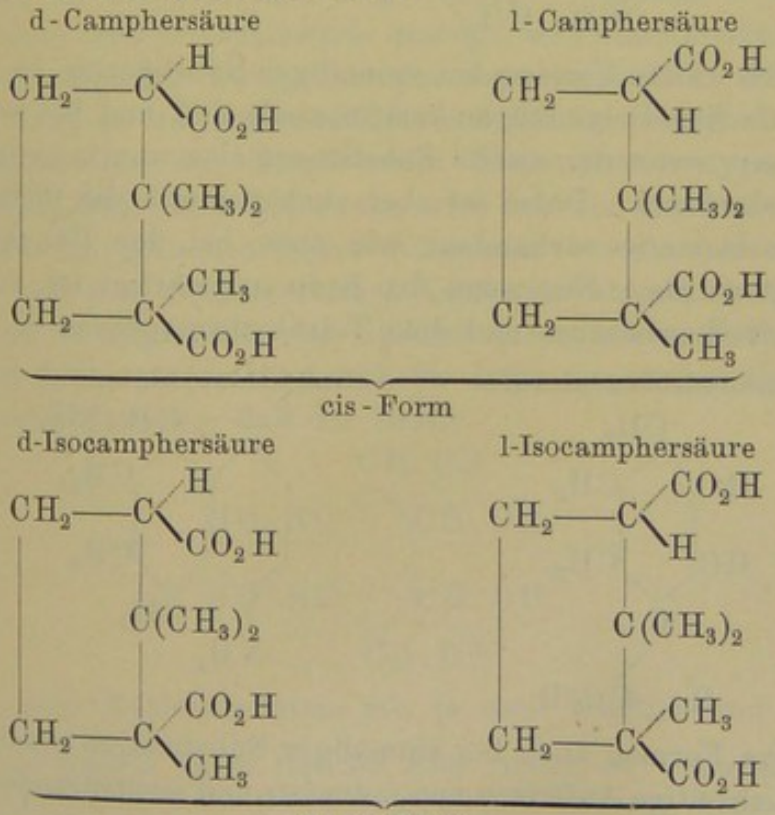
[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 137 (1888). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1037, 1840 (1892); **26**, 229, 232 (1893). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **281**, 331 (1894).

von zwei Benzoylderivaten beobachtet, von denen das eine labil ist und leicht, z. B. beim Erhitzen, in das zweite umgelagert wird. Die beiden Formen lassen sich folgendermaßen veranschaulichen (vgl. S. 296):



Ob auch bei dem freien Oxymethylencampher, der nach denselben Forschern in zwei Modifikationen, einer kristallisierten und einer amorphen, auftritt, diese Isomerieart anzunehmen ist, läßt sich nicht sicher entscheiden.

Die Einteilung der stereoisomeren Verbindungen in optisch und geometrisch isomere Körper läßt sich nur in der aliphatischen Reihe streng durchführen. Bei den alicyklischen Verbindungen fällt dagegen die optische Isomerie mit der geometrischen öfters zusammen. Hierfür liefern die am besten untersuchten Beispiele die vier aktiven Camphersäuren[1]), welche durch folgende Symbole veranschaulicht werden können (die punktierten Valenzrichtungen sind hinter, die fettgedruckten vor der Ebene des Papiers gedacht):

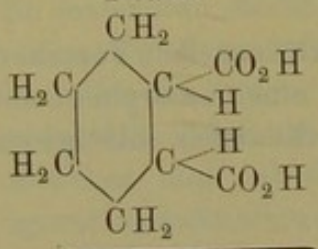


[1]) Aschan, Ann. Chem. Pharm. **216**, 209 (1901).

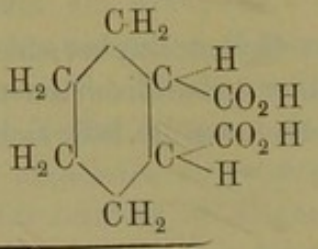
Diese Säuren stellen je zwei Paare von Spiegelbildisomeren dar; d- und l-Camphersäure sind aber zugleich mit d- und l-Isocamphersäure geometrisch isomer.

Ein zweiter ähnlicher Fall sind die Hexahydrophtalsäuren[1]), welche außerdem deshalb bemerkenswert sind, daß sie dem Falle der Weinsäure in der aliphatischen Reihe entsprechen. Es existieren nämlich zwei optisch aktive Säuren, welche der trans-Form in geometrisch-isomerem Sinne entsprechen, und eine inaktive, nicht spaltbare Säure, die cis-Form:

d-Säure

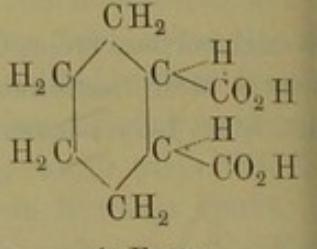


l-Säure



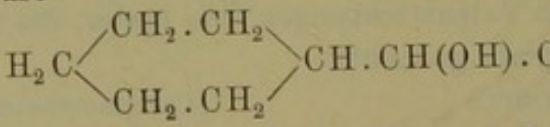
trans-Form

i-Säure



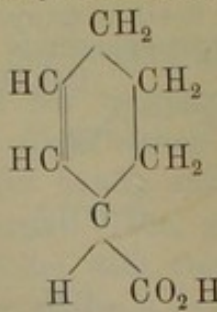
cis-Form

Eine ähnliche Verschmelzung von optischer und geometrischer Isomerie wird häufig beobachtet und läßt sich bei vielen Verbindungen voraussehen. Mit Ausnahme der wenigen Fälle, wo ein asymmetrisches System außerhalb des Ringes vorhanden ist, wie etwa in einer Hexahydromandelsäure

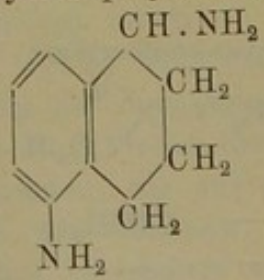


treten nämlich aktive Formen bei einmaliger Substitution an einem gesättigten einfachen Polymethylenkern niemals auf, und bei zweimaliger auch nur dann, wenn der zweite Substituent eine unsymmetrische Lage zum ersten einnimmt. Dabei ist aber auch zugleich die Bedingung für geometrische Isomerie vorhanden, wie oben bei der Hexahydrophtalsäure gezeigt wurde. Nur wenn der Kern ungesättigt ist, z. B. in der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure und dem Tetrahydronaphtylen-1, 5-diamin

Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure



Tetrahydronaphtylen-1, 5-diamin



können aktive Formen auch bei einmaliger Substitution erscheinen.

Das gleichzeitige Auftreten von optischer und geometrischer Isomerie

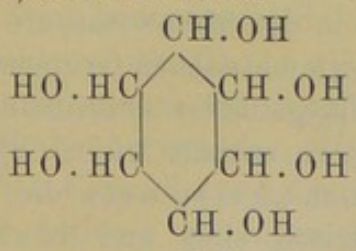
[1]) Werner und Conrad, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3046 (1899).

hat Aschan[1]) dazu geführt, diese beiden Isomeriearten von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus aufzufassen.

Bei der Anwendung der Anschauungen von van't Hoff und Le Bel über die Lagerung der Atome im Raume müßte nach Aschan in Betracht gezogen werden, daß die Theorie der genannten Forscher zwei Sätze enthält, welche auseinander zu halten sind. Der erste gibt an, daß die Valenzrichtungen des Kohlenstoffatomes nicht in einer, sondern paarweise in zwei sich schneidenden Ebenen verteilt sind, wie es ihre tetraëdrische Gruppierung verlangt. Nach der zweiten wäre die bei gewissen organischen Verbindungen auftretende optische Aktivität mit dem Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffatomes verknüpft.

Während nun der erste Satz von der tetraëdrischen Gruppierung für den Ausbau der Strukturlehre zur Stereochemie von fundamentaler Bedeutung gewesen war, hatte dagegen der zweite von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom bei weitem nicht dieselbe Bedeutung, indem er, besonders bei den Verbindungen der aliphatischen Reihe, welche einfachere Symmetrieverhältnisse aufweisen, nur zur Voraussagung der optischen Aktivität und der Zahl der möglichen Formen dient. Da aber die Aktivität bzw. Inaktivität eines Körpers, dem genialen Gedanken Pasteurs[2]) gemäß, schließlich auf der Asymmetrie bzw. Symmetrie des betreffenden Moleküles beruht, so ist der zweite Satz der Theorie von van't Hoff und Le Bel nur dann zweckmäßig, wenn es sich einerseits zeigen würde, daß das asymmetrische Kohlenstoffatom immer Asymmetrie erzeugt, und andererseits, daß jedes asymmetrische Molekül wenigstens ein asymmetrisches, mit vier verschiedenen Gruppen verbundenes Kohlenstoffatom enthält.

Die Inaktivität der Körper vom Mesoweinsäuretypus schränkt die erste Bedingung ein. Die zweite wird an der Hand mehrerer Beispiele aus der alicyklischen Reihe diskutiert, woraus hervorgeht, daß die Theorie von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom nicht genügt, um die Zahl und Konfiguration der aktiven stereomeren Formen in der alicyklischen Reihe zu bestimmen. Sie läßt, um einige Beispiele anzuführen, nicht erkennen, daß der Inosit

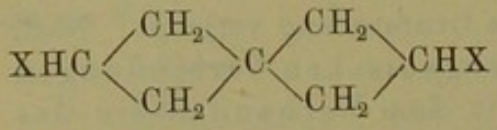


in welchem jedes Kohlenstoffatom mit je zwei stofflich und strukturell

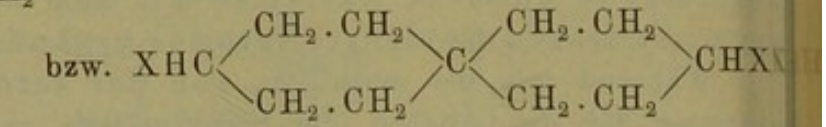
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 3389 (1902). — [2]) Recherches sur la dissymmetrie moleculaire des produits organiques naturels. Leçons de chimie professées en 1860 (Paris 1861), S. 25. Vgl. Handbuch der Stereochemie von Bischoff-Walden, S. 6, 142.

identischen Gruppen, nämlich den beiden Ringelementen verbunden ist, überhaupt aktiv auftreten kann. Die Konfiguration der beiden aktiven Inosite, welche dargestellt worden sind, sowie der sonst vorauszusehenden sieben inaktiven Formen läßt sich nur unter Beachtung der Symmetrieverhältnisse im Molekül bestimmen.

In folgenden einfacheren Fällen hat Aschan ferner gezeigt, daß sie unsymmetrisch gebaut sind, obwohl sie kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten:



bzw.



Diese Moleküle treten nämlich an dem Modelle in zwei nicht deckbaren Spiegelbildern auf, was nach Pasteur mit optischer Aktivität verbunden sein muß.

In einer Abhandlung vom Jahre 1903 äußert sich E. Mohr[1] dahin, daß unter Anwendung gewisser zulässiger und zweckmäßiger Anschauungen auch in den soeben erwähnten Fällen die van't Hoff-Le-Belsche Betrachtungsweise mit den Tatsachen in Übereinstimmung gebracht werden kann. Das für jene zu Grunde liegende Prinzip, welches gewöhnlich in folgender Weise formuliert wird: Das System *Cabcd* ist asymmetrisch, also optisch aktiv, wenn die vier Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* verschieden sind, hat nach ihm nur mit bestimmten Einschränkungen Gültigkeit. Um es zu präzisieren, stellt Mohr folgende vier Sätze auf:

1. „Das System *Cabcd* ist asymmetrisch, also optisch aktiv, wenn die vier Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* **stofflich** oder **strukturverschieden** sind."

2. „Das System *Cabcc'* ist symmetrisch und zeigt keine optische Aktivität, wenn zwei Substituenten (*c* und *c'*) asymmetrisch sind und bei gleicher Struktur enantiomorphe Konfiguration aufweisen (unter enantiomorpher Konfiguration zweier strukturidentischer Gruppen versteht Mohr den z. B. in der Mesoweinsäure vorhandenen Fall, daß die losgelöst gedachten asymmetrischen Gruppen, einander in passender Lage gegenübergestellt, Spiegelbilder voneinander sind).

3. „Das System *Cabcc* enthält keine Symmetrieebene, ist also asymmetrisch und optisch aktiv, wenn die beiden strukturgleichen Substituenten *c* asymmetrisch sind und identische Konfiguration aufweisen."

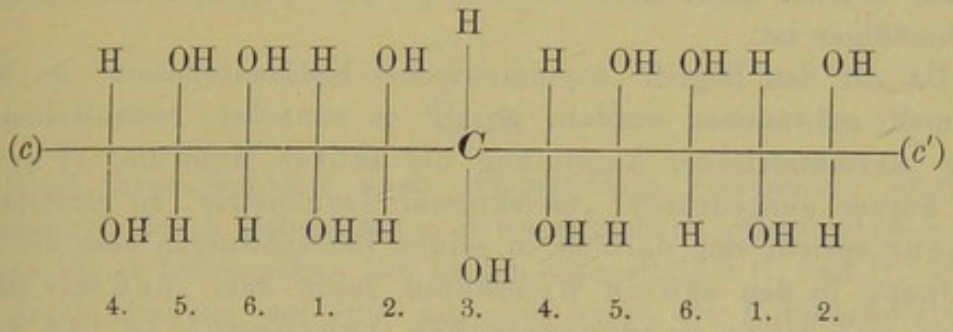
4. „Das System *Cabcc'* zeigt keine Symmetrie, ist also asymmetrisch und optisch aktiv, wenn die beiden asymmetrischen Sub-

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **68**, 369 (1903).

stituenten c und c' gleiche Struktur, aber weder identische, noch enantiomorphe Konfiguration aufweisen."

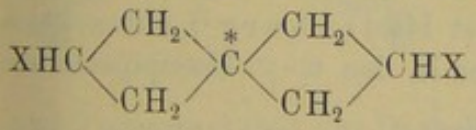
Darauf gestützt, sucht Mohr die Asymmetrie der aktiven Inosite in der Weise auschaulich zu machen, daß er den Ring beiderseits eines Kohlenstoffatomes aufgespalten denkt und die beiden dabei resultierenden Ringelemente miteinander vergleicht.

Er bezeichnet unter Berücksichtigung der Konfiguration der aktiven Inosite[1]) die Kohlenstoffatome des Inositringes mit den Ziffern 1 bis 6 und denkt sich z. B. das Kohlenstoffatom 3 mit dem zugehörigen Wasserstoff sowie der Hydroxylgruppe für den Vergleich herausgeschält; in der so erhaltenen Formel:

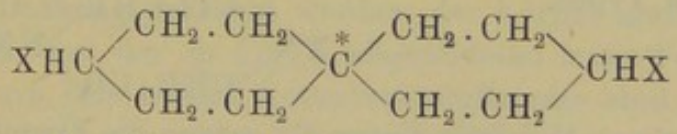


hat weder der links noch der rechts gelegene Teil (die Gruppen c und c') eine Symmetrieebene. Dies wird ersichtlich, wenn man durch die Kohlenstoffatome 6 links und 6 rechts eine gegen die Ebene des Papiers senkrecht stehende Ebene gehen läßt. Folglich wäre das ganze System asymmetrisch im Sinne des Satzes 4. Dasselbe lasse sich für jedes der sechs anderen Kohlenstoffatome zeigen. Es würde also hieraus folgen, daß sämtliche Kohlenstoffatome des Inosits asymmetrisch sind.

Durch eine noch kompliziertere Überlegung kommt Mohr zu der Auffassung, daß in den oben wiedergegebenen Molekülen



und



das mittlere (mit einem Stern bezeichnete) Kohlenstoffatom asymmetrisch ist. Da diese Betrachtungen, wie Hartwall[2]) gezeigt hat, irrtümlich sind, gehen wir nicht ausführlicher auf dieselben ein.

Zum Schluß hebt Mohr hervor, das, was durch derartige Präzisierungen der ursprünglichen Formulierung des van't Hoff-Le Belschen Prinzips an Einfachheit verloren gegangen ist, ist an Präzision ge-

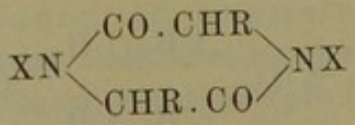
---

[1]) Vgl. z. B. Meyerhoffer, Stereochemie, S. 92 (1892); Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 11, 356 (1894). — [2]) Studien über das optische Drehungsvermögen aliphatisch cis-trans-isomerer Verbindungen, nebst Betrachtungen über asymmetrischen Kohlenstoff und molekulare Asymmetrie. Dissertation, Helsingfors 1904, S. 6, 15 ff.

wonnen; er sagt unter anderem folgendes: „Allerdings entsteht nun erst recht die Frage, ob es nicht zweckmäßiger ist, an Stelle des van 't Hoffschen das einfachere Pasteursche Prinzip zu stellen.“ Darin sind wir mit ihm einig. In einfacheren Fällen läßt sich der zweite Satz (vgl. S. 339) der van't Hoff-Le Belschen Theorie zur Diagnostizierung von optischer Aktivität, sowie Vorhersagung der Anzahl von Isomeren mit Vorteil anwenden, wodurch sich derselbe auch in der Zukunft anwendbar zeigen wird. In komplizierteren dagegen, und solche Fälle treten in der alicyklischen Reihe häufig auf, versagt sie meistens. Hier muß man zu dem allgemeineren Satze von Pasteur greifen, welcher unter Hinzuziehung geeigneter graphischer Hilfsmittel zweckmäßiger ist.

Da wir den Begriff „asymmetrisches Kohlenstoffatom“ im folgenden nicht gebrauchen werden, so gilt es zunächst, festzustellen, was unter „asymmetrischer Anordnung der aktiven Moleküle“ (Pasteur) oder kürzer ausgedrückt, „molekularer Asymmetrie“ zu verstehen ist. Pasteur spricht sich darüber in seinen Betrachtungen über die Atomanordnung in den aktiven Weinsäuren dahin aus, „daß wir (in denselben) mit einer asymmetrischen Anordnung zu tun haben, deren Bilder sich gegenseitig nicht decken können“.

Wenn es sich nun darum handelt, für alle Fälle vorherzusagen, wann ein Molekül in diesem Sinne asymmetrisch ist oder nicht, ob es aktiv auftreten kann oder inaktiv ist, muß die Pasteursche Auffassung näher präzisiert werden. Die sich zunächst darbietende Folgerung, daß jedes (sterisch gedachte) Molekül aktiv auftreten kann, wenn durch dasselbe keine Symmetrieebene gelegt werden kann, ist aus dem Grunde ungenügend, daß es Körper gibt, welche inaktiv und daher auch unspaltbar sein müssen, obwohl durch ihre Moleküle keine Symmetrieebene gelegt werden kann. Hierauf hat zuerst Ladenburg[1]) aufmerksam gemacht, indem er auf derartige Körper in den α-γ-Diacipiperazinen vom Typus

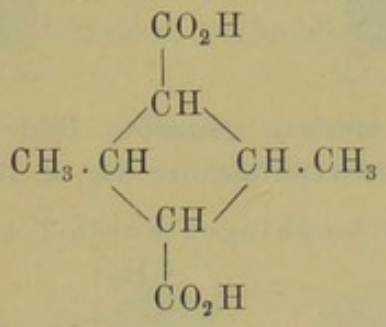


hinwies. Moleküle dieser Art zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie durch eine (oder mehrere) Ebenen in zwei Hälften geteilt werden, so daß die eine Hälfte nach Drehung zum Spiegelbild der anderen wird. Nach Groth[2]) sind dies Ebenen der zusammengesetzten (indirekten) Symmetrie; eine derartige Symmetrieebene besitzt ein Molekül, wenn sie durch Spiegelung nach derselben und gleichzeitige Drehung von 180° um die Normale jener Ebene mit sich selbst zur Drehung gelangt[3]).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1995, 3104 (1895). — [2]) Ibid. **28**, 2510 (1895). — [3]) Nach Hartwall (loc. cit., S. 23) ist diese Definition ungenügend, indem sie auf den Fall mit vierzähliger Achse der zusammengesetzten Symmetrie nicht anwendbar ist.

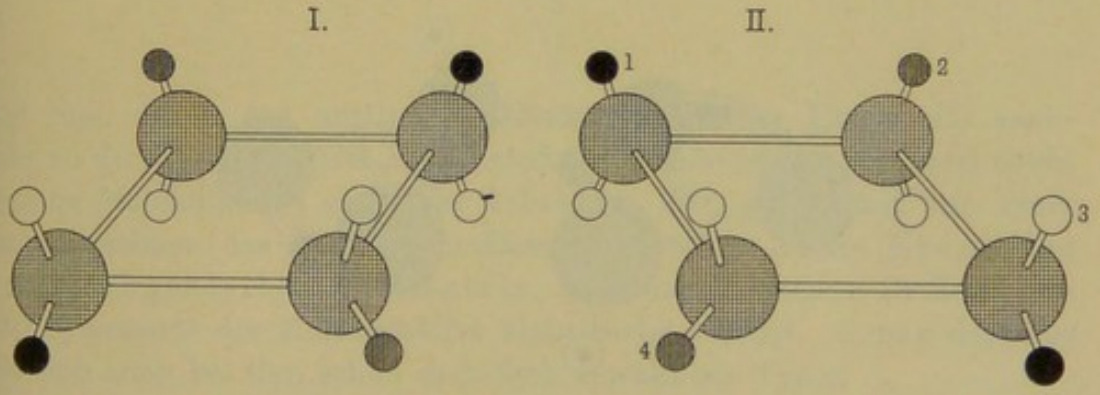
Außer dem oben angeführten Fall gibt es mehrere andere, welche diese Eigentümlichkeit zeigen, worauf Hartwall[1]) hingewiesen hat. Von denselben mögen hier folgende herausgegriffen und abgebildet werden.

1. cis-trans-Dimethyl-1,3-cyklobutan (-cis-trans) -dicarbonsäure-2,4:



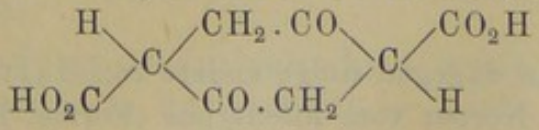
Diese ihrer Struktur nach symmetrische Verbindung zeigt eine Raumformel, durch welche keine Symmetrieebene gelegt werden kann, wie aus Fig. 1 hervorgeht. Die beiden Spiegelbilder (I. und II.) können aber durch Drehung um 180° um eine durch die Kohlenstoffatome 1

Fig. 1.



und 3 gelegte Achse zur Deckung gebracht werden; der Körper muß inaktiv sein. Dasselbe gilt von der in Fig. 2 abgebildeten trans-Form der Succinylobernsteinsäure (die beiden Ketonsauerstoffatome sind der Einfachheit wegen mit zwei schwarzen Kugeln wiedergegeben); in diesem Falle kann das Spiegelbild (II.) nach Drehung (à 180°) um eine durch die Kohlenstoffatome 1 und 4 gelegte Achse durch Parallelverschiebung mit dem Urbild (I.) zur Deckung gebracht werden.

2. trans-Succinylobernsteinsäure (Ketoform):



[1]) loc. cit., S. 9 ff.

Fig. 2.

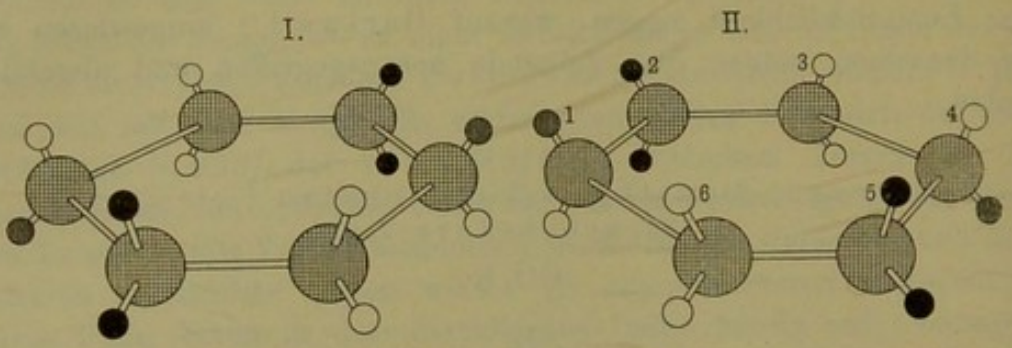


Fig. 3 stellt das sterisch gedachte Bild einer trans-3, 6- substituierten $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure dar, z. B.:

3. trans-Dimethyl-3,6-cyklopentadiën-1,4-dicarbonsäure-1,4:

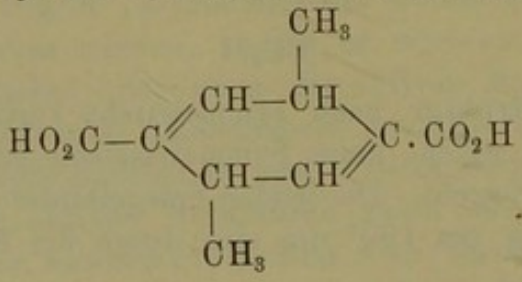
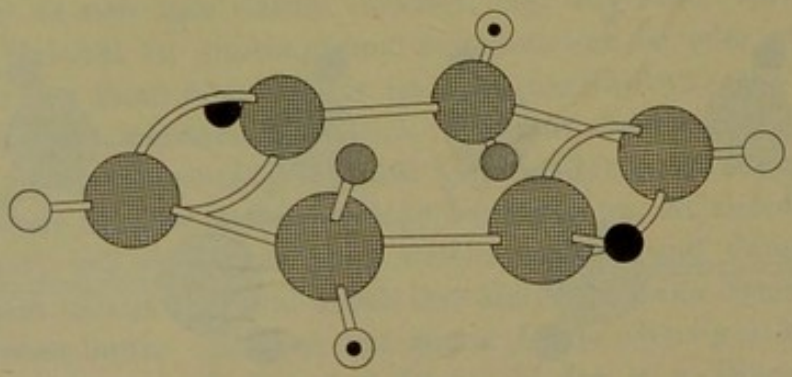


Fig. 3.

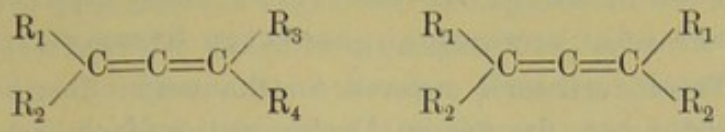


Hartwall hat nun hervorgehoben, daß, obwohl die Moleküle der angegebenen Art keine Symmetrieebene besitzen, ihnen doch nicht alle Symmetrie fehlt. Denkt man sich z. B. das Molekül der in Fig. 1 abgebildeten Dimethyl-1,3-cyklobutandicarbonsäure-2,4 durch eine durch die Kohlenstoffatome 2 und 4, senkrecht zu der Ringebene gehende Ebene in zwei Hälften geteilt, und die eine Hälfte um 180° um eine rechtwinkelig zu der teilenden Ebene stehende Achse gedreht, so wird diese Ebene in eine Symmetrieebene verwandelt. Diese ist aber eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie (siehe oben). Derartige Ebenen besitzt das betreffende Molekül in unbegrenzter Zahl.

Betrachtet man dagegen einige andere von Hartwall[1]) erwähnten Moleküle, z. B. die Körper vom Allentypus (Formel I.):

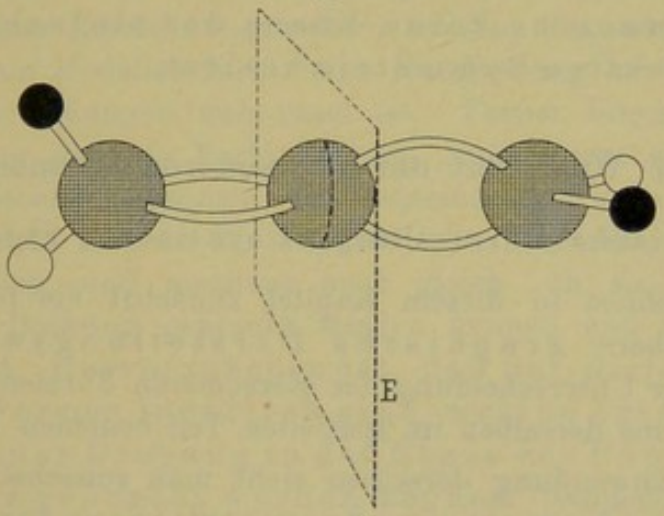
[1]) loc. cit., S. 18 ff.

I. II.

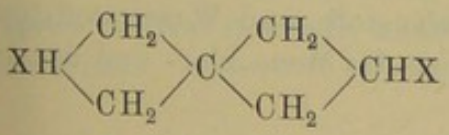


welche nach van't Hoff[1]) den zweiten Fall von asymmetrischem Kohlenstoff darstellen, und bei denen molekulare Asymmetrie nach Hartwall auch im Falle der Gleichheit von R_1 und R_3, R_2 und R_4 auftritt (Formel II.), so ist ein Unterschied vorhanden. In Fig. 4 haben wir einen solchen Fall:

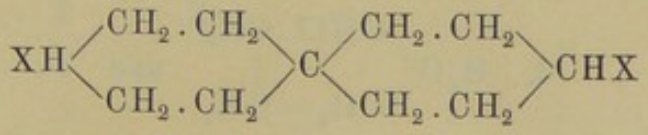
Fig. 4.



Legt man durch das mittlere Kohlenstoffatom eine Ebene (E) senkrecht zu der durch die drei Kohlenstoffatome gehenden Achse und dreht die eine Molekülhälfte um diese Achse um 90°, so wird E zu einer Symmetrieebene des Moleküls. Diese ist aber keine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie, weil durch weitere Drehung um 180° Symmetrie der Molekülhälfte nicht mehr eintritt. Genau dasselbe läßt sich auch bei den schon mehrfach erwähnten Typen



und



beobachten. Auch Gebilde dieser Art müssen daher in zwei aktiven Spiegelbildisomeren auftreten können.

Hartwall resümiert seine Studien in folgender Präzisierung des Pasteurschen Satzes:

„Eine Verbindung ist optisch aktiv, wenn ihr Molekül — durch Tetraëdermodelle dargestellt — nicht in eine Form

[1]) Die Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl., S. 75 (1894).

gebracht werden kann, welche (eine oder mehrere) Ebenen der einfachen oder zusammengesetzten Symmetrie besitzt."

Da die Tetraëdertheorie unseren Anschauungen über Stereoisomerie zugrunde liegt, und da ferner Drehungen einfach gebundener (an einer Ringbildung nicht beteiligter) Kohlenstoffatome bei derartigen Betrachtungen als zulässig vorausgesetzt werden müssen, so ist für den Pasteurschen Satz, wenn wir auf eine von Groth[1]) gegebene Definition über Enantiomorphie Bezug nehmen, folgende einfachere Fassung vorzuziehen:

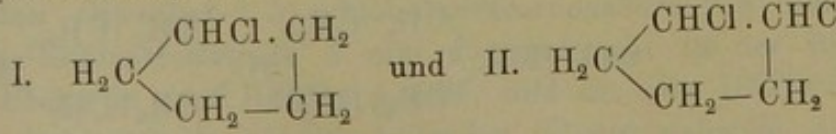
Ein Molekül ist asymmetrisch und zeigt optische Aktivität, wenn es keine Ebene der einfachen oder zusammengesetzten Symmetrie besitzt.

b) Übersicht der stereomeren Formen.

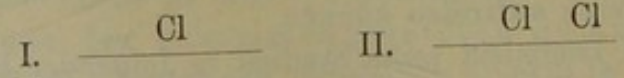
1. Graphische Darstellung alicyklischer Stereomeren.

Wir erwähnen in diesem Kapitel zunächst die für die meisten Fälle anwendbare graphische Darstellungsweise, welche Verfasser[2]) zur Unterscheidung der stereomeren Formen vorgeschlagen hat, weil wir uns derselben im speziellen Teil bedienen werden.

Bei der Anwendung derselben sieht man zunächst nach, ob die Ringebene des Körpers eine Symmetrieebene für das Molekül selbst darstellt. In diesem Falle kommt weder optische noch geometrische Isomerie vor, und sind keine Raumformeln nötig. Trifft dies nicht zu, so denke man sich die Ebene des Kohlenstoffringes in dem alicyklischen Molekül auf dem Papier durch eine Linie dargestellt, welche wegen der planen Anordnung der Ringatome (vgl. S. 327 ff.) und unabhängig von deren Anzahl als eine Gerade auftritt. Die Substituenten an den Ringatomen fallen dann entweder ober- oder unterhalb dieser Linie. Wenn man die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome fortläßt, so würden dadurch beispielsweise das Monochlor- und das cis-Dichlorpentanmethylen,



in folgender Weise bildlich auftreten:



Man zählt ferner die Substituenten, wie gewöhnlich, in der Richtung des Uhrzeigers, bezeichnet sie der Einfachheit wegen mit Buch-

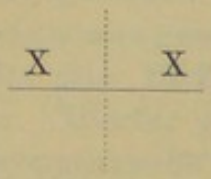
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2510 (1895). — [2]) Ibid. **35**, 339 (1902).

staben und, je nachdem sie wegen der Konfiguration des Moleküls oberhalb oder unterhalb der Ringebene gelegen sind, schreibt man sie über oder unter die die Ebene darstellenden Geraden. Gewöhnlich ist es dabei unnötig, die unsubstituierten Methylengruppen anzugeben. Wenn aber zwei oder mehrere Substituenten in bezug auf die Gesamtformel symmetrisch und ein drittes zu den ersteren unsymmetrisch gestellt ist, so muß gewöhnlich eine unsubstituierte Methylengruppe z. B. durch einen gegen die Gerade vertikalen Strich angegeben werden, um die Unsymmetrie des Gebildes anzudeuten (vgl. den Fall des Menthons, S. 351).

Durch diese Bezeichnungsweise[1]) fällt in den meisten Fällen die Anwendung von Modellen fort, deren Handhabung bei komplizierteren cyklischen Verbindungen unbequem ist. Ferner lassen sich dadurch sterisch analog gebaute Verbindungen, auch wenn sie verschiedene Ringkerne enthalten, bequem auf gemeinsame Typen zurückführen. Andererseits sieht man an den schematischen Formeln, ob sie Spiegelbilder darstellen, und meistens auch gleich, ob sie bei geeigneter Drehung zur Deckung gebracht werden können und daher identisch sind oder nicht. Hervorzuheben ist, daß nur diejenigen monocyklischen Formen identisch sind, welche entweder direkt oder nach einer Drehung in der Ebene des Papiers um 180° zur Deckung gebracht werden können. Nehmen wir als Beispiel zunächst die Trimethylendicarbonsäure, $C_3H_4X_2$, vor. Bezeichnen wir die Carboxyle mit X, so sind folgende stereomere Formen (von den racemischen wird hier wie überall sonst abgesehen) möglich:

1. $\frac{X\ X}{\quad}$; 2. $\frac{X}{X}$; 3. $\frac{\quad X}{X}$.

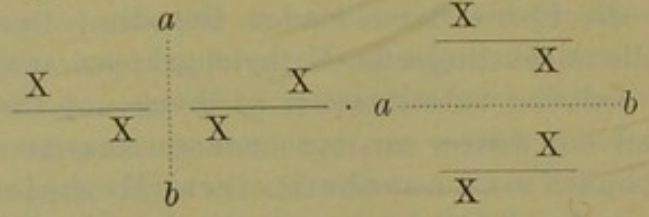
Es ist ersichtlich, daß 1. eine inaktive, unspaltbare Form darstellt, weil das Molekül symmetrisch in bezug auf eine gegen die Ebene des Papiers vertikal stehende, unten als eine punktierte Linie hervortretende Ebene ist:



Die beiderseits dieser Ebene gelegenen Hälften des Moleküls stellen Spiegelbilder dar, folglich ist der Körper durch „innere Kompensation“ inaktiv und unspaltbar (Mesoweinsäuretypus). Die beiden Formen 2. und 3. können dagegen durch eine Ebene nicht symmetrisch geteilt werden. Folglich können sie aktiv auftreten, was außerdem auch

[1]) Der erste Versuch in dieser Richtung ist von Aschan, *Acta Soc. scient. Fennicae*, Tomus **21**, Nr. 5, S. 65 bis 75 (1895) gemacht worden; der Versuch tritt hier in vervollständigter Form auf.

daraus hervorgeht, daß sie Spiegelbilder sind in bezug auf eine durch die Linie ab dargestellte Ebene:



Die Formen 1., 2. und 3. stellen ferner nicht nur die Trimethylen-1,2-dicarbonsäure, sondern außerdem die 1-2-Dicarbonsäuren des Tetramethylens, Penta-, Hexa- und Heptamethylens oder, noch allgemeiner, alle Disubstitutionsprodukte der Formel $C_nH_{2n-2}X_2$ sämtlicher Polymethylentypen dar, bei denen die Substituenten in eine Symmetrieebene nicht fallen.

In komplizierteren Fällen ist es aber bei der Aufstellung der Formelbilder unbedingt nötig, auf die Asymmetrie des darzustellenden Moleküls zu achten, in dem Sinne nämlich, wie wir diesen Begriff oben (S. 346) definierten, also darauf, ob es eine Ebene der einfachen oder zusammengesetzten Symmetrie besitzt. Ist das Molekül seiner Struktur nach symmetrisch, so muß dies in dem Formelschema Ausdruck finden, d. h. dieses muß symmetrisch geschrieben werden. Eine Dimethyl-1,3-tetramethylencarbonsäure und überhaupt die symmetrischen Verbindungen des Typus $C_nH_{2n-3}X_2Y$ müßten daher mit der Gruppe Y in der Mitte der Formelbilder veranschaulicht werden:

1. $\overset{X}{\underset{X}{Y}}$; 2. $\overset{X\ X}{Y}$; 3. $\overset{XY}{X}$; 4. $\overset{YX}{X}$

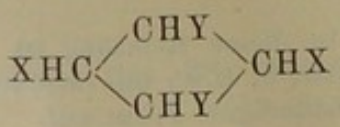
woraus hervorgeht, daß sie in zwei inaktiven (1. und 2.) und zwei aktiven, durch die Klammern vereinigten Formen (3. und 4.) auftreten können. Dagegen würde die Schreibweise

1. $\overset{YX}{X}$; 2. $\overset{XY}{X}$; 3. $\overset{Y\ X}{X}$; 4. $\overset{X\ Y}{X}$;

5. $\overset{YX}{X}$; 6. $\overset{XY}{X}$; 7. $\overset{Y}{XX}$; 8. $\overset{Y}{XX}$;

in diesem Falle zu einer ganz unrichtigen Anschauung über die Zahl und Art der Isomeren führen.

Besitzt irgend eine Konfiguration eine oder mehrere Ebenen der zusammengesetzten Symmetrie (S. 342), so kann sie nicht aktiv auftreten. Die S. 343 erwähnte Dimethyl-1,3-cyklobutandicarbonsäure-2,4 und überhaupt die Tetramethylenverbindungen des Typus C_4H_4XXYY von der Formel



stellen einige der am schwierigsten abzubildenden Beispiele hierfür dar. Sie würde nach Obigem eigentlich in folgenden Formen auftreten können:

$$1.\ \frac{XY_2X}{\quad};\qquad 2.\ \frac{X\quad X}{Y_2};\qquad 3.\ \frac{XYX}{Y};$$

$$4.\ \underbrace{\frac{XY_2}{X}};\qquad 5.\ \underbrace{\frac{Y_2X}{X}};\qquad 6.\ \underbrace{\frac{XY}{YX}};\qquad 7.\ \underbrace{\frac{YX}{XY}},$$

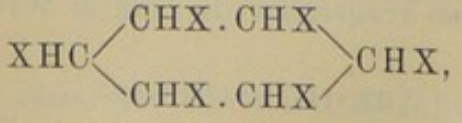
von denen 4. und 5., 6. und 7. zwei Paare von Spiegelbildisomeren darstellen sollten. Betrachtet man aber die Strukturformel oben, so ersieht man, daß sie zwei Symmetrieebenen enthält, von denen die eine durch die X-tragenden, die zweite durch die Y-tragenden Kohlenstoffatome geht. Es ist daher gleichgültig, ob die X-Gruppen oder, wie oben, die Y-Gruppen die Mitte der Formelbilder einnehmen. Schreibt man daher bei den Konfigurationen 4. und 5. die X-Gruppen in die Mitte, so zeigt es sich, daß beide ein und dieselbe inaktive Form

$$\frac{YXY}{X}$$

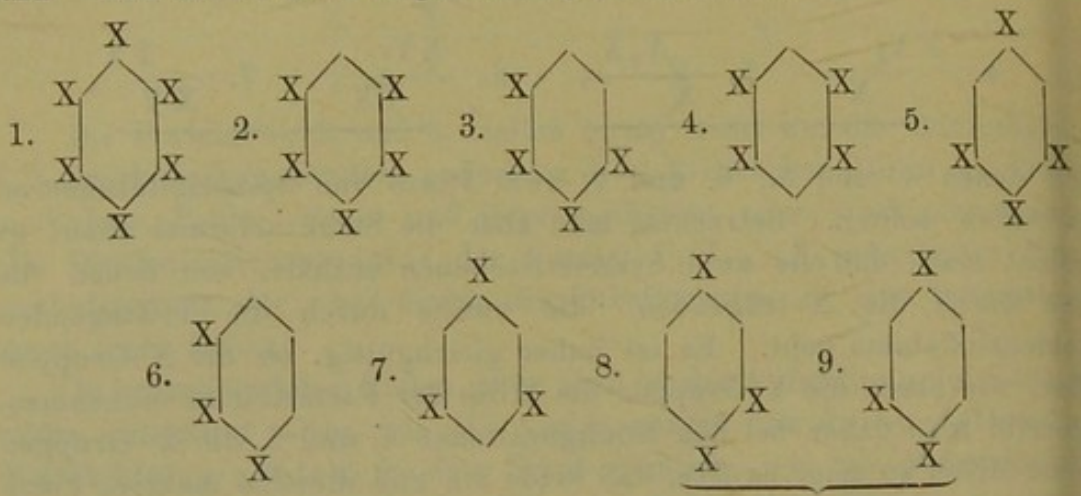
darstellen und folglich identisch sind. Was dann die beiden Formen 6. und 7. betrifft, so stellen sie den nur selten vorkommenden Fall dar, daß das Molekül eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie enthält (vgl. Fig. 1, S. 343). Die beiden Formen fallen daher zu einer identischen, inaktiven zusammen. Folglich kommen von den Körpern des obigen Typus nur folgende Formen vor, welche sämtlich inaktiv sind:

$$1.\ \frac{XY_2X}{\quad};\quad 2.\ \frac{X\quad X}{Y_2};\quad 3.\ \frac{XYX}{Y};\quad 4.\ \frac{YXY}{X};\quad 5.\ \underbrace{\frac{XY}{YX}}_{\text{inaktiv}}$$

In den Fällen also, wo die Strukturformel eine mehrfache Symmetrie zeigt oder eine gewisse Konfiguration eine oder mehrere Ebenen der zusammengesetzten Symmetrie zeigt, sind unsere Formeln für die Darstellung der möglichen Formen nicht anwendbar. Hierher gehören die Moleküle, welche nach v. Baeyer „relativ asymmetrische“ Kohlenstoffatome enthalten (S. 335). Solche Fälle kommen aber nur in der Tetramethylen- und Hexamethylenreihe vor. Sie sind ferner dadurch gekennzeichnet, daß man durch die Strukturformel mehrere Symmetrieebenen legen kann. In solchen Fällen muß man zu Modellen oder zu Projektionsformeln auf dem Papier greifen. Ein Beispiel dieser Art ist der Inosit,



dessen stereomere Formen in einer von Bouveault[1]) gebrauchten Weise leicht wiedergegeben werden können. An den Sechsecken des Moleküls werden nur diejenigen Hydroxylgruppen (X) angegeben, welche auf der einen, dem Beobachter zugewandten Seite der Ringebene gelegen sind. Man erhält dann folgende mögliche Formen:

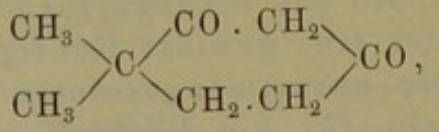


Von denselben sind nur 8. und 9. aktiv und spiegelbildisomer, die übrigen inaktiv, weil sie molekulare Symmetrie zeigen.

In einigen einfacheren Fällen läßt sich die von uns angewandte Bezeichnungsweise auch bei mehrfacher Symmetrie der Formel anwenden, z. B. bei den beiden inaktiven Formen der Hexahydroterephtalsäure, deren Formelbilder in folgender Weise geschrieben werden können:

trans-Form	cis-Form
$\frac{X}{X}$	$\underline{X_2}$

Schließlich sei daran erinnert, daß in solchen Fällen (S. 346), in denen die Ringebene selbst eine Symmetrieebene für das Molekül darstellt, wie z. B. in dem Dimethyl-1, 1-dihydroresorcin:



selbstverständlich keine schematischen Raumformeln angewandt zu werden brauchen.

2. Beispiele.

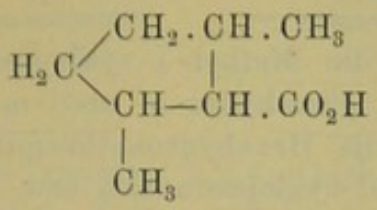
Folgende Beispiele mögen die Anwendung unserer graphischen Darstellung cyklischer Stereomeren erläutern.

a) Gesättigte Verbindungen.

Es seien zunächst vorgeführt die von J. Wislicenus, Peters

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 145, 356 (1894).

Schramm und O. Mohr[1]) dargestellten Dimethyl-2,5-cyklopentan-carbonsäuren-1:

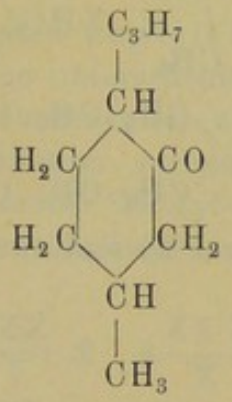


Sie lassen sich durch die folgenden Symbole darstellen ($CH_3 = X$; $CO_2H = Y$):

1. $\frac{XYX}{\quad}$; 2. $\frac{X\ X}{Y}$; 3. $\frac{X}{YX}$; 4. $\frac{X}{XY}$.

Von diesen stellen die beiden aktiven Formen 3. und 4. die von Wislicenus als cis-trans-Monocarbonsäure (Schmelzpunkt 49 bis 50°) bezeichnete Säure dar, welche also spaltbar sein muß. Die Formen 1. und 2. entsprechen den beiden übrigen Säuren (vom Schmelzpunkt 75 bis 77° bzw. 26 bis 30°). Sie sind unspaltbar, weil ihre Formelbilder in zwei symmetrische Hälften teilbar sind.

Das Menthon



enthält in symmetrischer Stellung zwei ungleiche Substituenten, Isopropyl (X) und Methyl (Y), an einem dritten Kohlenstoffatom ein Sauerstoffatom (ZZ); um die unsymmetrische Lage desselben anzugeben (S. 347), wird hier ein vertikaler Strich für eine Methylengruppe in die Formeln eingeführt. Vier Formen, alle optisch aktiv, sind möglich

1. $\frac{XZ|Y}{Z|}$; 2. $\frac{Y|Z\ X}{\quad|Z}$; 3. $\frac{XZ|}{Z|Y}$; 4. $\frac{|ZX}{Y|Z}$.

Sind in einem Stammkohlenwasserstoff zwei ungleiche Substituenten an ein Kohlenstoffatom gebunden, so tritt (wie auch wenn erstere gleich sind) nur eine Form

$$\frac{X}{Y}$$

auf. Kommen sie an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen vor, so sind vier Formen möglich:

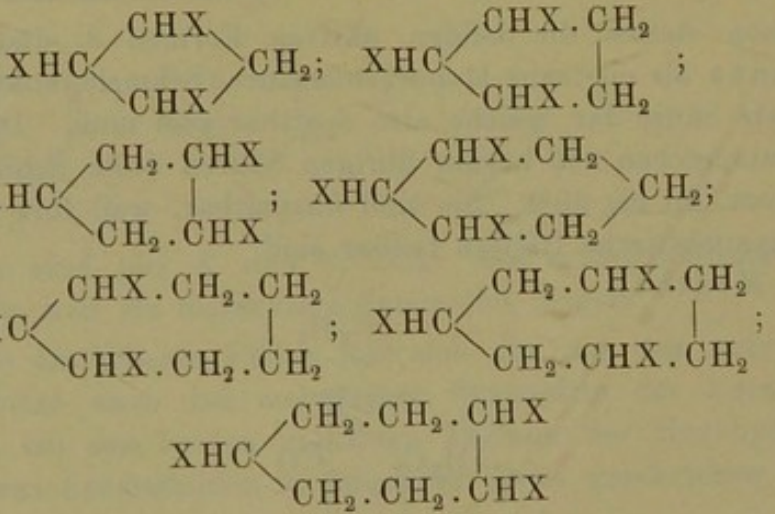
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2565 (1901).

$$1.\ \frac{XY}{\quad};\quad 2.\ \frac{YX}{\quad};\quad 3.\ \frac{X}{Y};\quad 4.\ \frac{X}{Y}.$$

Hierher gehören z. B. die Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-2 von Perkin und Colman, Hexahydro-o- und -m-toluylsäure, β-Brom- hexahydrobenzoësäure, die Hexahydroanthranilsäure und Hexahydro- salicylsäure, das Methyl-1-cyklopentanol-3 usw.

Bei drei gleichen Substituenten an verschiedenen Kohlenstoffatomen kann man zwei Fälle unterscheiden:

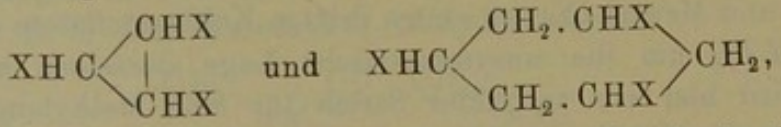
a) Ist das Molekül in bezug auf eins der substituierten Kohlenstoffatome symmetrisch gebaut, wie in den folgenden Fällen:



so treten zwei inaktive (1. und 2.) und zwei aktive (3. und 4.) Formen auf:

$$1.\ \frac{XXX}{\quad};\quad 2.\ \frac{X\ X}{X};\quad 3.\ \frac{XX}{X};\quad 4.\ \frac{XX}{X}.$$

Scheinbar gehören hierher auch die Fälle

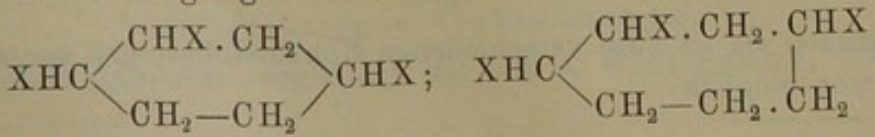


wozu z. B. Trimethylentricarbonsäure-1,2,3 und Hexahydrophlorogluc- zu rechnen wären. In diesen kommt aber keine molekulare Asymmetr- vor, folglich können keine aktiven, sondern nur die unspaltbaren Form-

$$1.\ \frac{XXX}{\quad}\quad \text{und}\quad 2.\ \frac{X\ X}{X}$$

auftreten.

b) Wenn zwei der gleichen Substituenten in bezug auf den dritt- unsymmetrisch gelegen sind, wie in den Molekülen



so treten folgende acht Formen auf:

1. $\frac{XX|}{|X}$; 2. $\frac{|XX}{X|}$; 3. $\frac{X\ |}{X|X}$; 4. $\frac{|\ X}{X|X}$;

5. $\frac{XX|X}{|}$; 6. $\frac{X|XX}{|}$; 7. $\frac{X\ |X}{X|}$; 8. $\frac{X|\ X}{|X}$

Diesem Typus gehört das Trimethyl-1,2,4-cyklohexan (Hexahydropseudocumol) an. Unter den Tri-, Tetra- und Pentamethylenderivaten kann der Fall nicht vorkommen.

Methylcyklopentanon und die übrigen unsymmetrischen monosubstituierten cyklischen Ketone lassen sich auf folgende Konfigurationstypen zurückführen ($CH_3 = Y$; $O = XX$):

1. $\frac{X\ Y}{X}$; 2. $\frac{Y\ X}{X}$.

Ferner gehören hierher die Methyl-1-cyklopentandicarbonsäure-2,2, sowie andere trisubstituierte Verbindungen von unsymmetrischem Bau, welche zwei gleiche Substituenten an demselben Kohlenstoffatom enthalten.

Sind die drei Substituenten ungleich, so sind bei Asymmetrie des Moleküls folgende Fälle zu unterscheiden:

a) Wenn zwei der Substituenten an einem, das dritte an einem zweiten Kohlenstoffatom vorhanden ist, wie z. B. in den α-Brom- und α-Oxyderivaten der Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-2 bzw. der Hexahydro-o- und -m-toluylsäure, so treten vier aktive Formen auf:

1. $\frac{X\ Z}{Y}$; 2. $\frac{Z\ X}{Y}$; 3. $\frac{X}{Y\ Z}$; 4. $\frac{X}{Z\ Y}$.

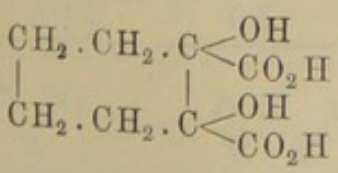
b) Finden sich die Substituenten an drei verschiedenen Kohlenstoffatomen, so sind acht Formen vorauszusehen, die alle aktiv sind:

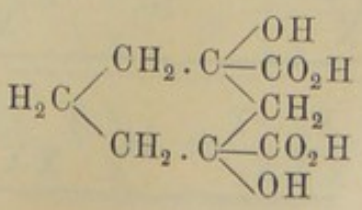
1. $\frac{XYZ}{}$; 2. $\frac{ZYX}{}$; 3. $\frac{X\ Z}{Y}$; 4. $\frac{Z\ X}{Y}$;

5. $\frac{X}{YZ}$; 6. $\frac{X}{ZY}$; 7. $\frac{XY}{Z}$; 8. $\frac{YX}{Z}$.

Hierher gehören das Menthol und das sekundäre Tetrahydrocarveol, sowie deren unter Austausch der Hydroxylgruppe entstehende Derivate.

Aus Tartrophtalsäure (I) und αα-Dioxyhexahydrisophtalsäure (II):

I. 

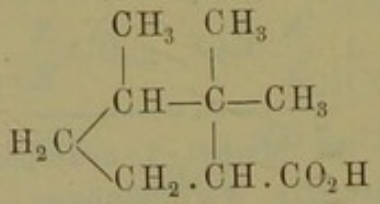
II. 

in denen je zwei Substituenten (X und Y) zweimal an zwei im Cyklo- hexanring unsymmetrisch (nicht diagonal) vorhandenen Kohlenstoff- atomen gelegen sind, erhält man drei Formen, eine inaktive und zwei aktive:

$$1.\ \frac{X\ X}{Y\ Y};\quad 2.\ \frac{X\ Y}{Y\ X};\quad 3.\ \frac{Y\ X}{X\ Y}.$$

Isolauronsäure, $C_5H_6X_3Y$. Drei gleiche Substituenten, von denen zwei an ein Kohlenstoffatom, einer an ein zweites, und der vierte, ungleiche Substituent an ein drittes Kohlenstoffatom gebunden sind:

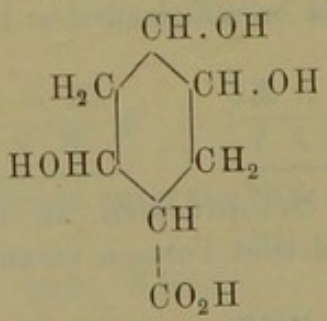
Isolauronsäure:



Vier aktive Formen sind möglich:

$$\frac{XXY}{X};\quad \frac{YXX}{X};\quad \frac{XX}{XY};\quad \frac{XX}{YX}$$

Dihydroshikimisäure, $C_6H_8X_3Y$. Drei gleiche Substituenten und ein ungleicher, die alle an verschiedenen C-Atomen des Hexa- methylenkernes gelegen sind:



Sechszehn aktive Formen sind vorauszusehen:

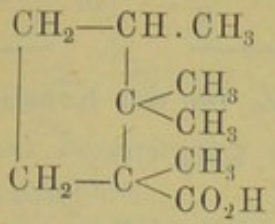
$$1.\ \frac{XXXY};\quad 2.\ \frac{YXXX};\quad 3.\ \frac{XXX}{Y};\quad 4.\ \frac{XXX}{Y};$$

$$5.\ \frac{XX\ Y}{X};\quad 6.\ \frac{Y\ XX}{X};\quad 7.\ \frac{X\ XY}{X};\quad 8.\ \frac{YX\ X}{X};$$

$$9.\ \frac{XXY}{X};\quad 10.\ \frac{YXX}{X};\quad 11.\ \frac{XX}{XY};\quad 12.\ \frac{XX}{YX};$$

$$13.\ \frac{X\ \ Y}{XX};\quad 14.\ \frac{Y\ \ X}{XX};\quad 15.\ \frac{X\ Y}{X\ X};\quad 16.\ \frac{Y\ X}{X\ X};$$

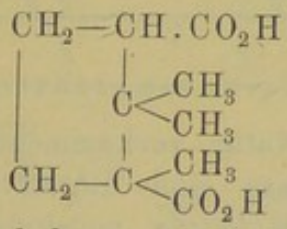
Campholsäure von der Konstitution



enthält zwei Methyle an einem, ein Methyl an einem zweiten und ein Methyl und ein Carboxyl an einem dritten Kohlenstoffatom; das Molekül besitzt keine Symmetrieebene. Vier aktive Formen sind möglich:

$$\underbrace{1.\ \frac{XXX}{X\ \ Y};\quad 2.\ \frac{XXX}{Y\ \ X};}\qquad \underbrace{3.\ \frac{X\ \ X}{YXX};\quad 4.\ \frac{X\ \ X}{XXY}.}$$

Camphersäure, $C_5H_5X_3Y_2$; bei der unsymmetrischen Konstitutionsformel

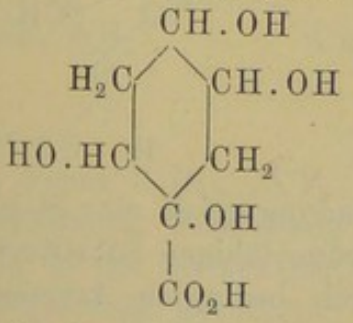


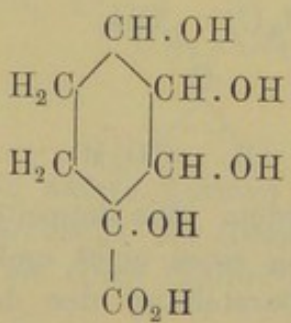
sind vier aktive Formen erhalten:

$$\underbrace{\frac{XYY}{X\ \ X};\quad \frac{YYX}{X\ \ X};}\qquad \underbrace{\frac{X\ \ Y}{XYX};\quad \frac{Y\ \ X}{XYX}.}$$

Die beiden Camphersäuren — Die beiden Isocamphersäuren

Chinasäure, $C_6H_7X_4Y$. Dieses Tetraoxyderivat der Hexamethylencarbonsäure, dessen Konstitution nicht sicher feststeht, ist wahrscheinlich unsymmetrisch gebaut. Nach Eykmann sind folgende zwei Konstitutionsformeln möglich:





Sechszehn aktive Formen können auftreten:

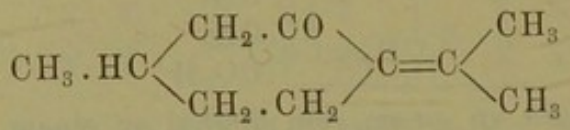
$$\underbrace{1.\ \frac{XXXX}{Y};\quad 2.\ \frac{XXXX}{Y};}\qquad \underbrace{3.\ \frac{XXXY}{X};\quad 4.\ \frac{YXXX}{X};}$$

$$\underbrace{5.\ \frac{XX\ \ X}{XY};\quad 6.\ \frac{X\ \ XX}{YX};}\qquad \underbrace{7.\ \frac{XX\ \ Y}{XX};\quad 8.\ \frac{Y\ \ XX}{XX};}$$

$$\underbrace{9.\ \frac{X\ \ XX}{X\ \ Y};\quad 10.\ \frac{XX\ \ X}{Y\ \ X};}\qquad \underbrace{11.\ \frac{X\ \ XY}{X\ \ X};\quad 12.\ \frac{YX\ \ X}{X\ \ X};}$$

13. $\frac{XXX}{X\quad Y}$; 14. $\frac{XXX}{Y\quad X}$; 15. $\frac{XXY}{X\quad X}$; 16. $\frac{YXX}{X\quad X}$.

Pulegon, $C_6H_7X_2Y_2Z$, von der Konstitution



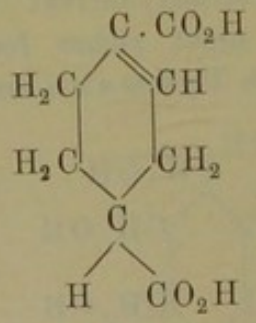
enthält zwei Substituenten X_2 (den Ketonsauerstoff) an einem Kohlenstoffatom, zwei weitere Substituenten Y_2 [die zweiwertige Gruppe $= C(CH_3)_2$] an einem zweiten und den fünften Substituenten (Methyl) an einem dritten Kohlenstoffatom. Zwei aktive Formen sind möglich:

1. $\frac{XYZ}{XY}$; 2. $\frac{ZYX}{YX}$.

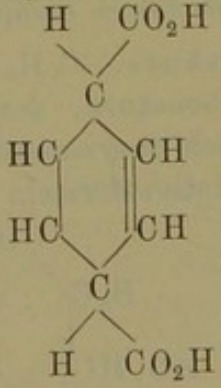
b) Monocyklische ungesättigte Gebilde.

Die meisten in der Natur vorkommenden aktiven alicyklischen Körper sowie ihre Derivate sind ungesättigt. Der Eintritt einer doppelten Bindung erzeugt häufig molekulare Asymmetrie bei Verbindungen, welche sonst symmetrisch gebaut sind. Als Beispiele könnten

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure



Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure



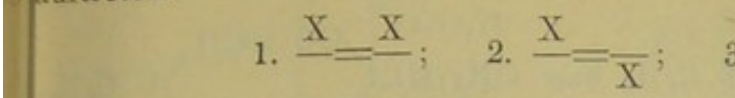
angeführt werden. Die doppelte Bindung spielt eine gleiche Rolle wie die Einführung eines nicht umlagerungsfähigen Substituenten an den Ring. Die Darstellung der dadurch bedingten Asymmetrie gelingt mittels der oben angewandten Formeln durch Einfügen eines geeigneten Elements in dieselbe, z. B. durch Ersetzung eines Teiles der die Ringebene darstellenden Linie durch einen horizontalen Doppelstrich.

Für die Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure würden sich also ergeben die beiden aktiven Formen:

1. $\frac{X}{}=X$; 2. $X=\frac{X}{}$.

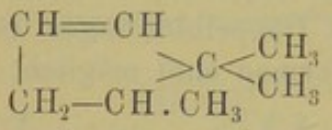
Dagegen würde die Δ^2-Terephtalsäure mit symmetrisch gestellter Doppelbindung in einer inaktiven, durch eine vertikale Ebene sy

metrisch teilbaren Konfiguration 1. und zwei aktiven Formen 2. und 3. auftreten:

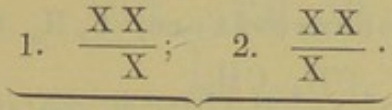


Unter Benutzung dieser Bezeichnung seien folgende Beispiele für ungesättigte Verbindungen gegeben.

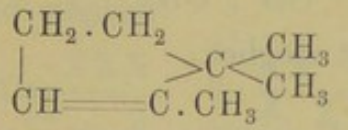
Laurolen, C_8H_{14} oder $C_5H_5X_3$, hat wahrscheinlich die Konstitution:



Es sind zwei aktive Formen möglich (hier unterbleibt die Bezeichnung für die Doppelbindung, da das Gebilde auch sonst unsymmetrisch ist):



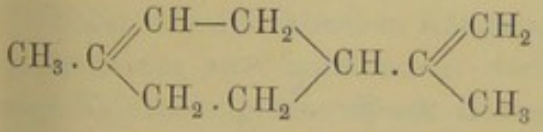
Für das Isolaurolen



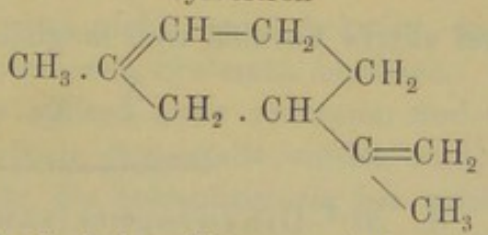
bildet die Ringebene die Symmetrieebene, weshalb es Stereoisomerie nicht zeigen kann (vgl. S. 346).

Die Limonene bzw. das Dipenten, sowie Sylvestren (aktiv) und Carvestren (racemische Form der Sylvestrene) von der Konstitution:

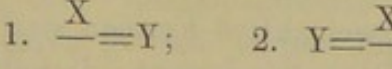
Limonen



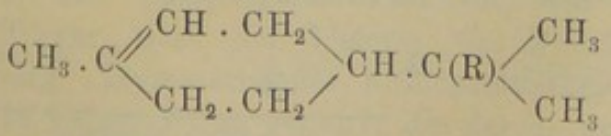
Sylvestren



gehören zum Typus $C_nH_{2n-4}XY$. Zwei aktive Formen sind möglich bei der graphischen Darstellung unterbleibt die Bezeichnung der Doppelbindung in der Seitenkette, da sie einen Einfluß auf die Symmetrieverhältnisse nicht ausübt):

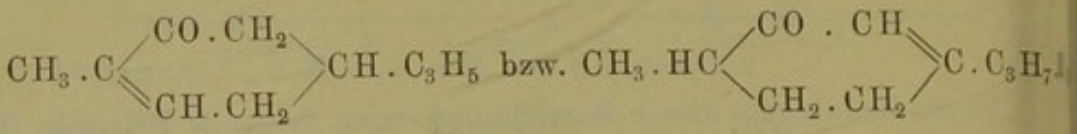


Die gleiche Konfiguration kommt auch dem Terpineol und den Additionsprodukten von einem Molekül Halogenwasserstoff an die Limonene zu, welchen Körpern sämtlich die Konstitution

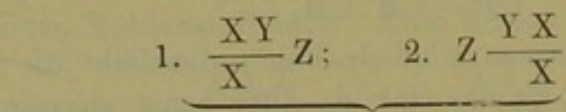


zukommt.

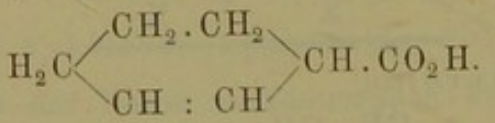
3. Carvol oder Carvon, $C_{10}H_{14}O$, sowie Carvenon, $C_{10}H_{16}O$, von der Konstitution:



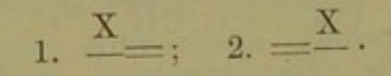
Zwei Substituenten X sind (als Ketonsauerstoff) an einem, die beiden übrigen Substituenten Y und Z an zwei weiteren Kohlenstoffatomen vorhanden. Da Asymmetrie auch sonst in dem Molekül herrscht, so werden die Doppelbindungen bei der Bezeichnung fortgelassen. Zwei aktive Formen sind möglich:



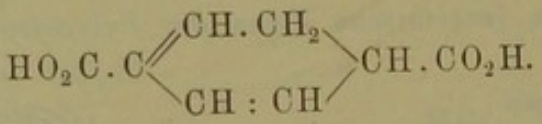
4. Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure, $C_6H_9.CO_2H$. Konstitution:



Zwei aktive Formen sind möglich:

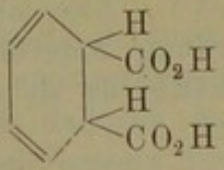


5. $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure:

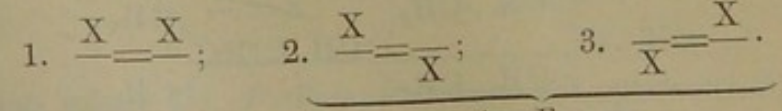


Zwei aktive Formen sind möglich:

6. $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure:

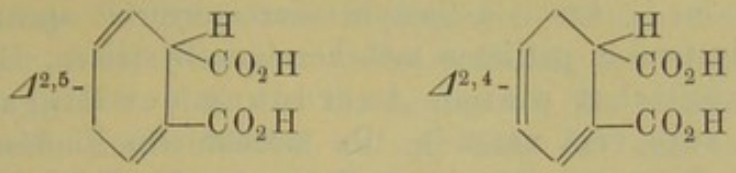


Eine inaktive und zwei aktive Formen sind zu erwarten; da zwei symmetrisch gestellte Doppelbindungen dieselbe Wirkung wie eine einzige, in symmetrischer Stellung zu den beiden Substituenten gestellte ausüben, so können die drei Formen der vorliegenden Verbindung in folgender Weise geschrieben werden:



inaktive Form — aktive Formen

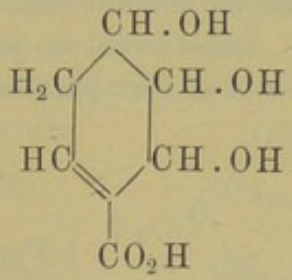
7. $\Delta^{2,5}$- und $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure:



Zwei aktive Formen sind möglich:

1. $\underline{\overline{\quad}=X}$; 2. $X=\underline{\overline{\quad}}$.

Shikimisäure:



Acht aktive Formen sind möglich:

1. $\underline{\overline{XXX}=Y}$; 2. $Y=\underline{\overline{XXX}}$; 3. $\underline{\overline{\overline{XX}}{}_{X}=Y}$; 4. $Y=\underline{\overline{\overline{XX}}{}_{X}}$;

5. $\underline{\overline{\overline{X\ X}}{}_{X}=Y}$; 6. $Y=\underline{\overline{\overline{X\ X}}{}_{X}}$; 7. $\underline{\overline{\overline{XX}}{}_{X}=Y}$; 8. $Y=\underline{\overline{\overline{XX}}{}_{X}}$.

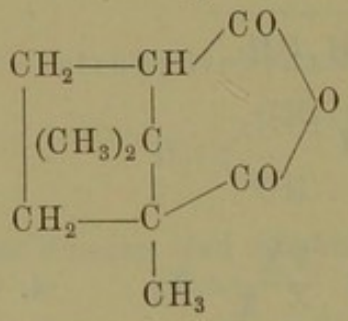
c) Stereomere Formen bei bi- und polycyklischen Gebilden.

Unter den alicyklischen Körpern sind nicht wenige bekannt, deren Ringkerne aus zwei miteinander verbundenen Systemen bestehen. Da einige Naturerzeugnisse dieser Klasse optisch aktiv auftreten und aus denselben auch zahlreiche aktive Derivate dargestellt worden sind, so mögen hier noch die Bedingungen für die Stereoisomerie bei solchen Verbindungen kurz diskutiert werden.

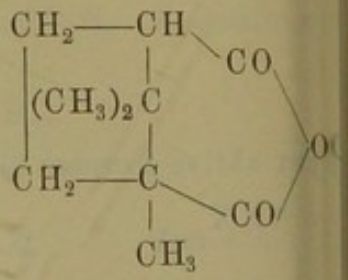
Wie die Aufhebung der freien Beweglichkeit der Kernatome bei den einkernigen alicyklischen Molekülen häufiger als in der aliphatischen Reihe das Auftreten inaktiver Formen begünstigt, so muß die weitere Stabilisierung der Kohlenstoffkette durch mehrfache Einfügung von Ringelementen gewisse andere Eigentümlichkeiten hervorbringen. Es wird z. B. die Zahl der darstellbaren Formen, welche sich bei den monocyklischen stereomeren Camphersäuren auf vier beläuft (S. 337), bei erneuter Ringbindung, wie in den Camphersäureanhydriden oder den Camphermodifikationen, auf zwei beschränkt, obwohl diese Körper nach der Theorie von van't Hoff-Le Bel die gleiche Anzahl „asymmetrischer Kohlenstoffatome“ wie jene enthalten. Da es in keiner Weise gelingt, die der d- und l-Isocampher-

säure entsprechenden Anhydride darzustellen, indem hierbei imme Umlagerung in l- bzw. d-Camphersäureanhydrid stattfindet[1]), s scheint, wenigstens in gewissen mehrkernigen Systemen, die Neigun zu einer möglichst planen Anordnung der Ringatome vor handen zu sein (vgl. unten[2]). Da mechanische Einflüsse, wie die z. B. in der Spannungstheorie v. Baeyers (S. 26 ff.) zum Ausdruc kommt, auf die Lagerungsverhältnisse in den ringförmigen Systeme einen wichtigen Einfluß ausüben, so läßt sich schließen, daß einer seits die Anzahl der Ringatome und andererseits die Art der Ein fügung des zweiten und eventuell des dritten Ringelementes di auftretende Zahl der Isomeren beeinflussen muß; wahrscheinlich kan der Eintritt verschiedener Substituenten außerdem von Belang sei In dem erwähnten Beispiele, den Camphersäureanhydriden

d-Form



l-Form



hat man es mit einer Kombination von einem kohlenstoffhaltige Fünfring mit einem sechsgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ring zu tu welche in der Stellung 1,3 aneinander gefügt sind. Bei der Hexa hydroisophtalsäure, welche ebenfalls die Carboxyle in der Stellun 1,3 enthält, sind die Verhältnisse ähnlich. Nur die cis-Säure gib ein Anhydrid mit planer Anordnung der Ringatome in dem neue Ringelement, während die trans-Säure zur Anhydridbildung unfähi ist (Perkin jun.[3]); hier kommt eine Kombination von einem Kohle stoffsechsring mit einem sauerstoffhaltigen Sechsring vor. Dagege bilden sowohl cis- wie trans-Hexahydrophtalsäure, welche die zu de zweiten Ringschluß nötigen Carboxyle in der Stellung 1,2 enthalte eigene Anhydride, unter denen das trans-Anhydrid die Atome d zweiten Ringes in einer Ebene nicht enthalten kann. Aber auch in diese Falle macht sich die Neigung zur Bildung der planen Ringanordnun fühlbar, indem das trans-Anhydrid bei weitem schwieriger entsteht un zweitens leicht in die cis-Form übergeht (v. Baeyer[4]).

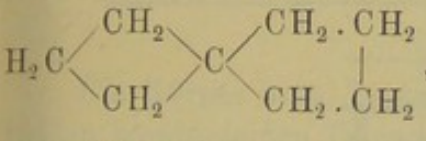
Die Anhydridbildung bei zweibasischen cyklischen Säuren kan also zur vorläufigen Orientierung über die Lagerungsverhältnisse i zweikernigen Systemen dienen und ist deshalb mehr Aufmerksamke

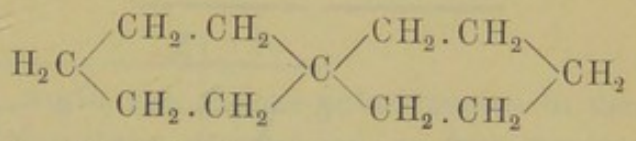
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **316**, 220 (1901). — [2]) Vgl. weiter hierüb Aschan, Acta Soc. scient. Fennicae, Tomus **21**, Nr. 5, S. 122 (1895 Skraup, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3981 (1902); Jacobson, ibid. 3 3984. — [3]) Journ. chem. Soc. **59**, 798 (1891). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 25 217 (1890).

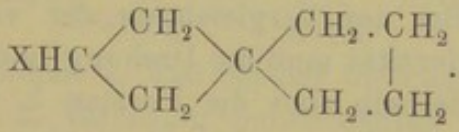
wert wie bisher; doch kann sie nicht zur völligen Entscheidung über die Lagerung der Ringatome in doppelten Kohlenstoffkernen dienen, da auch der zweite Kern hier kohlenstoffhaltig ist. Immerhin darf als feststehend gelten, daß die Einfügungsart des zweiten Ringsystems einen entscheidenden Einfluß auf die Zahl der auftretenden Formen ausübt. Unter Annahme einer planen Anordnung der Ringelemente und Beachtung des Umstandes, daß bei der Abbildung immer ein und dasselbe Ringsystem entweder horizontal oder vertikal, sowie daß ein und dasselbe Ringelement, bei Ungleichheit der Ringsysteme bzw. der Substituenten, entweder vorn oder hinten gedacht wird, läßt sich in dieser Hinsicht folgendes aussprechen:

1. Bei zweikernigen Systemen, denen nur ein Kohlenstoffatom gemeinsam ist, liegen die beiden Ringebenen vertikal gegeneinander. Systeme wie

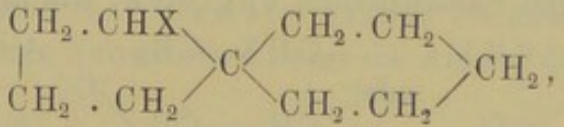




usw. treten in einer Form auf. Bei Eintritt eines Substituenten in symmetrischer Lage zur Gesamtformel tritt keine Isomerie auf, wie in dem Gebilde

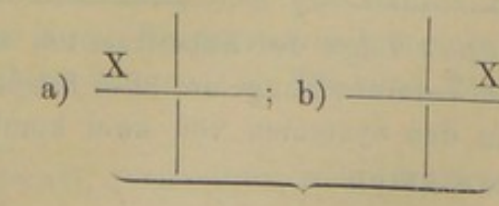


Erfolgt aber die Substitution in unsymmetrischer Lage zum ganzen Molekül, wie in dem Schema

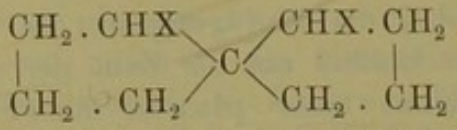


so treten zwei optisch aktive Formen auf. Zur graphischen Darstellung der Formen kann hier dasselbe Prinzip wie bei den einkernigen Systemen gebraucht werden; doch geben wir dies mit ausdrücklicher Reserve an, da wir bis jetzt nur die einfacheren bicyklischen Körper an Modellen eingehender studiert haben.

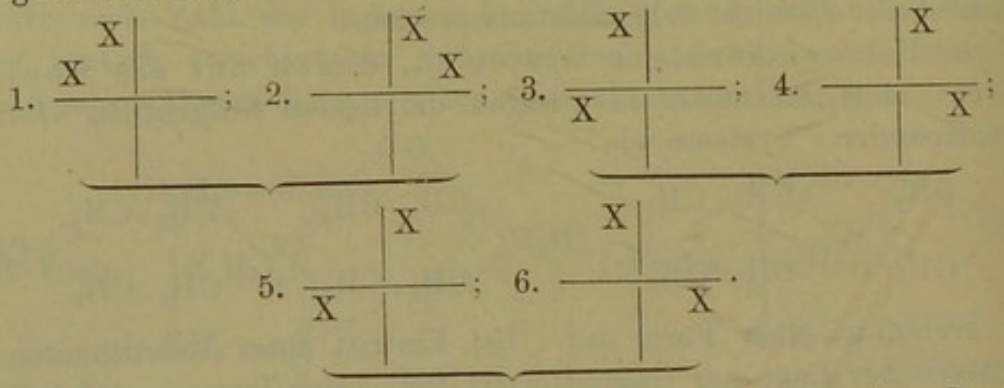
Das Molekül wird in dem letztgenannten Falle durch die kreuzförmige Schnittlinie der beiden vertikal stehenden Ringebenen mit der Ebene des Papiers dargestellt, und die Substituenten können ober- und unterhalb, bzw. rechts und links zu den Schnittlinien geschrieben werden. Für den vorliegenden Fall lassen sich die beiden aktiven Formen durch folgendes Paar von Formelbildern veranschaulichen:



Sind zwei gleiche Substituenten in unsymmetrischer Lage zum Gesamtmolekül in einem Doppelsystem mit zwei gleichen Ringen vorhanden, wie z. B. in

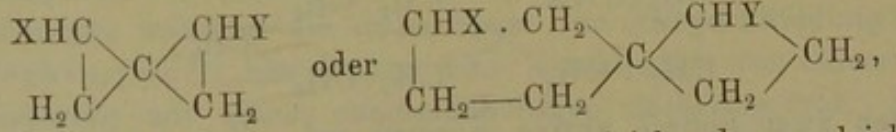


so könnte man erwarten, daß, wie in den einfachen Ringsystemen, eine inaktive und zwei aktive Formen auftreten würden. Dem ist nicht so. Es treten eigentümlicherweise sechs aktive Formen auf, die paarweise Spiegelbilder sind.

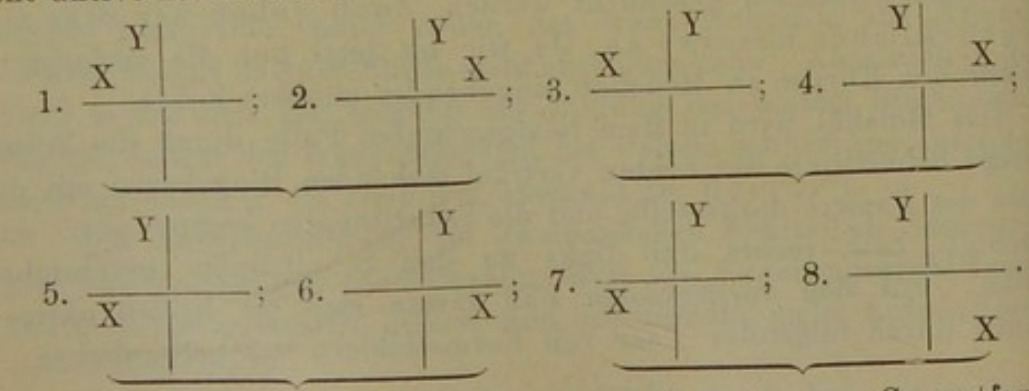


Hierbei gilt dasselbe, was oben (S. 347) für die einkernigen Systeme angegeben wurde. Bei der Vergleichung der verschiedenen Formen auf eine eventuelle Identität muß die Drehung in der Ebene des Papiers um 180° erfolgen; deshalb sind die Formen 1. und 2., welche durch Drehung um 90° zur Deckung gebracht werden können, nicht identisch, sondern Spiegelbilder.

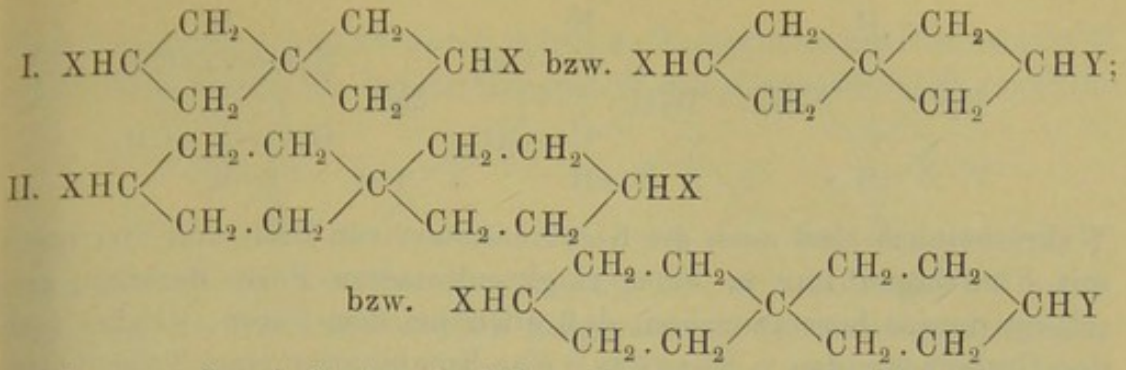
Sind die beiden Substituenten ungleich, wie in den Gebilden



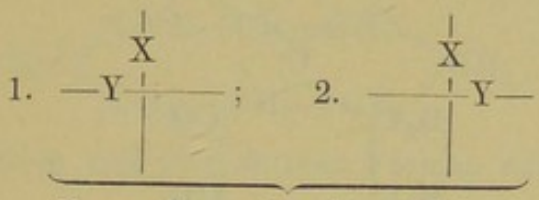
so treten, gleichgültig ob die Ringsysteme gleich oder ungleich sind, acht aktive Isomere auf:



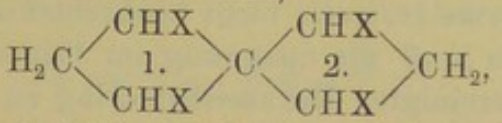
Bei symmetrischer Lage der Substituenten zur Gesamtforme tritt eine entsprechende Vereinfachung ein. Bei folgender Stellung der beiden Substituenten in den Systemen von zwei kombinierten Tetra- und Hexamethylensystemen



würde man das Auftreten inaktiver Formen, im Sinne der cistrans-Isomerie, erwarten. Es treten aber zwei aktive Spiegelbildisomere auf (vgl. S. 340):



Ein Körper vom Typus I., worin vier gleiche Substituenten in den beiden kombinierten Tetramethylenringen symmetrisch zu dem gemeinsamen Kohlenstoffatom enthalten sind,

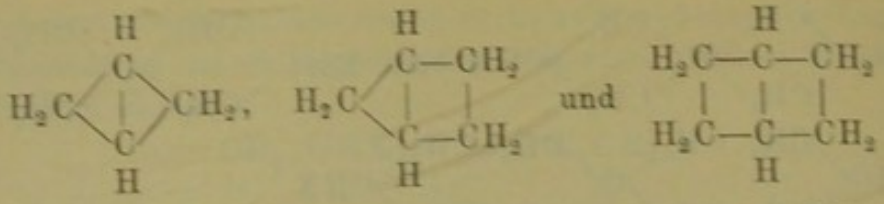


zeigt die Eigentümlichkeit[1]), daß bei der cis-Lage der beiden auf die Ringsysteme 1. und 2. verteilten Substituenten zwei aktive Formen auftreten, bei der trans-Lage nur eine inaktive erzeugt wird. Sonst treten bei der Kombination zweier an einem Kohlenstoffatom vereinigten Ringsysteme fast niemals inaktive Formen auf.

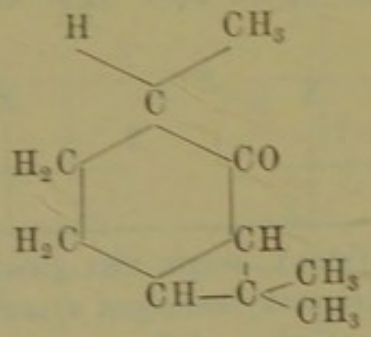
Bei mehrmaliger Substitution steigt die Anzahl der aktiven Formen erheblich.

2. Wenn für die beiden Kerne zwei Ringkohlenstoffatome gemeinsam sind, treten, aus der Anhydrisierbarkeit der beiden Hexahydrophtalsäuren zu schließen (S. 360), wahrscheinlich zwei Fälle ein. Die beiden Ringkerne können entweder 1. ihre konstituierenden Atome in planer Anordnung haben, oder 2. die Ringatome bilden in beiden eine Zickzacklinie; ein dritter Fall, daß der eine Ringkern plan, der zweite verzerrt ist, ist zwar denkbar, aber aus mechanischen Gründen, welche zur Annahme einer möglichst gleichen Spannung in beiden Kernen führen, wenig wahrscheinlich. In betreff der Existenzmöglichkeit der beiden Formen dieser „Ringkernisomerie", welche also ausschließlich auf einer ungleichen geometrischen Lagerung der Kernatome beruht, läßt sich auf Grund der Erfahrung nur allgemein sagen, daß sie bei Ringsystemen mit einer kleineren Anzahl Ringatome, wie bei Doppelringen von Tri- und Tetramethylen, kaum eintritt, z. B.:

[1]) Vgl. Hartwall, Dissertation, Helsingfors 1904, S. 14.



Wahrscheinlich sind auch die Kombinationen von Drei- und Vierringen mit Fünfringen nur in einer ringkernisomeren Form denkbar; dies scheint daraus hervorzugehen, daß auch bei dem Caron, welches nach den Untersuchungen v. Baeyers[1]) eine Kombination eines Trimethylen- systems mit einem Hexamethylensystem



darstellt, eine abnorme Isomerie nicht beobachtet worden ist. Bei der letzten Kombination muß die Spannung im Trimethylenringe bestrebt sein, den damit vereinigten Hexamethylenring zu verengern, also zur planen Anordnung seiner Ringatome mitwirken.

Wie es dann bei Kombinationen von zwei Fünfringen bzw. einem Fünfring und einem Sechsring der Fall ist, bleibt unentschieden: im ersteren Falle muß bei planer Anordnung der Ringatome die Stabilität unweit größer sein als bei nicht planer. Bei zwei Sechsringen und noch leichter bei zwei Siebenringen können die beiden ringkernisomeren Formen erwartet werden, zumal da, wie erwähnt, die beiden stereomeren Hexahydrophtalsäuren eigene Anhydride bilden können. Überhaupt muß die Bildungsmöglichkeit beider Formen mit zunehmender Gliederzahl steigen, bei kleinerer abnehmen.

Die nicht plane Anordnung der Ringatome, falls eine solche vorhanden ist, entzieht sich bei den jetzigen Kenntnissen einer allgemeinen sterischen Behandlung. Bei planer Anordnung lassen sich dagegen einige neue Gesichtspunkte gewinnen.

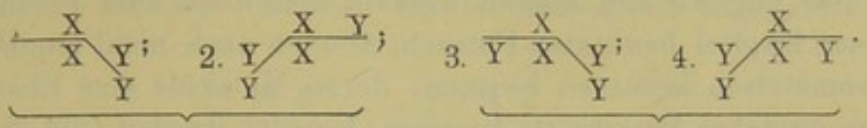
Die einfacheren stereomeren Formen lassen sich durch eine gebrochene Linie darstellen, welche die Schnittlinie zwischen den beiden gegeneinander geneigten Ringebenen und die Ebene des Papiers darstellen. Durch Verlängerung des einen Teiles der gebrochenen Linie könnte ferner eine eventuelle Ungleichheit in der Weite der beiden Ringsysteme angedeutet werden.

So lassen sich die vier möglichen, optisch aktiven Formen der

---

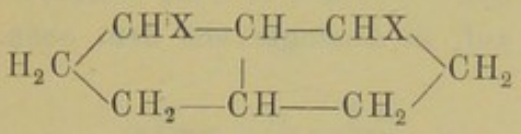
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 6 (1896).

oben genannten Carons durch folgende Formeln darstellen, worin Y die Methylgruppen, die beiden Gruppen X den Ketonsauerstoff angeben:

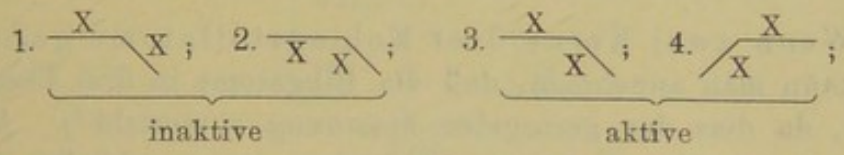


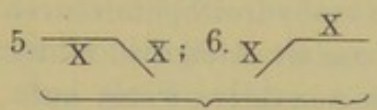
Unter Anwendung derselben Bezeichnung läßt sich vielleicht, ev. unter Benutzung der bei den einfachen Ringsystemen benutzten graphischen Mittel, die Anzahl aktiver Formen in beliebigen anderen Fällen darstellen, worüber folgende Beispiele gegeben werden mögen:

Die Kombination

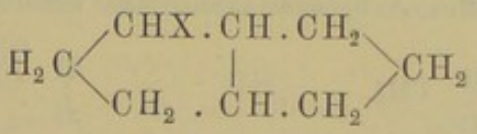


sollte in zwei inaktiven und vier aktiven Formen auftreten:

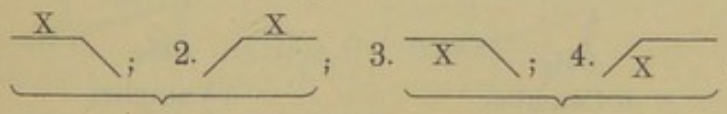




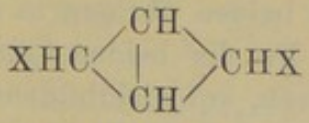
Daß die Formen 1. und 2. inaktiv sind, geht daraus hervor, daß eine Symmetrieebene durch die Formelbilder gelegt werden kann. Ein Körper von der Struktur



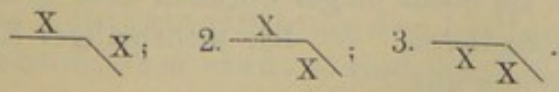
würde vier aktive Isomere erzeugen:



Bei zweimaliger gleicher Substitution und symmetrischer Lage der Substituenten zum Gesamtmolekül, wie in dem Falle



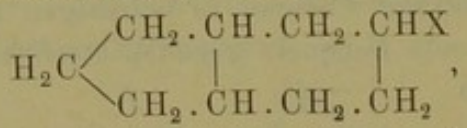
müßten drei inaktive Formen auftreten:



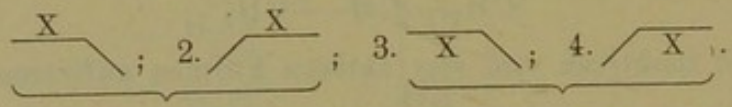
Daß die Form 2. inaktiv ist, beruht darauf, daß außer der durch die beiden gemeinsamen Kohlenstoffatome gehenden Symmetrieebene noch

eine andere, dagegen wagerecht stehende durch die beiden einmal gebundenen Kohlenstoffatome gelegt werden kann; diese liegt in der Ebene des Papiers und kommt deshalb hier nicht zum Vorschein. Die in diesem Kapitel benutzten Formeln können auch nicht zur Darstellung von geometrisch isomeren Formen, deren Moleküle eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie besitzen, benutzt werden (vgl. S. 342).

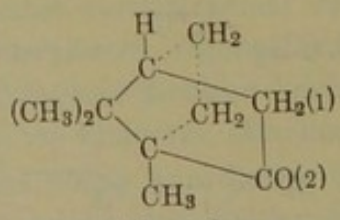
Sind die beiden Ringsysteme ungleich, so treten bei einmaliger unsymmetrischer Substitution, wie in einem Gebilde



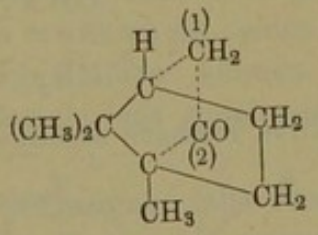
vier aktive Formen auf, in Analogie mit dem oben dargestellten Fall des Carons:



3. Wenn zwei Kerne drei Kohlenstoffatome gemeinsam haben, kann man annehmen, daß die Ringatome in drei Ebenen verteilt sind, da dies der geringsten Spannung entspricht[1]). Aus dem Verhalten der beiden Hexahydroisophtalsäuren zu schließen (S. 375), von denen nur die cis-Form ein Anhydrid bildet, tritt bei einem Doppelsystem dieser Art nur eine inaktive Form auf. Dasselbe läßt sich aus dem Auftreten des Camphers, welcher zu dieser Klasse gehört, in nur einer inaktiven Form schließen. Da der Ketonsauerstoff den einen Ring asymmetrisch macht, stellt der inaktive Campher die racemische Verbindung der beiden aktiven Spiegelbildisomeren des d- und l-Camphers dar, welche in folgender Art veranschaulicht werden können:



d-Campher

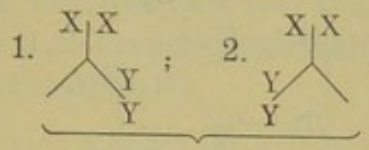


l-Campher

In diesen Formeln sind die drei linksstehenden Ringkohlenstoffatome, von denen das mittlere die beiden Methylgruppen trägt, in der Ebene des Papiers zu denken, die beiden übrigen in zwei anderen gegen diese geneigte Ebenen verlegt. Da die beiden Campher bei der Oxydation in die entsprechenden aktiven, anhydridbildenden Camphersäuren übergehen, so geht daraus hervor, daß die Ringatome, welche zu Carboxylen verwandelt werden, im Sinne obiger Formeln auch in der ursprünglichen Anordnung korrespondieren. — Bei mehrmaliger Substitution treten mehrere Modifikationen auf.

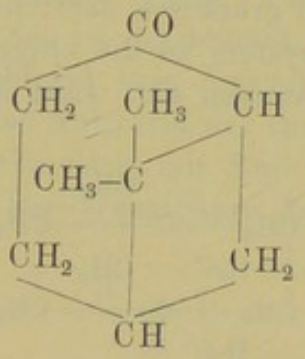
[1]) Vgl. Aschan, Acta Soc. scient. Fennicae, Tom. 21, Nr. 5, S. 123 Fußnote.

Die zur vorliegenden Klasse gehörigen Körper lassen sich in der Ebene durch drei in einem Punkte zusammenlaufende Linien darstellen. Für die beiden aktiven Campher würde man somit folgende Formelbilder haben:

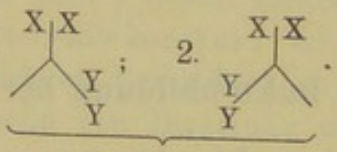


worin X und X die beiden Methylgruppen des Komplexes $>C(CH_3)_2$, Y und Y den Ketonsauerstoff veranschaulichen.

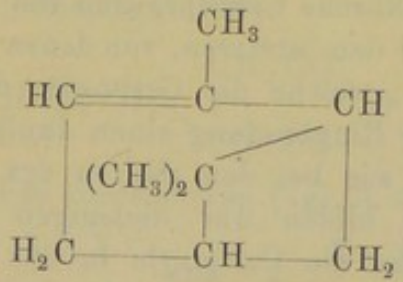
Das Nopinon, welchem nach v. Baeyer[1]) die Konstitution



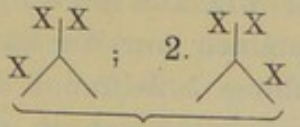
zukommt, läßt sich durch ein ähnliches Schema wie oben für Campher darstellen. Es muß in zwei aktiven Formen auftreten können:



Hierher gehört auch das Pinen, wie es von Wagner[2]) formuliert wird:



Auch dieser Kohlenwasserstoff tritt in zwei aktiven Formen auf:

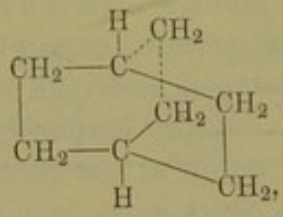


In diesen Formeln bezeichnet X die drei Methylgruppen.

4. Wenn vier Kohlenstoffatome den beiden kondensierten Ringsystemen gemeinsam sind, so sind sämtliche Ringatome eben-

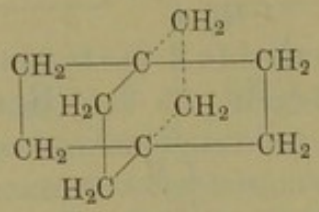
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1928 (1896). — [2]) Vgl. z. B. ibid. **32**, 2323 (1899).

falls in drei Ebenen verteilt. Aus dem Umstande zu schließen, daß weder die trans-, noch die cis-Hexahydroterephtalsäure zur Anhydridbildung befähigt sind, ist wohl die Entstehung derartiger Systeme, wie



mit Schwierigkeiten verbunden, ihre Existenz erscheint sogar fraglich. Die Isomeren lassen sich in ähnlicher Weise wie im Falle 3. oben (Campher, Nopinon, Pinen) graphisch darstellen.

Wenn noch ein Ringsystem an die obigen Formen angefügt wird, so treten weitere Komplikationen ein. Eine Kombination, z. B. wie die folgende



dürfte indes noch schwieriger darstellbar sein wie die vorherige dreigliedrige Form.

3. Die Anhydrid- und Laktonbildung bei alicyklischen Säuren.

Wie die aliphatischen Dicarbonsäuren bzw. Polycarbonsäuren, welche zwei oder drei Kohlenstoffatome zwischen zwei Carboxylen enthalten, gehen auch alicyklische Carbonsäuren von analoger Konstitution in Anhydride über. Bei den letzteren, von denen bisher nur diejenigen untersucht worden sind, welche die Carboxyle direkt am cyklischen Kern enthalten, übt die Ringbindung einen ähnlichen Einfluß auf die Anhydrisierbarkeit aus wie bei den Säuren des Fumar-Maleïnsäuretypus. Im allgemeinen bilden nur diejenigen alicyklischen Säuren innere Anhydride, welche die Carboxyle in der cis-Stellung (S. 376) enthalten. Doch ist die Spannweite des Ringes von unverkennbarem Einfluß in dieser Hinsicht, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist. Hierbei kommen nur die Säuren in Betracht, welche zwei Carboxyle in der Stellung 1, 2- und 1, 3- enthalten, da es bisher nicht gelungen ist, 1, 4-Dicarbonsäuren in innere Anhydride zu verwandeln.

a) Anhydridbildung bei Säuren vom Bernsteinsäuretypus.

Zu dieser Klasse werden alle Säuren gerechnet, welche zwei Carboxyle an benachbarten Ringatomen enthalten, also vom Typus

$$\left\{\begin{array}{l} -\mathrm{CH.CO_2H} \\ \quad | \\ -\mathrm{CH.CO_2H} \end{array}\right.$$

1. Trimethylenderivate. Die Trimethylen-1,2-dicarbonsäure (Schmelzp. 137°), welche von Conrad und Guthzeit[1]) durch Kohlendioxydabspaltung vom 1,1,2-Trimethylentricarbonsäureester dargestellt wurde, hat die cis-Konfiguration

$$\begin{array}{cc} \mathrm{X} & \mathrm{X} \\ \hline \end{array}$$

da sie ein beständiges Anhydrid (Schmelzp. 57°) liefert. Die isomere trans-Säure (Schmelzp. 175°) erhielten Buchner[2]) und v. Pechmann[3]) in Form ihres Esters durch Destillation des Pyrazolin-4,5-dicarbonsäureesters. Sie ist unzersetzt flüchtig und gibt auch beim Erhitzen mit Acetylchlorid kein Anhydrid. Das Silbersalz geht dagegen beim Erhitzen in das Anhydrid der cis-Säure über. Umgekehrt läßt sich letztere durch Schmelzen mit Kali bei 235 bis 245° in die trans-Säure verwandeln. Der trans-Säure kommt also (vgl. S. 347) die Konfiguration

$$\begin{array}{c} \mathrm{X} \\ \hline \mathrm{X} \end{array}$$

zu.

Die Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäure (Schmelzp. 150 bis 153°) wurde zuerst von Perkin jun.[4]) durch Kohlendioxydabspaltung aus der Trimethylen-1,1,2,3-tetracarbonsäure erhalten. Er glaubte an derselben eine Anhydridbildung beobachtet zu haben. Eine isomere Säure (Schmelzp. 220°) wurde von Buchner und Witter[5]) in Form ihres Esters durch Erhitzen von Fumar- und Maleïnsäurediazoessigester erhalten. Beim Destillieren oder Erhitzen mit Acetylchlorid gibt sie eine Anhydrosäure (Schmelzp. 189°):

$$\mathrm{HO_2C.HC}\begin{array}{l}\diagup\mathrm{CH.CO}\diagdown \\ \quad\quad\quad\quad\mathrm{O} \\ \diagdown\mathrm{CH.CO}\diagup\end{array}$$

Von den beiden möglichen Stereomeren (vgl. S. 352)

$$1.\ \begin{array}{ccc} \mathrm{X} & \mathrm{X} & \mathrm{X} \\ \hline \end{array} \quad \text{und} \quad 2.\ \begin{array}{cc} \mathrm{X} & \mathrm{X} \\ \hline \mathrm{X} & \end{array},$$

kommt wohl der Säure von Perkin, des niedrigeren Schmelzpunktes wegen, die Konfiguration 1., der Säure von Buchner und Witter dagegen die Konfiguration 2. zu. Beide enthalten in der cis-Stellung zwei benachbarte Carboxyle und sind deshalb zur Anhydridbildung geeignet.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1185 (1884). — [2]) Ibid. **23**, 705 (1890). — [3]) Ibid. **27**, 1890 (1894); Buchner und Papendieck, Ann. Chem. Pharm. **284**, 212 (1898). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1652 (1884). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **284**, 219 (1898).

Durch Kondensation von Diazoessigester mit Zimtsäureester und Destillation des Produktes erhielt Buchner[1]) einen 1-Phenyltrimethylen-2,3-dicarbonsäureester, von dem die zugehörige Säure anhydrisierbar war. Von den möglichen stereomeren Formen:

$$1.\ \frac{XYX}{\quad};\quad 2.\ \frac{Y}{X\ \ X};\quad 3.\ \frac{XY}{X};\quad 4.\ \frac{YX}{X}$$

kommen, wie Buchner hervorhebt, nur die Formen 1. und 2. der Anhydridbildung wegen in Betracht; eine Entscheidung zwischen denselben konnte nicht getroffen werden.

2. Tetramethylenderivate. Auch die Tetramethylen-1,2-dicarbonsäure kommt in zwei geometrisch isomeren Formen vor (Perkin jun.[2]). Bei Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Tetramethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäure resultiert eine bei 137 bis 138° schmelzende Säure, welche vermittelst Acetylchlorid bei kurzem Erwärmen in das Anhydrid (Schmelzp. 77°) übergeht. Beim Erhitzen der Säure mit konzentrierter Salzsäure auf 190° geht sie in eine isomere Säure über (Schmelzp. 131°), die bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid ein Anhydrid liefert. Dieses geht beim Destillieren in das Anhydrid vom Schmelzp. 77° über. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Drucke spaltet die Säure allmählich Wasser ab und liefert dabei ebenfalls das Anhydrid der Säure vom Schmelzp. 137 bis 138°. Perkin legt demnach dieser Säure die cis-, der zweiten die trans-Konfiguration zu.

3. Pentamethylenderivate. Perkin jun.[3]) erhielt durch Kohlendioxydabspaltung aus Pentamethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäure eine 1,2-Dicarbonsäure (Schmelzp. 160°). Bei 100° wirkte Acetylchlorid gar nicht ein, aber bei 140° entstand durch das Reagens das bei 73° schmelzende Anhydrid der stereomeren Säure (Schmelzp. 140°), welche von Acetylchlorid bei 100° glatt in das Anhydrid zurückverwandelt wurde. Letztere Säure wurde daher als cis-Säure, erstere als trans-Säure bezeichnet. Konzentrierte Salzsäure führt sie bei 180° in die trans-Säure vollständig über. Spätere Versuche von Haworth und Perkin[4]) zeigten, daß es doch möglich ist, das Anhydrid der trans-Pentamethylen-1,2-dicarbonsäure als öliges Produkt zu erhalten, welches bei der Destillation vollständig in das cis-Anhydrid übergeht.

Durch Abspaltung von 3 Mol. Kohlendioxyd aus der Pentamethylenhexacarbonsäure erhielten Perkin jun. und Bottomley[5]) die Pentamethylen-1,2,4-tricarbonsäure, welche nach folgendem Schema

$$1.\ \frac{XXX}{\quad};\quad 2.\ \frac{X\ \ X}{X};\quad 3.\ \frac{XX}{X};\quad 4.\ \frac{XX}{X}$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2646 (1888); **25**, 1147 (1892). — [2]) Ibid. **26**, 2244 (1893). Journ. Chem. Soc. **65**, 582 (1894). — [3]) Ibid. **65**, 58 (1894). — [4]) Ibid. **65**, 978 (1894). — [5]) Proc. roy. Soc. **16**, 16 (1899).

in vier Formen, zwei inaktiven und zwei aktiven, bzw. deren racemischen Form auftreten kann. Von diesen drei inaktiven Säuren wurden zwei erhalten, unter denen die eine, welche als die cis-Säure bezeichnet wurde, den Schmelzp. 146 bis 148° hat, die andere als trans-Säure bezeichnete bei 127 bis 130° schmilzt. Erstere liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die Anhydro-cis-pentamethylentricarbonsäure vom Schmelzpunkt 215 bis 217°, welche mit Wasser die Säure vom Schmelzp. 146 bis 148° zurückbildet. Aus dem hohen Schmelzpunkt des Anhydrids zu schließen, würde der sog. cis-Säure entweder die Form 1. oder 2. zukommen, da die cyklischen Glutarsäuren überhaupt höher schmelzende Anhydride liefern. Welche Konfiguration aber die trans-Säure besitzt, bleibt unentschieden. Allenfalls müßten alle drei Formen anhydrisierbar sein.

4. Hexamethylenderivate. Die Phtalsäure geht, wie v. Baeyer[1]) fand, bei völliger Hydrierung in zwei Hexahydrosäuren über, von denen die eine bei 215°, die andere bei 192° schmilzt. Wie die 1,2-Dicarbonsäuren des Tetramethylens und Pentamethylens liefern beide Säuren Anhydride, die ungleich leicht entstehen und eine verschiedene Stabilität zeigen. Die höher schmelzende Säure ist beim Erhitzen ziemlich beständig; wird sie indes längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt, so geht sie in ein bei 32° schmelzendes Anhydrid über, welches indes das Anhydrid der niedriger schmelzenden Säure darstellt, da es beim Kochen mit Wasser in diese übergeht und andererseits beim kurzen Erhitzen der niedriger schmelzenden Säure über den Schmelzpunkt leicht erhalten wird. Das Anhydrid der höher schmelzenden Säure (Schmelzp. 140°) entsteht dagegen bei der Einwirkung von Acetylchlorid in gelinder Wärme. Es ist weniger stabil als das Anhydrid vom Schmelzp. 32°, da es in dieses beim Destillieren übergeht. Ferner geht die niedriger schmelzende Säure beim Erhitzen mit Salzsäure in die höher schmelzende über. Aus diesen Gründen faßte Baeyer die höher schmelzende Säure als die trans-Säure, die zweite als die cis-Säure auf; es existieren demnach folgende Beziehungen zwischen den beiden Säuren:

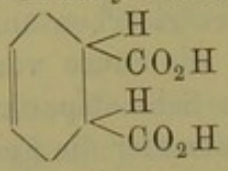
	Schmelzpunkt der Säure Grad	Schmelzpunkt des Anhydrids Grad
trans-Hexahydrophtalsäure	221	140
cis-Hexahydrophtalsäure	192	32

Auch die ungesättigten Säuren, welche bei der Hydrierung der Phtalsäure intermediär entstehen, liefern meistens Anhydride. Von

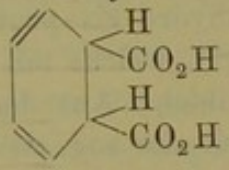
[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 168 (1890); 269, 145 (1892).

denselben sind nur diejenigen von größerem Interesse, welche sowohl in der cis- wie in der trans-Form auftreten können, die also zwei Gruppen $>CH.CO_2H$ enthalten, nämlich die Δ^4-Tetrahydro- und $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäuren (Δ^3-Tetrahydrophtalsäure ist unbekannt):

Δ^4-Tetrahydrosäure



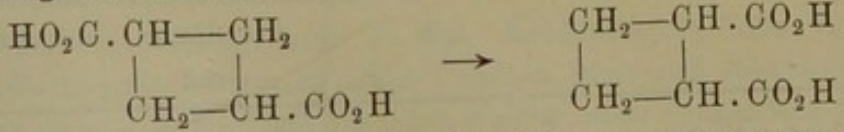
$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure



Diese beiden Säuren kommen sowohl in der cis- wie in der trans-Form vor. Auffallenderweise bildet die trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure kein eigenes Anhydrid, sondern liefert schon beim Kochen mit Acetanhydrid das Anhydrid der cis-Form. Dagegen sind die Anhydride der beiden stereomeren Δ^4-Tetrahydrosäuren darstellbar. Die trans-Form (Schmelzp. 218°) geht erst beim längeren Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid (Schmelzp. 140°) über. Beim Erhitzen auf 210 bis 220° wird letzteres in das bei 73 bis 74° schmelzende Anhydrid der cis-Säure verwandelt, welche bei 174° schmilzt und schon bei gewöhnlicher Temperatur von Acetylchlorid anhydrisiert wird. Auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid während $^1/_4$ Stunde läßt sich die trans-Form in das Anhydrid der cis-Form überführen.

b) Säuren des Glutarsäuretypus.

1. Tetramethylenderivate. Vom Trimethylen sind keine Säuren dieser Form denkbar. In der Tetramethylenreihe kennt man eine Säure, welcher die Konstitution 1,3 beigelegt worden ist, nämlich die von Markownikow und Krestownikow[1]) beschriebene sog. Tetrylendicarbonsäure (Schmelzp. 171°), deren Äthylester durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorpropionsäureester entsteht. Diese Säure liefert kein eigenes Anhydrid[2]), sondern ein gemischtes, $C_4H_6(CO_2.C_2H_3O)_2$, welches bei der Destillation das einfache Anhydrid (Schmelzp. 49 bis 50°) der stereomeren Säure liefert, die bei 138 bis 139° schmilzt. Markownikow faßte diese Umlagerung als eine strukturelle Umlagerung im Sinne des Schemas:



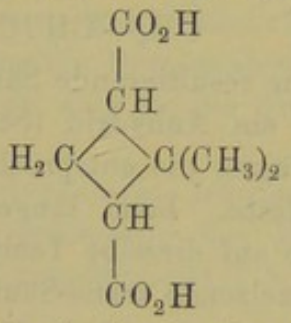
auf, was von vornherein unwahrscheinlich ist. Eine spätere Arbeit von Perkin jun. und Haworth[3]) entschied in der Tat hierüber in anderem Sinne. Die genannten Forscher zeigten, daß bei der Einwirkung

---

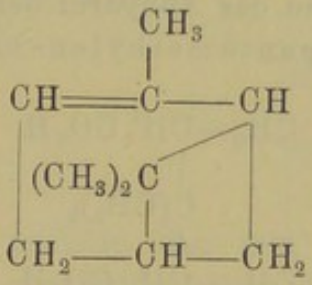
[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 333 (1881). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1890, I, 279. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, Ref., 432 (1890). — [3]) Chem. Centralbl, 1898, II, 29.

von Natriumäthylat auf α-Chlorpropionsäureester neben dem früher beschriebenen trans-Tetramethylen-1,3-dicarbonsäureester auch der Ester der cis-Säure (Schmelzp. 135 bis 136°) entsteht; letztere wurde aus der Mutterlauge der trans-Säure gewonnen. Von Interesse ist, daß, während die cis-Säure durch Acetylchlorid leicht in ihr Anhydrid (Schmelzp. 50 bis 51°) übergeht, Essigsäureanhydrid auf die trans-Säure unter Bildung eines syrupösen Doppelanhydrids mit Esssigsäure einwirkt (vgl. unten bei der Camphersäure).

Norpinsäure. In Anbetracht des Verhaltens der 1,3-Tetramethylendicarbonsäure ist es auffallend, daß ihr Homologes, die Norpinsäure v. Baeyers[1]) oder 2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-dicarbonsäure:



kein Anhydrid bildet. Da sie durch Abbau des bicyklischen Pinens



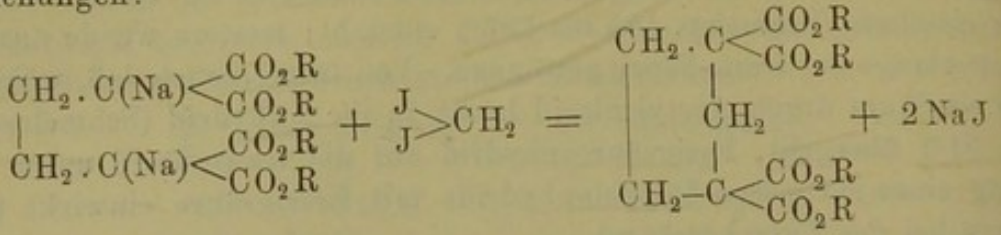
entsteht, so könnte man erwarten, daß sie die cis-Säure darstellen würde und anhydrisierbar wäre, was den Erfahrungen v. Baeyers widerspricht. Vielleicht stellt sie doch die trans-Form dar, welche statt der cis-Form während ihrer mehrere Oxydationsvorgänge hindurch verlaufenden Darstellung entstanden wäre. Erst nach der Darstellung der zweiten stereomeren Form, was wohl vermittelst Salzsäure bei höherer Temperatur gelingen wird, kann dieser auffallende Unterschied erklärt werden.

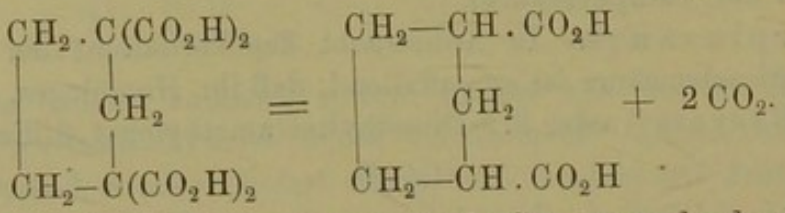
2. Pentamethylenderivate. Von 1,3-Dicarbonsäuren dieser Reihe sind bekannt und auf die Anhydrisierbarkeit untersucht: die Pentamethylen-1,3-dicarbonsäure, die 2,2-Dimethylpentamethylen-1,3-dicarbonsäure oder Apocamphersäure und die 1,2,2-Trimethylpentamethylen-1,3-dicarbonsäure oder Camphersäure.

Die Pentamethylen-1,3-dicarbonsäure, welche die Stammsubstanz der Camphersäure darstellt, wurde von Pospischill[2]) in J. Wislicenus' Laboratorium dargestellt, und zwar durch Einwirkung

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 326, 1910 (1896). — [2]) Ibid. 31, 1950 (1898).

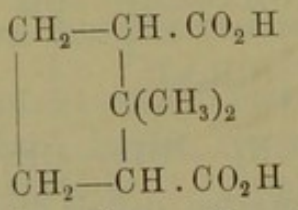
von Methylenjodid auf Dinatriumbutantetracarbonsäureester, gemäß den Gleichungen:





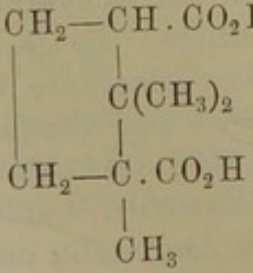
Die bei der letzten Reaktion resultierende Säure wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Anhydrid (Schmelzp. 160 bis 161,5°) übergeführt, welches mit Wasser die entsprechende cis-Säure (Schmelzpunkt 120 bis 121,5°) lieferte. Beim längeren Schmelzen bei 180° oder Erhitzen mit Salzsäure auf dieselbe Temperatur geht sie teilweise in die bei 87 bis 88,5° schmelzende trans-Säure über, welche ihrerseits kein eigenes Anhydrid bildet, sondern beim längeren Kochen mit Essigsäureanhydrid allmählich in das Anhydrid der cis-Säure übergeht.

Die 2,2-Dimethylpentamethylen-1,3-dicarbonsäure oder Apocamphersäure



ist von Marsh und Gardner[1]) aus Camphen und von Wallach[2]) aus Fenchocamphoron durch Oxydation, sowie von Komppa[3]) synthetisch dargestellt worden. Sie tritt in zwei stereomeren Formen auf, welche sich vermittelst Acetylchlorid trennen lassen, welches die eine, die cis-Form (Schmelzp. 203 bis 204°), in das Anhydrid (Schmelzpunkt 174 bis 175°) überführt, während die trans-Form (Schmelzp. 190 bis 191°) unangegriffen bleibt. Ob die letztere Säure ein eigenes Anhydrid bildet, scheint nicht untersucht zu sein.

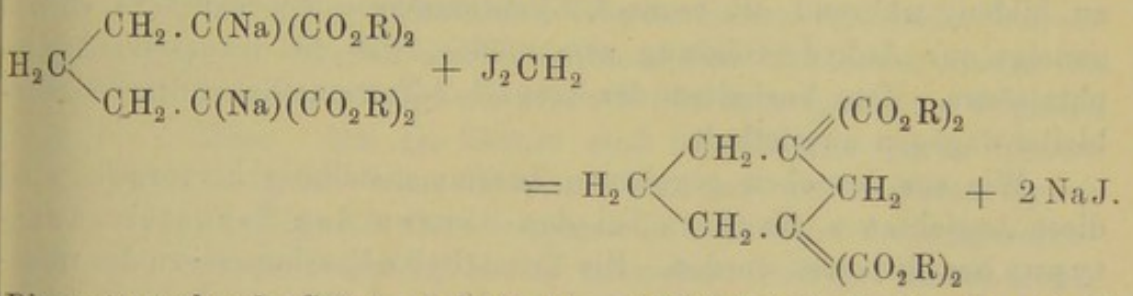
Die Camphersäure, welcher die Konstitution



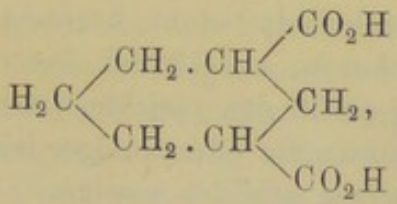
[1]) Journ. chem. Soc. 69, 74 (1896). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 300, 317 (1898); 315, 291 (1901). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2472 (1901).

zukommt, ist das am besten untersuchte cyklische Glutarsäurederivat [1]) und bietet deshalb besonderes Interesse, weil von ihr alle theoretisch voraussehbaren Formen bekannt sind. Der gewöhnlichen d-Camphersäure (Schmelzp. 187°) und der aus l-Campher durch Oxydation entstehenden l-Camphersäure (Schmelzp. 187°), sowie der daraus durch Racemisierung erhaltenen r-Camphersäure (Schmelzp. 202 bis 203°) kommt die cis-Konfiguration zu. Sie bilden schon durch Einwirkung von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur Anhydride (Schmelzpunkt 220 bis 221°); die aus diesen Säuren durch Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure erhaltenen trans-Säuren, l- und d-Isocamphersäure (Schmelzp. 171 bis 172°), bzw. ihre racemische Form (Schmelzp. 191°), bilden dagegen keine eigenen Anhydride. Mit Essigsäureanhydrid entstehen aus letzteren harzartige Doppelanhydride mit Essigsäure. Beim Erhitzen für sich gehen sie aber in die Anhydride der entsprechenden cis-Camphersäuren über.

3. Hexamethylenderivate. Durch Einwirkung von Methylenjodid auf die Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters erhielt Perkin jun. [2]) Hexamethylen-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäureester:



Die entsprechende Säure spaltete über 200° 2 Mol. Kohlendioxyd ab und lieferte ein Gemisch der beiden stereomeren Hexamethylen-1, 3-dicarbonsäuren



welches vermittelst der Calciumsalze in eine bei 161 bis 163° schmelzende, schwerer lösliche und eine bei 118 bis 120° schmelzende, leichter lösliche Säure übergeführt wurde. Bei Behandlung der Säuren mit Acetylchlorid entsteht ein und dasselbe Anhydrid vom Schmelzp. 187 bis 189°, welches beim Verseifen die höher schmelzende und daher cis-Säure lieferte. Durch Hydrierung der Isophtalsäure erhielt Villiger [3]) ein Gemenge der beiden Säuren, die sich in jeder Hinsicht wie die durch Synthese erhaltenen Hexamethylen-1, 3-dicarbonsäuren von Perkin jun. verhielten.

---

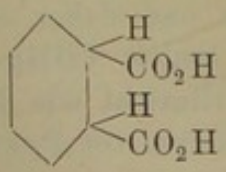
[1]) Aschan, Acta. Soc. scient. Fenn. **21**, Nr. 5, S. 1 bis 227 (1895). Ann. Chem. Pharm. **316**, 196 (1901). — [2]) Journ. chem. Soc. **59**, 798 (1891). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **276**, 255 (1893).

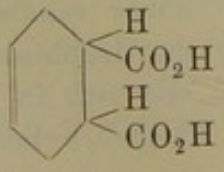
c) Allgemeine Schlußfolgerungen.

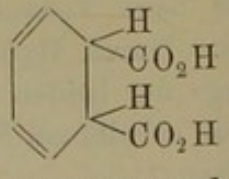
Anläßlich seiner Untersuchungen über die hydrierten Phtalsäuren führt v. Baeyer[1]) den Umstand, daß sowohl die cis- wie die trans-Hexahydrophtalsäure Anhydride geben, während von den ebenfalls geometrisch isomeren Äthylendicarbonsäuren, der Fumarsäure und der Maleïnsäure, dies nur die letztere tut, auf räumliche Verhältnisse zurück. Die Richtungen der Valenzen, welche die Carboxyle in der Fumarsäure binden, bilden nämlich miteinander einen Winkel von 180°, während dieser Winkel bei der trans-Hexahydrophtalsäure, wo die beiden in Betracht kommenden Kohlenstoffatome nahezu in der ursprünglichen Richtung der Valenzen miteinander verbunden sind, nur wenig mehr als 109° beträgt. Aus dem gesagten schließt er weiter für die trans-Trimethylen-, trans-1,2-Tetramethylendicarbonsäure, deren Carboxyle mehr abgelenkt sind, sowie für die trans-1,2-Pentamethylendicarbonsäure, bei welcher die betreffenden Valenzrichtungen auch nur etwas über 109° auseinander liegen, betreffend der Anhydrisierbarkeit folgendes. Die trans-Trimethylendicarbonsäure wäre nicht imstande, ein Anhydrid zu bilden, während die trans-1,2-Pentamethylendicarbonsäure ebenso geneigt zur Anhydridbildung sein müßte, wie die trans-Hexahydrophtalsäure. Das Verhalten der trans-1,2-Tetramethylendicarbonsäure bleibe dagegen zweifelhaft.

Wie aus der oben gegebenen Zusammenstellung hervorgeht, sind diese Ansichten v. Baeyers bei den Säuren des Bernsteinsäuretypus bewahrheitet worden. Die Trimethylendicarbonsäuren des trans-Typus geben keine Anhydride, wogegen die trans-Tetramethylendicarbonsäuren und die trans-1,2-Pentamethylendicarbonsäuren in Übereinstimmung mit den trans-Hexamethylen-1,2-dicarbonsäuren anhydrisierbar sind. Wie schon mehrmals betont, herrscht indes im Molekül aller Anhydride der trans-Säuren, auf Grund der räumlichen Verhältnisse, eine größere Spannung als in den gleichen Verbindungen der cis-Reihe, da erstere ohne Ausnahme mehr oder weniger leicht in die cis-Anhydride übergehen bzw. schwieriger gebildet werden.

Die Wirkung der Doppelbindungen auf die Weite des Ringes ergibt sich interessanter Weise bei dem Vergleich der trans-Formen der Hexahydrophtalsäure (I.), der Δ^4-Tetrahydrophtalsäure (II.) und der $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure (III.):

I. 

II. 

III. 

Die Doppelbindungen sind bestrebt, den Ring zusammenzudrücken. Zwei Äthylenbindungen machen die trans-$\Delta^{3,5}$-Dihydrosäure mit der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 178 (1890).

Trimethylen-1,2-dicarbonsäure vergleichbar, indem jene kein eigenes Anhydrid bildet, sondern schon beim Kochen mit Acetanhydrid in das Anhydrid der cis-Säure übergeht. Die trans-Tetrahydrophtalsäure liefert dagegen ein eigenes Anhydrid, weshalb die Ringweite durch eine doppelte Bindung nicht so weit affiziert worden ist, daß die Anhydridbildung ausbleibt.

Was die alicyklischen Säuren des Glutarsäuretypus betrifft, so läßt sich die Regel aufstellen, daß die cis-Säuren Anhydride bilden, während die trans-Säuren dies nicht tun. Dies bestätigt sich durchgehend bei den bekannten Tetra-, Penta- und Hexamethylendicarbonsäuren. Wie aus dem Verhalten der 1,3-Tetramethylendicarbonsäure und den Camphersäuren hervorgeht, gehen die trans-Säuren bei der Einwirkung von Acetanhydrid in nicht kristallisierbare gemischte Anhydride, wahrscheinlich vom Typus $C_nH_{2n-2}(CO.O.CO.CH_3)_2$, über, welche aber beim Erhitzen die einfachen cis-Anhydride,

$$C_nH_{2n-2}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O,$$

liefern.

In bezug auf die physikalischen Eigenschaften der beiden stereoneren Formen der alicyklischen Dicarbonsäuren und deren Anhydride ergibt die Zusammenstellung, wie schon S. 372 hervorgehoben, folgende allgemeine Schlüsse. Die cis-Säuren sind im Allgemeinen in Wasser leichter löslich wie die trans-Säuren. Von dem Bernsteinsäuretypus schmelzen jene niedriger als diese, wogegen die 1,3-Säuren das umgekehrte zeigen. Die Anhydride der 1,2-Säuren schmelzen niedriger als die freien Säuren, und die trans-Anhydride höher als die cis-Anhydride. Bei den 1,3-Säuren zeigen dagegen die Anhydride einen höheren Schmelzpunkt als die zugehörigen cis-Säuren, mit Ausnahme der Apocamphersäure, deren Anhydrid im Gegensatz zu dem sowohl niedrigeren wie höheren Homologen auffallender Weise niedriger schmilzt.

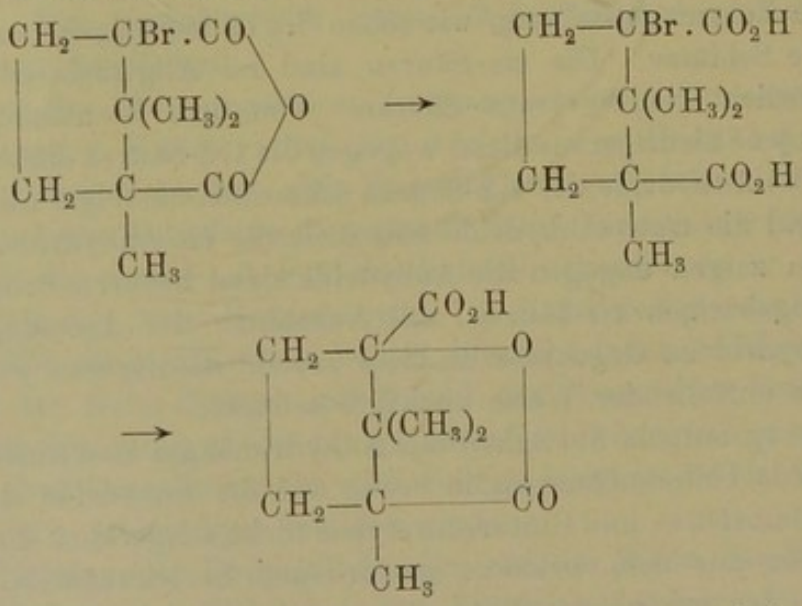
In bezug auf die Festigkeit des Anhydridringes sind ausführlichere vergleichende Untersuchungen in bezug auf die Anhydride der Säuren vom Bernsteinsäure- und Glutarsäuretypus nicht ausgeführt worden. Es scheint aber aus dem bekannt gewordenen hervorzugehen, daß die Anhydride der cyklischen Glutarsäuren schwerer aufspaltbar als die entsprechenden Bernsteinsäuren wären. Das Anhydrid der cis-Camphersäure läßt sich aus kochendem Wasser umkristallisieren und geht erst bei mehrstündiger Einwirkung von Wasser, bei Siedetemperatur, in die Säuren über; auch beim Kochen mit Soda verläuft die Einwirkung nur langsam. Ein weiteres Beispiel für die verhältnismäßig leichte Anhydridbildung liefert das Bromcamphersäureanhydrid, welches statt der entsprechenden Säure bei der Einwirkung von Wasser auf das zugehörige Chlorid entsteht (Aschan). Weitere systematische Untersuchungen in dieser Hinsicht wären zur Klärung der Spannungsverhältnisse in alicyklischen Systemen (vgl. S. 360) sehr erwünscht.

Im großen und ganzen zeigen die alicyklischen Dicarbonsäuren in bezug auf die Anhydrisierbarkeit mit den ähnlich konstituierten aliphatischen Säuren der Bernsteinsäure- und Glutarsäurereihe eine weit größere Ähnlichkeit, als man bei der strukturellen Verschiedenheit voraussetzen konnte [1]).

d) Laktonbildung.

Die Wasserabspaltung bei den alicyklischen Oxysäuren, welche zur Laktonbildung führt, ist nur wenig untersucht worden. Wo letztere beobachtet worden ist, findet sie meistens unter Bromwasserstoffabspaltung zwischen dem Carboxylwasserstoffe und einem γ-ständigen Bromatom statt. Immerhin ist aus den bekannten Fällen ersichtlich, daß, wenn sterische Hindernisse nicht vorhanden sind, die Laktonbildung kaum schwieriger wie in der aliphatischen Reihe vor sich geht.

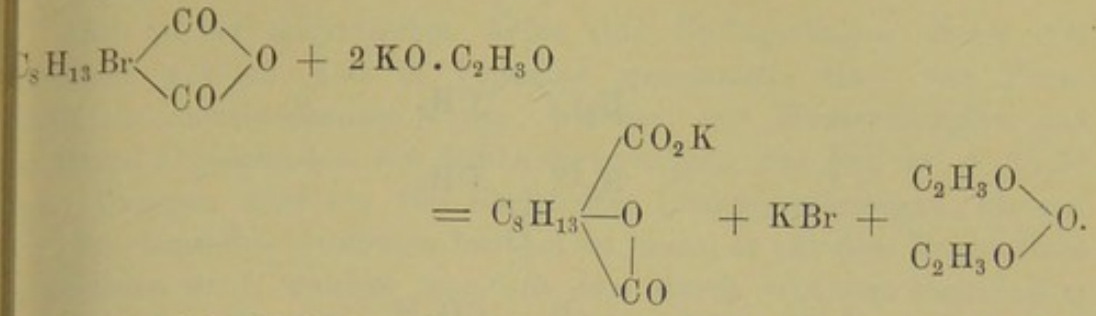
Die älteste diesbezügliche Beobachtung ist die von Wreden [2]), zuerst beobachtete, überaus leicht erfolgende Bildung von Camphansäure aus dem Bromcamphersäureanhydrid. Wenn dieses mit Wasser oder Basen gekocht wird, geht die intermediär gebildete, leicht veränderliche α-Bromcamphersäure in Camphansäure über:



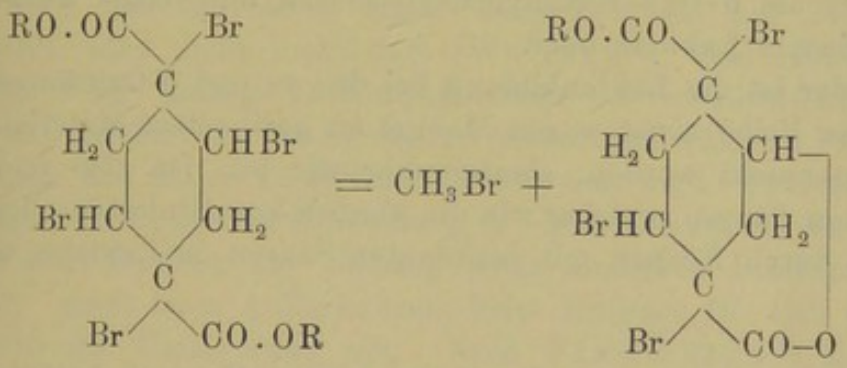
Mit Ammoniak entsteht das Amid, mit Aminen die substituierten Amide der Camphansäure (Auwers und Schnell [3]). Die Neigung zur Bildung des Laktonringes tritt hier besonders deutlich hervor. Die genannten Forscher fanden, daß in dem bei der Aufspaltung des Amids entstehenden Oxysäureamid die Laktonbildung schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung, bei dem Oxysäureanilid schon beim Eindunsten einer Benzollösung im Wasserbade erfolgt. Dasselbe erhellt aus d

[1]) Vgl. hierüber v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **269**, 164 (1892).
[2]) Ibid. **163**, 330 (1872). — [3]) Auwers und Schnell, Ber. d. deutsch. che Ges. **26**, 1517; vgl. auch Rupe und Maull, ibid. **26**, 1200 (1893).

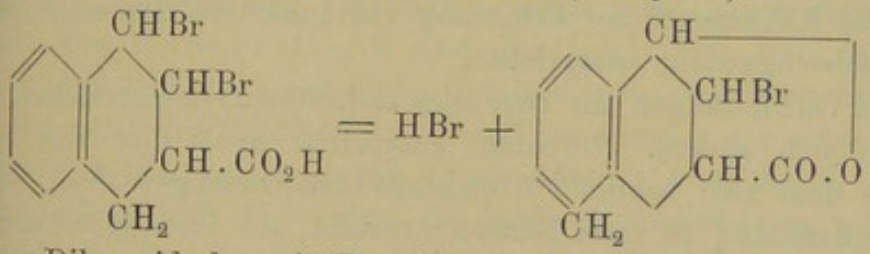
eobachtung Aschans[1]), daß Bromcamphersäureanhydrid, mit Kaliumetat geschmolzen, Camphansäure und Essigsäureanhydrid bildet:



In der Hexahydroterephtalsäurereihe hat v. Baeyer[2]) Laktonldung bei dem Methylester der 1, 2, 4, 5-Tetrabromhexahydroterephtalure beobachtet, welcher Methylbromid unter Bildung eines Tribromktonesters abgibt:

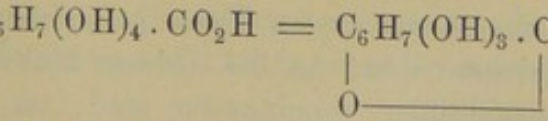


Ebenso liefert das Dibromid der Δ^3-Dihydro-β-naphtoësäure beim chütteln mit Soda ein bromiertes Lakton (Baeyer[3]):



Das Dibromid der Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure, welches beständig nd gut charakterisiert ist, geht beim Erwärmen mit Sodalösung leicht das entsprechende Bromlakton über (Aschan[4]).

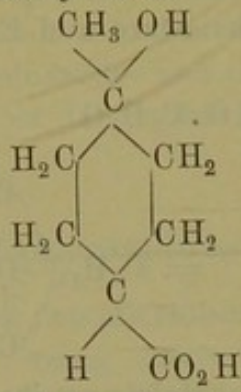
Als eine Laktonbildung ist wahrscheinlich auch die von Hesse[5]) eobachtete Bildung des Chinids aus Chinasäure zu betrachten, welche eim Erhitzen der Säure auf 220 bis 250° stattfindet:



abei findet zugleich eine Inaktivierung der Säure statt, da das Chinid on Basen zu inaktiver Chinasäure aufgespalten wird.

[1]) Nach unveröffentlichen Versuchen. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 6 (1888); **258**, 30 (1890). — [3]) Ibid. **266**, 190 (1891). — [4]) Ibid. **271**, 249 892). — [5]) Ibid. **110**, 335 (1859).

Die Hexahydro-1-oxy-4-toluylsäure:



welche eine δ-Oxysäure ist, geht nach Stephan und Helle[1]) bei de Destillation unter gewöhnlichem Druck in sein Lakton über, welche gegen Sodalösung beständig ist. Ähnlich gehen zwei von Lees un Perkin[2]) als δ-Oxy-Hexahydroxylylsäuren aufgefaßte Körper durc Destillation in Laktone über.

Leider ist die Laktonbildung bei den γ- und δ-Oxysäuren der al cyklischen Reihe sonst wegen Mangel an geeignetem Material fast g nicht untersucht worden, ebensowenig wie bei den βγ- und γδ-u gesättigten Säuren, welche, wie die ähnlich konstituierten aliphatische Säuren, durch Kochen mit verdünnten Säuren in Laktone übergehe müßten.

4. Die Umlagerung der stereomeren Formen ineinander.

Nach van't Hoff[3]) „bilden die Verbindungen mit einem asy metrischen Kohlenstoff bei Erhitzung ein inaktives Gemenge, das de stabilen Gleichgewicht entspricht".

„Die Verbindungen mit zwei oder mehreren asymmetrischen Atom verhalten sich anders. Offenbar entspricht auch hier das inakti Gemenge dem sich schließlich einstellenden Gleichgewichte, nur wi dieser Endzustand in zwei Phasen erreicht, da im allgemeinen ein der beiden asymmetrischen Gruppierungen eine Umwandlung m größerer Geschwindigkeit entspricht. Letztere wird sich mithin unt Umständen vollziehen, unter denen die andere Gruppierung noch u verändert bleibt."

„Geht man daher von der Verbindung + A + B aus, so wi man zunächst ein Gemenge von + A + B und + A — B erhalten

„Die Mengen der in der ersten Phase gebildeten Produkte müss keineswegs die gleichen sein, da die beiden Moleküle, die in ihr Struktur keine Spiegelbilder voneinander sind, im allgemeinen ei verschiedene Stabilität aufweisen. Es ist daher nicht befremdend, d bei der erwähnten Umwandlung fast die gesamte Menge einer Ve

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2153 (1902). — [2]) Journ. Che Soc. 79, 332, 1375 (1901). — [3]) Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Au (1894), S. 30, 48.

dung + A + B in + A — B überzugehen beginnt, vielleicht unter kehrung des Drehungszeichens."

Auch in der alicyklischen Reihe sind Umlagerungen dieser Art bachtet worden. Das in Finnland gesammelte Harz von *Pinus* hält ein rechtsdrehendes Pinen, welches, mit Wasserdämpfen aus n Harze abgeschieden, ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_j = + 17{,}3^0$ gt. Dagegen wird ein viel niedrigeres Drehungsvermögen, bis auf 8^0, bei demselben Australen beobachtet, wenn es aus dem Terpentinöl geschieden wird, welches man aus dem durch trockene Destillation harzreichen Wurzeln gewonnenen Teer erhält. Wahrscheinlich ergt höhere Temperatur diese partielle Racemisierung [1]). Ebenso wird nonen nach Wallach [2]) sowohl durch Temperaturerhöhung wie unter n Einflusse von Säuren in die inaktive Form, Dipenten, verwandelt. gegen wird das Sylvestren sogar beim Erhitzen auf 250^0 zwar ymerisiert, aber nicht inaktiviert (Wallach [3]). Bei Menthol hat ckmann [4]) eine geringe Drehungsabnahme bei der Einwirkung verter Schwefelsäure in der Siedesitze beobachtet, während l-Menthon rch Säuren und Basen zu d-Menthon invertiert wird. Letzteres wird herseits durch die gleiche Behandlung in l-Menthon zurückverwandelt, e daß eine Tendenz zur Bildung eines inaktiven Produktes vorden ist. Auch beim Aufbewahren, beim Erhitzen für sich und mit sser tritt die Umlagerung ein. Nach Flawitzsky [5]) sinkt die ische Aktivität des l-Terpineols in der Lösung in alkoholischer wefelsäure rasch und kann zuletzt ganz verschwinden; ob dies unter stantieller Veränderung stattfindet, wird nicht angegeben. Nach rsuchen von Montgolfier [6]) und Haller [7]) läßt sich das durch luktion des Camphers erhaltene Gemisch von zwei Borneolen beim chen für sich oder mit Natrium unter Eliminierung der einen, labilen difikation in die zweite, stabile, umwandeln. Auch durch Erhitzen Stearinsäure auf 275^0 wird die labile l-Modifikation zerstört [8]). gegen bleibt das Drehungsvermögen des Camphers unverändert, n man ihn wiederholt destilliert, mit Wasser oder Eisessig auf 230 250^0 erhitzt, mit Natriumalkoholat auf dem Wasserbade kocht, oder Schwefelsäure löst (Beckmann [9]).

Der β-Bromcampher geht bei der Destillation unter gewöhnlichem ck (Siedep. 265^0) in den stabilen α-Bromcampher über (Marsh [10]). beim Bromieren von α-Bromcampher entstehende α-Dibromcampher ndelt sich beim Erhitzen auf 120^0 in einer Bromwasserstoffatmosphäre

---

[1]) Aschan, Privatmitteilung. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **227**, 297 5). — [3]) Ibid. **239**, 28 (1887). — [4]) Ibid. **250**, 333, 358 (1889). — [5]) Ber. eutsch. chem. Ges. **12**, 2355 (1879). — [6]) Dissert. Paris (1878). — [7]) Compt. l. **105**, 229 (1887). — [8]) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 38 8). — [9]) Ann. Chem. Pharm. **250**, 353 (1889). — [10]) Journ. chem. Soc. 82 (1890); **59**, 968 (1891).

in den isomeren β-Dibromcampher um (Swarts[1]). Nach Beckmann und Pleißner[2]) zeigt das Pugelon beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure oder Destillieren im Wasserdampfstrom eine Abnahme der Drehung.

Die gegebenen Beispiele zeigen, daß viele optisch aktive alicyklische Stoffe mehr oder weniger leicht eine sterische Umwandlung erleiden. Weit besser studiert ist diese Erscheinung bei den Dicarboxylderivaten, bei denen eine Möglichkeit zur Bestimmung der Konfiguration bei den verschiedenen Formen vorhanden ist. In einigen Fällen konnte die Umwandlung sogar quantitativ verfolgt werden, doch kennt man diese wichtige Erscheinung, welche besser als viele andere Reaktionen einen Einblick in die Atommechanik zuläßt, von diesem Gesichtspunkte noch wenig. Weitere Untersuchungen wären sehr erwünscht.

v. Baeyer war auch hier der erste, welcher diese sterische Umwandlung nachwies, indem er 1868 den Übergang der Hydromellitsäure in die Isohydromellitsäure beschrieb[3]), die schon beim Aufbewahren, leichter bei dreistündigem Erhitzen mit starker Salzsäure auf 180° erfolgt. Die Rückverwandlung in Hydromellitsäure scheint nicht stattzufinden, da v. Baeyer angibt, daß die Isohydrosäure selbst beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 300° unverändert bleibt.

Die Methode v. Baeyers ist seitdem oft zur Hervorbringung sterischer Umlagerungen bei Polymethylendicarbonsäuren benutzt worden. Wreden[4]) erhielt bei der Behandlung von d-Camphersäure mit verdünnter Chlor- und Jodwasserstoffsäure bei 140 bis 160° die sogenannte Mesocamphersäure, welche nach Jungfleisch[5]) auch beim Erhitzen mit Wasser auf 180 bei 220° oder nach Friedel[6]) sowohl aus d-Camphersäure wie aus l-Isocamphersäure bei längerer Einwirkung von wenig Wasser bei 180 bis 190° entsteht. Diese Mesocamphersäure hat sich, wie weiter unten erörtert wird, als ein mechanisches Gemenge wechselnder Mengen von d-Camphersäure und l-Isocamphersäure gezeigt. Später benutzte v. Baeyer seine Methode bei der Umlagerung der von ihm dargestellten Hexamethylendicarbonsäuren. Diesen Arbeiten schließen sich später mehrere von Perkin jun. und seiner Schüler, sowie u. a. eine Untersuchung über die Umlagerung der vier aktiven Camphersäuren ineinander von Aschan an, welcher die Erscheinung auch in quantitativer Hinsicht verfolgte.

Wir beginnen mit den erwähnten Arbeiten v. Baeyers. Derselbe fand[7]), daß die cis-Hexahydroterephtalsäure bei dreistündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die trans-Säure übergeht, und zwar scheint, soviel aus dem Mitgeteilten hervorgeht, die Umlagerung vollständig zu

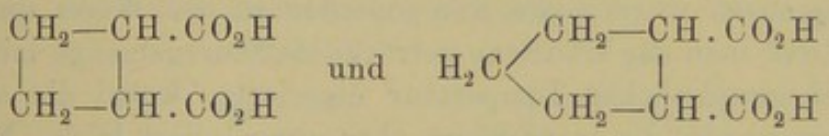
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2135 (1882). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **262**, 37 (1891). — [3]) Ber. d. deutsch. chem Ges. **1**, 118 (1868); Ann. Chem. Pharm., Suppl., **7**, 15, 43 (1870). — [4]) Ibid. **163**, 328 (1872). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 680 (1873). — [6]) Compt. rend. **108**, 982 (1889). — [7]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 173 (1888).

ein, es würde also eine umgekehrte Verwandlung der trans- in die cis-äure nicht möglich sein. Dagegen ist letztere durch Bromierung der rans-Säure durchführbar. Die trans-Säure nimmt hierbei in den beiden -Stellungen je ein Bromatom auf, die gebildete Dibromhexahydrotere-htalsäure ist aber ein Gemenge der cis- und trans-Form, welches bei er Reduktion ein Gemenge der cis- und trans-Hexahydroterephtal-äuren liefert. v. Baeyer drückt diese wichtige Tatsache, welche eben-alls später für die Isomerisierung anderer Dicarbonsäuren benutzt orden ist, in dem Satze aus, daß durch eine jede Substitution, elche an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom vor-enommen wird, die eine Form in die andere, immer aber ur zum Teil, übergeführt wird. Er wies durch besondere Ver-uche nach, daß chemische Veränderungen, welche an einem anderen ohlenstoffatom vor sich gehen, keine Änderung der geometrischen orm, oder jedenfalls nur in sehr geringem Maße, bewirken [1]).

Auch die cis-Hexahydrophtalsäure geht beim Erhitzen mit kon-entrierter Salzsäure auf 180° in die trans-Säure über (v. Baeyer [2]). mgekehrt läßt sich die letztere mittels ihres Anhydrids, welches eim Erhitzen in das Anhydrid der cis-Säure verwandelt wird, in die is-Säure überführen. Diese Umwandlung, welche bekanntlich uerst in der aliphatischen Reihe, bei der Fumarsäure, beobachtet orden ist, stellt die dritte allgemeine Methode zur Um-agerung einer stereomeren Form, der cis-Säure in die ndere, die trans-Säure, dar.

Nach den Untersuchungen von Perkin jun. gehen ferner die cis-Tetramethylen-1,2-dicarbonsäure und cis-Pentamethylen-1,2-dicarbon-säure,



beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 190° bzw. 180° in ihre Isomeren über [3]).

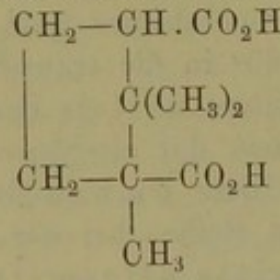
Die erste Umlagerungsmethode, welche also auf der Anwendung von konzentrierter Salzsäure unter Druck und bei erhöhter Temperatur beruht, scheint demnach eine vollständige Umlagerung der cis-1,2-Di-carbonsäuren der alicyklischen Reihe in die trans-Form herbeizuführen. Da indes keine genaueren Versuche in der entgegengesetzten Richtung, also unter Anwendung der trans-Säuren als Ausgangsmaterial, vorliegen, ist wahrscheinlich das Ergebnis vorläufig so zu deuten, daß unter Anwendung der 1,2-Dicarbonsäuren die trans-Form in weit überwiegender Menge entsteht. Die letztere wäre also bei weitem stabiler wie die cis-Form.

Bei den 1,3-Dicarbonsäuren wird der Umlagerungsprozeß deutlich umkehrbar; sowohl von der cis- wie von der trans-Form aus-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 134 (1888). — [2]) Ibid. **258**, 218 (1890). — [3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 585 ff. (1894).

gehend, bildet sich ein Gemenge der beiden Formen in nachweisbaren Mengen, d. h. beide besitzen annähernd die gleiche Stabilität. So fand Perkin jun.[1]), welcher die 1,3-Hexamethylendicarbonsäure (Hexahydroisophtalsäure) synthetisch erhielt, daß die beiden Stereomeren dieser Säure, welche die cis- und trans-Formen darstellen, durch konzentrierte Salzsäure nur zum Teil ineinander übergeführt werden, und zwar ist das Reaktionsgemisch, gleichgültig von welcher Form man ausgeht, anscheinend ein Gemisch annähernd gleicher Teile der beiden Isomeren. Villiger, welcher diese Umlagerung an den von ihm durch Hydrierung der Isophtalsäure erhaltenen stereomeren Formen studierte, konnte die Beobachtung Perkins bestätigen und fand, daß bei vierstündigem Erhitzen ein Gemenge der beiden Formen entstand, worin die cis-Säure vorherrschend war[2]).

Ähnlich verhalten sich nach den Untersuchungen Aschans[3]) die aktiven Camphersäuren, welche nach ihrer Konstitution



1,3-Dicarbonsäuren des Pentamethylens darstellen. Wegen der Schwerlöslichkeit der Camphersäuren wurde die Umlagerung durch eine Mischung von gleichen Teilen Eisessig und Salzsäure (spez. Gew. 1,12) und Erhitzen während 8 bis 10 Stunden auf 180° bewirkt. In dem Reaktionsgemisch wurden die Komponenten in der Weise quantitativ bestimmt, daß man das erhaltene getrocknete Säuregemenge mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur digerierte, wobei die cis-Säure anhydrisiert wurde, die trans-Säure aber unverändert blieb. Nach Verjagen des Acetylchlorids und der Essigsäure wurde mit kalter Sodalösung behandelt, welche die trans-Säure aufnahm, während das cis-Anhydrid unaufgelöst blieb.

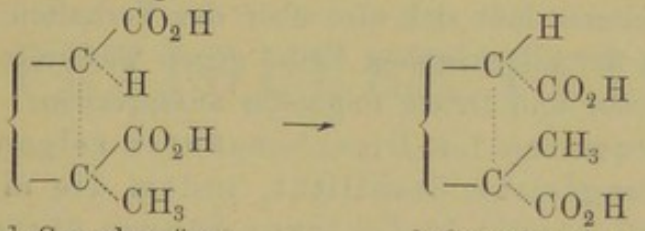
Die Methode wurde auf alle vier aktiven Camphersäuren angewandt. Alle zeigten ein übereinstimmendes Verhalten, indem jede Säure der cis-Reihe (Camphersäurereihe) in diejenige Säure der trans-Reihe (Isocamphersäurereihe) überging, welche das entgegengesetzte Drehungsvermögen besitzt, und umgekehrt die trans-Säuren in die cis-Säuren. Die Umwandlung ist aber niemals eine vollständige, sondern bleibt stehen, wenn die Hälfte umgewandelt worden ist; etwaige Ungenauigkeiten sind anscheinend auf unvermeidliche Versuchsfehler zurückzuführen. Es lagern sich also die Säuren in folgender Weise um:

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **59**, 798 (1891). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **276**, 262 (1893). — [3]) Acta. Soc. scient. Fenn. **21**, Nr. 5, S. 100 (1895); Ann. Chem. Pharm. **316**, 217 (1901).

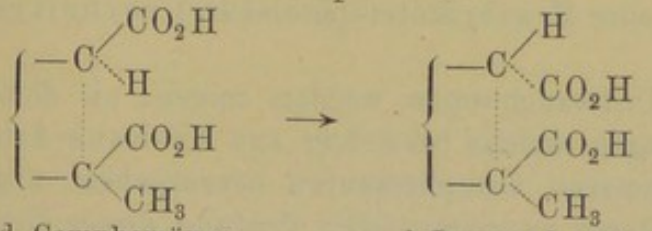
d-Camphersäure	liefert etwa	50	Proz.	l-Isocamphersäure,
l-Camphersäure	„	„ 50	„	d-Isocamphersäure,
d-Isocamphersäure	„	„ 50	„	l-Camphersäure,
l-Isocamphersäure	„	„ 50	„	d-Camphersäure.

Es liegt also ein umkehrbarer Prozeß vor, und die Säuren der beiden Reihen zeigen unter den obwaltenden Bedingungen anscheinend gleiche Stabilität. Die Umlagerung schreitet kaum weiter fort, wenn einmal die Hälfte der angewandten Säuren umgewandelt worden ist, wie besondere Versuche mit verlängerter Versuchsdauer zeigten. Ferner geht aus Aschans Versuchen hervor, daß die Umlagerung hier, entgegen den Erfahrungen in der aliphatischen Reihe (vgl. oben S. 380), nur an dem einen carboxyltragenden Kohlenstoffatom stattfindet. Dies konnte nämlich durch die Aktivität der benutzten Substanzen bewiesen werden. Wären die beiden Carbonidsysteme der Umlagerung anheimgefallen, so würde z. B. aus d-Camphersäure ihre Spiegelbildisomere, die l-Camphersäure, entstanden sein, was aus dem folgenden Schema hervorgeht:



d-Camphersäure — l-Camphersäure

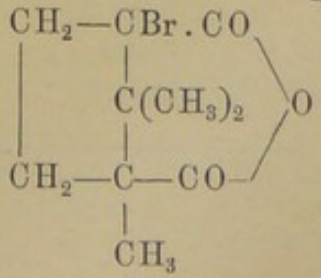
Hätte sich l-Camphersäure gebildet, so würde diese in dem Reaktionsprodukt als r-Camphersäure auftreten, welche nicht nachweisbar war. Tatsächlich bildet sich aber l-Isocamphersäure:



d-Camphersäure — l-Isocamphersäure

In bezug auf die weiteren Ergebnisse der Untersuchung, welche z. B. dazu führten, daß immer nur ein und dasselbe der beiden ungleichartigen Carbonidsysteme, und zwar das stärker drehende, umgelagert wird, muß auf das Original hingewiesen werden.

Dagegen ist noch zu erwähnen, daß bei der Reduktion des aus d-Camphersäure derivierenden Brom-cis-Camphersäureanhydrids



mit Zinkstaub und Eisessig, statt des zu erwartenden cis-Anhydrids bzw. der cis-Säure, ein Gemenge der cis- und trans-Säure entsteht, also neben d-Camphersäure nicht unbeträchtliche Mengen von l-Isocamphersäure erhalten wurden. Bei der Substitution eines an dem carboxyltragenden Carbonidsystem gelegenen Bromatoms durch Wasserstoff tritt somit auch eine sterische Umlagerung ein.

Zur Verallgemeinerung des oben dargelegten Verhaltens der 1,3-Polymethylendicarbonsäuren dient noch die von Pospischill[1]) gemachte Beobachtung, daß die von ihm dargestellte cis-Pentamethylen-1,3-dicarbonsäure, beim Erhitzen mit Wasser oder besser mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 180°, etwa zur Hälfte in die trans-Form übergeht. Obwohl keine Versuche vorliegen, läßt sich schließen, daß im Gegenteil die trans-Pentamethylen-1,3-dicarbonsäure zur Hälfte in die cis-Form umlagerungsfähig wäre.

Über die Umwandelbarkeit der beiden stereomeren 1,3-Tetramethylendicarbonsäuren[2]) durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck liegen leider keine Mitteilungen vor.

Bis auf weiteres läßt sich also über das Verhalten der gesättigten Dicarbonsäuren der alicyklischen Reihe gegen wässerige Säuren bei erhöhter Temperatur und Druck folgendes aussprechen:

Die stereomeren 1,2-Dicarbonsäuren zeigen gegen dieses Agens eine ungleiche Stabilität, indem die cis-Säuren anscheinend vollständig in die trans-Säuren übergehen.

Die 1,3-Säuren weisen fast gleiche Stabilität für die cis- und für die trans-Form auf.

Die 1,4-Säuren (untersucht ist nur die 1,4-Hexamethylendicarbonsäure oder Hexahydroterephtalsäure) verhalten sich wie die 1,2-Säuren.

Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob diese sowie andere Schlußfolgerungen, welche besonders aus Aschans Arbeit (siehe oben) über die stereomeren Camphersäuren hervorgehen, allgemeiner Natur sind. Bei weiterer experimenteller Prüfung dieser Resultate wäre angezeigt, die Umlagerungsversuche auch bei anderen Temperaturen, als bei der bisher fast ausschließlich gebrauchten von 180°, vorzunehmen, da es nicht unmöglich erscheint, daß die Temperatur einen Einfluß auf die relative Stabilität der Stereomeren ausüben wird.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1950 (1898). — [2]) Chem. Centralbl. 1898, II, S. 29.

II.

SPEZIELLER TEIL.

Erster Abschnitt.

Bildungs- und Darstellungsmethoden der alicyklischen Verbindungen, systematisch zusammengestellt.

1. Bildung der Kohlenwasserstoffe.

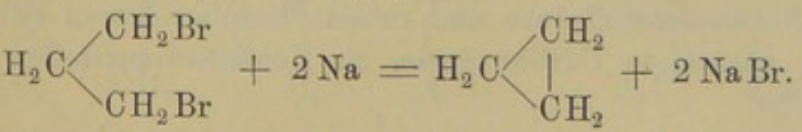
a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die historisch und theoretisch wichtigeren Darstellungsmethoden alicyklischer Verbindungen sind schon früher im allgemeinen Teil dieses Werkes erwähnt worden. Der leichteren Übersicht wegen werden dieselben noch einmal im Zusammenhange kurz besprochen und vervollständigt, und zwar empfiehlt es sich, jetzt die verschiedenen Körperklassen von diesem Gesichtspunkte aus getrennt zu behandeln.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe der alicyklischen Reihe sind erhalten worden:

1. Aus Verbindungen mit offener Kette.

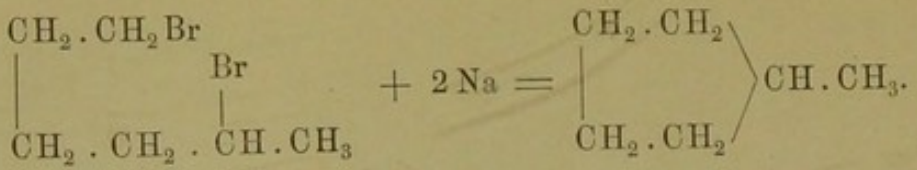
Die Alkylendibromide, welche wenigstens eine Methylengruppe zwischen den bromtragenden Kohlenstoffatomen enthalten, werden durch Natrium in alicyklische Kohlenwasserstoffe übergeführt (Freund); das klassische Beispiel stellt die Darstellung des Cyklopropans (Trimethylens) dar[1]) (vgl. S. 21):



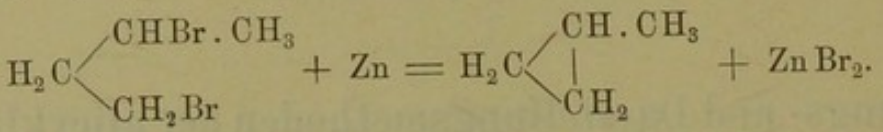
Das Trimethylenbromid wurde mit Natriumstückchen versetzt und das Gemenge bis auf den Siedepunkt des Bromides erhitzt. Bei höher siedenden Bromiden läßt man vorteilhaft das Metall auf die in Toluol bzw. Xylol aufgelösten Dibromide einwirken[2]), z. B.:

---

[1]) Freund, Monatsh. f. Chem. 3, 625 (1882). — [2]) Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 53, 213 (1888); Haworth und Perkin jun., Chem.-Ztg. 18, 787 (1894).



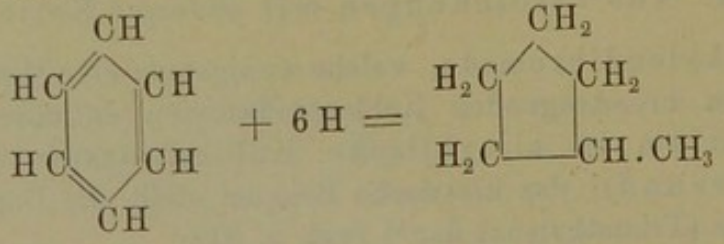
Statt Natrium kann Zinkstaub, welchen man auf die alkoholische Lösung des Dibromids unter Erwärmen einwirken läßt, mit Vorteil angewandt werden. In dieser Weise stellte Gustavson[1]) Cyklopropan und verschiedene Homologen desselben[2]) dar:



Auf Dibromide, welche zwei oder mehrere Methylengruppen zwischen den halogentragenden Kohlenstoffatomen enthalten, wie Tetra- und Pentamethylenbromid, wirken Zinkstaub und Alkohol anders ein. Es bilden sich unter Austritt des einen Bromatoms hauptsächlich Alkylbromide, wie Butyl- und Amylbromid; Kohlenwasserstoffe treten nur in unbedeutender Menge auf (Demjanow[3]).

2. Aus anderen carbocyklischen Verbindungen.

a) Die älteste Methode besteht in der Einwirkung konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf Benzolkohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur unter Druck (Berthelot[4]), besser aber unter Zusatz von amorphem Phosphor (Wreden[5]). v. Baeyer hatte früher Jodphosphonium als hydrierendes Agens angewandt[6]). Wie früher angegeben wurde (S. 20 u. 106), bleibt hierbei der Sechsring des Benzols nicht bestehen, sondern es entstehen Homologe des Cyklopentans, z. B.:



Mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor lassen sich sogar alicyklische, gesättigte Carbonsäuren zu Kohlenwasserstoffen reduzieren (Aschan[7]):

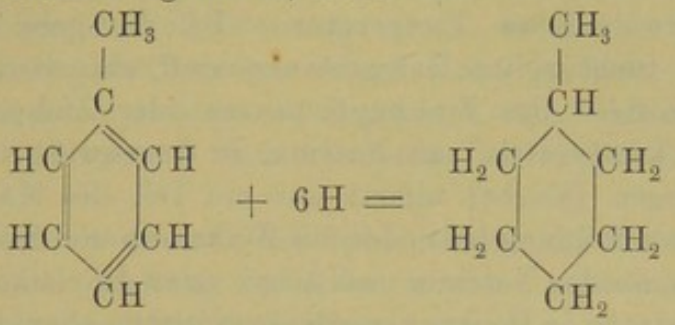
Heptanaphtencarbonsäure Oktonaphten

$$C_7H_{13}.CO_2H + 6H = C_8H_{16} + 2H_2O.$$

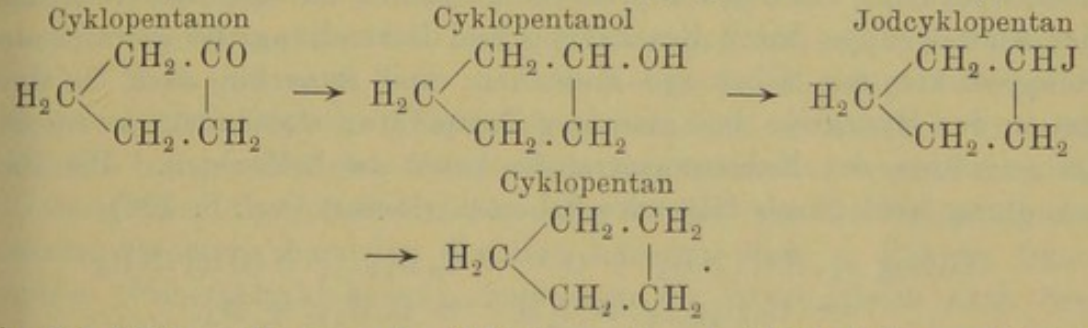
---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **36**, 300 (1887). — [2]) Vgl. Demjanow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 21 (1895); Gustavson, Journ. prakt. Chem. [2] **58**, 458 (1899). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 24 (1895). — [4]) Bull. soc. chim. [2] **7**, 53 (1867); **9**, 8 (1868). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 153 (1877). — [6]) Ibid. **155**, 266 (1870). — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2710 (1891).

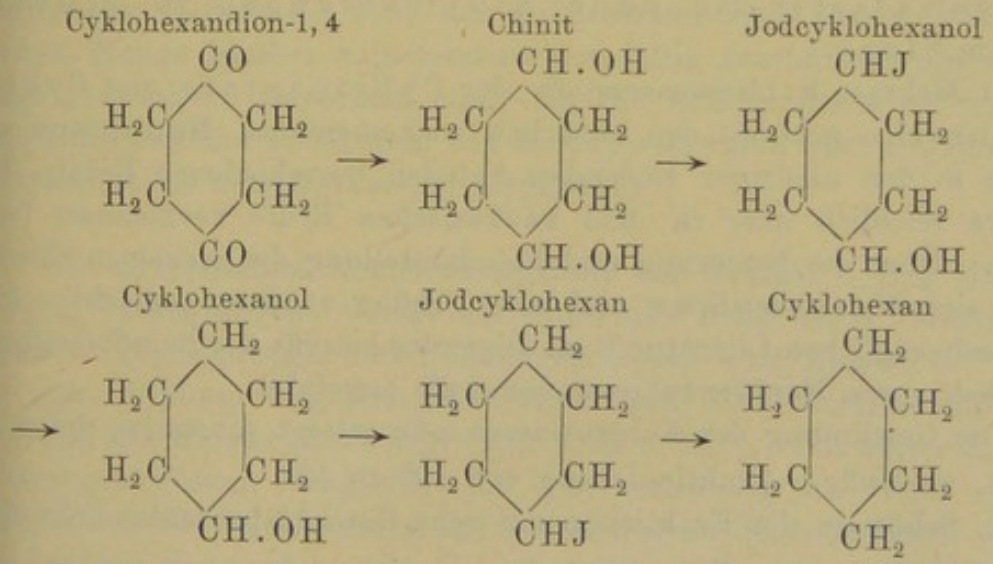
b) Kohlenwasserstoffe der Cyklohexanreihe entstehen nach Sabatier und Senderens[1]) leicht und in guter Ausbeute durch Überleiten der Dämpfe von Benzolkohlenwasserstoffen über fein verteiltes Nickel bei 180 bis 250° (vgl. S. 80). Hierbei bleibt der Cyklohexanring intakt, z. B.:



c) Cyklische Ketone lassen sich successive über die Alkohole, Bromide oder Jodide in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführen (Methode von J. Wislicenus[2]); vgl. S. 93 und 108); z. B.:



Ähnlich führte v. Baeyer das Cyklohexandion-1, 4 (Diketohexamethylen) in Cyklohexan über[3]):



d) Die vorstehenden Umwandlungen veranschaulichen zugleich die Darstellungsmethoden der Kohlenwasserstoffe aus den cyklischen Alkoholen und Halogenverbindungen. Die Reduktion der Ketone geschieht gewöhnlich mittels Natriumamalgam (vgl. hierüber

[1]) Compt. rend. **132**, 210, 566, 1254 (1901). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 312 (1893). — [3]) Ibid. **278**, 88 (1894).

ausführlicher S. 408). Zur Überführung der Alkohole in die Halogenverbindungen erhitzt man sie im Wasserbade unter Druck entweder mit wässeriger, bei 0° gesättigter Brom- oder Jodwasserstoffsäure oder mit Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren in Eisessig; besonders in letzterem Falle findet die Umwandlung leicht statt, in einigen Fällen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Da die gebildeten Halogenverbindungen nicht selten Halogenwasserstoff abspalten, so reduziert man sie vermittelst des Zinkkupferpaares oder Zinkpalladiums[1]) bei gewöhnlicher Temperatur, mit Natrium in Gegenwart von Benzol oder seiner Homologen (hierbei nimmt nur ein Teil des Materiales an der Kohlenwasserstoffbildung teil) oder mit Zinkstaub und Eisessigjodwasserstoff. Seltener werden Natrium und Äthyl- oder Amylalkohol angewandt.

e) Die primären Hydrazine der gesättigten alicyklischen Radikale geben bei der Oxydation vermittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (Methode von Kishner[2]). Da diese Hydrazine aus den entsprechenden Aminen mit sekundärer Stellung der Aminogruppe durch Bromierung und Behandlung des gewaschenen Rohproduktes mit Silberoxyd entstehen, und fernerhin auch die Oxydation der Hydrazine bei niedriger Temperatur stattfindet, so ist eine Isomerisation der Kohlenwasserstoffe kaum zu befürchten. Die Umwandlung wird durch folgendes Schema erläutert (vgl. S. 406):

$$C_nH_{2n-1}.NH.NH_2 + O \longrightarrow C_nH_{2n-1}.N(OH).NH_2$$
$$\longrightarrow C_nH_{2n-1}.N{:}NH \longrightarrow C_nH_{2n} + N_2.$$

Obige Bildungsreaktionen a) bis e) gelten auch für dicyklische Kohlenwasserstoffe ohne Äthylenbindung in gewöhnlichem Sinne.

f) Mehrere Kohlenwasserstoffe der Cyklopentan- und Cyklohexanreihe gehören den natürlich vorkommenden **Naphtenen** an, welche in den niedriger siedenden Anteilen verschiedener Erdöle, besonders reichlich aber in dem kaukasischen Erdöl vorkommen (vgl. S. 99). Über die Isolierung und Reindarstellung der einzelnen Glieder haben sich Markownikow und seine Schüler verdient gemacht. Aus der diesbezüglichen Literatur[3]) sei folgendes betreffs der Reindarstellung der niedrigeren Naphtenkohlenwasserstoffe angeführt.

Die Gewinnung der Kohlenwasserstoffe erfolgt successive unter:

1. vorläufiger Fraktionierung von 10° zu 10°,
2. Schütteln der Fraktionen mit zehn Gewichtsprozenten Schwefelsäure,
3. Schütteln mit dem halben Volumen Salpeterschwefelsäure.

---

[1]) Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3203 (1898). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 872, 1033; Chem. Centralbl. 1900, I, S. 653, 957; Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 424 (1895); **64**, 113 (1901). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **301**, 163 ff. (1898); Wischin, Die Naphtene. Braunschweig 1901, S. 33, 35.

Das Schütteln der nach 1. erhaltenen Fraktionen mit konzentrierter Schwefelsäure bezweckt hauptsächlich, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu verharzen. Nach Entfernung des Säureteers wird das Gemisch allmählich mit der Salpeterschwefelsäure versetzt und damit tüchtig geschüttelt. Anfangs ist Kühlung mit Eis erforderlich. Dadurch werden die Benzolkohlenwasserstoffe in Nitro- bzw. Dinitroverbindungen verwandelt und zur Abscheidung geeignet; ein Teil derselben löst sich auch in dem Säuregemisch auf. Allerdings werden zugleich auch die Naphtene zum kleineren Teil in Nitroderivate übergeführt.

Da die Kohlenwasserstoffe der Cyklopentanreihe von konzentrierter Salpetersäure unter Spaltung aufgelöst werden, so behandelt man die in obiger Weise gereinigten Fraktionen, aber nur, wenn es sich um die Isolierung der Cyklohexane handelt, außerdem noch mit diesem Agens. Man verwendet möglichst starke Salpetersäure (einen Raumteil), und fügt sie allmählich unter Kühlung zu. Nach jedem Zusatz wird vorsichtig geschüttelt und sogleich abgekühlt, sobald Erwärmung eintritt. Nach und nach kann man die Menge der zugefügten Salpetersäure vergrößern und die Abkühlung vermindern. Schließlich wird das Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, worauf man die Mischung über Nacht stehen läßt, falls es sich um die Isolierung der niederen Naphtene handelt. Bei den höheren aber, z. B. dem Oktonaphten (Dimethylcyklohexan), muß man die Säure gleich nach dem bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Schütteln entfernen, denn diese Naphtene reagieren mit starker Salpetersäure leichter. Nach der Entfernung der Säure wird der Kohlenwasserstoff wieder mit einer kleinen Menge frischer Salpetersäure sorgfältig geschüttelt, mit Alkalilauge gewaschen, getrocknet und, um die Nitronaphtene zu trennen, fraktioniert. Dann kocht man den Kohlenwasserstoff über Natrium und fraktioniert bis zum konstanten Siedepunkt.

Die alicyklischen Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} sind gesättigte Verbindungen, welche mit Chlor und Brom unter Substitution reagieren (Cyklopropan und Homologen bilden eine Ausnahme, indem sie unter Bildung von Halogenverbindungen der Fettreihe und Aufspaltung des Ringes einwirken) (vgl. S. 22 u. 241). Mit kalter Kaliumpermanganatlösung reagieren sie nur schwierig [1]). Von einigen Reagentien, wie Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure, werden sie leichter angegriffen wie die eigentlichen Paraffine (vgl. S. 260). Verdünnte Salpetersäure ruft Bildung von Nitrokohlenwasserstoffen (Konowalow, Markownikow) hervor, durch konzentrierte wird der Ring unter Bildung von zweibasischen Säuren der aliphatischen Reihe

[1]) Vgl. dagegen Zelinsky und Zeliwanow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2859 (1901).

aufgespalten (Markownikow, Aschan). Konzentrierte Schwefelsäure greift die Naphtene überhaupt nicht an, rauchende oxydiert sie mehr oder weniger energisch unter Bildung von Harzen und Spaltungsprodukten. Chlorsulfonsäure wirkt auf das Methylcyklopentan energisch ein und wird unter Entbindung von schwefliger Säure und Chlorwasserstoff teilweise bis zum Schwefel reduziert[1]).

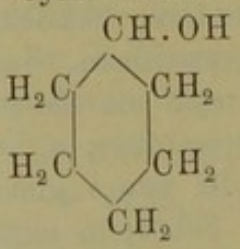
b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Diese Verbindungen, welche den Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe entsprechen, entstehen durch analoge Reaktionen wie letztere.

a) Durch Wasserabspaltung aus Alkoholen.

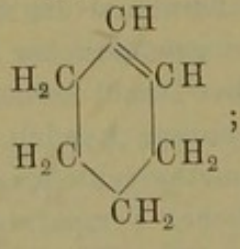
Die Alkohole der alicyklischen Reihe enthalten gewöhnlich die Hydroxylgruppe am Ringkohlenstoff und sind daher sekundärer oder tertiärer Natur. Sie spalten überhaupt leicht Wasser ab, unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B.:

Cyklohexanol



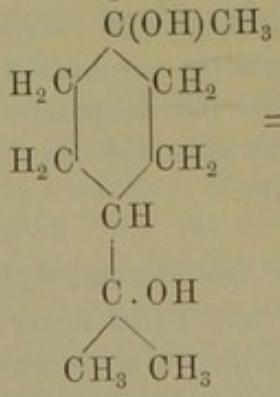
$= H_2O +$

Cyklohexan



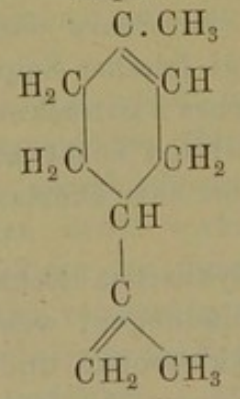
;

Terpin



$= 2\,H_2O +$

Dipenten



Die Wasserabspaltung scheint in allen Fällen eine sekundäre Reaktion zu sein, indem die dazu angewandten Mittel, wie Schwefelsäure, Phosphorchloride, saurer Natur sind und zunächst eine Veresterung bewirken. Nachher wird dann ein Säuremolekül aus dem Ester abgespalten. Da bei den gewöhnlichen wasserabspaltenden Mitteln Umlagerungen und Kondensationen häufig stattfinden — aus Borneol z. B. entsteht immer Camphen und nicht das normale Produkt, Bornylen (S. 147) — so ist man in der letzten Zeit bestrebt gewesen, Methoden zu entdecken, bei denen diese Übelstände nicht auftreten. Zwei solche

[1]) Aschan, Privatmitteilung.

welche für einwertige Alkohole erprobt worden sind, stellen die Xanthogenatmethode von Tschugneff[1]) und die Oxalsäuremethode von Zelinsky und Zelikow[2]) dar.

Nach der ersten Methode wird die Lösung des betreffenden, in wenig Toluol gelösten Alkohols mit etwas mehr als der berechneten Menge Natrium längere Zeit gekocht, die erkaltete Lösung vom überschüssigen Natrium abgegossen, absoluter Äther und etwas mehr als die theoretische Quantität Schwefelkohlenstoff in kleinen Portionen unter Kühlung zugegeben. Das in der Lösung befindliche Natriumxanthogenat des verwendeten Alkohols wird dann mit einem Alkyljodid, gewöhnlich Methyljodid, in der Kälte versetzt und nach Beendigung der oft ziemlich energischen Reaktion einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Äther und das Toluol werden abdestilliert (letzteres unter vermindertem Druck), und der Rückstand in wenig Alkohol eingegossen, wobei der Xanthogenester ausfällt. Dieser zerfällt bei der trockenen Destillation wesentlich nach folgender Gleichung:

$$C_nH_{2n-1}.O.CS.S.CH_3 = C_nH_{2n-2} + CSO + CH_3.SH.$$

Teilweise scheint auch folgende Nebenreaktion zu verlaufen:

$$C_nH_{2n-1}.O.CS.SCH_3 = C_nH_{2n-2} + CS_2 + CH_3.OH.$$

Man sammelt die äußerst übelriechende Flüssigkeit in einer gut gekühlten Vorlage und reinigt den Kohlenwasserstoff in gewöhnlicher Weise durch Destillation, zuletzt über Natrium.

Die Methode eignet sich am besten für Bearbeitung höher molekularer Alkohole.

Bei der Ausführung der Zelinskyschen Methode wird der Alkohol mit der vier- bis fünffachen Menge bei 110° getrockneter, wasserfreier Oxalsäure auf 100 bis 110° erhitzt. In einigen Fällen ist auch kristallisierte Oxalsäure anwendbar. Der Kohlenwasserstoff wird mit Wasserdampf destilliert und über Natrium rektifiziert.

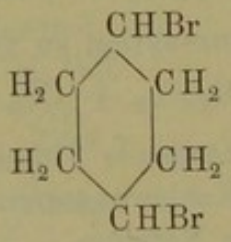
b) Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus Halogenverbindungen.

Die alicyklischen Mono- und Dihalogenide zerfallen, ebenso wie die entsprechenden Körper der aliphatischen Reihe, beim Kochen bzw. Erhitzen auf 170° mit alkoholischem Kali in ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Dabei reagieren die Jodide am leichtesten, am schwierigsten die Chloride. Letztere erfordern unter Umständen, wie z. B. Bornylchlorid (Pinenhydrochlorid), sehr langes Erhitzen[3]), ohne daß die Reaktion vollständig stattfindet. Andererseits entstehen nicht selten

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 3332 (1899). — [2]) Ibid. 34, 3249 (1901). — [3]) Vgl. Wagner und Brickner, ibid. 32, 2302 (1899); 33, 2121 (1900).

nebenbei Äthyläther des der Halogenverbindung zu Grunde liegenden Alkohols, was die Ausbeute beeinträchtigt.

Eine bessere Ausbeute wird gewöhnlich durch Erhitzen mit tertiären Basen, besonders Chinolin, erzielt (v. Baeyer). Man verwendet z. B. zur Darstellung von Cyklohexen (Tetrahydrobenzol) 1 Teil des Chlorides und 5 Teile Chinolin und erhitzt unter Rückfluß zunächst zwei Stunden auf dem Wasserbade, später bis zum Sieden. Nach mehrstündiger Kochdauer, worunter der gebildete Kohlenwasserstoff von Zeit zu Zeit bzw. fortwährend langsam abdestilliert wird, ist der größte Teil des Chlorids zersetzt. Den Inhalt der Vorlage, der aus unzersetztem Chlorid besteht, läßt man sodann in siedendes Chinolin tropfen und wiederholt diese Operation so oft, bis beim Fraktionieren nur ganz geringe Mengen unzersetztes Chlorid hinterbleiben. Der rohe Kohlenwasserstoff wird mit schwacher Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und mit Natrium gekocht[1]). Diese Methode wurde zuerst für Dihalogenverbindungen angewandt. v. Baeyer[2]) gelangte so durch Kochen von Dibrom-1,4-cyklohexan mit Chinolin zum Dihydrobenzol:



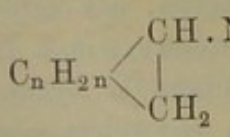
$$- 2\,HBr = C_6H_8.$$

c) Beim Erhitzen der Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ mit Essigsäure und essigsauren Alkalien.

Diese von Berthelot[3]) zur Darstellung von Camphen aus Pinenhydrochlorid zuerst angewandte Methode hat sich auch in anderen Fällen als geeignet erwiesen[4]). Nach mehrstündigem Erhitzen auf 200 bis 210° ist die Reaktion, während deren das Acetat des entsprechenden Alkohols als Nebenprodukt entsteht, gewöhnlich beendet.

d) Durch trockenes Erhitzen der Hydrochloride von primären alicyklischen Aminen.

Diese besonders von Wallach in der Terpenchemie öfters angewandte Reaktion hat folgenden Verlauf:



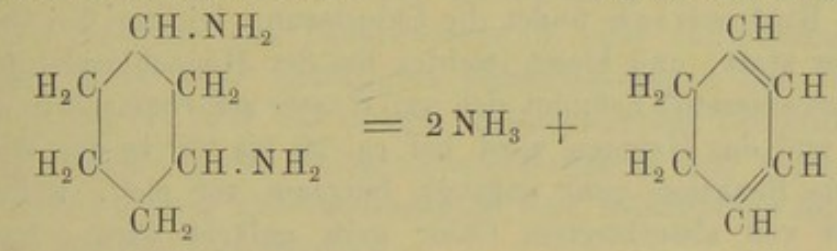
$$= C_nH_{2n} \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + NH_4Cl.$$

---

[1]) Wischin, Die Naphtene (1901), S. 69. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1840 (1892). — [3]) Jahresber. **1862**, 457; Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 6 (1887). — [4]) Vgl. Spindler, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 40 (1891).

Zu bemerken ist jedoch, daß die Hydrochloride gesättigter Amine, wie die des Methylamins und Carvomenthylamins, nicht selten unzersetzt sublimieren, ohne daß eine Spaltung eintritt. Dies Verfahren ist daher hauptsächlich zur Schaffung einer Äthylenbindung in dicyklischen Kohlenwasserstoffen, sowie zur Darstellung von Terpenen mit zwei Doppelbindungen geeignet. Im letzteren Falle bedient man sich des Verfahrens von Harries[1]), welches auf der trockenen Destillation der Phosphate von primären alicyklischen Diaminen (siehe unten die Cyklohexadiëne), eventuell unter Durchleitung von Kohlendioxyd beruht, z. B.:

Diamino-1, 3-cyklohexan — Cyklohexadiën-1, 3



e) Durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus ungesättigten Säuren.

Einige ungesättigte Säuren spalten, besonders wenn sie die Carboxylgruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom enthalten, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Carboxyl ab. In höher molekularen Substanzen treten unter Umständen zugleich abnorme Reaktionen, zumal unter Umlagerung des Kernes, bzw. Kondensationen ein.

2. Bildung der Halogenverbindungen.

Die Reaktionen, welche zu alicyklischen Halogenderivaten führen, sind dieselben, welche in der aliphatischen Reihe angewandt werden. Folgende wichtigere seien erwähnt.

a) Direkte Substitution vermittelst Halogenen.

Chlor und Brom wirken auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe in der Wärme substituierend ein, wobei zugleich Mono- und Polyhalogenverbindungen entstehen. Chlor wirkt dabei viel energischer als Brom, im direkten Sonnenlicht sogar explosionsartig ein, und die Reaktion findet um so leichter statt, je einfacher der Kohlenwasserstoff ist.

Die Überführung der Cycloparaffine in Chlorderivate kann entweder unter Abschluß oder in Gegenwart von Wasser stattfinden.

Bei der trockenen Chlorierung läßt man das Halogen bei Abschluß

[1]) Vgl. Harries und Antoni, Ann. Chem. Pharm. **328**, 88 (1903).

von direktem Sonnenlicht auf die Dämpfe des Kohlenwasserstoffes einwirken. Dieser befindet sich in einer Reihe miteinander verbundener Gefäße, welche erhitzt werden und von denen das letzte mit einem Kühler in Verbindung steht. Die Operation wird so geleitet, daß aus dem Kühler nur Chlorwasserstoff, aber kein Chlor entweicht. Nach einiger Zeit werden die Gefäße in umgekehrter Richtung geschaltet, so daß das Halogen nunmehr in das letzte derselben eintritt und aus dem ersten entweicht. Wenn die Chlorierung zu Ende ist, destilliert man den vereinigten Inhalt der Gefäße bis zu einer Temperatur ab, welche um etwa zehn Grade höher liegt, als der Siedepunkt des angewandten Kohlenwasserstoffes, und fraktioniert dann im Vakuum.

Nach Rudewitsch findet die Chlorierung leichter bei Gegenwart von Wasser statt, und bleibt leichter bei der Monochloridstufe stehen. Der Kohlenwasserstoff befindet sich auf Wasser schwimmend in mehreren Gefäßen, und das Halogen wird bei ca. 20 bis 25° in das Wasser geleitet. Die Reaktion geht anfangs langsam vor sich, während die Flüssigkeit von absorbiertem Chlor gelb gefärbt wird. Dann tritt manchmal schnelle Entfärbung unter schwacher Erwärmung ein, und nun wird das Chlor vollständig absorbiert [1]).

Da sich die feuchten Chloride bei der Destillation leicht unter Chlorwasserstoffabspaltung zersetzen, so müssen sie nach der Fraktionierung mit Alkali behandelt und in hermetisch geschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Die Bromierung der Kohlenwasserstoffe erfolgt nur schwierig. Man erhitzt sie mit Brom in zugeschmolzenen Röhren über 100° und fraktioniert das in gewöhnlicher Weise gereinigte Rohprodukt, eventuell im Vakuum.

Über die Bromierung in Gegenwart von Aluminiumbromid vgl. den allgemeinen Teil des Werkes S. 28.

Die Darstellung der Jodide, welche für viele Zwecke geeigneter sind, geschieht entweder durch Erwärmen der Chloride mit Calciumjodid auf 60 bis 100°, oder besser durch Erhitzen mit dem sechsfachen Volumen rauchender Jodwasserstoffsäure während 24 Stunden in zugeschmolzenen Röhren; man vermeidet eine Erhöhung der Temperatur über 130 bis 140°, um Polymerisation zu verhüten. Die nicht angegriffenen Chloride werden durch Dampfdestillation getrennt. Wenn das zuerst übergehende Öl, welches aus den Chloriden besteht, aus dem in Wasser tauchenden Ende des Kühlrohres nicht mehr an die Oberfläche steigt, wird die Operation abgebrochen und der getrocknete Rückstand im Destillierkolben mit einem Dephlegmator bei 20 bis 40 mm Druck einer Fraktionierung unterworfen. Die Ausbeute an Jodid beträgt ungefähr 60 Proz. [2]).

---

[1]) Markownikow, Ann. Chem. Pharm. 301, 184 (1898). — [2]) Derselbe, ibid. 301, 186 (1898).

b) Durch Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigten Kohlenwasserstoff.

Gegen die Wasserstoffverbindungen der Halogene verhalten sich mehrere ungesättigte Kohlenwasserstoffe sehr verschieden. Am schwierigsten wird Chlorwasserstoff, am leichtesten Jodwasserstoff aufgenommen. Zur Durchführung der Addition eignet sich am besten eine bei 0^0 gesättigte wässerige oder Eisessiglösung der Halogenwasserstoffe (v. Baeyer). In einigen Fällen wird das Agens schon bei gewöhnlicher Temperatur fixiert, meistens erhitzt man den Kohlenwasserstoff einige Stunden lang mit der sechs- bis zehnfachen Gewichtsmenge der Säure in geschlossenen Gefäßen im Wasserbade. Im letzteren Falle gelingt die Addition von Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff unter Anwendung ihrer bei 0^0 gesättigten Eisessiglösungen fast immer. In gewissen Fällen, wie z. B. bei einigen monocyklischen Terpenen, bewirkt schon eine Einleitung des Halogenwasserstoffes in den trockenen oder mit Äther verdünnten Kohlenwasserstoff eine vollständige Addition von 2 Mol. des Halogenwasserstoffes.

c) Durch Addition von Halogen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Dabei werden natürlich, je nach der Natur des Kohlenwasserstoffes, Di- bzw. Tetrahalogenverbindungen erhalten. Bei der Addition von Chlor leitet man das Halogen bei niedriger Temperatur, unter Kühlung mit Schnee und Kochsalz, entweder direkt in den Kohlenwasserstoff oder in eine Lösung desselben in Chloroform oder Tetrachlormethan ein, und ermittelt von Zeit zu Zeit durch Wägung, wann die Reaktion beendet ist. Trockenheit der Materialien, Abschluß von Sonnenlicht und eine möglichst niedrige Temperatur sind für das Gelingen der Operation ganz unumgänglich erforderlich. Eine bequeme Modifikation der Additionsmethode bietet die Anwendung einer Lösung von Chlor in Tetrachlormethan, weil die nötige Chlormenge in diesem Falle direkt wägbar ist.

Die Addition von Brom geschieht am besten durch Zutröpfeln der berechneten Menge, welche in Chloroform, Tetrachlormethan oder Schwefelkohlenstoff aufgelöst ist, in den mit dem gleichen Lösungsmittel verdünnten Kohlenwasserstoff. Starke Kühlung, Abschluß von Feuchtigkeit und Licht sind auch hier zur Erzielung eines leicht zu reinigenden Produktes und Erhöhung der Ausbeute meistens unerläßlich.

Freies Jod wird nur ausnahmsweise von den ungesättigten alicyklischen Verbindungen additionell aufgenommen.

d) Aus den Alkoholen durch Ersatz des Hydroxyls.

In dieser Weise werden die Halogenverbindungen in besonders reinem Zustande erhalten. Die Darstellungsweise bildet, wie schon

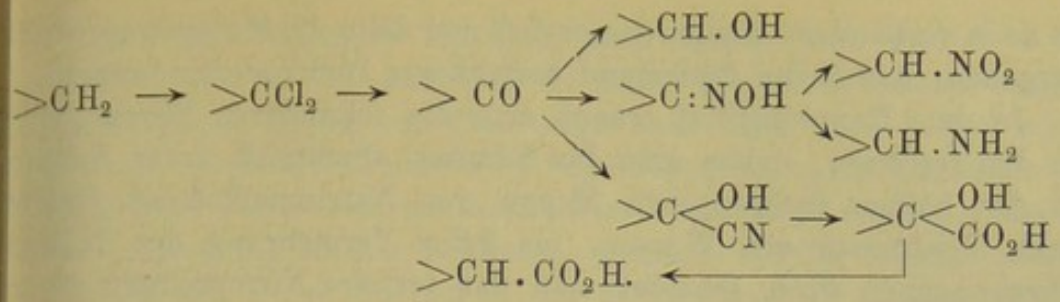
erwähnt (S. 391), eine Zwischenstufe bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe.

Die Alkohole werden am besten mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Brom- oder Jodwasserstoff in Wasser oder Eisessig, und zwar werden drei bis fünf Volumen derselben für jedes Hydroxyl angewandt, bei gewöhnlicher Temperatur oder im Wasserbade unter Druck behandelt (v. Baeyer). Die Behandlungsweise und die Dauer des Erhitzens sind von Fall zu Fall verschieden und müssen ausgeprobt werden. Am wirksamsten und für die meisten Fälle genügend hat sich das Erhitzen mit Bromwasserstoffeisessig während 12 Stunden im Wasserbade gezeigt.

e) Einwirkung von Phosphorhaloiden auf die Alkohole.

Dieses Verfahren findet nur ausnahmsweise Anwendung, teils wegen Bildung von Phosphorsäureestern, teils weil Umlagerungen wegen intermediärer Bildung von ungesättigten Verbindungen stattfinden. In unverdünntem Zustande bewirken die Phosphorhalogene hauptsächlich Abspaltung von Wasser, wobei ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. Findet die Einwirkung auf die in trockenem Petroläther aufgelösten Alkohole unter Vermeidung schroffer Temperatursteigerung statt, so verläuft die Reaktion ruhiger, liefert aber immerhin eine schlechte Ausbeute.

Die Halogenverbindungen spielen überhaupt keine wichtigere Rolle bei der Überführung der Kohlenwasserstoffe in andere Derivate, wie Amine, Alkohole, Nitrile bzw. Säuren. Die durch direkte Substitution gewonnenen Halogenverbindungen enthalten das Halogenatom in sekundärer bzw. tertiärer Bindung, weshalb das Halogen bei der Einwirkung von Ammoniak, Metallhydroxyden, Alkaliacetaten usw., mit einem benachbarten Wasserstoffatom unter Erzeugung einer Doppelbindung meistens leicht austritt. In Anbetracht des überaus reichlichen Vorkommens einiger wichtiger Kohlenwasserstoffe der Cyklopentan- und Cyklohexanreihe in gewissen Erdölen wäre es sehr wünschenswert, daß die Methoden zur Darstellung der Halogen- und besonders der Chlorverbindungen aus diesen Kohlenwasserstoffen, sowie zu ihrer Verwandlung in andere Derivate weiter ausgebildet werden, um ihre Nutzbarmachung in der Großtechnik zu ermöglichen. Besonders wichtig wäre die Entdeckung einer Methode, welche gestatten würde, zwei Chloratome in eine Methylengruppe des ringförmigen Kernes einzuführen; eine solche gem.-Dichlorverbindung würde ein geeignetes Rohmaterial zur Darstellung des entsprechenden Ketons bilden, woraus dann andere Derivate des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes erhalten werden könnten nach dem Schema:



3. Die Bildung von Nitroverbindungen.

Die Nitroverbindungen sind a) durch direkte Nitrierung der Kohlenwasserstoffe darstellbar. Die ersten Beobachtungen hierüber führen schon von Beilstein und Kurbatow[1]) her, welche fanden, daß die aus der kaukasischen Naphta isolierten Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} und C_8H_{16} beim Kochen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,38) eine Methylgruppe gegen die Nitrogruppe austauschen. Nach späteren Untersuchungen findet die Nitrierung sowohl vermittelst konzentrierter Salpetersäure bzw. Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen (Markownikow[2]), als auch beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure unter Druck statt (Konowalow[3]). Erstgenanntes Verfahren ist in Betreff von Konzentrations- und Temperaturverhältnissen noch nicht ausgearbeitet worden, — es treten dabei teilweise auch zwei und mehrere Nitrogruppen ein —, wohl aber das zweite. Leider können nur geringe Mengen des Kohlenwasserstoffes auf einmal verarbeitet werden, und es ist die Nitrierung keine vollständige.

Bei dem Konowalowschen Verfahren bilden sich fast nur Mononitroprodukte. Bei Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten wird hauptsächlich tertiärer Wasserstoff substituiert; nebenbei tritt sekundäres, dagegen gar kein primäres Nitroprodukt auf. Man erhitzt etwa 5 cm^3 des Kohlenwasserstoffes mit der fünffachen Menge verdünnter Salpetersäure im geschlossenen Rohre 12 Stunden lang. Je nach der Natur des Kohlenwasserstoffes wendet man eine Säure vom spez. Gew. 1,025, 1,05 oder 1,075 an; gewöhnlich wählt man die Konzentration 1,075 und erhitzt zwischen 115 und 125°. Das Produkt wird mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und bei einer Temperatur abdestilliert, welche einige Grade höher liegt als der Siedepunkt des angewandten Kohlenwasserstoffes; die wässerige Säurelösung enthält zweibasische Säuren der Oxalsäurereihe, welche durch Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe gebildet worden sind. Das Destillat wird von neuem in der gleichen Weise nitriert. Die vereinigten Rückstände werden unter vermindertem Druck (40 bis 100 mm) destilliert, wobei zuerst

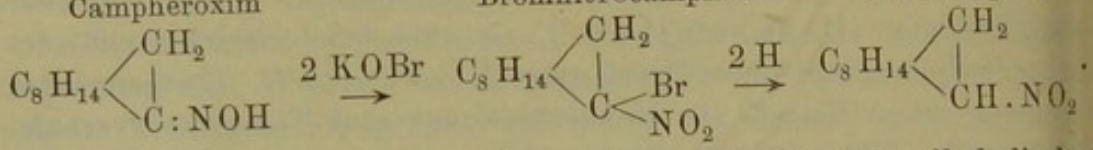
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1820 (1880). — [2]) Ibid. **32**, 1441 (1899). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 389, 472 (1893); vgl. Markownikow, Ann. Chem. Pharm. **301**, 190 (1898).

der noch vorhandene Kohlenwasserstoff und dann die Mononitroprodukte übergehen; der kleine Rückstand besteht aus Dinitroverbindungen.

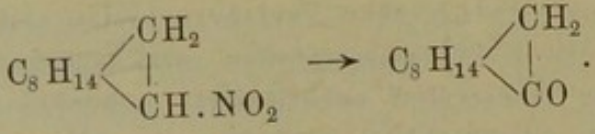
In dem Hauptdestillat trennt man die sekundären Nitroprodukte von den tertiären, indem man das Gemisch allmählich unter Kühlung mit der halben theoretischen Menge von Natriumalkoholat versetzt. Durch Verdünnen mit Wasser, bis keine Vermehrung der Trübung wahrgenommen wird, scheidet man das tertiäre Nitroprodukt ab und schüttelt es vermittelst Ligroin aus. Die wässerige Lösung wird mit Essigsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt, das sekundäre Produkt mit Borsäure abgeschieden und im Dampfstrome abdestilliert. Die Fraktionierung der rohen Nitroprodukte findet unter 40 mm Druck statt.

b) Eine interessante Darstellungsmethode von sekundären Mono-Nitroverbindungen hat Forster[1]) für einen speziellen Fall beschrieben; vielleicht ist sie auch in anderen Fällen anwendbar. Es entsteht nämlich bei der Behandlung von Campheroxim mit Kaliumhypobromit das Brom-1-nitro-1-camphan, welches beim Kochen mit alkoholischem Kali zu Nitro-1-camphan reduziert wird:

Campheroxim — Bromnitrocamphan — Nitrocamphan



Da das Nitrocamphan beim weiteren Kochen mit alkoholischem Kali in Campher übergeht, bedeutet diese Reaktion zugleich eine Verwandlung einer Nitroverbindung in das entsprechende Keton (vgl. auch weiter unten):



4. Die Bildung der Aminoverbindungen.

Die primären Amine entstehen nach folgenden Reaktionen:

a) Durch Reduktion der Nitroverbindungen.

Die Überführung der Nitroderivate in Amine verläuft bei weitem nicht so glatt wie in anderen Reihen. Wie bei vielen anderen abnormen Umwandlungen in der alicyklischen Reihe beruht dies darauf, daß in den sekundären bzw. tertiären Derivaten, welche den Substituenten an einem Ringkohlenstoff enthalten, letzterer mit benachbartem Wasserstoff leicht abgespalten wird; außerdem wird der Stickstoff leicht durch Sauerstoff ersetzt.

Zinkstaub und Essigsäure als Reduktionsmittel verwandeln daher einen erheblichen Teil des Nitroproduktes in das entsprechende Keton

$$C_6H_{11}.NO_2 + 4H = C_6H_{10}:O + NH_3 + H_2O.$$

[1]) Journ. chem. Soc. 75, 1144 (1899); 77, 256 (1900).

Zinn und Salzsäure erzeugen auch Ketone und andere Nebenprodukte, doch ist die Ausbeute an Amin besser, besonders wenn die anderthalbfache Menge von Zinn angewandt wird. Am besten wird in der Weise operiert, daß man die Nitroverbindung auf granuliertes Zinn gießt, darauf portionenweise konzentrierte Salzsäure zugibt, wobei man unter Vermeidung starker Erhitzung jedesmal kräftig umschüttelt, und schließlich mit einem Überschuß der Säure versetzt. Zuletzt wird auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt, bis die Nitroverbindung vollständig verschwunden ist und nur das gebildete Keton obenauf schwimmt. Man versetzt nun mit dem zweifachen Volumen Wasser, treibt das Keton mit Wasserdampf über, fügt zu der Lösung Alkali und destilliert weiter mit Dampf, bis ein Tropfen des Destillates nicht mehr alkalisch reagiert. Letzteres wird mit Salzsäure neutralisiert, stark eingeengt, worauf das Amin mit festem Kali abgeschieden und zunächst über gepulvertes, frisch geschmolzenes Kali destilliert wird. Später wird es nach dreistündigem Kochen über Baryumoxyd fraktioniert (Markownikow[1]).

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Halogenverbindungen lassen sich Amine, wegen Abspaltung von Halogenwasserstoff, nicht darstellen, außer in den seltenen Fällen, wenn das Halogenatom primär gebunden ist.

b) Aus gesättigten Carbonsäureamiden entstehen Amine nach der Hofmannschen Reaktion in guter Ausbeute[2]), z. B.:

Heptanaphtencarbonsäureamid — Heptanaphtenamin

$$C_7H_{13}.CO.NH_2 + KOBr = C_7H_{13}.NH_2 + CO_2 + KBr.$$

Da die Säureamide aus den Säuren leicht darstellbar sind[3]), so ist diese Methode in geeigneten Fällen vorteilhaft. Man braucht nicht zuerst nach Hofmann das Bromamid darzustellen, sondern trägt das Amid in eine frisch bereitete Lösung von Kaliumhypobromit ein, erwärmt nach Zugabe von konzentrierter Alkalilauge, und destilliert das Amin mit Wasserdampf über.

c) Eine wichtige Methode zur Darstellung der Amide besteht im Erhitzen der alicyklischen Ketone mit trockenem Ammoniumformiat im geschlossenen Rohre auf oder über 200°. Infolge der hohen Temperatur sind bei dieser Reaktion Isomerisationen, besonders bei bicyklischen Ketonen, wenn auch selten beobachtet, nicht ausgeschlossen.

Zur Erläuterung dieses Verfahrens sei hier die Darstellung des Bornylamins nach Leuckart und Bach[4]) angeführt, wie sie später von Wallach und Griepenkerl[5]) modifiziert wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **301**, 193 (1898). — [2]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2715 (1891). — [3]) Derselbe, ibid. **31**, 2344 (1898). — [4]) Ibid. **20**, 104 (1887). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **269**, 347 (1892).

Ein inniges Gemisch von höchstens 4 g Campher mit der gleichen Gewichtsmenge Ammoniumformiat wird fünf Stunden lang auf 220 bis 230° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, eine zähflüssige, wesentlich aus Formylbornylamin, etwas freiem Bornylamin, unverbrauchtem Campher und Ammoniaksalzen bestehende Masse, erstarrt beim Schütteln mit wenig Wasser. Es wird nunmehr fünf bis sechs Stunden lang mit alkoholischem Kali gekocht, und dann Bornylamin und Campher mit Wasserdampf übergetrieben. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, filtriert, eingeengt und zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther ausgeschüttelt. Sodann scheidet man die Base mit Kali ab, schüttelt mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung mit Kali, destilliert den Äther ab und rektifiziert das Bornylamin, wobei wegen der ungemeinen Flüchtigkeit der Base die Vorlage gut gekühlt werden muß. Als Nebenprodukt der Reaktion tritt Dibornylamin, $(C_{10}H_{17})_2NH$, in einer Ausbeute von etwa 9 Proz. auf.

Bei den weniger kompliziert zusammengesetzten Basen treibt man sie mit Wasserdampf über und verfährt nach obigem Verfahren a).

d) Eine sehr ergiebige Methode zur Darstellung von Aminen besteht in der Reduktion der cyklischen Ketoxime, welche Reaktion auch zuerst von Leuckart und Bach[1]) bei dem Campheroxim angewandt wurde.

Als Reduktionsmittel benutzt man Natrium und Alkohol. Als Beispiel möge die Darstellung von Dihydrocarvylamin aus Carvoxim dienen[2]). Man löst 20 g Carvoxim in 175 ccm absolutem Alkohol, trägt innerhalb einer halben Stunde 25 g Natrium ein und bringt die letzten Reste des Metalles durch Zusatz von wenig absolutem Alkohol in Lösung. Nach Abtreibung mit Wasserdampf wird die Base im Vakuum rektifiziert. Bei leichter löslichen Basen wird das Filtrat mit Salzsäure versetzt, eingeengt und das Amin mit festem Kali abgeschieden.

e) Amine mit primär gebundenem Kohlenstoff entstehen nach Goldschmidt[3]) aus den Nitrilen durch Hydrierung, z. B.:

Campholensäurenitril — Camphylamin

$$C_9H_{15}.CN + 4\,H = C_9H_{15}.CH_2.NH_2.$$

Die Reduktion kann entweder vermittelst Zink und Salzsäure, besser aber in der gewöhnlichen Weise mit Natrium und absolutem Alkohol stattfinden. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist gut.

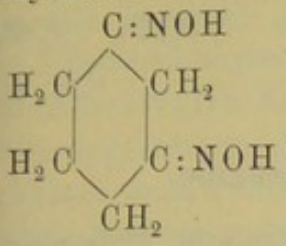
f) Aniline und Alkylaniline gehen durch Leiten ihrer mit Wasserstoff beladenen Dämpfe über fein verteiltes Nickel in die entsprechenden Cyklohexanderivate über. Diese von Sabatier und Senderens[4]) entdeckte Methode wurde schon im allgemeinen Teil (S. 81) erwähnt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 104 (1887). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 121 (1893); vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3984 (1891). — [3]) Ibid. **18**, 1632, 3297 (1885); **19**, 708 (1886). — [4]) Compt. rend. **138**, 457, 1257 (1904).

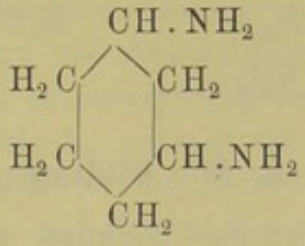
g) Primäre Diamine entstehen durch Reduktion der Dioxime der Diketone, z. B.:

Dihydroresorcindioxim



$+ 8\,H =$

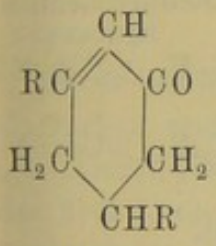
Diamino-1, 3-cyklohexan



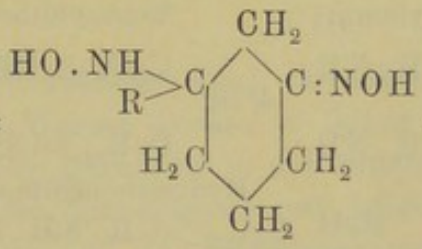
$+ 2\,H_2O.$

Als Reduktionsmittel wendet man Natrium und Alkohol an [1]).

h) Diamine entstehen ferner durch Reduktion der Oxaminooxime. Letztere Körper, welche besonders für die alicyklische Reihe eigentümlich sind, entstehen durch Behandlung derjenigen ungesättigten cyklischen Ketone mit Hydroxylamin, welche eine doppelte Bindung im Ringe in $\alpha\beta$-Stellung zum Carbonyl enthalten [2]); dabei findet, neben Oximbildung, eine Anlagerung von Hydroxylamin an der Äthylenbindung, und zwar in Metastellung zum Carbonyl, statt:

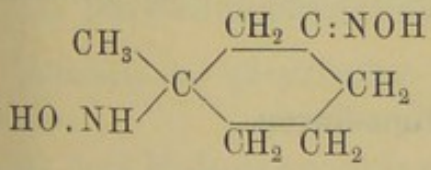


$+ 2\,H_2N.OH =$



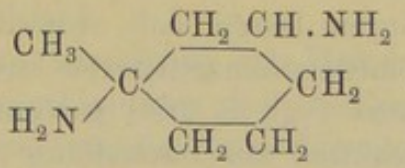
$+ H_2O.$

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gehen diese Oxaminooxime in Diamine über, welche die eine Aminogruppe tertiär gebunden enthalten (Harries [3]), z. B.:



$+ 6\,H$

$=$

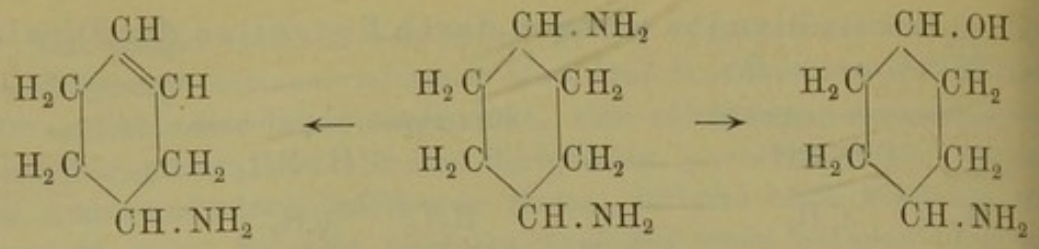


$+ 2\,H_2O.$

i) Cyklische Diamine gehen, beim Kochen ihrer Nitrite mit Wasser, zum größeren Teil in ungesättigte Monamine, zum kleineren Teil in Aminoalkohole (Alkamine) über. So liefert Diamino-1, 4-cyklohexan Δ^3-Tetrahydroanilin und Amino-1-cyklohexanol-4 (Noyes und Ballard [4]):

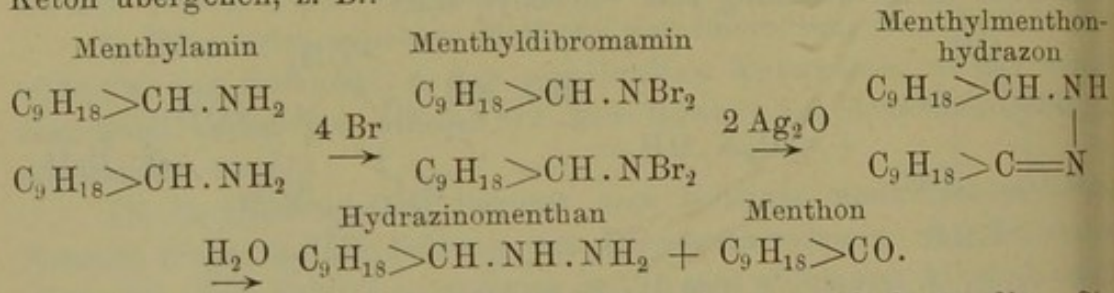
---

[1]) Merling, Ann. Chem. Pharm. **278**, 36 (1894). — [2]) Wallach, ibid. **277**, 125 (1893); **279**, 368 (1894); Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 251 (1897); Harries, ibid. **32**, 1315 (1899); Knoevenagel, Ann. Chem. Pharm. **303**, 224 (1899). — [3]) Ibid. **34**, 300 (1901). — [4]) Ibid. **27**, 1449 (1894).



5. Die Bildung primärer Hydrazine.

Eine allgemeine Reaktion zur Bildung primärer Hydrazine der alicyklischen Reihe ist von Kishner[1]) angegeben worden. Durch Einwirkung von Brom auf die gesättigten primären Amine, welche die Aminogruppe an sekundärem Ringkohlenstoff enthalten, entstehen ölige Dibromamine, welche die Gruppe $-NBr_2$ enthalten. Werden diese mit Silberoxyd behandelt, so entstehen vorübergehend eigenartige, nicht immer isolierbare, Hydrazone, welche durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das dem angewandten Amin entsprechende Hydrazin und Keton übergehen, z. B.:



Die Hydrazine sind in freiem Zustande ziemlich beständig. Sie reduzieren Metallsalzlösungen in üblicher Art leicht. Von alkalischer Ferricyankaliumlösung werden sie zu den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen oxydiert.

6. Alicyklische Sulfonsäuren.

Sulfonsäuren lassen sich, soweit bekannt, nicht durch direkte Sulfurierung mittels konzentrierter bzw. rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure (vgl. S. 394) gewinnen. Dagegen dürfte wohl die allgemeine Reaktion zur Darstellung aliphatischer Sulfonsäure, welche auf der Oxydation von Merkaptanen beruht, gangbar sein, obwohl sie noch nicht, wegen Mangel an alicyklischen Merkaptanen, allgemeiner studiert worden ist.

Dagegen lassen sich Alkalisalze alicyklischer Ketosulfonsäuren durch Addition von Alkalibisulfit an $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone dieser Reihe darstellen. Die erste Beobachtung dieser Art wurde von Looft[2]) gemacht, welcher fand, daß konzentrierte Natrium-

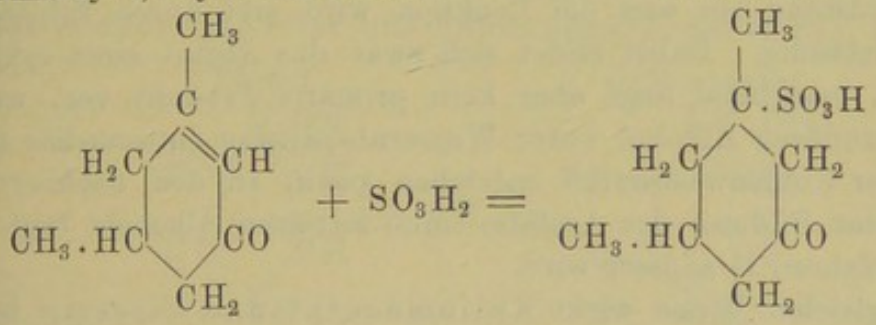
---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 872 (1899); Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 424 (1895); **64**, 113 (1901). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 373 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1538 (1894).

sulfitlösung auf das Methylcyklopentenon des Acetonöles unter Bildung nes in Wasser löslichen Salzes reagierte, woraus das ursprüngliche eton vermittelst Säuren nur viel schwieriger regeneriert werden nnte, als aus den gewöhnlichen Bisulfitverbindungen der Ketone. pätere Untersuchungen[1]) haben gezeigt, daß dieses Additionsvermögen r $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone eine ganz allgemeine Eigenschaft ist.

Wie ungesättigte aliphatische Aldehyde, nehmen die $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone auch freie schweflige Säure, beim Schütteln derselben it frisch bereiteter wässeriger Säure, auf (Reinecke und Knoevenagel[2]), z. B.:

Dimethyl-1, 3-cyklohexen-3-on-5 + SO_3H_2 = Sulfonsäure



Diese Sulfonsäuren bilden schwerflüssige Öle, die sich allmählich elb färben und in Alkohol sowie Wasser leicht, in Äther unlöslich nd. Durch Neutralisation mit Basen gehen sie in die entsprechenden alze über, von denen besonders die Baryumsalze gut kristallisieren. Unentschieden bleibt bis auf weiteres, ob der Sulfonsäurerest dem β- der dem α-Kohlenstoffatom angelagert wird.

7. Darstellungsreaktionen der alicyklischen Alkohole.

Alkohole der alicyklischen Reihe werden durch folgende Methoden rhalten:

a) Aus Halogenverbindungen.

Wegen der leicht erfolgenden Abspaltung von Halogenwasserstoff bzw. Wasser (vgl. S. 73) bei den sekundären und tertiären Halogenverbindungen, welche das Halogenatom am Ringkohlenstoff enthalten, bzw. der entsprechenden Alkohole, erfolgt die Bildung der Alkohole nur chwierig, besonders wenn die Chloride und Bromide angewandt werden. Die Jodide reagieren bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen auf 30 bis 50° eichter (bei höherer Temperatur wird das Produkt unter Bildung von metallischem Silber teilweise verharzt). Doch ist die Alkoholbildung auch in diesem Falle keine vollständige, weil neben derselben (Formel 1.)

[1]) Vgl. betreffs der zugehörigen Beobachtungen bei Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3297 (1898), sowie bei Harries, Ann. Chem. Pharm. **330**, 188 (1904). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4040 (1904).

noch zwei andere Reaktionen verlaufen, welche zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen bzw. zu Äthern führen:

1. $C_nH_{2n-1}J + AgOH = C_nH_{2n-1}.OH + AgJ$;
2. $C_nH_{2n-1}J + AgOH = C_nH_{2n-2} + AgJ + H_2O$;
3. $2\,C_nH_{2n-1}J + Ag_2O = (C_nH_{2n-1})_2O + 2\,AgJ$.

Die nach Gleichung 2. verlaufende Reaktion ist meist vorherrschend.

Die Einwirkung von Silberacetat allein oder in Gegenwart von Eisessig geht, besonders unter Anwendung von Jodiden, schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Doch tritt bald ein Gleichgewichtszustand ein und die Reaktion wird erst durch Erhitzen auf 120° vollständig. Dabei bildet sich zwar das Acetat eines cyklischen Alkohols, manchmal liegt aber kein primäres Produkt vor, weil aus dem sekundären Alkohol unter Wasserabspaltung intermediär ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entstehen kann, an den nachher Essigsäure unter Bildung des Acetats eines tertiären Alkohols (vgl. unten beim Verfahren f) addiert wird.

In gleicher Weise wirkt Kaliumacetat und Eisessig bei 200 bis 210°. Wegen der höheren Temperatur treten bei dieser Reaktion ungesättigte Kohlenwasserstoffe bzw. Umlagerungen noch leichter ein.

Reines Wasser, eventuell unter Zusatz von Bleihydroxyd, erzeugt bei 100 bis 130° vorzugsweise ungesättigten Kohlenwasserstoff.

b) Durch Reduktion von Ketonen.

Diese Methode ist die am meisten angewandte und liefert bei richtiger Ausführung überhaupt gute Ausbeuten. In allen Fällen wird metallisches Natrium angewandt, nicht Natriumamalgam; die nebenbei verlaufende Pinakolinbildung:

$$\begin{matrix} C_nH_{2n}:CO \\ C_nH_{2n}:CO \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} C_nH_{2n}:C.OH \\ | \\ C_nH_{2n}:C.OH \end{matrix}$$

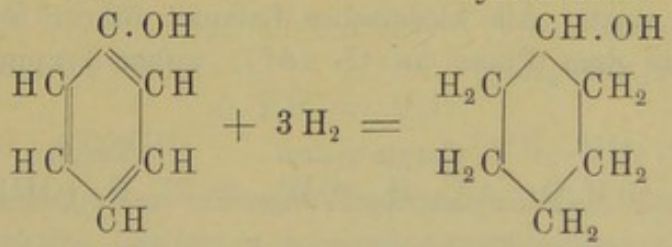
ist niemals zu vermeiden. Man bringt die ätherische oder alkoholisch-ätherische (1 : 1) Lösung des Ketons auf Wasser und trägt die dreifache theoretische Menge von Natrium ein. Während der Reaktion gießt man von Zeit zu Zeit die gebildete Natronlauge ab und ersetzt sie durch Wasser. Oder man wendet besser als untere Flüssigkeit eine Kaliumcarbonatlösung, als obere eine Lösung des Ketons in gleichen Teilen Alkohol und Äther an. Die Lösung des entstandenen Alkohols wird erst mit Wasser, dann mit Natriumbisulfit gewaschen, über festem Natron getrocknet und nach Verjagung des Lösungsmittels fraktioniert. — Bei der Darstellung der höher siedenden Alkohole trägt man nach Markownikow[1]) Natrium (die dreifache theoretische Menge) in die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 301, 195 (1898).

siedende, absolut alkoholische Lösung des Ketons allmählich ein; das Lösungsmittel ist in einer solchen Menge zu verwenden, daß beim Sieden alles Natrium in Lösung geht. Nach beendeter Reaktion destilliert man den größten Teil des Lösungsmittels ab, mischt den Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser, und setzt verdünnte Schwefelsäure bis zur nur noch schwach alkalischen Reaktion zu. Der eventuell mit Äther abgehobene Alkohol wird noch mit Glaubersalzlösung gewaschen, über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und über Baryt fraktioniert.

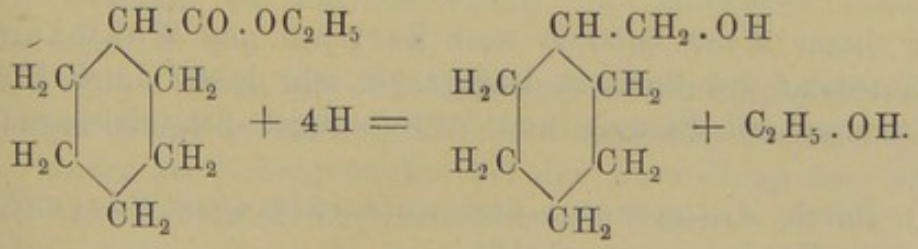
c) Durch Hydrierung von einwertigen Phenolen, beim Leiten ihrer mit Wasserstoff beladenen Dämpfe über fein verteiltes Nickel (Sabatier und Senderens[1]), vgl. S. 81), z. B.:

Phenol Cyklohexanol



Bei 215 bis 230° entsteht dabei ein Gemisch von viel Cyklohexanon und wenig Cyklohexanol; durch nochmaliges Leiten der Dämpfe des Gemisches zusammen mit Wasserstoff über Nickelschwamm bei einer Temperatur von 140 bis 145° entsteht Cyklohexanol als einziges Produkt. In ähnlicher Weise hat Brunel[2]) das Phenol, die drei Kresole, Thymol und Carvakrol bei einer Temperatur von 170 bis 185° mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Nickelschwamm hydriert.

d) Primäre Alkohole lassen sich nach dem von Bouveault und Blanc[3]) entdeckten allgemeinen Verfahren darstellen, welches auf der Reduktion der Carbonsäureester mit Natrium und Alkohol beruht. In dieser Weise ist der Cyklohexylcarbinol aus dem Cyklohexancarbonsäureester erhalten worden:



e) Aus den primären Aminen mit salpetriger Säure.

Auch diese Methode liefert ein gutes Resultat. Man kocht die Lösung der Base als salzsaures Salz mit Natriumnitrit unter Rückflußkühlung; diese Lösung muß konzentriert und von neutraler Reaktion

[1]) Compt. rend. **137**, 1025 (1903). — [2]) Ibid. **137**, 1268 (1903); vgl. Hollemann, Chem. Centralbl. **1904**, I, 727. — [3]) Compt. rend. **136**, 1676 (1903); **137**, 60 (1903); Bull. soc. chim. [3] **31**, 748 (1904).

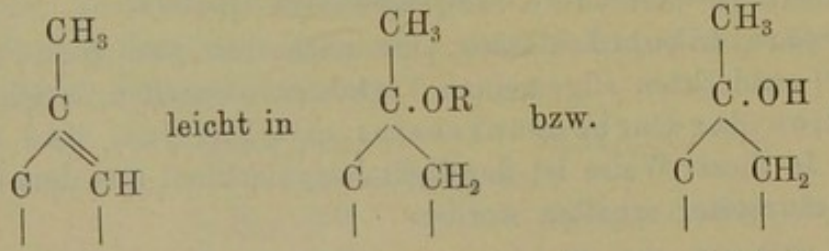
sein. Nach mehrere Stunden hindurch fortgesetztem Kochen wird der gebildete Alkohol abdestilliert und der Rückstand einige Stunden weiter gekocht usw. Die ganze Prozedur dauert gewöhnlich nicht weniger als 20 Stunden. Das rohe Destillat wird zur Entfernung beigemengten Salpetersäureesters mit Natronlauge gekocht, eventuell aufgelöste Natronsalze der oberen Schicht mit Wasser entzogen, worauf unzersetztes Amin durch Schütteln mit konzentrierter, mit Schwefelsäure angesäuerter, Glaubersalzlösung entfernt wird. Der Alkohol wird wie oben getrocknet und nachher rektifiziert.

f) Durch Anlagerung von Wasser an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Diese Umwandlung findet in einigen Fällen, z. B. bei Terpenen, beim Stehen oder durch Kochen mit verdünnten Säuren, besonders Schwefelsäure statt. Als klassisches Beispiel führen wir die Bildung von Terpin aus dem Pinen an (S. 167), wobei Terpinhydrat primär gebildet wird:

$$\overset{\text{Pinen}}{C_{10}H_{16}} + 3\,H_2O = \overset{\text{Terpinhydrat}}{C_{10}H_{19}(OH)_3} = \overset{\text{Terpin}}{C_{10}H_{18}(OH)} + H_2O.$$

Viele ungesättigte Kohlenwasserstoffe addieren beim Erhitzen mit organischen Säuren, wie Essigsäure, Benzoësäure, Oxalsäure, in Gegenwart von Schwefelsäure jene Säuren und bilden Ester derselben, woraus dann die Alkohole beim Verseifen erhalten werden können. Besonders leicht geschieht dies, wenn die doppelte Bindung des betreffenden Kohlenwasserstoffs im Ringe liegt und die Möglichkeit zur Bildung eines tertiären Alkohols vorliegt; es geht z. B. die Atomgruppierung



In dieser Weise entsteht nach Bertram und Wahlbaum [1]) der Essigsäureester des tertiären Isoborneols sehr leicht durch Erwärmen von Camphen mit Eisessig und 50prozentiger Schwefelsäure bei 50 bis 60°.

g) Durch *Anlagerung von unterchloriger Säure an ungesättigte Kohlenwasserstoffe*

entstehen Chlorhydrine, woraus durch Reduktion Alkohole erhalten werden können. Diese indirekte Methode ist indes nur von geringer praktischer Anwendbarkeit.

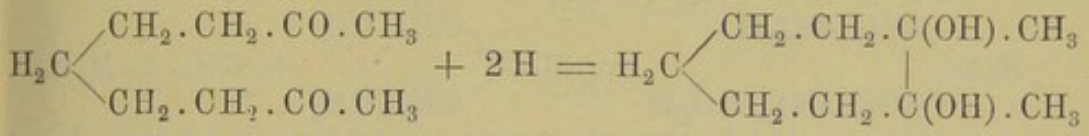
h) Zweiwertige cyklische Alkohole entstehen in guter Ausbeute durch Oxydation ungesättigter Verbindungen vermittelst ver-

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 49, 1 (1894).

dünnter Kaliumpermanganatlösung bei 0° (Reaktion von G. Wagner[1]).

Diese für die Chemie der Terpene äußerst wichtige Reaktion ist im theoretischen Teil mehrmals erwähnt worden. Zu ihrer Ausführung suspendiert man die ungesättigte Verbindung in verdünnter Sodalösung, wirft Eisstücke hinein oder hält sonst die Temperatur bei etwa 0°, und fügt unter Umschütteln oder Turbinierung die berechnete Menge einprozentiger Kaliumpermanganatlösung hinzu. Bei der Oxydation fester Kohlenwasserstoffe verflüssigt man sie vorher mit wenig Benzol oder Petroläther.

i) Zweiwertige Alkohole entstehen ferner unter einer auf Pinakolinbildung beruhenden Ringschließung gewisser aliphatischer Diketone bei der Reduktion derselben mit Natrium und feuchtem Äther[2]):



Zugleich entsteht das normale Reaktionsprodukt, der aliphatische Glykol. Die Reaktion hat wenig Anwendung gefunden, teils wegen der schwierigen Beschaffung der Diketone, teils weil sich die beiden Glykole schwierig voneinander trennen lassen.

8. Bildung der Aldehyde und Ketone.

Aldehyde der alicyklischen Reihe sind nur in einer beschränkten Anzahl bekannt. Sie entstehen durch Oxydation primärer Alkohole, sowie durch Destillation von Calciumsalzen der entsprechenden Säuren mit Calciumformiat. In letzterer Weise ist z. B. das Aldehyd der Isolauronolsäure von Blanc[3]) erhalten worden. Ferner werden Aldehyde ausnahmsweise durch Kondensation olefinischer Aldehyde, sowie durch Spaltung komplizierterer Verbindungen dargestellt. Auch die Grignardsche Reaktion ist zur Darstellung von Aldehyden anwendbar (Tschitschibabin[4]).

Die Ketone bilden, wie oben mehrmals erwähnt (vgl. S. 93 u. 401), ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Körperklassen. Außer als Nebenprodukte bei der Darstellung von Aminen aus den Nitroderivaten (S. 402), entstehen die Ketone:

a) Durch trockene Destillation von Calciumsalzen der zweibasischen, gesättigten, aliphatischen Säuren nach der Methode von J. Wislicenus (vgl. S. 86).

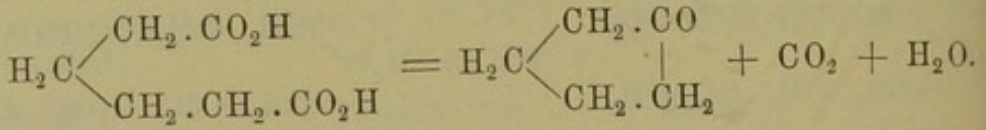
---

[1]) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1230; 3343 bis 3360 (1888); **23**, 2311 (1890); **27**, 2270 (1894). — [2]) Kipping u. Perkin, Journ. chem. Soc. **59**, 214 (1891); J. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. **302**, 194 (1898). — [3]) Ann. Chim. Phys. [7] **18**, 181 (1899). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 850 (1904).

In dieser Weise gelingt es, Ketone mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen im Ringe zu erhalten, je nachdem Adipinsäuren, Pimelinsäuren, Korksäure oder Azelaïnsäure angewandt werden.

Die Cyklopentanone und Cyklohexanone entstehen am leichtesten und in bester Ausbeute; mit steigender Gliederzahl des Ringes tritt die Menge des Ketons bedeutend zurück. Man neutralisiert die betreffenden Säuren der Oxalsäurereihe mit Kalkmilch, verdampft zur Trockne und destilliert nicht zu große Mengen der Masse aus Glas-, besser aus Kupferretorten. Je gleichmäßiger die Erhitzung ist und je niedriger die Zersetzung stattfindet, desto besser wird die Ausbeute; sie wird daher durch Hinzumischen irgend eines wärmeleitenden, indifferenten Materials, wie gut gereinigten Eisenpulvers, erheblich gesteigert.

Ketone entstehen durch vorsichtiges Erhitzen der freien zweibasischen Säuren über ihren Schmelzpunkt; z. B.:

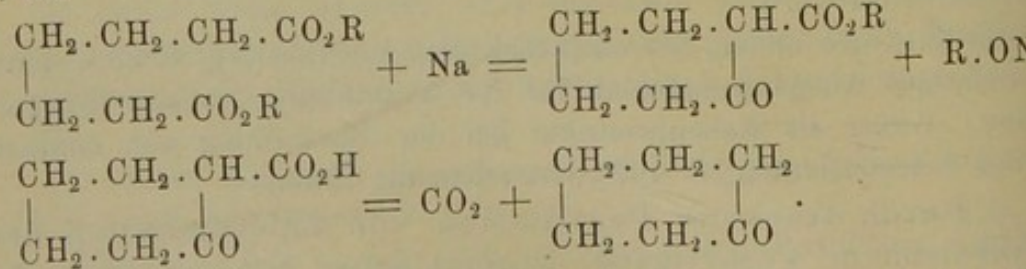


Je länger die Kohlenstoffkette ist, desto weniger wird von dem Keton gebildet. Während Adipinsäure eine gute Ausbeute von Cyklopentanon gibt, zerfällt die Korksäure hauptsächlich in normale Heptylsäure sowie in eine ungesättigte Säure, und liefert nur winzige Mengen von Suberon[1]).

b) Cyklische Ketone der Cyklopentan- und Cyklohexanreihe sind in den höher siedenden Fraktionen des Acetonöles vorhanden[2]). Doch ist ihre Reindarstellung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

c) Eine indirekte Darstellungsweise dieser Ketone bildet die durch Natrium bewirkte innere Kondensation von zweibasischen Säuren der Adipin- und Pimelinsäurereihe (Dieckmann[3]), welche schon früher (S. 88) besprochen wurde.

Die aus dem zuerst gebildeten cyklischen β-Ketonsäureester erhaltene Säure gibt leicht Kohlensäure ab und geht in das Keton über, z. B.:

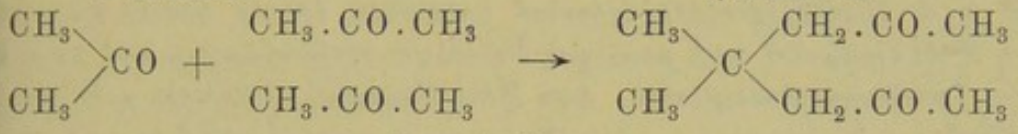


d) Mehrere Reaktionen, welche zur Bildung von ungesättigten Ketonen führen, wurden im theoretischen Teil angeführt (S. 89 und

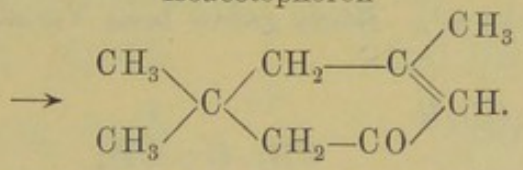
[1]) Aschan, Privatmitteilung. — [2]) Vgl. Looft, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1542 (1894); Metzner und Vorländer, ibid. 31, 1885 (1898). — [3]) Ibid. 27, 103, 2475 (1894); 33, 2670 (1900); Ann. Chem. Pharm. 317, 27 (1901).

1). Es erleiden solche aliphatische 1, 5-Diketone, welche Methyl zu er einen Ketongruppe benachbart enthalten, unter Wasserabspaltung ine Ringschließung. Hierher gehört z. B. die Bildung von Isoaceto- horon oder Trimethyl-1, 1, 3-cyklohexen-3-on-5 durch Kondensation on Aceton mittels Kalk. Es treten, wie Kerp[1]), sowie Bredt und Rübel[2]) gezeigt haben, zunächst 3 Mol. Aceton zu einem 1, 5-Diketon usammen, aus welchem das Isoacetophoron unter intramolekularer Wasserabspaltung entsteht:

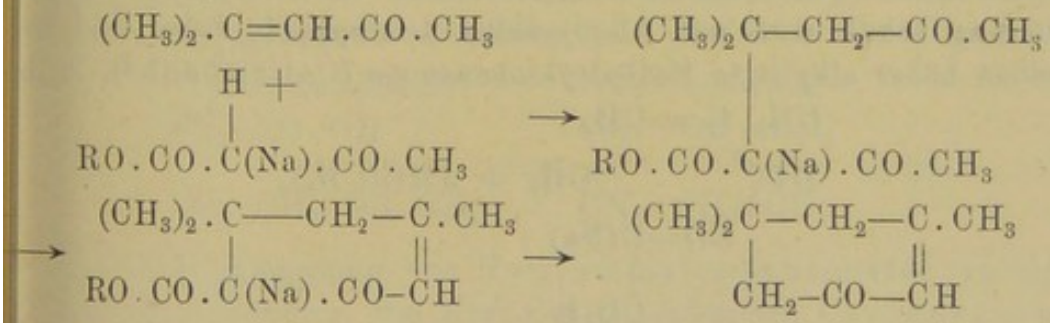
3 Mol. Aceton → 1, 5-Diketon



Isoacetophoron



e) Sekundär entstehen ungesättigte Ketone aus den ent- prechenden β-Ketonsäureestern, welche allgemein durch Anlagerung on Natriumacetessigester an α-β-ungesättigte Ketone der aliphatischen Reihe gebildet werden (Knoevenagel). Zunächst treten wohl auch ier aliphatische 1, 5-Diketonsäureester auf, welche dann einer cyklischen Kondensation unterliegen. Als Beispiel mag die Synthese des oben erwähnten Isoacetophorons aus Mesityloxyd und Natriummalonsäure- ester dienen[3]):

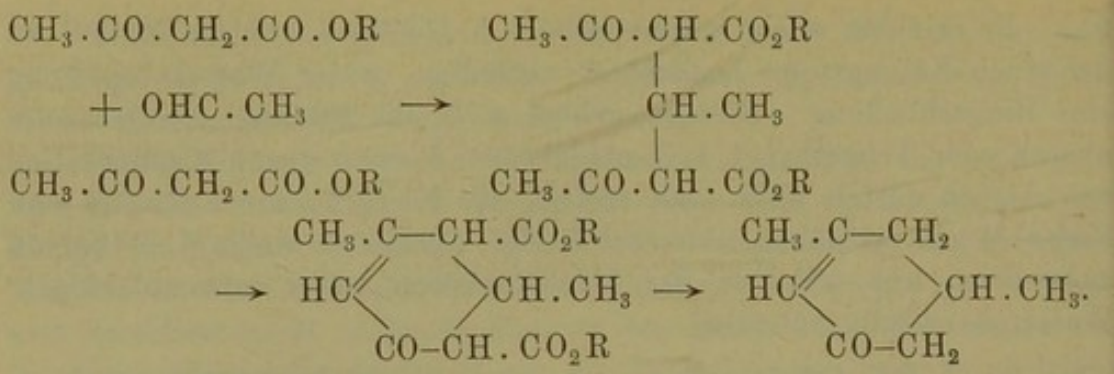


Die Zwischenprodukte sind jedoch nicht isoliert worden.

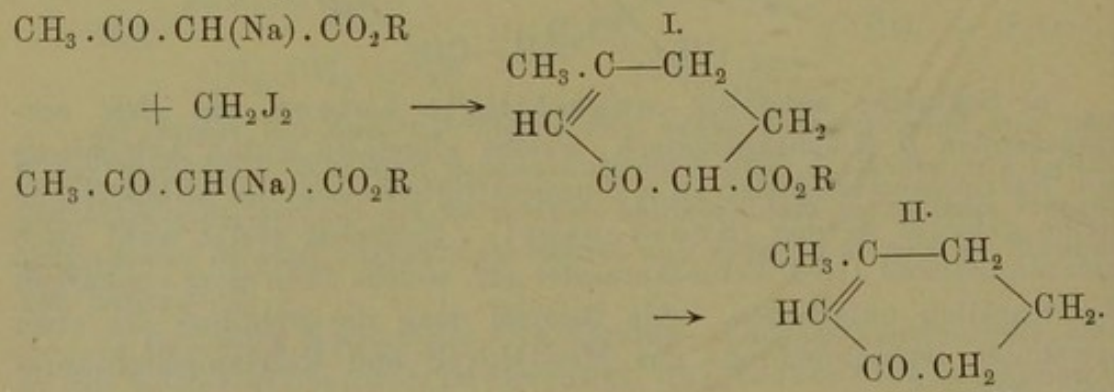
Ungesättigte Ketone der Cyklohexanreihe entstehen ferner aus den aliphatischen α, α-Diacetylglutarsäureestern, welche, durch Konden- sation von zwei Molekülen Acetessigester mit Aldehyden gebildet, leicht unter Ringschluß reagieren. Die intermediär auftretenden Ketodicarbon- säureester gehen bei der Verseifung in die Cyklohexenone über (Knoevenagel[4]), eine sehr ausgiebige Methode zur Darstellung der letzteren, z. B.:

---

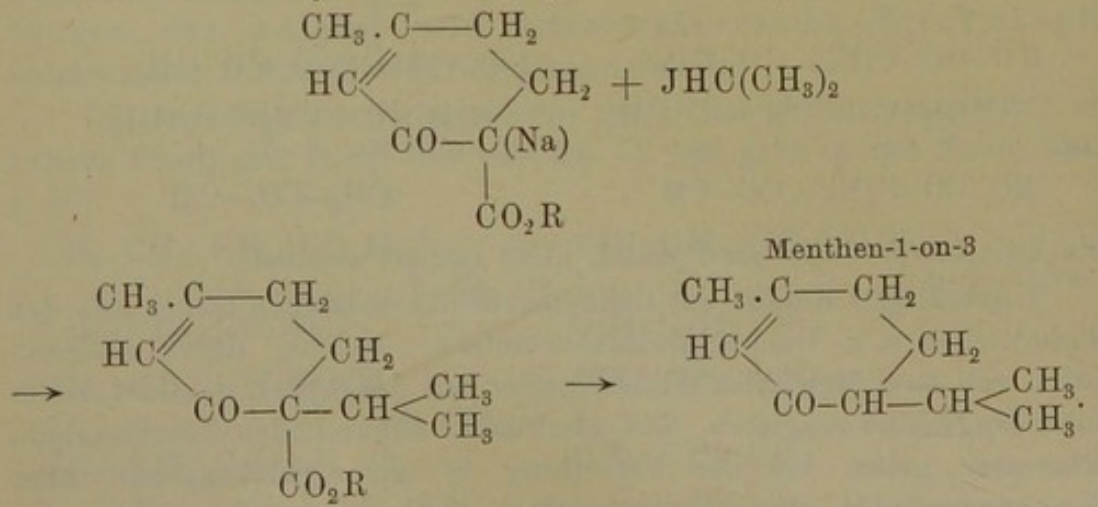
[1]) Ann. Chem. Pharm. **290**, 123 (1896); Kerp und Müller, ibid. 299, 193 (1898). — [2]) Ibid. **299**, 160 (1898). — [3]) Knoevenagel und Fischer, ibid. **297**, 134 (1897). — [4]) Ibid. **281**, 25 (1894); **288**, 321 (1896); 297, 113 (1897); 303, 223 (1899); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4461 (1904).



Die α-α-Diacetylglutarsäureester entstehen ferner durch Einwirkung von Methylenjodid und analoger Dihalogenverbindungen auf zwei Moleküle Natriumacetessigester. Aus Methylenjodid resultiert z. B. zunächst Methyl-1-cyklohexen-1-on-3-carbonsäure-4-ester (I.) und seine tautomere Enolform (Hagemann[1]). Beide geben beim Verseifen Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 (II.):



Aus dem Cyklohexenoncarbonsäureester bzw. seiner Natriumverbindung erhält man mit Alkyljodiden 4-alkylierte Ester und aus denselben höher alkylierte Methylcyklohexenone (Callenbach[2]), z. B.:

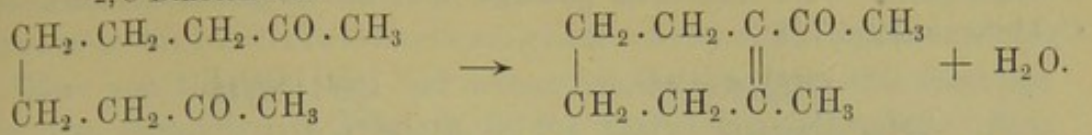


Auch aliphatische 1,7-Ketone gehen, wie Perkin jun.[3]) fand in ungesättigte alicyklische Ketone über, doch ist die Ketogruppe hier extracyklisch, z. B.:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 876 (1893). — [2]) Ibid. **30**, 639 (1897). — [3]) Kipping und Perkin, Journ. chem. Soc. **57**, 16 (1890).

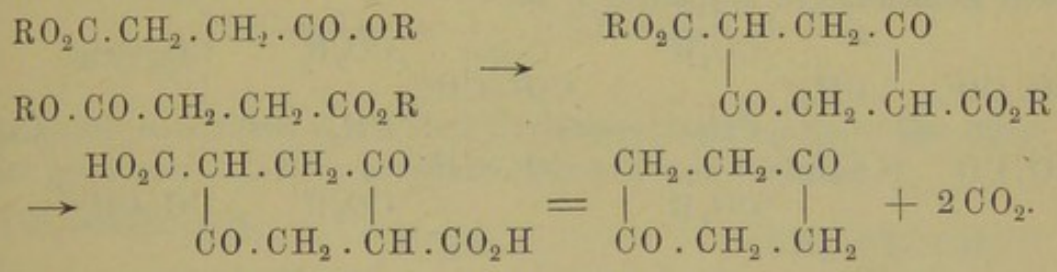
2, 8-Diketononan



Über die Bildung ungesättigter arylierter Ketonalkohole vgl. unter arylierten Cyklohexenonen [1]).

f) Diketone entstehen nach ähnlichen Umwandlungen, wie die unter c) und d) beschriebenen.

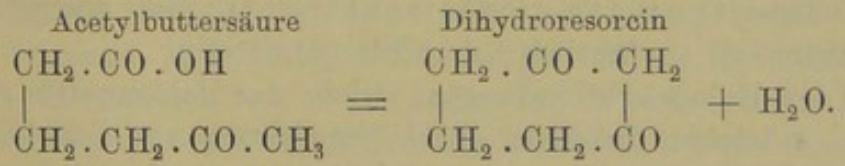
Man erhält z. B. Cyklohexandion-1, 4 (1, 4-Diketohexamethylen) durch Kondensation von 2 Mol. Bernsteinsäureester zu Succinylbernsteinsäureester, vermittelst Natrium bzw. Natriumäthylat. Die daraus durch Verseifen gewonnene freie Säure, welche eine $\beta\beta$-Diketodicarbonsäure darstellt, spaltet leicht Kohlensäure ab (S. 55):



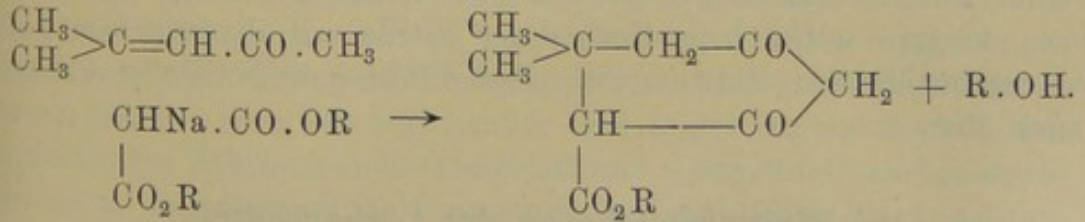
In den Succinylbernsteinsäureester können vorher zwei Alkyle eingeführt werden; somit gelingt es, homologe Cyklohexandione darzustellen (v. Baeyer).

Von δ-Ketonsäuren der aliphatischen Reihe gelangt man nach der Methode d) unter Ringschließung zu Cyklohexandionen mit den Ketongruppen in Stellung 1, 3 (Vorländer), z. B.:

Acetylbuttersäure Dihydroresorcin



Durch Anlagerung von Natriummalonsäureester an $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone, wie Mesityloxyd, entstehen Carbonsäureester von 1, 3-Cyklohexandionen [2]):

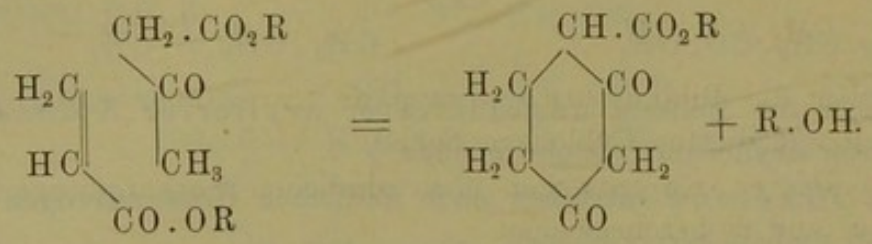


Auch bei der Kondensation von $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren mit

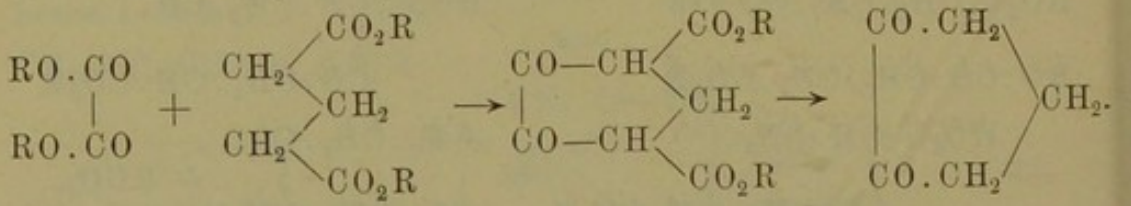
---

[1]) Garner, Americ. chem. Journ. **31**, 143 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, I, 806. — [2]) Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 349 (1887); **43**, 390 (1891); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2126 (1894); Bredt, ibid. **24**, 603 (1891); Vorländer, Ann. Chem. Pharm. **294**, 253 (1896).

Acetessigester und Analogen gelangt man zu Carbonsäureestern von Cyklohexandion-1, 3:



Diketone mit benachbarter Stellung der Carbonylgruppen entstehen nach Dieckmann[1]) durch Kondensation von Oxalsäureester mit Estern anderer zweibasischer Säuren in Gegenwart von Natriumäthylat. Aus den zunächst entstandenen Diketodicarbonsäureestern resultieren $\beta\beta$-Diketodicarbonsäuren, welche leicht Kohlendioxyd abspalten, z. B.:



9. Die Bildung der Nitrile.

Alicyklische Nitrile entstehen nach den allgemeinen Methoden, wie durch Erhitzen der trockenen Ammoniumsalze der Säuren, durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd oder Phosphorchloriden auf Amide usw. Die Bildung monocyklischer Nitrile durch Aufspaltung der dicyklischen Ketoxime wurde schon im theoretischen Teil ausführlich behandelt (S. 245 ff.).

Aus den Halogenverbindungen, welche das Halogenatom am Ringe enthalten, entstehen dieselben durch Einwirkung von Cyankalium nur schwierig, weil letzteres vorzugsweise Halogenwasserstoff abspaltet, unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das chemische Verhalten dieser Körperklasse entspricht völlig dem der aliphatischen Nitrile. Durch Verseifen gehen sie in Säureamide und weiter in Säuren über. Erstere treten beim Kochen der Nitrile mit alkoholischem Kali fast regelmäßig auf. Natrium und Alkohol führen die Nitrile in primäre Amine über.

10. Bildungsmethoden der Carbonsäuren.

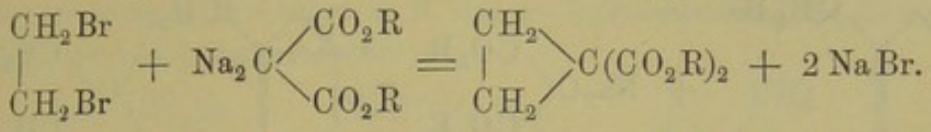
Die Carbonsäuren der alicyklischen Reihe entstehen durch folgende allgemeine Methoden:

---

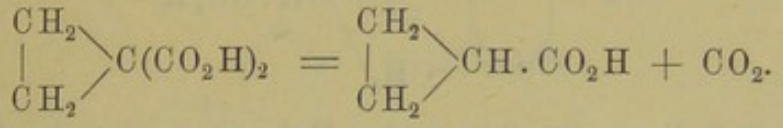
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1470 (1897); **32**, 1933 (1899); Komppa, ibid. **34**, 2472 (1902).

a) Einwirkung von Alkylenbromiden auf Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester bzw. Analogen.

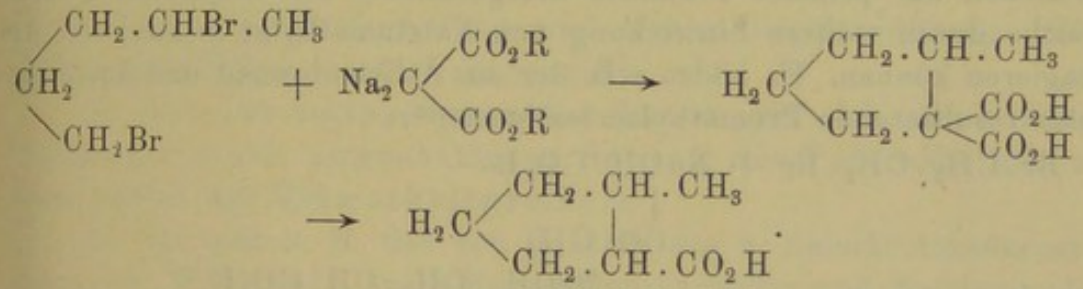
Diese von Perkin jun. und seinen Schülern angewandte Reaktion ist in dem theoretischen Teile (S. 20 ff.) ausführlich behandelt. Eins der ersten Beispiele dieser Reaktion war das folgende[1]):



Die Ester, welche durch Einwirkung von Alkylenbromiden auf die alkoholische Lösung des mit zwei Molen Natriumäthylat versetzten Malonsäureesters entstehen, werden nachher hydrolysiert und die 1, 1-Dicarbonsäuren durch Destillation in die Monocarbonsäure verwandelt:



Ähnlich entsteht z. B. die Methylcyklopentancarbonsäure aus intermediär gebildeter 1, 1-Dicarbonsäure (Perkin und Colman[2]):



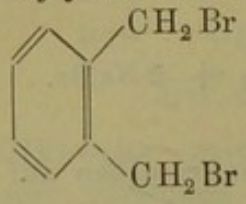
Betreffs der Bildung von Säuren der Cyklopropan- und Cyklobutanreihe nach dieser Methode hat Ipatjeff[3]) auf Grund seiner Untersuchungen folgende Regelmäßigkeiten festgestellt: 1. Dibromide, in welchen die Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, geben Säuren der Trimethylenreihe nur dann, wenn die beiden Bromatome sich an primären Kohlenstoffatomen, oder das eine sich am primären, das zweite am sekundären Kohlenstoffatom vorfindet. — 2. Befinden sich die beiden Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen, das eine in primärer, das andere in tertiärer oder beide in sekundärer Stellung, so werden keine Säuren, sondern ungesättigte Bromide erhalten. Sitzen die Bromatome am sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom, so erhält man, außer dem ungesättigten Bromid, den entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoff und Acetylentetracarbonsäureester. — 3. Befinden sich die Bromatome in β-Stellung zueinander, so erhält man Säuren des Tetramethylens, wenn beide Bromatome an primären Kohlenstoffatomen sitzen oder das eine am primären, das

[1]) Perkin jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 54 (1884). — [2]) Ibid. **21**, 739 (1888); Journ. Chem. Soc. **53**, 194 (1888). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 351 (1902); Chem. Centralbl. **1902**, II, 106.

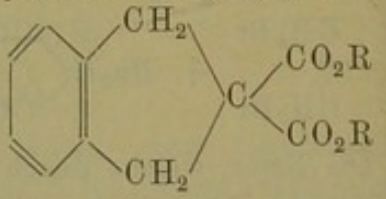
andere am sekundären. Befindet sich das eine Bromatom in tertiärer Stellung, so erhält man ungesättigte γ-substituierte Malonsäuren.

Die Methode a) ermöglicht auch die Darstellung von alicyklischen Carbonsäuren, welche den Benzolring kondensiert enthalten, z. B.:

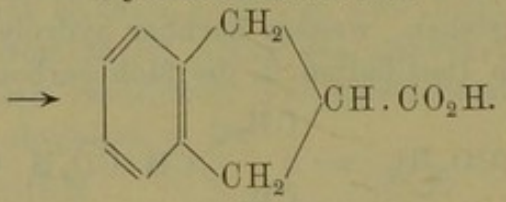
o-Xylylendibromid



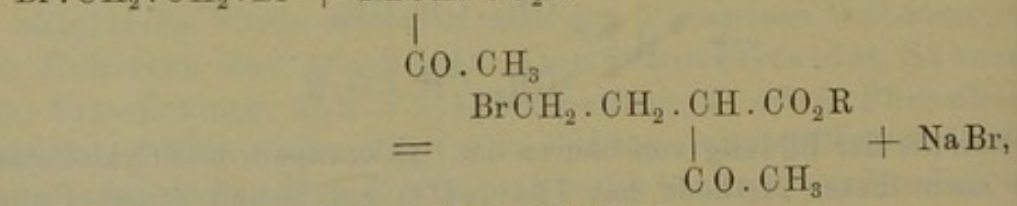
Hydrindendicarbonsäureester



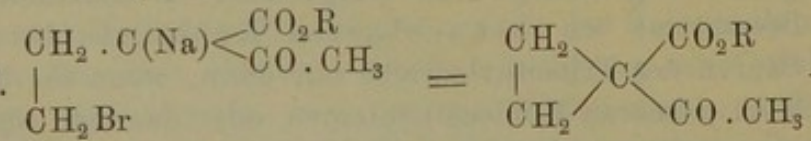
Hydrindencarbonsäure



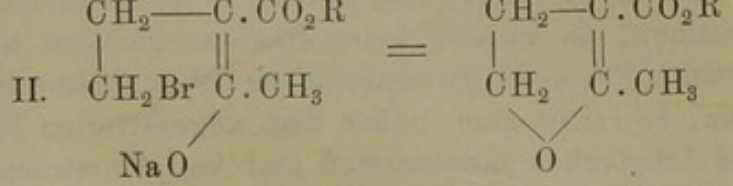
Wenn bei diesen Synthesen der Malonsäureester durch Acetessigester, Benzoylessigester oder Acetondicarbonsäureester ersetzt wird, so entstehen als primäre Produkte halogenisierte Ketoncarbonsäureester, welche durch weitere Einwirkung von Natriumäthylat in zweierlei Art reagieren können. Es bildet z. B. der aus Äthylenbromid und Acetessigester resultierende Bromäthylacetessigester[1]):



einerseits Acetyltrimethylencarbonsäureester:



andererseits nach vorhergehender Enolisierung folgendes Dihydrofuranderivat:

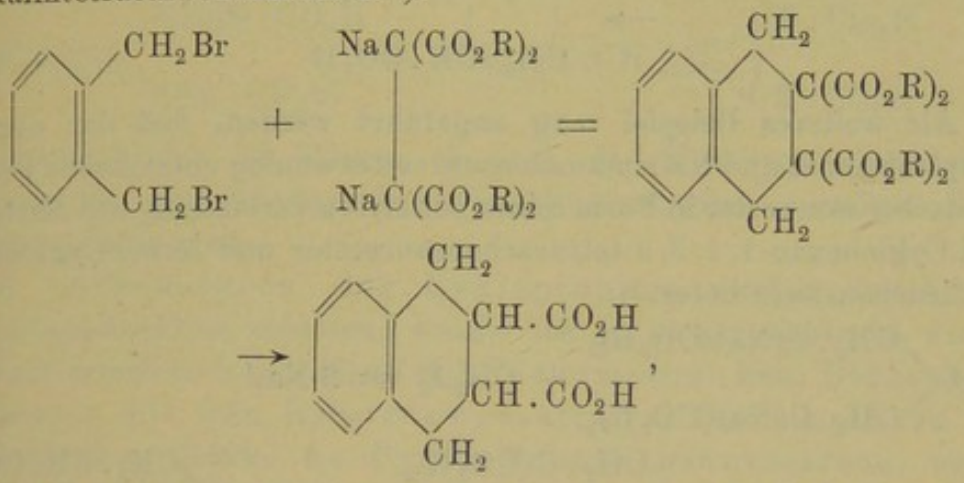


Bei der Anwendung von Äthylenbromid und Natriumbenzoylessigester entsteht nach Reaktion I. der Benzoyltrimethylencarbonsäureester, während durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigester gar kein Acetyltetramethylcarbonsäureester erhalten wird. Die R

[1]) Perkin jun., Journ. chem. Soc. **47**, 850 (1885); Perkin u. Free **51**, 833 (1887); Perkin u. Marshall, **59**, 878 (1891).

aktion verläuft ausschließlich in der von Reaktion II. angezeigten Richtung.

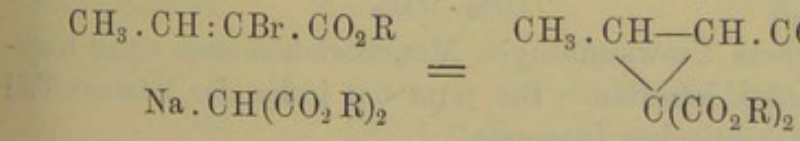
Eine Modifikation des obigen Verfahrens zur Ringschließung besteht in der Einwirkung von Alkylenhalogenen und ähnlich konstituierten Dihalogenverbindungen auf die Dinatriumverbindung des Äthantetracarbonsäureesters. Es führt z. B. das o-Xylylenbromid zu Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester[1]):



woraus dann durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung Tetrahydronaphtalindicarbonsäure hervorgeht.

b) Natriummalonsäureester kondensiert sich mit einfach halogenisierten ungesättigten Säuren der Fettreihe zu Carbonsäuren der Trimethylenreihe[2]).

Es hat sich z. B. das von Hjelt[3]) aus α-Chlorkrotonsäureester sowie von Michael[4]) aus α-Bromcrotonsäureester und Natriummalonsäureester erhaltene Einwirkungsprodukt $C_4H_5(CO_2C_2H_5)_3$ als Methyl-1-cyklopropan-2, 3, 3-tricarbonsäureester erwiesen (Preisweek[5]). Die Kondensation findet nach folgender Gleichung statt:



c) Einwirkung von Brom, Jod oder Methylendijodid auf die Dinatriumverbindungen aliphatischer Alkylendimalonsäureester.

Auch diese Methode wurde von Perkin jun. entdeckt. Aus Äthylenchlorid und zwei Molekülen Natriummalonsäureester entsteht der Butantetracarbonsäureester, der mit Brom behandelt Cyklobutan-1, 1, 2, 2-tetracarbonsäureester liefert; daraus resultiert schließlich Cyklobutan-1, 2-dicarbonsäure[6]):

---

[1]) v. Baeyer und Perkin jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 448 (1884). — [2]) Vgl. Buchner, Ann. Chem. Pharm. **284**, 202 (1895). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2833 (1884). — [4]) Ibid. **20**, R. 140 (1887). — [5]) Ibid. **36**, 1085 (1903). — [6]) Perkin jun., Journ. chem. Soc. **51**, 241 (1885); **57**, 18 (1890); **65**, 578 (1894).

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{l} NaCH(CO_2R)_2 \\ \\ NaCH(CO_2R)_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 . CH(CO_2R)_2 \\ | \\ CH_2 . CH(CO_2R)_2 \end{array} + 2\,NaBr;$$

$$\begin{array}{l} CH_2 . C(Na)(CO_2R)_2 \\ | \\ CH_2 . C(Na)(CO_2R)_2 \end{array} + Br_2 = 2\,NaBr + \begin{array}{l} CH_2 . C(CO_2R)_2 \\ | \quad | \\ CH_2 . C(CO_2R)_2 \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2 . CH . CO_2H \\ | \quad | \\ CH_2 . CH . CO_2H \end{array}$$

Als weiteres Beispiel mag angeführt werden, daß der aus Trimethylenbromid und Natriummalonsäureester analog entstehende Pentantetracarbonsäureester in Form seiner Dinatriumverbindung mit Methylenjodid Cyklohexan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäureester und ferner Cyklohexan-1, 3-dicarbonsäure liefert[1]):

$$H_2C\begin{array}{l} \diagup CH_2 . C(Na)(CO_2R)_2 \\ \diagdown CH_2 . C(Na)(CO_2R)_2 \end{array} + CH_2J_2 = 2\,NaJ$$

$$+ H_2C\begin{array}{l} \diagup CH_2 . C(CO_2R)_2 \\ \diagdown CH_2 . C(CO_2R)_2 \end{array}\!\!>CH_2 \rightarrow H_2C\begin{array}{l} \diagup CH_2 . CH . CO_2H \\ \diagdown CH_2 . CH . CO_2H \end{array}\!\!>CH_2$$

d) Durch die von Dieckmann aufgefundene, S. 412 erwähnte Kondensation von Estern zweibasischer Säuren unter Einwirkung von Natrium werden cyklische β-Ketomonocarbonsäureester erhalten, z. B.:

Adipinsäurediäthylester

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH_2 . CO_2R \\ | \\ CH_2 . CH_2 . CO_2R \end{array} + Na = \begin{array}{l} CH_2 . CH . CO_2R \\ | \quad \diagdown \\ | \quad\quad CO \\ | \quad \diagup \\ CH_2 . CH_2 \end{array} + RONa,$$

woraus durch geeignete Umwandlungen Monocarbonsäuren ohne Ketogruppe erhalten werden könnten. Bis jetzt hat indes der letztere Teil der Synthese nur theoretisches Interesse.

Ungesättigte β-Ketonmono- bzw. -dicarbonsäureester entstehen durch die S. 413 ff. erwähnten Kondensationen, beanspruchen aber eigentlich nur wegen ihres leicht erfolgenden Überganges in ungesättigte cyklische Ketone Beachtung.

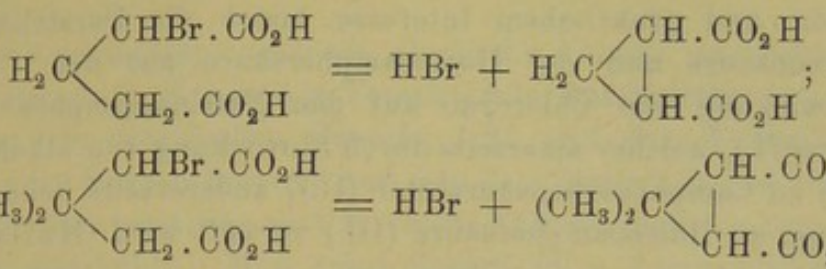
Über die Bildung von Ketonsäuren der Cyklobutanreihe vgl. S. 251.

e) Durch Halogenwasserstoffabspaltung aus monobromierten Säuren bzw. deren Estern resultieren unter Umständen cyklische Carbonsäuren.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Ester α-monobromsubstituierter Glutarsäuren und ihrer Homologen bilden sich in besonderen Fällen, statt einer ungesättigten Säure, Dicarbonsäuren vor-

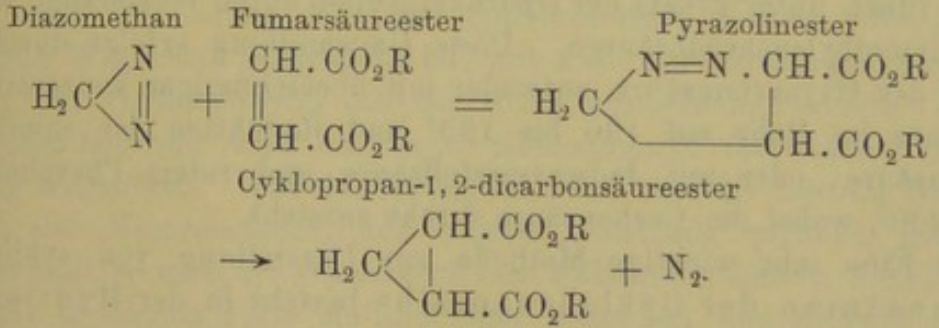
[1]) Perkin jun., Journ. chem. Soc. 59, 798 (1891).

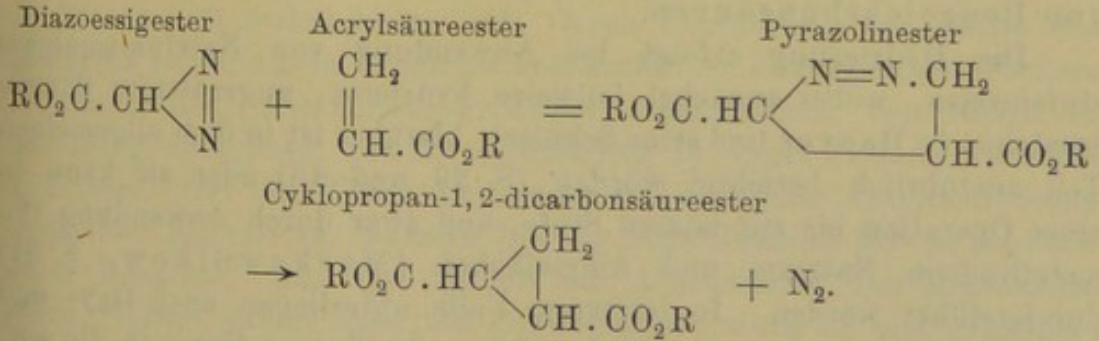
Trimethylentypus (Perkin jun.). Es sei hier die Bildung von Cyklopropandicarbonsäure-1, 2 [1]) und Dimethyl-3, 3-cyklopropandicarbonsäure-1, 2 (Caronsäure [2]) erwähnt:



Unentschieden ist bisher, ob auch die Monobromsubstitutionsprodukte aus der Adipin- bzw. Pimelinsäurereihe derselben Ringschließung fähig sind.

f) Carbonsäuren des Cyklopropans werden durch eine interessante Reaktion erhalten, welche von Buchner entdeckt worden ist. Nach derselben [3]) vereinigen sich Diazomethan bzw. Diazoessigsäureester mit den Estern ungesättigter Carbonsäuren der aliphatischen Reihe zu Pyrazolincarbonsäureestern, welche beim Erhitzen Stickstoff abgeben und Derivate des Cyklopropans liefern (vgl. S. 82 ff.). Als Beispiel seien erwähnt:





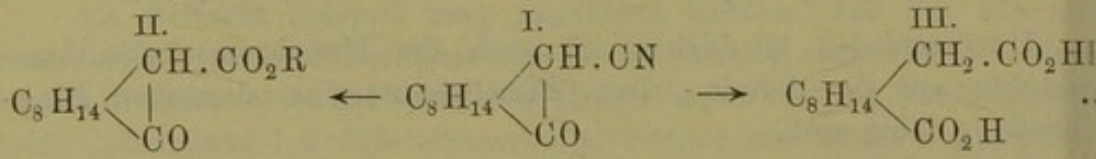
g) Aus den Säurenitrilen durch Hydrolyse.

Die praktische Bedeutung dieser Reaktion wird dadurch beeinträchtigt, daß viele Nitrile nur aus den Säuren selbst erhalten werden können (vgl. S. 416). Doch ist eine Menge ungesättigter Säuren, wie

---

[1]) Perkin und Bowtell, Proc. chem. Soc. **1899**, 241. — [2]) Perkin und Thorpe, Journ. Chem. Soc. **75**, 48 (1899). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 703 (1890); Buchner und Papendieck, Ann. Chem. Pharm. **284**, 212 (1895); v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1891 (1894).

die Campholensäuren, Fencholensäuren usw., aus ihren durch Auf spaltung von bicyklischen Ketoximen resultierenden Nitrilen in beliebige Menge nach dieser Methode darstellbar. Ein weiteres Beispiel von theoretischem und praktischem Interesse bietet die Darstellung de Camphocarbonsäure und der Homocamphersäure aus dem Campher Durch Einwirkung von Chlorcyan auf den Natriumcampher entsteht Cyancampher (I.), welcher einerseits durch Einwirkung von alkoholische Salzsäure[1]) zu Camphocarbonsäureester (II.), andererseits beim Koche mit Kalilauge zu Homocamphersäure (III.) verseift wird (Haller[2]):



h) Oxycarbonsäuren entstehen aus den cyklischen Ketone durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und Verseifung de Oxynitrile.

Zur Darstellung der Oxynitrile läßt man auf die ätherische Lösun des Ketons Cyankalium und Salzsäure unter Kühlung einwirke (Gärtner[3]). Die von Spiegel[4]) beim Suberon zuerst ausgeführte Re aktion führt, unter Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff, weite zu Polymethylencarbonsäuren. Diese Umwandlung erfolgt durch Ei hitzen der Oxycarbonsäure, entweder mit überschüssiger konzentrierte Salzsäure im Rohr auf 120 bis 125° und Reduktion der chlorierte Carbonsäure, oder mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor au etwa 200°, wobei die Carbonsäure direkt entsteht.

i) Eine sehr wichtige Methode zur Darstellung von cyklische Carbonsäuren der Cyklohexanreihe besteht in der Hydrierun von Benzolcarbonsäuren.

Die Hydrierung erfolgt bei Anwendung von Natriumamalgan stufenweise, wobei zunächst teilweise hydrierte, ungesättigte Säure entstehen (v. Baeyer und seine Schüler); hierüber ist in dem allgemeine Teil ausführlich berichtet worden (S. 39 und 45) oder sie kann i einer Operation bis zur letzten Stufe, und zwar durch Anwendung vo metallischem Natrium und Amylalkohol (Markownikow, S. 51 durchgeführt werden. In letzterem Falle unterliegen auch Oxy- un Aminoderivate aromatischer Carbonsäuren der Verwandlung in die ent sprechenden Cyklohexanverbindungen (Einhorn und seine Schüle S. 52 ff.).

Die Einführung von zwei additionellen Wasserstoffatomen gelin in besonderen Fällen, z. B. bei der Phtalsäure, Terephtalsäure und de

---

[1]) Haller, Compt. rend. **102**, 1477 (1886); Minguin, ibid. **112**, 136 (1891). — [2]) Ibid. **109**, 68, 112 (1889); **122**, 446 (1896). — [3]) Ann. Chem Pharm. **275**, 333 (1893). — [4]) Ibid. **211**, 117 (1882); vgl. Buchner un Jacobi, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1949 (1897); **31**, 399 (1898).

Naphtoësäuren, unter Anwendung von Natriumamalgam und Kohlensäure (v. Baeyer). Als Beispiel sei die Hydrierung der Terephtalsäure, wobei $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure als erstes Produkt entsteht, hier angeführt[1]).

Eine 7 prozentige, schwach alkalische Lösung von Terephtalsäure in Natronlauge (z. B. aus 5 g Terephtalsäuremethylester mit 12 g Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,22 und der dreifachen Menge Wasser unter Kochen bereitet und von dem Methylalkohol befreit) wird mit Kohlensäure gesättigt und in einem Kältegemisch bis zum teilweisen Gefrieren abgekühlt. Man trägt darauf 60 g 3 prozentiges Natriumamalgam in erbsengroßen Stücken auf einmal ein und schüttelt fortwährend um, während gleichzeitig ein Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet und die Temperatur durch Eintauchen in das Kältegemisch in der Nähe des Gefrierpunktes der Lösung gehalten wird. Die Reaktion ist nach einer halben Stunde beendet.

Bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur treten vier Wasserstoffatome an den Benzolkern heran. Folgendes Verfahren, welches in vielen Fällen zum Ziel geführt hat, wurde zuerst von Aschan[2]) bei der Benzoësäure angewandt.

50 g Benzoësäure werden in 250 ccm Sodalösung (10 prozentig) gelöst, und die Lösung in einem starkwandigen Kolben, der in ein siedendes Wasserbad eingesenkt ist, mit 2500 g Natriumamalgam (von 4 Proz.) in Portionen von 300 bis 400 g zusammengebracht. Durch ein weites Glasrohr wird ein Strom Kohlendioxyd fortwährend in die Lösung eingeleitet. War das Amalgam rein, und die Lösung frei von Salzen der Mineralsäuren, auf welche Umstände peinlich geachtet werden muß, so wird der Wasserstoff fast vollständig fixiert; die Flüssigkeit hat in diesem Falle ein milchiges Aussehen und größere Blasen von Wasserstoff treten kaum auf. Nach Einführung der Hälfte des Amalgams ist es, um in möglichst konzentrierten Lösungen zu arbeiten, vorteilhaft, die entstandenen Produkte abzuscheiden, von neuem in Sodalösung aufzulösen und die Hydrierung in dieser Lösung zu Ende zu führen. Zu dem Ende fügt man zu der vom ausgeschiedenen Quecksilber getrennten, warmen Lösung Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion, läßt eine Stunde zur Abscheidung von Kieselsäure stehen, filtriert, säuert dann mit Schwefelsäure stark an und extrahiert zweimal mit Äther. Die Ätherlösung wird mit Wasser gut gewaschen, der Äther abdestilliert, der Rückstand von neuem in Soda gelöst und mit Natriumamalgam und Kohlensäure bei 100° behandelt, bis eine mit Schwefelsäure angesäuerte Probe eine Säure ausfällt, die auch noch nach mehreren Stunden ölig bleibt. Die fertige Tetrahydrosäure wird dann, wie oben angegeben, zum zweiten Mal abgeschieden.

---

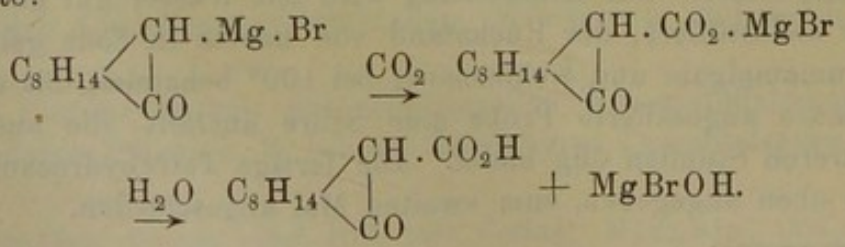
[1]) Ann. Chem. Pharm. **251**, 291 (1889). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1865 (1901); Ann. Chem. Pharm. **271**, 234 (1892).

Wie die Hydrierung der Benzolcarbonsäuren mit Natrium u... Amylalkohol ausgeführt wird, läßt sich aus folgendem von Markow... nikow bei der Darstellung von Hexahydrobenzoësäure befolgten Ve... fahren entnehmen[1]).

Man erhitzt 35 bis 45 g Natrium in einem großen runden Kolbe... der mit einem langen Kühler versehen ist, zum Schmelzen und gie... eine kochende Lösung von 20 g Benzoësäure in 350 g Amyl- od... Caprylalkohol hinzu. Nachdem die erste stürmische Reaktion beendi... ist, erhitzt man, bis alles Natrium aufgelöst ist. Nach dem Erkalte... wird zu der Masse eine entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäu... zugegossen, die abgeschiedene wässerige Schicht noch mit etwa 50... des Alkohols geschüttelt, und darauf die vereinigte alkoholische Lösu... durch Erhitzen bis auf die Siedetemperatur des Alkohols entwässer... Sie wird dann wiederholt drei- bis viermal mit Natrium von neue... behandelt. Nach Behandlung mit Wasser und Abheben des Alkoho... kocht man die wässerige Lösung zur vollständigen Abtreibung d... Alkohols, neutralisiert sie bis zur schwach alkalischen Reaktion, küh... rasch ab, filtriert von Natriumsulfat ab und destilliert die mit Schwefe... säure bis zur bleibenden Trübung, und nach und nach mit weitere... Portionen Schwefelsäure versetzte Lösung, bis in dem Kühlrohre Kristall... von Benzoësäure auftreten. Die hydrierten Säuren gehen zuerst übe... dann die Benzoësäure. Das so gewonnene Destillat wird mit Natron... lauge in kleinem Überschuß versetzt, konzentriert und die organische... Säuren nach dem Ansäuern in leichtem Petroläther aufgenommen. Di... Lösung enthält außer Hexahydrobenzoësäure weniger hydrierte Ab... kömmlinge der Benzoësäure und außerdem Valeriansäure oder Capry... säure, je nach der Natur des zur Hydrierung angewandten Alkohol... Erstere werden mit Kaliumpermanganat, letztere durch Destillatio... entfernt.

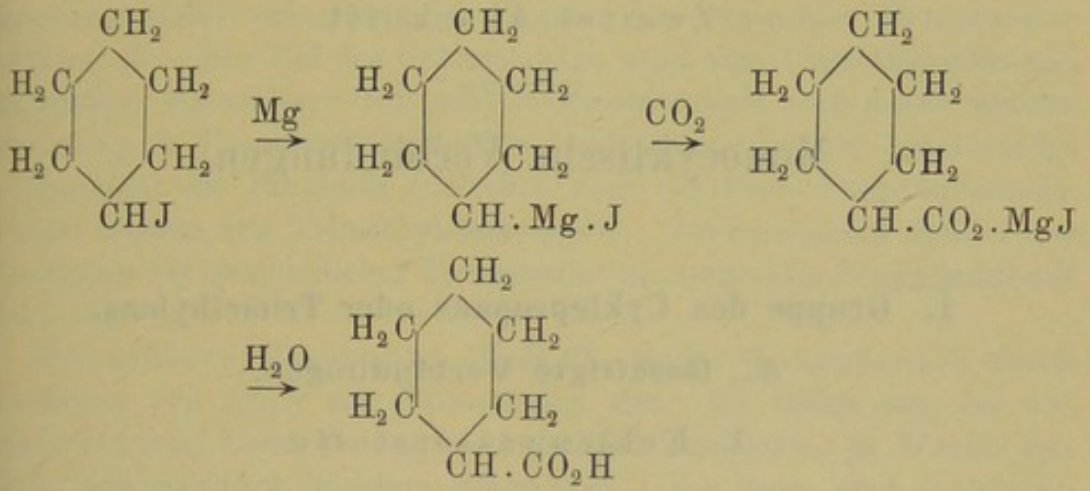
k) Cyklische Verbindungen unterliegen unter gewissen Verhält... nissen auch einer direkten Carboxylierung, und zwar unter An... wendung der Grignardschen Reaktion.

Die erste Synthese dieser Art wurde im Brühlschen Laboratoriu... von Signe Malmgren[2]) ausgeführt, nämlich durch Einwirkun... von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt von Magnesium un... α-Bromcampher in ätherischer Lösung, wobei die Camphocarbonsäur... resultierte:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 370, 3357 (1892). — [2]) Ibid. **36**, 668... 2622 (1903); vgl. Zelinsky, ibid. **36**, 208 (1903).

Gleichzeitig benutzte Zelinsky[1]) dieselbe Reaktion zur Darstellung einfacherer cyklischer Säuren. Er ging von den Monobrom- und Monojodsubstitutionsprodukten der cyklischen Kohlenwasserstoffe aus, ließ auf die ätherische Lösung erst Magnesium und dann trockenes Kohlendioxyd einwirken und zersetzte das Produkt mit Eiswasser. Aus Jodcyklohexan resultierte, um ein Beispiel zu nehmen, die Cyklohexancarbonsäure:



Die Umsetzungen erfolgen rasch und geben eine ziemlich gute Ausbeute. Um die Darstellung zu erläutern, mag die oben formulierte Bildung der Cyklohexancarbonsäure etwas ausführlicher vorgeführt werden. Jodcyklohexan wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Magnesium in Gegenwart von absolutem Äther in Reaktion gebracht. Die Umsetzung ist nach kurzer Zeit beendigt; in die erhaltene ätherische Lösung des Magnesiumjodcyklohexans wird ein ziemlich rascher Strom vollkommen trockenen Kohlendioxyds eingeleitet. Es erfolgt nach wenigen Minuten eine Selbsterwärmung und Abscheidung einer schweren Flüssigkeit. Nach zehn Minuten erreicht die Reaktion ihr Ende, und die komplexen Magnesiumverbindungen werden nun vermittelst Eiswassers zerlegt. In der wässerigen alkalischen Lösung befindet sich das Magnesiumsalz der entstandenen Säure, in der ätherischen hochmolekulare, bicyklische Kohlenwasserstoffe, die durch gleichzeitiges Einwirken des Magnesiums auf zwei Mole der Halogenverbindung entstehen. Die mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierte und mit Äther ausgewaschene wässerige Lösung wird mit einem Überschuß von Schwefelsäure versetzt, die abgeschiedene Cyklohexancarbonsäure in Äther aufgenommen und der Ätherauszug mit einigen Tropfen Natriumhyposulfitlösung gewaschen. Nach Entfernung des Äthers wird die Säure fraktioniert. Ausbeute 4,5 g Cyklohexancarbonsäure aus 21 g Jodcyklohexan.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2687 (1902).

Zweiter Abschnitt.

Monocyklische Verbindungen.

1. Gruppe des Cyklopropans oder Trimethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Cyklopropan oder Trimethylen, C_3H_6, wurde im Jahre 1882 von Freund [1]) durch Einwirkung von Natrium bzw. Zinkstaub (Gustavson [2]) und Alkohol (95 proz.) auf Trimethylenbromid dargestellt. Man erhält die Verbindung rein, wenn man die ersten Anteile des Gases abgehen läßt und nur die folgenden auffängt. Von mitgebildetem Propylen kann das Cyklopropan durch Leiten durch Brom befreit werden [3]), dabei wird allerdings auch ein Teil des Cyklopropans aufgespalten [4]).

Cyklopropan ist gasförmig. Es siedet unter 749 mm Druck bei etwa — 35° und schmilzt bei — 126° (Ladenburg und Krügel [5]). Gegen höhere Temperaturen ist es ziemlich resistent (vgl. über den Einfluß von Kontaktsubstanzen, S. 242), indem es erst bei Rotglut zersetzt wird, zum Teil unter Aufspaltung und Bildung von Propylen [6]). Reine konzentrierte Schwefelsäure löst den Kohlenwasserstoff allmählich unter Bildung von Propylsulfat (Berthelot [7]):

$$2\,H_2C\begin{cases}CH_2\\|\\CH_2\end{cases} + H_2SO_4 = \begin{matrix}CH_3.CH_2.CH_2\\\\CH_3.CH_2.CH_2\end{matrix}\Big\rangle SO_4.$$

Die Halogene greifen das Cyklopropan allmählich, Chlor im Sonnenlicht explosionsartig an. In zerstreutem Tageslichte bildet Chlor teils

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **3**, 625 (1882); Journ. prakt. Chem. [2] **26**, 367 (1882). — [2]) Gustavson, ibid. **36**, 300 (1887); **59**, 302 (1899). — [3]) Menschutkin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3067 (1898). — [4]) Tanatar, ibid. **32**, 702 (1899). — [5]) Ibid. **32**, 1821 (1899). — [6]) Tanatar, ibid. **29**, 1297 (1896); **32**, 702 (1899); Menschutkin und Wolkow, ibid. **31**, 3067 (1898). — [7]) Ann. chim. phys. [7] **4**, 102 (1895).

Substitutionsprodukte, nämlich Monochlor- und Dichlortrimethylen, teils unter Aufspaltung Trimethylenchlorid, $ClCH_2 . CH_2 . CH_2Cl$, β-Chlorpropylidenchlorid (Trichlor-1, 1, 3-propan), $CHCl_2 . CH_2 . CH_2Cl$, und Trichlorhydrin (Trichlor-1, 2, 3-propan), $CH_2Cl . CHCl . CH_2Cl$ (Gustavson[1]). Trockenes Brom greift das Cyklopropan bei 0° und unter Abschluß von Licht gar nicht an. Ist aber Feuchtigkeit zugegen, so wirkt das Brom auch im zerstreuten Tageslicht unter dem Einfluß mitgebildeten Bromwasserstoffes, schneller nach Zugabe von wässeriger Bromwasserstoffsäure, ein. Ein Teil des Cyklopropans wird zum Trimethylenbromid aufgespalten, ein anderer Teil geht in Propylbromid und durch weitere Bromierung in Propylenbromid über. Aluminiumbromid beschleunigt die Reaktion; als Produkte entstehen über 50 Proz. Propylenbromid, der Rest besteht aus Trimethylenbromid[2]). Jodwasserstoff spaltet das Trimethylen bei gewöhnlicher Temperatur zu normalem Propyljodid auf (Freund).

Monochlorcyklopropan, C_3H_5Cl, stellte Gustavson[3]) durch Einwirkung von Chlor auf Trimethylen dar. Es bildet eine bei 43° (Druck 744 mm) siedende, angenehm süßlich riechende, in Wasser unlösliche und spezifisch leichtere Flüssigkeit. Von Brom wird es schwieriger als Cyklopropan angegriffen. Gegen alkoholisches Kali ist es sehr widerstandsfähig. Es gelang nicht, die nach folgender Reaktion zu erwartende ungesättigte Trimethylenverbindung zu erhalten:

$$H_2C\begin{cases}CHCl\\|\\CH_2\end{cases} + KOH = H_2C\begin{cases}CH\\\|\\CH\end{cases} + KCl + H_2O.$$

Dichlorcyklopropan, $C_3H_4Cl_2$, bildet sich neben der vorigen Verbindung und anderen Produkten (siehe oben) bei der Einwirkung von Chlor auf das Trimethylen (Gustavson[4]). Es siedet bei 75 bis 76° und wird von Brom nur langsam angegriffen, nach der Gleichung:

$$C_3H_4Cl_2 + Br_2 = C_3H_4Cl_2Br_2.$$

Ob das Chlor in dem Dichlorcyklopropan an zwei verschiedene Kohlenstoffatome oder an ein und dasselbe verkettet ist, ist unentschieden, doch scheint die letztere Möglichkeit wahrscheinlicher.

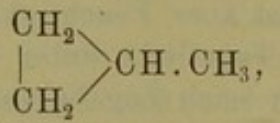
Als Aminocyklopropan, $C_3H_5 . NH_2$, wird eine Verbindung von Kishner[5]) angesprochen, welche aus dem Amid der Cyklopropancarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumhypobromit entsteht. Sie ist flüssig, siedet bei 49°, und zeigt das spez. Gew. $D_{20}^{20} = 0{,}8254$, $D_4^{20} = 0{,}8240$, sowie $n_D = 1{,}421$ bei 20°. Das Amin könnte auch ungesättigt und von aliphatischer Struktur, $CH_2 : C(NH_2) . CH_3$, gebaut sein.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 50, 380 (1894). — [2]) Gustavson, ibid. 59, 302 (1899); 62, 273 (1900). — [3]) Ibid. 43, 396 (1891). — [4]) Ibid. 42, 495 (1890); vgl. Brühl, Ber. d. deutsch chem. Ges. 25, 1954 (1892). — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 377 (1901).

Das Hydrochlorid, $C_3H_5.NH_2.HCl$, bildet große, bei 100 bis 101° schmelzende Tafeln. Mit Phenylsenföl entsteht der Sulfoharnstoff, $C_3H_5.NH.CS.NH.C_6H_5$, welcher in schönen Tafeln vom Schmelzp. 123 bis 123,5° kristallisiert.

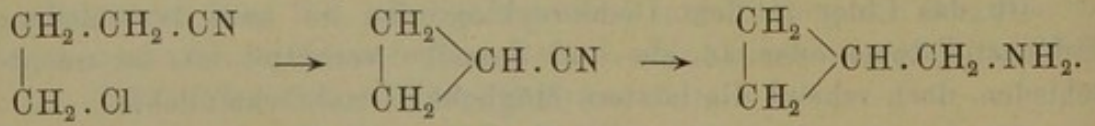
Methylcyklopropan, C_4H_8, von der Konstitution:



wurde von Demjanow[1]) durch Einwirkung von Zinkstaub auf in 70proz. Alkohol aufgelöstes Dibrom-1,3-butan bei 40 bis 45° erhalten, unter Steigerung der Temperatur gegen Ende der Operation auf 80°. Es bildet ein in Wasser schwer lösliches Gas von eigentümlichem Geruch, welches mit leuchtender, rußender Flamme brennt. In einer Kältemischung läßt sich das Methylcyklopropan zu einer beweglichen Flüssigkeit von dem Siedepunkt + 4 bis + 5° kondensieren. Das spez. Gew. D^{-20}_{0} beträgt 0,6912, $D^{-8}_{0} = 0,6760$.

Der Kohlenwasserstoff ist gegen Kaliumpermanganat indifferent und verhält sich wie Cyklopropan. Brom wirkt im Dunkeln nur sehr langsam ein, im direkten Sonnenlichte entsteht das ursprüngliche Dibrom-1,3-butan. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure erzeugt sekundäres Butyljodid, $CH_3.CH_2.CHJ.CH_3$. Konzentrierte Schwefelsäure absorbiert das Methylcyklopropan vollständig und verwandelt es in hochsiedende Polymere.

Aus obigem Kohlenwasserstoff leitet sich das Amin, $C_3H_5.CH_2.NH_2$, das Aminomethylcyklopropan oder Trimethylenmethylamin ab. Das γ-Chlorbuttersäurenitril liefert beim Erhitzen mit gepulvertem Kaliumhydroxyd auf 180°, statt Crotonsäurenitril, das unter Ringschließung entstehende Nitril der Cyklopropancarbonsäure. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol resultiert hieraus das erwähnte Amin (Henry und Dalle[2]):



Es ist eine bei 86° siedende Flüssigkeit von ekelhaftem Geruch, welche in Wasser leicht löslich ist und das spez. Gew. $D^{16} = 0,8114$ besitzt. Das Amin wird aus seiner wässerigen Lösung vermittelst Kali als flüssige Schicht abgeschieden, welche ein Hydrat der Base enthält. Das Hydrochlorid ist sehr hygroskopisch.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die wässerige Lösung entsteht der entsprechende Alkohol, das Trimethylencarbinol oder Äthylenäthylalkohol, $C_3H_5.CH_2OH$, als Flüssigkeit von angenehmem

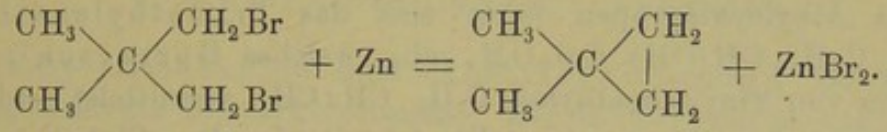
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 21 (1895). — [2]) Bull. Acad. roy. Belgique **1901**, 249; **1902**, 36; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1357; **1902**, I, 913.

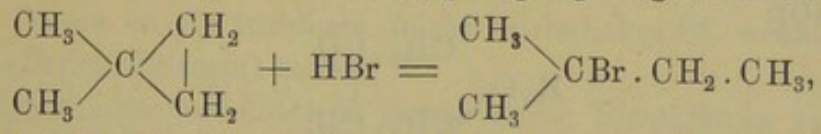
aromatischem Geruch, welche in Wasser leicht löslich ist und bei 125 bis 126° siedet; $D^{16} = 0{,}9122$. Das Acetat, $C_3H_5.CH_2.O.CO.CH_3$, siedet bei 134° und riecht angenehm.

Aus dem Alkohol entstehen durch Einwirkung von wässerigen Halogenwasserstoffsäuren das Chlorid, $C_3H_5.CH_2Cl$ (Siedep. 85 bis 86°), das Bromid, $C_3H_5.CH_2Br$ (Siedep. 109 bis 110°) und das Jodid, $C_3H_5.CH_2J$ (Siedep. 135°). Das Bromid vermag kein Brom weiter zu addieren. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 170° geht es in das Tetramethylenbromid, $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2Br$, über.

1,1- oder gem-Dimethylcyklopropan, C_5H_{10}, entsteht bei 80° vermittelst Zinkstaub und Alkohol (75 proz.) aus dem Pentaglykolbromid (Gustavson und Popper[1]):



Es stellt eine leichte, nach Naphta riechende Flüssigkeit dar, die bei 21° siedet und $D_4^{20} = 0{,}6604$ zeigt. Gegen Kaliumpermanganat beständig, nimmt es schon in der Kälte Brom auf. Dabei bildet sich[2]), infolge einer durch mitgebildete Bromwasserstoffsäure bewirkten sekundären Reaktion, Trimethyläthylenbromid, $(CH_3)_2.CBr.CHBr.CH_3$; Bromwasserstoff erzeugt unter Ringsprengung folgendes Monobromid:



welches weiter durch Substitution in das genannte Dibromid übergeht. Rauchende Jodwasserstoffsäure liefert das entsprechende tertiäre Jodid, $(CH_3)_2CJ.CH_2.CH_3$. Von mäßig verdünnter Schwefelsäure (2 : 1) wird der Kohlenwasserstoff bei 0° aufgelöst (vgl. über den Einfluß von Kontaktsubstanzen bei erhöhter Temperatur, S. 242).

1,1,2-Trimethylcyklopropan, C_6H_{12}, wurde von Zelinsky und Zelikow[3]) nach der Methode von Gustavson (S. 390) aus dem Dibromid $(CH_3)_2CBr.CH_2.CHBr.CH_3$ erhalten. Es siedet bei 56 bis 57° unter 750 mm Druck; $D_4^{19.5} = 0{,}6822$. Die Molekularrefraktion 28,81 ist erheblich größer als die berechnete 27,63 (vgl. S. 282). Brom wirkt auf den Kohlenwasserstoff sehr energisch ein, wobei Entwickelung von Bromwasserstoff beobachtet wird.

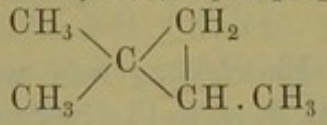
1,2,3-Trimethylcyklopropan bildet sich ähnlich aus dem Dibromid $CH_3.CHBr.CH(CH_3).CHBr.CH_3$ (Zelinsky und Zelikow). Es siedet bei 65 bis 66° (Druck 748 mm); spez. Gew. $D_4^{22} = 0{,}6921$. Das molekulare Brechungsvermögen ist gleich 28,87, also ebenfalls beträchtlich höher als das berechnete (vgl. oben). Gegen Brom verhält sich der Kohlenwasserstoff wie der isomere.

---

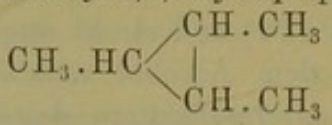
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 58, 458 (1898). — [2]) Gustavson, ibid. 62, 270 (1900). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2859 (1901).

Die beiden Trimethylcyklopropane haben die Konstitution:

Trimethyl-1, 1, 2-cyklopropan

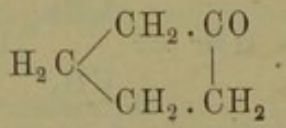


Trimethyl-1, 2, 3-cyklopropan



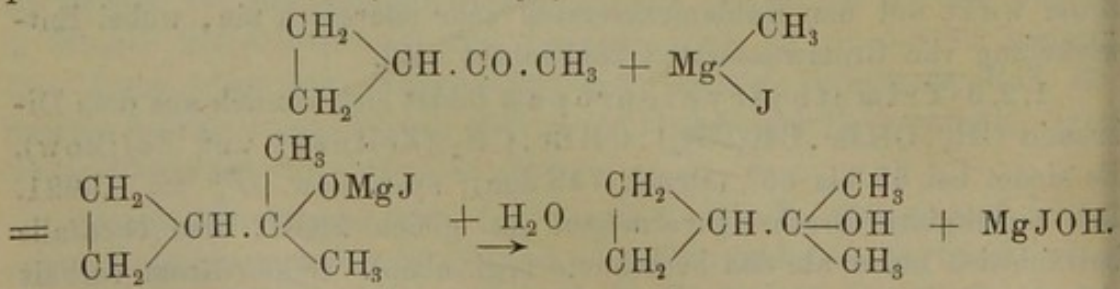
Wie das gem-Dimethylcyklopropan reagieren die beiden letzteren mit Brom weit energischer als das Cyklopropan. Durch die Substitution der Wasserstoffatome im Cyklopropan durch Methyl wird die darin herrschende Spannung anscheinend größer, und in dieser Hinsicht nähern sich die methylierten Cyklopropane allmählich den ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Äthylenbindung.

Von Äthylcyklopropan leitet sich das Trimethylenäthylenglykol, $C_3H_5.CH(OH).CH_2OH$, ab, welches Gustavson[1]) durch Oxydation von Vinyltrimethylen, $C_3H_5.CH:CH_2$, vermittelst verdünnter Kaliumpermanganatlösung darstellte (s. unten). Das Glykol siedet bei 206 bis 207° und zeigt das spez. Gew. $D_0^0 = 1{,}094$, $D_{20}^0 = 1{,}059$. Das entsprechende Dibromid, $C_3H_5.CHBr.CH_2Br$, durch Bromaddition an Vinyltrimethylen erhalten, siedet bei 185 bis 190°. Durch Einwirkung von Bleioxyd und Wasser bei 130 bis 140° erleidet das Dibromid eine eigentümliche Umlagerung in das Cyklopentanon[2]) (vgl. S. 240):



Ein einwertiger Alkohol, welcher wahrscheinlich die Konstitution $C_3H_5.CH(OH).CH_3$ besitzt, entsteht aus dem Jodwasserstoffadditionsprodukt des Vinyltrimethylens durch Einwirkung von Wasser. Er zeigt den Siedep. 114 bis 116°.

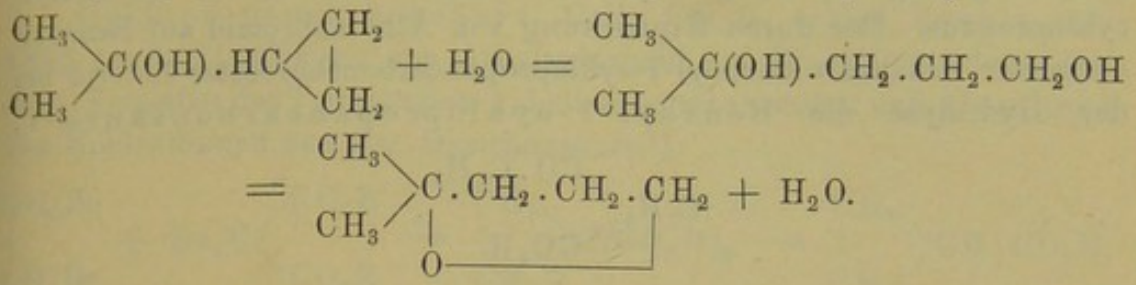
Dimethylcyklopropylcarbinol, $C_3H_5.C(OH)(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Acetylcyklopropan auf Magnesiummethyljodid nach der Grignardschen Reaktion und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Zelinsky[3]):



---

[1]) Compt. rend. **123**, 242 (1896). — [2]) Gustavson und Bulatow, Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 93 (1897). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2884, 3887 (1901)

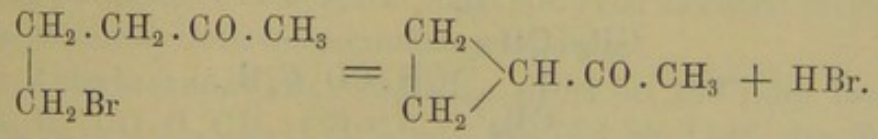
Der Alkohol siedet bei 123° (Druck 740 mm) und zeigt das spez. Gew. $D_4^{24} = 0{,}8191$, sowie das molekulare Brechungsvermögen 29,43. Durch Erhitzen mit Oxalsäure erleidet der Körper, unter Aufspaltung des Cyklopropanringes, eine Umwandlung in ein Hexylenoxyd:



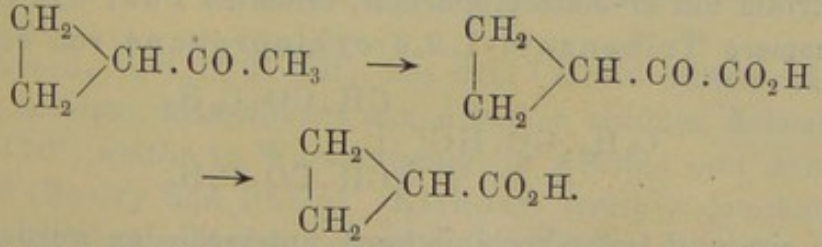
2. Ketone der Cyklopropanreihe.

Acetyltrimethylen oder Acetylcyklopropan ist eins der ältesten Derivate des Cyklopropans. Der Körper wurde von Perkin jun.[1]) im Jahre 1883 dargestellt. Durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Natracetessigester entsteht der Acetyl-1-cyklopropancarbonsäureester-1, ein bei 193 bis 195° siedendes Öl, welches, mit konzentriertem, alkoholischem Kali verseift, die freie Acetyl-1-cyklopropancarbonsäure-1 als dickes Öl ergibt. Die Säure spaltet beim Erhitzen auf 200° Kohlensäure ab und liefert das Acetylcyklopropan. Dieses ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl, welches bei 112 bis 113° (Druck 720 mm) siedet.

Acetylcyklopropan entsteht ferner durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Brom-1-keto-4-pentan (Lipp[2]), wobei die Reaktion in folgender Weise verläuft:



Daß das erhaltene Produkt Acetylcyklopropan ist, wurde von Idzkowska und Wagner[3]) bewiesen. Sie zeigten, daß der Körper bei der Oxydation in Cyklopropancarbonsäure übergeht, unter intermediärer Bildung einer Ketocarbonsäure:

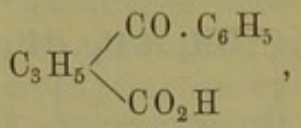


Andererseits wiesen Scheda[4]) und Harries[5]) nach, daß die von

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2136 (1883); **17**, 1440; Journ. chem. Soc. **59**, 865 (1891). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1206 (1889). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 259 (1898). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1379 (1903). — [5]) Ibid. **36**, 1795 (1903).

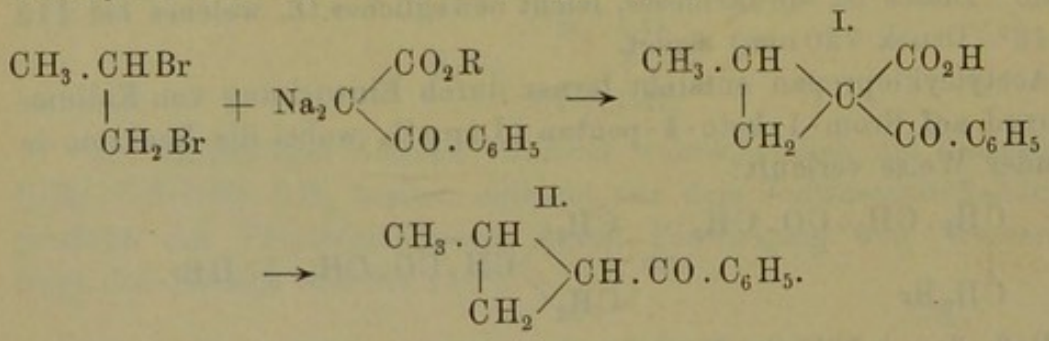
Perkin jun. und von Lipp erhaltenen Ketone identisch sind, da sie ein und dasselbe Oxim (Schmelzp. 50 bis 51°) liefern.

Benzoylcyklopropan, $C_3H_5.CO.C_6H_5$. Die Synthese dieses Körpers gelang Perkin jun.[1]) in ähnlicher Weise wie die des Acetylcyklopropans. Der durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Benzoylessigester erhaltene Benzoyl-1-cyklopropancarbonsäureester lieferte bei der Hydrolyse die Benzoyl-1-cyklopropancarbonsäure-1,



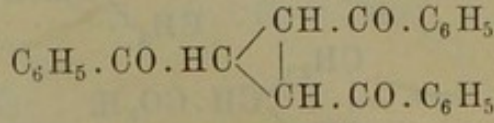
welche aus Äther in großen, bei 148 bis 149° unter Kohlensäureentwickelung schmelzenden Kristallen abgeschieden wird. Das Produkt dieser Reaktion ist das Benzoylcyklopropan, ein bei 239° siedendes, angenehm riechendes Öl. Sein Oxim, $C_3H_5.C(NOH).C_6H_5$, kristallisiert aus niedrig siedendem Ligroin in gestreiften Blättchen, welche bei 86 bis 87° schmelzen und sich beim längeren Aufbewahren zersetzen.

Ähnlich entstehen aus Propylenbromid und Natriumbenzoylessigester Methyl-1-benzoyl-2-cyklopropancarbonsäure (I.) (Schmelzp. 128 bis 129°), und daraus durch Kohlendioxydabspaltung Methyl-1-benzoyl-2-cyklopropan (II.):



Letzteres ist ein bei 240 bis 245° siedendes Öl; sein Oxim ist ölig (Perkin und Stenhouse[2]).

Durch Einwirkung von Natriumäthylat, oder besser von metallischem Natrium auf ω-Jodacetophenon, erhielten Paal und Schulze[3]) zwei stereomere Tribenzoyl-1,2,3-cyklopropane von der Formel:



welche als cis- und trans-Verbindungen unterschieden wurden und bei bzw. 205 und 292° schmelzen.

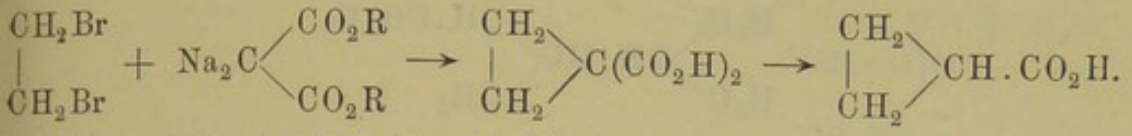
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2138 (1883); **17**, 1441 (1884). — [2]) Journ. chem. Soc. **61**, 67 (1892). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2425 (1903).

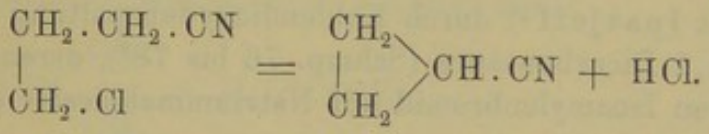
3. Carbonsäuren der Cyklopropanreihe.

a) Monocarbonsäuren.

Cyklopropancarbonsäure, $C_3H_5.CO_2H$, erhielt Perkin jun. 1883 durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Dinatriummalonsäureester, Verseifen des Trimethylen-1, 1-dicarbonsäureesters und Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Dicarbonsäure [1]):



Fittig und Roeder [2]) stellten die Säure in derselben Weise dar, hielten sie aber für eine Vinylessigsäure, $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$. Diese Annahme wurde von Perkin jun. als irrig erwiesen (vgl. S. 24). Wie schon erwähnt (S. 427), wurde die Säure auch von Idzkowska und Wagner durch Oxydation von Acetylcyklopropan erhalten. Sie entsteht ferner nach Henry und Dalle [3]) durch Verseifen ihres Nitrils [4]), welches aus γ-Chlorbuttersäurenitril durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 180° gebildet wird:



Die Cyklopropancarbonsäure siedet in reinem Zustande bei 182° und bildet ein farbloses, schwach riechendes Öl, welches in Wasser etwas löslich ist und bei 16 bis 17° schmilzt. Brom wirkt auf die Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Erhitzen verschwindet seine Farbe unter Bromwasserstoffentwickelung.

Der Äthylester, $C_3H_5.CO_2C_2H_5$, siedet bei 134°, der Isobutylester, $C_3H_5.CO.O.CH_2.CH(CH_3)_2$, bei 173 bis 174°, der Ester mit dem Cyklopropylcarbinol, $C_3H_5.CO.O.CH_2.C_3H_5$, bei 191°.

Durch Einwirkung von zwei Molen Phosphortrichlorid auf drei Mole der Cyklopropancarbonsäure entsteht das Chlorid der Säure $C_3H_5.COCl$ als bewegliche, bei 119° siedende Flüssigkeit, welche sich wie Acetylchlorid verhält.

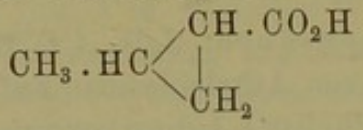
Das Amid, $C_3H_5.CO.NH_2$, aus dem Chlorid mittels wässerigem Ammoniak erhalten, kristallisiert aus Äther in schönen Kristallen vom Schmelzp. 120°, welche in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich sind (Henry und Dalle). Kishner, welcher das Amid ebenfalls dargestellt hat, gibt den Schmelzp. zu 124 bis 124,5° an [5]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 54, 323 (1884); **18**, 1734 (1885). — [2]) Ibid **16**, 372 (1883); Ann. Chem. Pharm. **227**, 13 (1885). — [3]) Bull. Acad. roy. Belgique **1901**, 249; **1902**, 36; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1357; **1932**, I, 913. — [4]) Henry, Bull. Acad. roy. Belgique **1898**, 148. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 377 (1901).

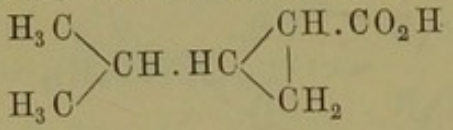
Außerdem sind zwei homologe Cyklopropancarbonsäuren bekannt, nämlich

Methyl-2-cyklopropancarbonsäure-1



und

Isopropyl-2-cyklopropancarbonsäure-1

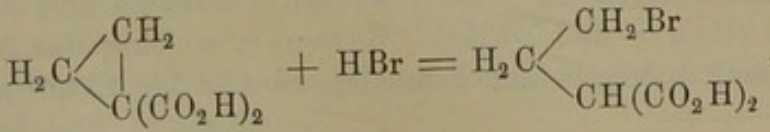


Methyl-2-cyklopropancarbonsäure-1, $C_3H_4(CH_3).CO_2H$, wurde von Marburg[1]), neben Valerolakton, durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Methyl-2-cyklopropandicarbonsäure-1,1 erhalten. Sie stellt eine bei 190 bis 191° (Druck 745 mm) siedende, leicht bewegliche und stark ätzende Flüssigkeit dar, welche in etwa 12 Tln. Wasser löslich ist. Das Calciumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ca + 1^1/_2H_2O$, bildet fettglänzende, in Wasser leicht lösliche Nädelchen.

Isopropyl-2-cyklopropancarbonsäure-1, $C_3H_4(C_3H_7).CO_2H$, erhielt Ipatjeff[2]) durch Kohlendioxydabspaltung aus der entsprechenden 1,1-Dicarbonsäure (Schmp. 76 bis 78°), deren Ester durch Einwirkung von Isoamylenbromid auf Natriummalonester entsteht.

b) Dicarbonsäuren.

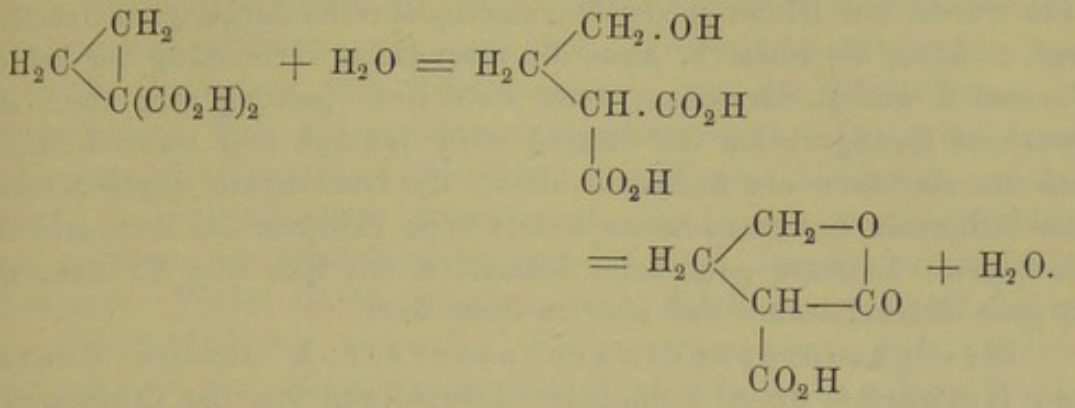
Cyklopropandicarbonsäure-1,1, $C_3H_4(CO_2H)_2$, wurde von Perkin jun.[3]) durch Verseifen ihres aus Äthylenbromid und Natriummalonsäureester entstehenden Esters erhalten. Fittig und Roeder[4]) stellten gleichzeitig dieselbe Substanz dar, hielten sie aber für eine Vinylmalonsäure. Sie kristallisiert aus Äther in schönen Kristallen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, bei 140 bis 141° schmelzen und schon bei 160° Kohlendioxyd abgeben, unter Bildung der Monocarbonsäure (S. 433). Brom wirkt in der Kälte auf die trockene Säure nur langsam ein, beim Erwärmen verschwindet die Farbe, jedoch stets unter Bromwasserstoffentwickelung (Perkin). Durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure wird der Cyklopropanring unter Bildung von Bromäthylmalonsäure gesprengt:



---

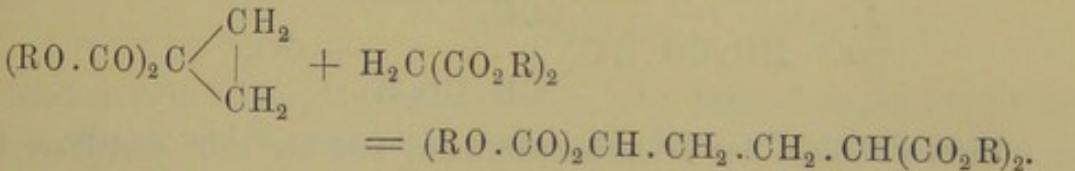
[1]) Ann. Chem. Pharm. **294**, 89 (1897). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 351 (1902). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 56, 323 (1884); **18**, 1734 (1885). — [4]) Ibid. **16**, 372 (1883); Ann. Chem. Pharm. **227**, 13 (1885).

Dies findet auch beim kurzen Kochen mit Schwefelsäure (1 : 1) statt, indem Carbobutyrolaktonsäure gebildet wird (Fittig und Roeder):

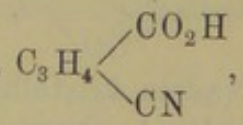


Beim Erhitzen entsteht, unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd, neben der Cyklopropancarbonsäure, auch Butyrolakton. Gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung und naszierenden Wasserstoff (Natriumamalgam) ist die Dicarbonsäure beständig[1]).

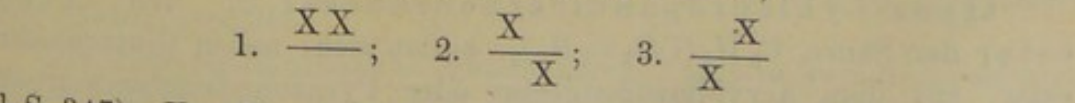
Der Äthylester, $C_3H_4(CO_2C_2H_5)_2$, ist ein bei 206 bis 208° siedendes Öl. Der Ester erleidet beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Natriummalonsäureester eine eigentümliche Aufspaltung, wobei Butantetracarbonsäureester gebildet wird:



Ähnlich entsteht mit Natriummethylmalonsäureester Methylbutantetracarbonsäureester (Bone und Perkin jun.[2]).

Das Halbnitril der Cyklopropandicarbonsäure-1, 1,  , entsteht als Ester durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Natriumcyanessigester (Carpenter und Perkin jun.[3]) und schmilzt bei 149°. Es gelingt nicht, durch Abspaltung von Kohlensäure, zum Cyancyklopropan zu kommen.

Außer der 1, 1-Dicarbonsäure des Cyklopropans kann der Theorie nach nur eine weitere strukturisomere Säure, die Cyklopropandicarbonsäure-1, 2, existieren. Sie vermag aber in drei geometrisch isomeren Formen aufzutreten, nämlich (CO_2H = X):

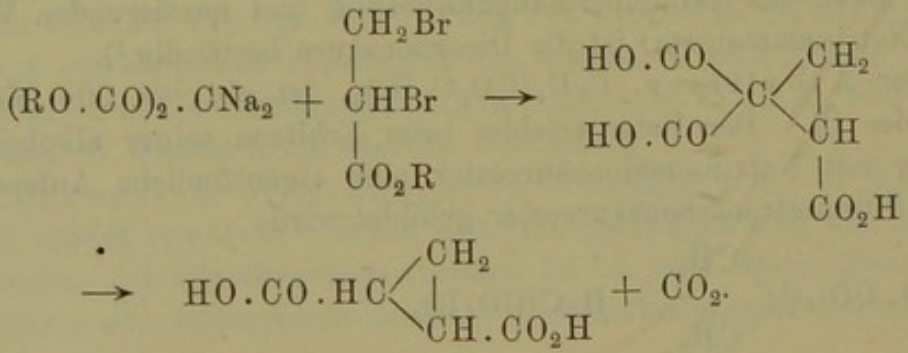


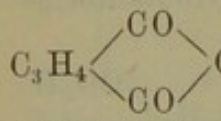
(vgl. S. 347). Von diesen ist 1. inaktiv und unspaltbar, 2. und 3. aktiv und racemisierbar. Tatsächlich sind zwei synthetisch dargestellte

[1]) Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 704 (1890). — [2]) Chem. News **70**, 287 (1894); Chem. Centralbl. **1895**, I, 205. — [3]) Journ. chem. Soc. **75**, 921 (1899).

Säuren dieses Typus, welche beide inaktiv sind, dargestellt worden. Die eine wird als cis-Säure, die zweite als trans-Säure bezeichnet[1]). Jene würde, aus früher in der Hexamethylenreihe dargelegten Gründen (vgl. S. 338), die Form 1, diese die racemische Verbindung der beiden Formen 2. und 3. darstellen; doch steht ihre Spaltung noch aus. Die genannte Konfiguration der Säuren wird dadurch sehr wahrscheinlich, daß die cis-Säure ein Anhydrid bildet, die trans-Säure dagegen keins. Das Silbersalz der trans-Säure liefert beim Erhitzen das Anhydrid der cis-Säure. Letztere geht beim Schmelzen mit Kali oder Erhitzen mit 50proz. Schwefelsäure auf 150° in diese über.

cis-Cyklopropandicarbonsäure-1, 2 erhielten Conrad und Guthzeit[2]) durch Kohlendioxydabspaltung von der Cyklopropantricarbonsäure, deren Triäthylester durch Einwirkung von $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureester auf Natriummalonsäureester entsteht:



Beim Erhitzen der Tricarbonsäure auf 184 bis 190° destilliert ein Öl über, welches größtenteils aus dem Anhydrid der Säure,  , besteht[3]). Wird das bei 59° schmelzende, in glänzenden Nadeln kristallisierende Anhydrid auf 140° mit Wasser erhitzt, so erhält man durch Eindampfen der Lösung die cis-Säure in glasglänzenden, prismatischen Kristallen, welche bei 139° schmelzen. Ferner wird die Säure durch Erhitzen von Cyklopropantetracarbonsäure-1, 1, 2, 2 erhalten (Guthzeit[4]). Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Weder Kaliumpermanganat in der Kälte, noch Natriumamalgam beim Kochen wirkt darauf ein[5]).

Das Calciumsalz, $C_5H_4O_4Ca$, kristallisiert aus Wasser in seidenglänzenden Nadeln, welche lufttrocken wasserfrei sind.

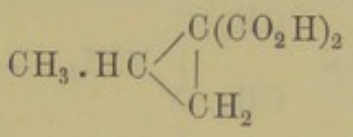
trans-Cyklopropandicarbonsäure-1, 2. Der Äthylester der Säure, $C_3H_4(CO_2C_2H_5)_2$, bildet sich, neben Glutaconsäureester, aus dem Acryldiazoessigester oder Pyrazolindicarbonsäureester

---

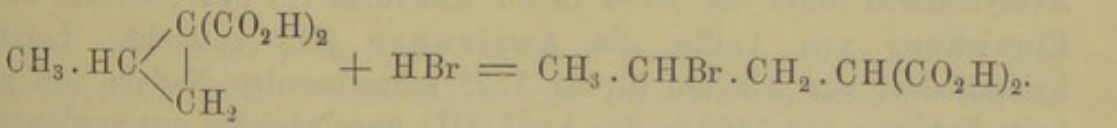
[1]) v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **245**, 128 (1888); Buchner, ibid. **284**, 203 (1895). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1186 (1884); vgl. Perkin jun., ibid. **19**, 1056 (1886). — [3]) Vgl. Kötz und Stalmann, Journ. prakt. Chem. [2] **68**, 156 (1903). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **256**, 197 (1890). — [5]) Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 705 (1890).

durch Erhitzen auf 160 bis 185° (Buchner[1]). Die durch Verseifen daraus erhaltene rohe Säure wird durch Kristallisieren aus Wasser oder aus Äther von Glutaconsäure, deren letzte Spuren vermittelst Kaliumpermanganat entfernt werden, getrennt. Außerdem entsteht die Säure eigentümlicherweise, statt Glutaconsäure, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Bromglutarsäureester[2]). Die reine trans-Cyklopropandicarbonsäure kristalliert aus Wasser in derben, optisch anisotropen Kristallen, aus Äther wurden zu Drusen vereinigte Nädelchen erhalten; der Schmelzpunkt liegt bei 175°. Der Körper destilliert unzersetzt. Weder durch Erhitzen, noch durch Acetylchlorid kommt eine Anhydridbildung zustande. Kaliumpermanganat und Natriumamalgam sind ohne Einwirkung. Das Zinksalz ist in kaltem Wasser viel löslicher als in heißem.

Methyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2, 2. Der Äthylester bildet sich bei der Einwirkung von Propylenbromid auf Natriummalonsäureester und stellt eine wasserhelle, bei 221 bis 222° siedende Flüssigkeit dar. Die daraus durch Verseifen mit Baryumhydroxyd entstehende freie Säure von der Konstitution



kristallisiert in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 113,5° und ist in Alkohol und Wasser leicht löslich (Marburg[3]). Ihr Verhalten, die Zusammensetzung und der Kristallwassergehalt zeigen, daß sie von der Allylmalonsäure verschieden ist und daher ringförmige Struktur hat. Bromwasserstoff spaltet sie auf unter Bildung von γ-Brom-propylmalonsäure:



Da diese Säure auch aus Allylmalonsäure entsteht, so enthält sie eine normale Kohlenstoffkette, und die Spaltung findet zwischen den tertiären und quaternären Kohlenstoffatomen statt. Mit Brom entsteht aus der ursprünglichen Säure ein Additionsprodukt, $C_4H_6Br_2(CO_2H)_2$; gegen Kaliumpermanganat ist sie beständig. Bei der trockenen Destillation wird neben Methyl-1-cyklopropancarbonsäure-2 (vgl. S. 242) vorwiegend Valerolakton gebildet.

Die Methylcyklopropandicarbonsäure-2, 2 muß in zwei Komponenten optisch spaltbar sein, von der Konfiguration (X = CO_2H, Y = CH_3):

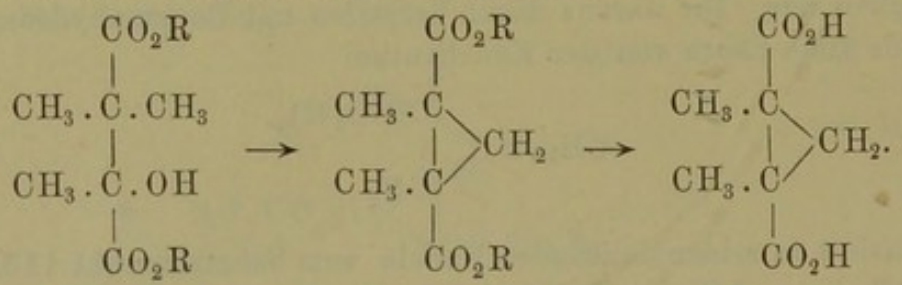
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 701 (1890); Ann. Chem. Pharm. 284, 197, 212 (1895). — [2]) Bowtell, Perkin jun., Chem. Centralbl. 1900, I, 284. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 294, 89 (1897); vgl. Kötz und Stalmann, Journ. prakt. Chemie [2] 68, 156 (1903).

$$1.\ \frac{XY}{X};\quad 2.\ \frac{YX}{X}.$$

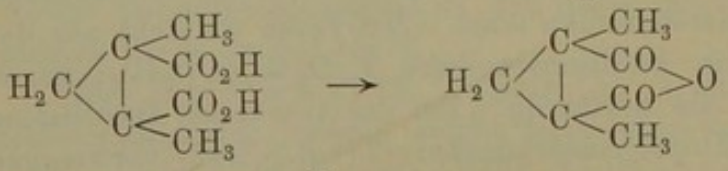
cis-Methyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 wurde von Preisweck[1]) durch Kohlendioxydabspaltung aus der Methyl-1-cyklopropan-2, 3, 3-tricarbonsäure, bei der Destillation derselben, erhalten. Sie geht dabei als Anhydrid über (daher die Konstitution als cis-Säure), welches ein in Wasser unlösliches Öl darstellt. Dieses löst sich beim Erwärmen mit Wasser zu der Säure auf, welche aus Chloroform in undeutlichen Kristallen vom Schmelzp. 108° erhalten wird. Sie ist in Wasser und in Äther sehr leicht löslich.

cis-Dimethyl-1, 2-cyklopropandicarbonsäure-1, 2. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trimethyloxybernsteinsäureester entsteht, wie Paolini[2]) gefunden hat, statt des Trimethylchlorbernsteinsäureesters der Diäthylester der cis-Dimethyl-1, 2-cyklopropandicarbonsäure-1, 2, ein bei 110 bis 115° (Druck 15 mm) siedendes Öl, woraus die freie Säure durch Verseifen resultiert:

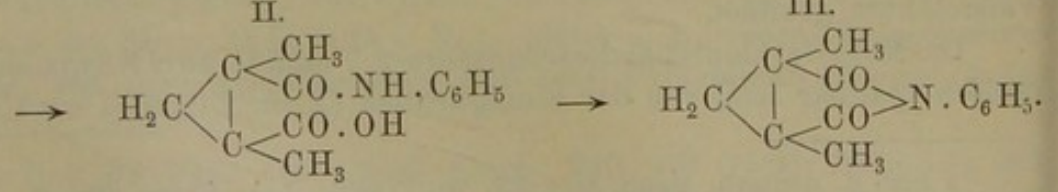


Letztere kristallisiert aus Wasser in prismatischen Kristallen, welche bei 153 bis 154° schmelzen. Das Calciumsalz hat die Zusammensetzung $C_7H_8O_4Ca + H_2O$. Die Säure zeigt sich gegen Kaliumpermanganat und Brom unempfindlich und ist daher ringförmig gebaut. Acetylchlorid führt die Säure in ihr Anhydrid (I.) über, woraus durch Einwirkung von Anilin die Anilsäure (II.) entsteht. Letztere kristallisiert aus Alkohol in bei 157° schmelzenden Nadeln und geht beim Erhitzen auf 170° in das Anil (III.) über, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 105° erhalten wird:

I.



II. III.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1086 (1903). — [2]) Gazz. chim. ital. **30**, II, 497 (1901); Chem. Centralbl. **1901**, II, 512.

Von den drei zu erwartenden Formen:

$$1.\ \frac{X\ X}{Y\ Y};\quad 2.\ \frac{X\ Y}{Y\ X};\quad 3.\ \frac{Y\ X}{X\ Y},$$

hat die Säure, wegen der Anhydrid- und Anilbildung, die cis-Konfiguration 1. und ist daher unspaltbar.

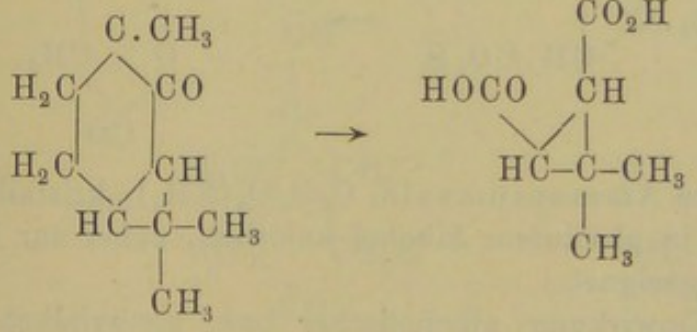
Die Caronsäure oder Dimethyl-1,1-cyklopropandicarbonsäure-2,3 wurde von v. Baeyer und Ipatjew[1]) durch Oxydation von Caron mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade dargestellt. Dabei entsteht als Hauptprodukt die anhydridbildende cis-Caronsäure, in kleinerer Menge die nicht anhydrisierbare trans-Caronsäure. Von den zu erwartenden drei Formen ($X = CO_2H$; $Y = CH_3$):

$$1.\ \frac{X\,Y\,X}{Y};\quad 2.\ \frac{Y\,X}{X\,Y};\quad 3.\ \frac{X\,Y}{Y\,X},$$

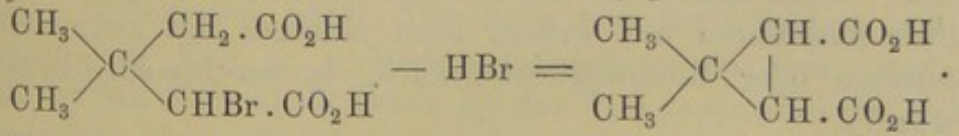
hat die cis-Säure die Konfiguration 1., die trans-Säure stellt die racemische Verbindung der beiden optisch aktiven Formen 2. und 3. dar und wäre daher optisch spaltbar.

Die Bildung der Caronsäuren aus dem Caron wurde von v. Baeyer in folgender Weise erläutert, welche die Erklärung der Konstitution des Carons einschließt:

Caron → Caronsäure



Daß die Caronsäuren diese Struktur besitzen, wurde durch ihre totale Synthese seitens Perkin jun. und Thorpe[2]) bewiesen. Sie erhielten nämlich sowohl cis- wie trans-Caronsäure, mit den von v. Baeyer und Ipatjew angegebenen Eigenschaften, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α-Brom-$\beta\beta$-dimethylglutarsäureester:



Die beiden Säuren lassen sich vermittelst der Ammoniumsalze trennen, von denen das Salz der cis-Säure in heißem Alkohol leicht, das der trans-Säure weniger löslich ist.

Die cis-Caronsäure löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser und kristallisiert daraus in großen Tafeln, welche bei 176°

---

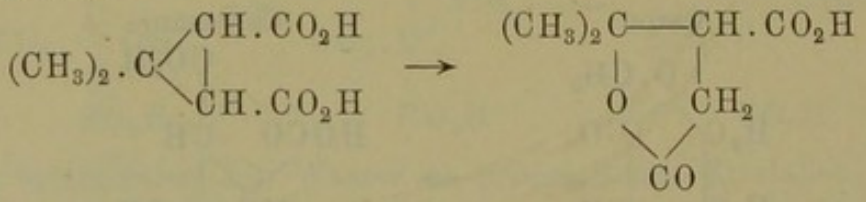
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2796 (1896). — [2]) Proc. Chem. Soc. 1897—1898, 107; Journ. Chem. Soc. 75, 48 (1899).

schmelzen. Sie ist in Äther ziemlich schwer, in Ligroin schwer und in Chloroform gar nicht löslich. Kaliumpermanganat, Brom, Natriumamalgam und heiße verdünnte Schwefelsäure wirken darauf nicht ein.

Unter den Salzen ist das Ammoniumsalz am meisten charakteristisch und kristallisiert beim Eindampfen der mit Ammoniak übersättigten Lösung. Die Kristalle lösen sich in heißem Alkohol und werden daraus durch Äther in schönen Nadeln abgeschieden.

Das Anhydrid, $(CH_3)_2C_3H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, bildet sich beim Destillieren der Säure oder vermittelst Acetylchlorid, sowie durch Erhitzen der trans-Säure mit Essigsäureanhydrid. Es kristallisiert aus Äther in glänzenden Tafeln, welche bei 56° schmelzen.

Die trans-Caronsäure ist in Äther schwer, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem viel leichter löslich und kristallisiert daraus in Prismen, welche bei 213° schmelzen. Bis 245° erhitzt, gibt sie kein Wasser ab und bildet daher kein eigenes Anhydrid. Sie zeigt die gleiche Beständigkeit gegen oxydierende und reduzierende Agenzien, wie die cis-Säure. Durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure geht sowohl die cis- wie die trans-Caronsäure in Terebinsäure über:



Das saure Ammoniumsalz, $C_7H_9O_4(NH_4)$, kristallisiert in Prismen und ist in absolutem Alkohol unlöslich, daher zur Trennung der Caronsäuren geeignet.

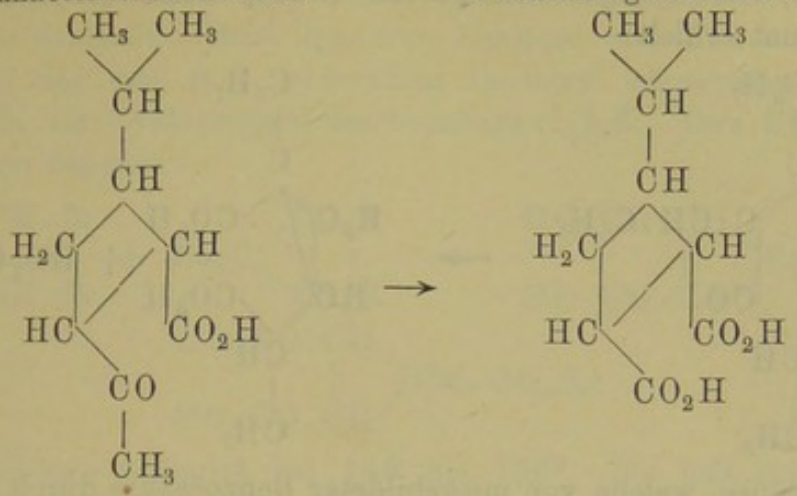
Durch Einwirkung alkoholischer bzw. methylalkoholischer Kalilauge auf $\alpha\alpha$-Dibrom-$\beta\beta$-dimethylglutarsäureester entstehen Äthoxy-1-caronsäure bzw. Methoxy-1-caronsäure. Erstere bildet aus Benzol oder Wasser lange Nadeln vom Schmelzp. 138°, letztere kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in Prismen, welche bei 148° schmelzen. Beide lassen sich beim Erhitzen mit Acetanhydrid in ölige Anhydride überführen und gehen, beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Bromwasserstoffsäure, in $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure über[1]).

Als eine Isopropyl-3-cyklobutandicarbonsäure-1, 2 wurde die α-Tanacetogendicarbonsäure aufgefaßt, welche Semmler[2]) durch Oxydation der aus Tanaceton oder Thujon entstehenden α-Tanacetketocarbonsäure mit Brom und Alkali erhielt:

---

[1]) Perkin, Thorpe und Walker, Proc. Chem. Soc. **16**, 149 (1900); Journ. Chem. Soc. **79**, 729, 759 (1901). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 348 (1892).

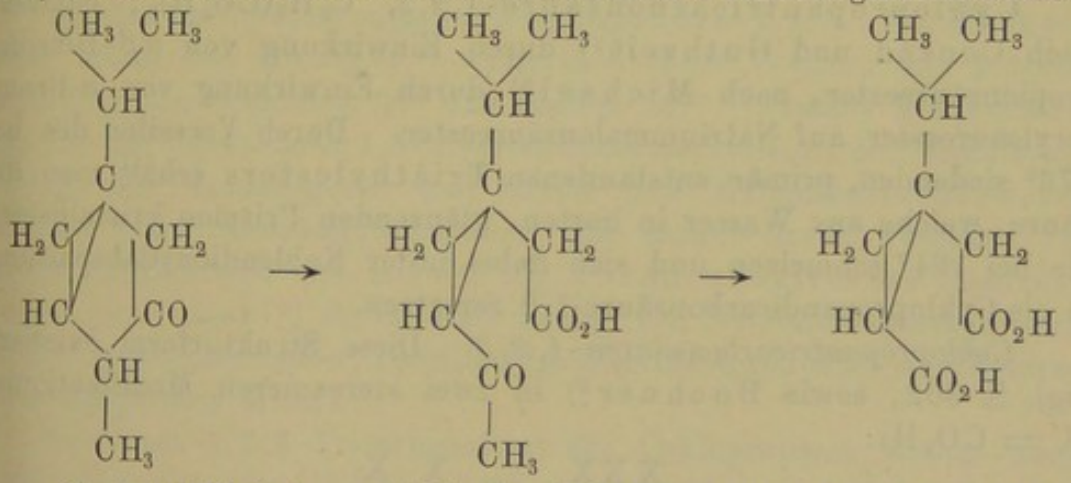
Tanacetketocarbonsäure → α-Tanacetogendicarbonsäure



Diese Konstitution haben ihr zunächst Tiemann und Semmler[1]) gegeben; dieselbe wurde später von Fromm[2]) verteidigt, welcher die Säure durch Oxydation des Sabinols, $C_{10}H_{15}.OH$, erhielt.

Faßt man aber das Thujon als nach der späteren Semmlerschen[3]) Formel zusammengesetzt (vgl. S. 187) auf, so müßte der α-Tanacetogencarbonsäure die folgende Formel zukommen:

Thujon oder Tanaceton → α-Tanacetketocarbonsäure → α-Tanacetogendicarbonsäure



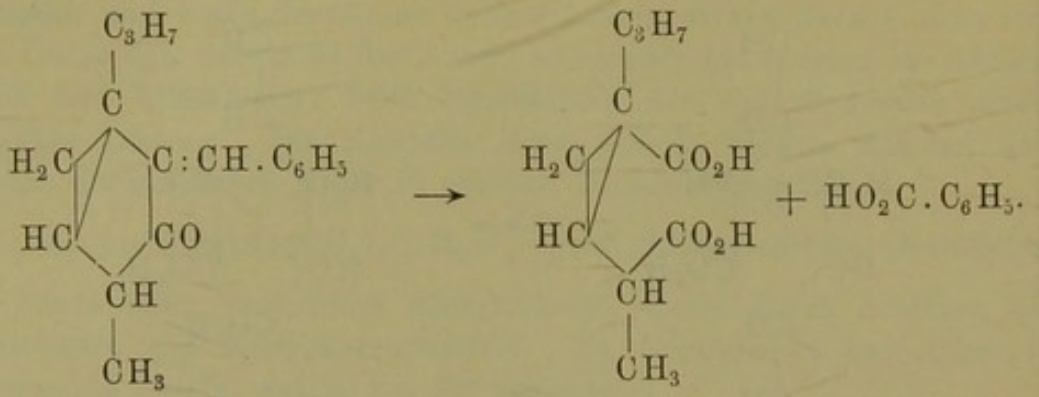
Sie kristallisiert aus siedendem Wasser in Blättchen, welche bei 141,5° schmelzen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie in ein Anhydrid, $C_9H_{12}O_3$, über, welches aus Petroläther in Nadeln vom Schmelzp. 55° erhalten wird. Die Säure oder ihr Anhydrid geht beim Schmelzen mit Kali in α-Isopropylbernsteinsäure über, und beim Destillieren mit Natronkalk geben sie das Tanacetophoron, $C_8H_{12}O$, welches unter 13 mm Druck bei 89 bis 90° siedet und dem Campherphoron ähnlich ist.

Ein Homologes der α-Tanacetogendicarbonsäure stellt die Homotanacetondicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, dar, welche Semmler[4]) durch

---

[1]) Tiemann und Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 431 (1897); Semmler, ibid. 33, 277; vgl. Wagner und Ertschikowski, ibid. 29, 885 (1896). — [2]) Fromm, ibid. 31, 2025 (1898); 33, 1192 (1900). — [3]) Ibid. 33, 277 (1900). — [4]) Ibid. 36, 4368 (1903).

Oxydation von Benzylidentanaceton (Benzylidenthujon) mit Kaliumpermanganat erhielt:



Die Säure, welche von mitgebildeter Benzoësäure durch Destillation unter 10 mm Druck getrennt wird und dabei bei etwa 200° siedet, schmilzt bei 148°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie in ihr Anhydrid, $C_{10}H_{14}O_3$, über, welches unter 15 mm Druck bei 157 bis 158° siedet.

c) Tri- und Polycarbonsäuren.

Cyklopropantricarbonsäure-1,2,2, $C_3H_3(CO_2H)_3$, entsteht nach Conrad und Guthzeit[1]) durch Einwirkung von $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureester, nach Michael[2]) durch Einwirkung von α-Bromacrylsäureester auf Natriummalonsäureester. Durch Verseifen des bei 276° siedenden, primär entstandenen Triäthylesters erhält man die Säure, welche aus Wasser in harten, glänzenden Prismen kristallisiert, die bei 184° schmelzen und sich dabei unter Kohlendioxydabspaltung in cis-Cyklopropandicarbonsäure-1,2 zersetzen.

Cyklopropantricarbonsäuren-1, 2, 3. Diese Strukturform existiert (vgl. S. 352, sowie Buchner[3]) in zwei stereomeren Modifikationen ($X = CO_2H$):

$$1.\ \frac{XXX}{};\quad 2.\ \frac{X\ X}{X},$$

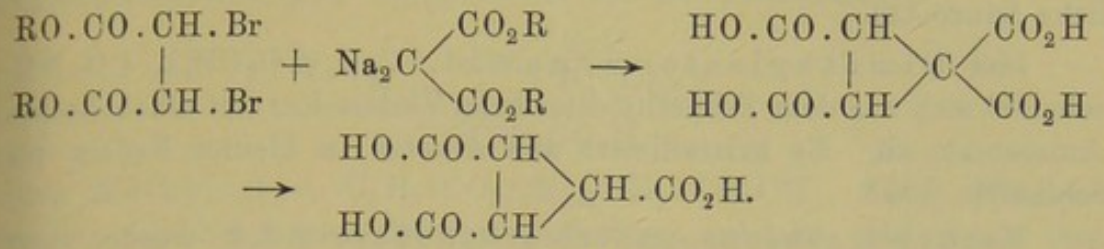
welche beide inaktiv sind. Die Form 1. ist von Buchner cis-1,2,3-Säure, die Form 2. als trans-1,2,3-Säure genannt worden. Beide sind bekannt.

Die cis-Cyklopropantricarbonsäure-1,2,3 wurde von Perkin jun.[4]) durch Kondensation von Dibrombernsteinsäureester und Natriummalonsäureester erhalten. Als erstes Produkt erscheint der bei 245 bis 247° siedende Tetraäthylester der Cyklopropantetracarbonsäure-1,1,2,3. Der Ester ergibt beim Verseifen die freie 1,1,2,3-Tetracarbonsäure, welche eine in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton leicht, in Ligroin, Benzol und Toluol schwer lösliche,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1185 (1884). — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 132 (1887). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **284**, 207 (1895). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1652 (1884); Journ. Chem. Soc. **47**, 826 (1885).

kristallinische, bei 95 bis 100° unter Kohlensäureentwickelung schmelzende Masse darstellt. Beim längeren Erhitzen auf 190 bis 200° im Ölbade wird das eine in 1. befindliche Carboxyl abgespalten, und es resultiert die cis-Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3. Ihre Bildung erhellt aus dem Schema:



Die cis-Säure schmilzt bei 145 bis 150°. Sie läßt sich, wegen ihrer Leichtlöslichkeit in den gewöhnlichen Solventien, nur aus einem Gemisch von Benzol und wenig Alkohol kristallinisch erhalten. Beim Erhitzen bildet sich unter Wasserabspaltung ein Sublimat, welches in Äther schwer löslich ist und wahrscheinlich das Anhydrid der Säure darstellt. Auf Zusatz von Calciumchlorid zu der Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Calciumsalz, welches in heißem Wasser beträchtlich schwerer löslich ist als in kaltem, erst beim Erwärmen aus.

Die trans-Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3. Der Methylester dieser von Buchner[1]) entdeckten Säure, welcher aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 59° und Siedep. 267° (732 mm) kristallisiert, entsteht aus Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonsäuremethylester, dem Additionsprodukt von Diazoessigester und Fumar- bzw. Maleïnsäureester, durch Erhitzen unter Stickstoffabspaltung. Die daraus durch Verseifen erhaltene Säure erwies sich mit der sog. Pseudoaconitsäure identisch, welche Schacherl[2]) durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Brommaleïnsäureester, Verseifen des Reaktionsproduktes und Kohlendioxydabspaltung erhielt.

Die trans-1, 2, 3-Tricarbonsäure des Cyklopropans, welche auch durch Verseifen des Cyklopropanhexacarbonsäure-1, 1, 2, 2, 3, 3-esters entsteht (Kötz und Stalmann[3]), scheidet sich aus höchst konzentrierter, heißer wässeriger Lösung in Nädelchen aus, welche bei 220° schmelzen. Sie ist gegen Kaliumpermanganat, gegen Natriumamalgam und Halogenwasserstoffsäuren sehr beständig[4]); weder konzentrierter Bromwasserstoff bei 100°, noch konzentrierte Salzsäure bei 240° greifen sie an.

Das Calciumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 8H_2O$, scheidet sich in der Kälte nach längerem Stehen ab. Aus einer kaltgesättigten Lösung dieses Salzes werden beim Erwärmen schöne Kristalle eines anderen Salzes erhalten.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2640 (1888); **23**, 2583 (1890); Buchner und Witter, Ann. Chem. Pharm. **273**, 241 (1893); **284**, 219 (1895). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **229**, 95 (1885). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **68**, 156 (1903). — [4]) Buchner, Ann. Chem. Pharm. **284**, 199 ff. (1895).

Beim Destillieren der trans-1, 2, 3-Säure, sowie beim Kochen derselben mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht die Anhydridsäure, $C_3H_3(CO_2H)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, welche bei 189° schmilzt und unzersetzt destillierbar ist. Sie wandelt sich mit Wasser wieder in die ursprüngliche Säure um.

Das Dimethylestermonamid, $C_3H_2(CO_2CH_3)_2.CO.NH_2$, scheidet sich aus dem Trimethylester beim Vermischen mit alkoholischem Ammoniak ab. Es kristallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 185°.

Methyl-1-cyklopropantricarbonsäure-2, 3, 3 wurde zuerst von Hjelt[1]) dargestellt und als Äthylidenäthenyltricarbonsäure

$$CH_3.CH:C(CO_2H)-CH(CO_2H)_2$$

beschrieben. Der Diäthylester, $C_7H_8O_6$, entsteht nämlich durch Einwirkung von α-Chlorcrotonsäureester auf Natriummalonsäureester und siedet bei 285 bis 287°. Denselben Ester erhielt Preisweck[2]) aus αβ-Dibrombuttersäureester, sowie aus α-Bromcrotonsäureester und Natriummalonsäureester. Die erstere Reaktion findet in folgender Weise statt:

$$\begin{matrix}CH_3.CHBr\\|\\CHBr\\|\\CO_2R\end{matrix} + Na_2C\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} = 2\,NaBr + \begin{matrix}CH_3.CH\\|\\CH\\|\\CO_2R\end{matrix}C(CO_2R)_2.$$

Wird der unter 15 mm Druck bei 163 bis 164° siedende Ester mit überschüssigem, alkoholischem Kali (3 Molen KOH) verseift, so entsteht das Kaliumsalz des zweifach sauren Esters,

$$CH_3.C_3H_2(CO_2H)_2(CO.OC_2H_5) + 2\,H_2O,$$

welcher bei 70°, und, nach Vertreiben des Kristallwassers, bei 150° schmilzt. Beim Verseifen des Triäthylesters mit wässeriger Kalilauge oder Barytwasser entsteht die freie Tricarbonsäure, welche, aus Wasser umkristallisiert, derbe Kristalle bildet, die sich bei 215° unter Bildung von Methyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 (S. 437) zersetzen. Die Säure ist in heißem Wasser sehr leicht, in Äther schwer löslich.

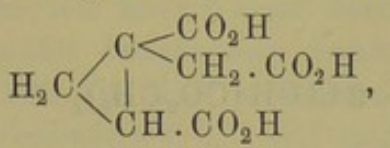
Methyl-1-cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3, $C_3H_2(CH_3)(CO_2H)_3$. Der bei 77° schmelzende Trimethylester bildet sich durch Destillation des aus Citraconsäureester und Diazoessigester entstehenden Methylpyrazolin-3, 4, 5-tricarbonsäureesters. Die Methylcyklopropantricarbonsäure bildet aus Äther harte Kristallkrusten, welche bei 191° unter Zersetzung schmelzen. Bei weiterem Erhitzen destilliert

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2833 (1884). — [2]) Ibid. **36**, 1085 (1903).

ein bald erstarrendes Öl, wahrscheinlich ein Anhydrid, über. Daraus würde hervorgehen, daß sich zwei Carboxyle auf einer Seite der Ringebene befinden (Buchner und Dessauer[1]).

Eine Isomere der beiden letzterwähnten Säuren bildet die Cyklopropandicarbon-1,2-essigsäure, von der Konstitution

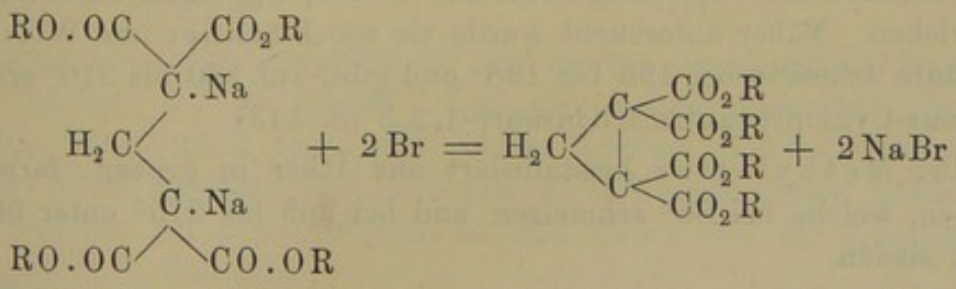


deren Methylester, $C_3H_3(CO_2CH_3)_2CH_2.CO_2CH_3$, durch Erhitzen des Pyrazolindicarbonessigsäuremethylesters entsteht (Buchner und Dessauer[2]). Letzterer Ester bildet sich durch Kondensation von Itaconsäureester mit Diazoessigester.

Die freie Cyklopropandicarbonessigsäure resultiert bei der Hydrolyse des Methylesters und wird vermittelst Kaliumpermanganat von einer mitgebildeten ungesättigten Säure befreit. Sie scheidet sich aus der konzentrierten Ätherlösung in harten Kristallkrusten aus, und beginnt bei 180° sich zu zersetzen, um bei 212° unter Aufschäumen zu schmelzen. Gegen Soda und Kaliumpermanganat ist sie beständig. Welche von den beiden racemischen Formen, die durch 1. und 2. bzw. 3. und 4. dargestellt werden ($X = CO_2H$; $Y = CH_2.CO_2H$), in dieser Säure vorliegt, bleibt unentschieden:

$$1.\ \frac{XX}{Y};\quad 2.\ \frac{XX}{Y};\quad 3.\ \frac{X}{YX};\quad 4.\ \frac{X}{XY}.$$

Cyklopropantetracarbonsäure-1,1,2,2 hat Perkin jun.[3]) zuerst unter den Händen gehabt, wenn auch nicht in reinem Zustande. Guthzeit und Dressel[4]) stellten nach der Perkinschen Methode, welche auf der Einwirkung von Brom auf Dinatriumdicarboxylglutarsäureester beruht:

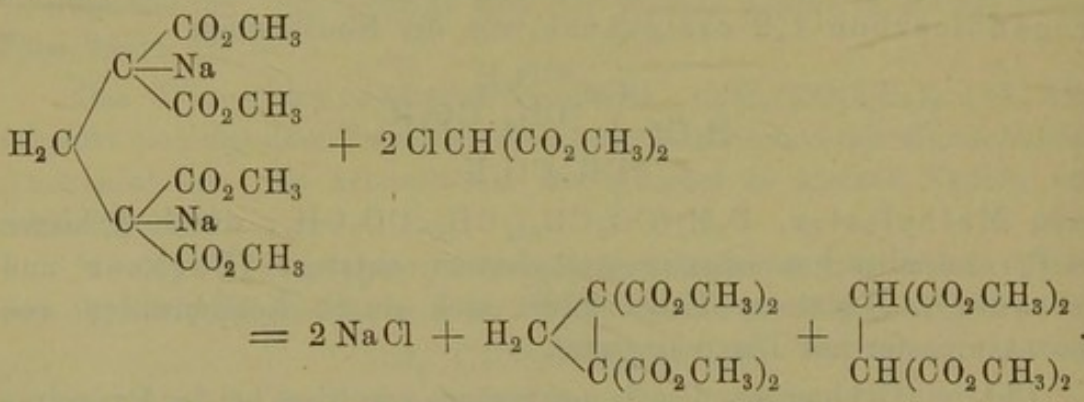


den Tetraäthylester der Säure dar. Letzterer kristallisiert aus Äther in langen Nadeln vom Schmelzp. 43° und Siedep. etwa 187° (Druck 12 mm). Die durch Verseifen daraus erhaltene Säure kristallisiert aus Wasser in großen glasglänzenden Kristallen, welche bei 200° unter lebhafter Kohlendioxydentwickelung zersetzt werden. Dabei entsteht das Anhydrid der cis-Cyklopropandicarbonsäure-1,2 (S. 436).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 877 (1894). — [2]) Ibid. **27**, 879 (1894). — [3]) Ibid. **19**, 1053 (1886). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **256**, 193 (1889).

Den Methylester, $C_3H_2(CO_2CH_3)_4$, erhielten Guthzeit und Engelmann[1]) bei der Einwirkung von Chlormalonsäureester auf Dinatriumdicarboxylglutarsäureester, nach folgender eigentümlichen Reaktion:



$$+ 2\,ClCH(CO_2CH_3)_2$$

$$= 2\,NaCl + H_2C\begin{cases} C(CO_2CH_3)_2 \\ | \\ C(CO_2CH_3)_2 \end{cases} + \begin{matrix} CH(CO_2CH_3)_2 \\ | \\ CH(CO_2CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Der Ester ist in Äther löslich und schmilzt bei 73°.

Über die Cyklopropantetracarbonsäure-1,1,2,3 vgl. S. 442. Nach Buchner[2]) ist sie als cis-1,2,3-trans-1-Säure von der Konfiguration

$$\overset{3}{X}\overset{1}{X}\overset{2}{X}\quad\overline{X}$$

zu bezeichnen. Sie wäre daher inaktiv und nicht spaltbar.

Die damit stereomere cis-1,2-trans-1,3-Cyklopropantetracarbonsäure, $C_3H_2(CO_2H)_4 + 2\,H_2O$, von der Konfiguration

$$\underline{\frac{XX}{XX};\ \frac{XX}{XX}'}$$

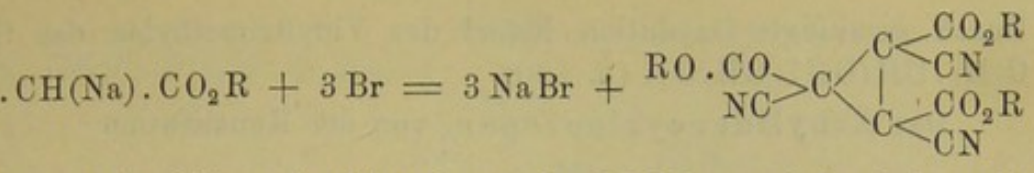
wäre eine racemische Verbindung zweier Komponenten. Sie wurde zuerst von Schacherl[3]) durch Einwirkung von Brommaleïnsäureester auf Natriummalonsäureester dargestellt und als Propargylentetracarbonsäure beschrieben. Näher untersucht wurde sie von Buchner und Witter[4]). Die Säure schmilzt bei 196 bis 198° und gibt, auf 180 bis 210° erhitzt, die trans-Cyklopropantricarbonsäure-1,2,3 (S. 443).

Der Methylester kristallisiert aus Äther in großen, farblosen Prismen, welche bei 85° schmelzen und bei 205 bis 215° unter 50 mm Druck sieden.

Die cis-1,2-trans-1,3-Cyklopropantetracarbonsäure entsteht auch durch Verseifen des Tricyan-1,2,3-cyklopropan-1,2,3-tricarbonsäureäthylesters, welcher nach Errera und Perciabosco[5]) durch Einwirkung von Brom oder Jod auf die Natriumverbindung des Cyanessigesters entsteht:

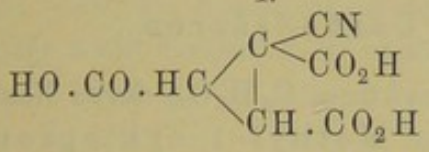
---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **66**, 122 (1902). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **284**, 207 (1895). — [3]) Ibid. **229**, 91 (1885). — [4]) Ibid. **284**, 223 (1895). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2976 (1900).

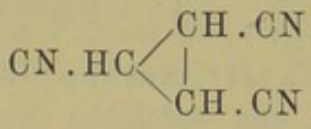


Der Ester kristallisiert in Blättchen oder Nadeln, welche bei 119° schmelzen. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht die Cyklopropantetracarbonsäure, verdünntes Barytwasser erzeugt in der Kälte zwei, bei 194 bis 195° bzw. 182 bis 184° schmelzende Körper, welche als Cyan-1-cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3 (I.) und Tricyan-1, 2, 3-cyklopropan (II.) angesprochen werden:

I.



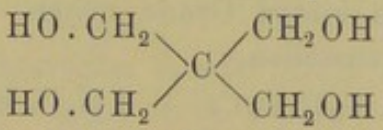
II.



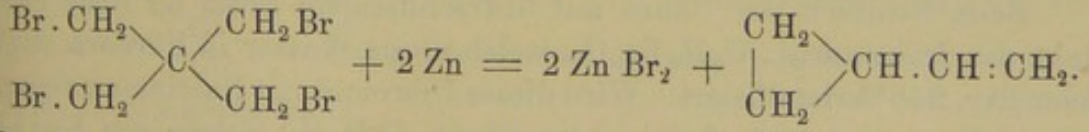
B. Ungesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

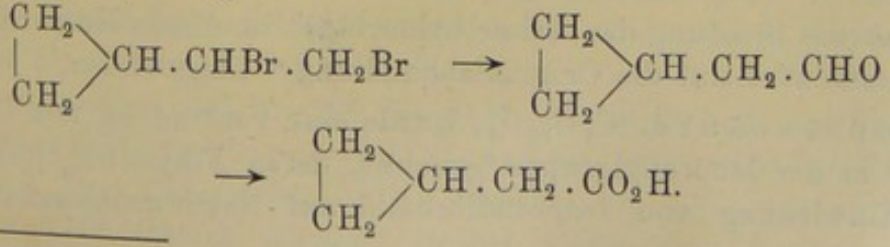
Als Vinylcyklopropan, $C_3H_5.CH:CH_2$, ist ein Kohlenwasserstoff zu bezeichnen, welchen Gustavson[1]) durch Erhitzen des aus Pentaerythrit entstehenden Tetrabromhydrins mit Zink und Alkohol auf 60 bis 70° erhielt. Falls dem Pentaerythrit die Konstitution



zukommt (Tollens und Wigand[2]), findet bei dieser Reaktion eine Umlagerung des Kohlenstoffskelettes statt:



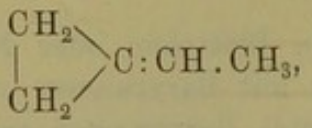
Das Vinylcyklopropan siedet bei 40° und besitzt das spezifische Gewicht $D_4^0 = 0{,}7431$; $D_0^{20} = 0{,}7229$. Daß der Kohlenwasserstoff die angegebene Konstitution hat, geht daraus hervor, daß sein Dibromid (S. 430) beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser einen Aldehyd[3]) liefert, welcher bei der Oxydation in eine Säure von der Zusammensetzung $C_5H_8O_2$ übergeht:



[1]) Compt. rend. **123**, 242 (1896). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **265**, 337 (1891). — [3]) Vgl. Gustavson und Bulatow, Journ. prakt. Chem. **54**, 97 (1896); [2] **56**, 93 (1897).

Durch gemäßigte Oxydation liefert das Vinyltrimethylen das Glykol, $C_3H_5.CH(OH).CH_2OH$ (S. 430).

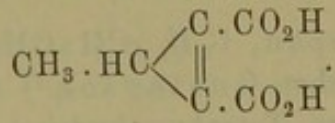
Das Äthylidencyklopropan, von der Konstitution



bildet sich durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf das Hydrojodid des Vinyltrimethylens (Gustavson). Es siedet bei 37,5° und zeigt das spez. Gew. $D_0^4 = 0{,}7235$.

2. Ungesättigte Carbonsäuren.

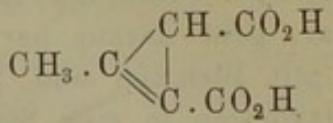
Methyltrimethenyldicarbonsäure, $C_6H_6O_4$, deren Name nach der von uns befolgten Nomenklatur Methyl-1-cyklopropen-2-dicarbonsäure-2,3 wäre, nannte Feist[1]) eine Verbindung, welche durch Einwirkung von konzentrierter Kalilösung auf Bromisodehydracetsäureester entsteht. Ihr wurde folgende Konstitution zugesprochen:



Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, schmilzt bei 200° und zersetzt sich einige Grade höher. Es gelingt nicht, ein Anhydrid der Säure darzustellen.

Das Calciumsalz, $C_6H_4O_4Ca + 3H_2O$, kristallisiert aus Wasser in gut ausgebildeten monoklinen Kristallen; zwei Mole des Kristallwassers entweichen leicht, das dritte erst bei 195 bis 200°.

Beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Brom im Rohr entsteht das Dibromid, $C_6H_6Br_2O_4$, welches aus Wasser in Körnern vom Schmelzp. 240° kristallisiert. Wird dieses Dibromid mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht eine isomere Säure, $C_6H_6O_4$, welche von Feist als asymmetrische Methyltrimethenyldicarbonsäure



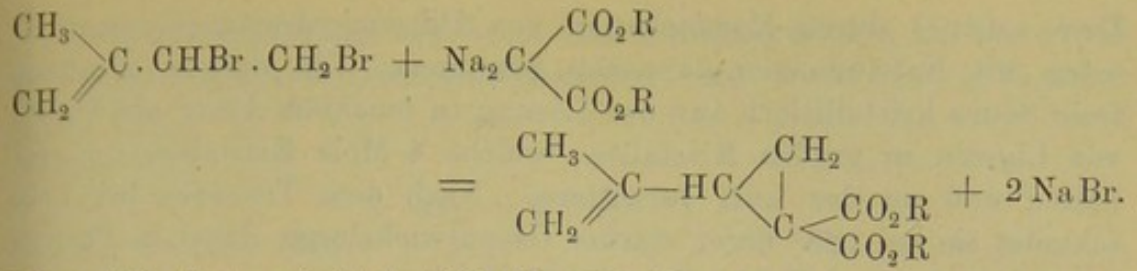
bezeichnet wird. Sie schmilzt, aus Wasser kristallisiert, bei 189°.

Über die Spaltung des Trimethylenringes in diesen Körpern durch Bromwasser wird auf die Originalabhandlung[1]) hingewiesen.

Isoprensäure, $C_8H_{10}O_4$, wurde eine Verbindung mit Doppelbindung in der Isopropylgruppe genannt, deren Äthylester Ipatjew[2]) durch Einwirkung von Isoprendibromid auf Natriummalonsäureester erhielt:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 751, 759 (1893). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 540 (1901).

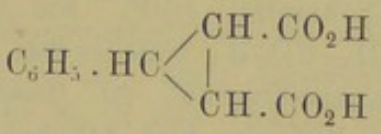


Dieser Äthylester siedet bei 125 bis 128° (Druck 15 mm) und geht beim Verseifen mit alkoholischem Kali in die Säure über, welche eine zähe, in Äther lösliche Flüssigkeit darstellt. Beim Stehen liefert sie eine bei 115° schmelzende Modifikation, welche in Wasser löslich, in Äther unlöslich ist. Da die Konstitution des bei der Kondensation angewandten Dibromides nicht feststeht, so bleibt auch die Formel der Isoprensäure unsicher.

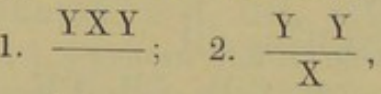
C. Phenylderivate des Cyklopropans.

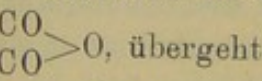
Von den phenylierten Abkömmlingen des Cyklopropans sind nur die folgenden Carbonsäuren bekannt:

Phenyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3, $C_{11}H_{10}O_4$, hat die Konstitution



und entweder die Konfiguration 1. oder 2. (X = C_6H_5; Y = CO_2H):



da sie durch Destillieren in ein bei 134° schmelzendes Anhydrid,  , übergeht, woraus die ursprüngliche Säure wieder regeneriert werden kann.

Der bei 256 bis 257° (Druck 120 mm) siedende Diäthylester der Säure entsteht bei der Destillation des Phenylpyrazolindicarbonsäureesters, des Kondensationsproduktes aus Diazoessigester und Zimtsäureester[1]). Die daraus durch Verseifen erhaltene Säure wird aus Alkohol in Prismen abgeschieden, welche bei 175° schmelzen. Sie ist gegen Kaliumpermanganat, Natriumamalgam, Brom sowie Bromwasserstoffsäure beständig und bildet sowohl saure wie normale Salze.

Der Dimethylester kristallisiert aus Ligroin in Nadeln, welche bei 63° schmelzen und bei 200 bis 214° (Druck 20 mm) destillieren.

Phenyl-1-cyklopropantricarbonsäure-2, 2, 3, $C_6H_5.C_3H_2(CO_2H)_3$. Der Trimethylester, welcher bei 47° schmilzt und bei 209 bis 210° (Druck 20 mm) siedet, wurde von Buchner und

[1]) Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2645 (1888); Buchner und Dessauer, ibid. **25**, 1147 (1892).

Dessauer[1]) durch Kondensation von Dibromhydrozimtsäuremethylester mit Natriummalonsäureester gewonnen. Die daraus erhaltene freie Säure kristallisiert aus der Lösung in feuchtem Äther auf Zusatz von Ligroin in großen Kristallen, welche 4 Mole Kristallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Nach dem Trocknen bei 110° schmilzt sie bei 188° unter starker Gasentwickelung, dabei in Phenylisocrotonsäure und Kohlendioxyd zerfallend:

$$C_6H_5.HC\begin{cases}CH.CO_2H\\ |\\ C(CO_2H)_2\end{cases} = C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H + 2\,CO_2.$$

Styryl-1-cyklopropancarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_2$, entsteht, wie von der Heide[2]) fand, in Form ihres bei 42 bis 43° schmelzenden Äthylesters, bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Phenylbutadiën:

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH_2 + CHN_2.CO_2R = \begin{matrix}C_6H_5.CH:CH.HC\text{——}CH_2\\ \diagdown\quad\diagup\\ CH.CO_2R\end{matrix} + N_2.$$

Die freie Säure schmilzt bei 130° und gibt ein Amid, $C_6H_5.CH:CH.C_3H_4.CO.NH_2$, vom Schmelzp. 160°. Sie bildet ein Dibromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_3H_4.CO_2H$, welches bei 203 bis 204° schmilzt, und wird von Kaliumpermanganat zu trans-Cyklopropandicarbonsäure-1,2 oxydiert. Mit Natrium und Alkohol behandelt, geht sie in Phenyl-6-hexansäure über:

$$C_6H_5.CH:CH.C_3H_4.CO_2H + 4\,H = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

während das Hydrobromid der Säure bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Phenetyl-1-cyklopropancarbonsäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_3H_4.CO_2H$, übergeht, deren Amid bei 104 bis 105° schmilzt.

2. Gruppe des Cyklobutans oder Tetramethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsprodukte.

Der Stammkohlenwasserstoff der Gruppe, das Cyklopropan oder Tetramethylen, C_4H_8, ist nicht bekannt. Wohl aber hat Perkin jun.[3]) die Monohalogensubstitutionsprodukte, den entsprechenden einwertigen Alkohol und das primäre Amin dargestellt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1153 (1892). — [2]) Ibid. **37**, 210 (1904). — [3]) Chem. News **69**, 202 (1894); **70**, 265 (1894). Journ. Chem. Soc. **65**, 950 (1894); vgl. Freund und Gudemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2692 (1888).

Durch Einwirkung von Brom und Kaliumhydroxyd auf das Amid des Cyklobutancarbonsäureamids entsteht das Cyklobutylamin, $C_4H_7.NH_2$:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ |\quad| \\ CH_2.CH.CO.NH_2 \end{array} + Br_2 + 2KOH$$

$$= \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ |\quad| \\ CH_2.CH.NH_2 \end{array} + CO_2 + 2KBr + H_2O.$$

Es ist ein farbloses Öl, welches bei 81° siedet und einen amylaminartigen Geruch besitzt. In Wasser wird es unter Wärmeentwickelung gelöst und zieht Kohlensäure begierig aus der Luft an. Sein Hydrochlorid bildet aus Alkohol prismatische Nadeln, welche mit Platinchlorwasserstoffsäure zu dem in orangefarbenen Oktaëdern kristallisierenden Chloroplatinat, $(C_4H_9N)_2.H_2PtCl_6$, zusammentreten.

Beim Kochen des Hydrochlorids mit Natriumnitrit wird das Oxycyklobutan, $C_4H_7.OH$, gewonnen, ein an Butylalkohol erinnernd riechendes Öl vom Siedepunkt 123°. Rauchende Bromwasserstoffsäure bildet daraus, neben 1,3-Dibrombutan, das entsprechende Bromid, C_4H_7Br, welches bei 104° siedet. Das Chlorid, C_4H_7Cl, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Alkohol. Es hat den Siedep. 85°. Wird es mit einer alkoholischen Lösung von Jodkalium erwärmt, so geht es in das Jodid, C_4H_7J, über, welches bei 138° siedet und sich an der Luft färbt.

Das Methylcyklobutan, $C_4H_7.CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Dibrom-1,4-pentan und ist eine bei 39 bis 42° siedende Flüssigkeit (Perkin und Colman[1]). Denselben Kohlenwasserstoff erhielt Aschan neben anderen Kondensationsprodukten, als er käufliches Amylen mit Aluminiumchlorid behandelte[2]). Methylcyklobutan wird von konzentrierter Jodwasserstoffsäure in der Kälte nicht angegriffen.

Aus dem Kohlenwasserstoff leiten sich das Cyklobutylcarbinol und seine Derivate her, welche die substituierenden Gruppen in der Methylgruppe enthalten.

Cyklobutylcarbinol, $C_4H_7.CH_2OH$, erhielt Perkin jun.[3]) durch Reduktion des Chlorides der Cyklobutancarbonsäure in feuchtem Äther mit Natrium:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ |\quad| \\ CH_2.CH.COCl \end{array} + 4H = \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ |\quad| \\ CH_2.CH.CH_2OH \end{array} + HCl.$$

Derselbe Körper entsteht, neben Cyklopentanol, durch Einwirkung von Silbernitrit auf Tetramethylenmethylamin (Demjanow und Luschnikow[4]). Er siedet bei 143 bis 144° und zeigt die Dichte $D_4^4 = 0{,}9162$;

[1]) Journ. Chem. Soc. 53, 201 (1888). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 324, 26 (1902). — [3]) Journ. Chem. Soc. 79, 329 (1901). — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 26 (1903).

$D_{25}^{25} = 0{,}9029$. Das molekulare Brechungsvermögen für Natriumlicht beträgt bei 8,7° 42,03. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht er in einen Aldehyd über, welcher durch Einwirkung von Silberoxyd Cyklobutancarbonsäure liefert.

Tetramethylenmethylamin oder Aminomethylcyklobutan, $C_4H_7.CH_2.NH_2$, stellten Freund und Gudeman[1]) durch Einwirkung von Natrium und Alkohol auf das Nitril der Cyklobutancarbonsäure dar:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2.CH.CN \end{matrix} + 4H = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2.CH.CH_2.NH_2 \end{matrix}.$$

Es siedet bei 110°, riecht stark basisch und reagiert alkalisch. Das Hydrochlorid, $C_5H_{11}N.HCl$, fällt auf Zusatz von Äther in Alkohol in prachtvollen Kristallen aus, welche bei 234 bis 236° schmelzen.

Der Harnstoff, $C_4H_7.CH_2.NH.CO.NH_2$, aus dem Hydrochlorid und Kaliumcyanat dargestellt, kristallisiert aus heißem, absolutem Alkohol in langen, schuppigen Nadeln vom Schmelzp. 116°.

Der Thioharnstoff, $C_4H_7.CH_2.NH.CS.NH_2$, schmilzt bei 67 bis 68°.

Eine Reihe von einwertigen, sekundären Alkoholen entstehen nach Perkin jun. und Sinclair[2]) durch Reduktion der unten beschriebenen Ketone, des Cyklobutylmethylketons, des Cyklobutyläthylketons und des Cyklobutylphenylketons, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2.CH.CO.CH_3 \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2.CH.CH(OH).CH_3 \end{matrix}.$$

Tetramethylenmethylcarbinol, $C_4H_7.CH(OH).CH_3$; Siedepunkt 144 bis 145°.

Tetramethylenäthylcarbinol, $C_4H_7.CH(OH).CH_2.CH$, Siedep. 162°. Sein Acetat, $C_7H_{13}.O.C_2H_3O$, siedet bei 178 bis 179°. Konzentrierte Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure liefern das Bromid, $C_4H_7.CHBr.CH_2.CH_3$, bzw. das Jodid, $C_4H_7.CHJ.CH_2.CH_3$, welch bei 110° (Druck 120 mm) bzw. 105 bis 107° (Druck 80 mm) sieden.

Tetramethylenphenylcarbinol, $C_4H_7.CH(OH).C_6H_5$; Siedepunkt 257°.

Neben diesen Alkoholen entstehen die entsprechenden Pinakone

Ditetramethylendiäthylglykol
Schmelzp. 95°

$$\begin{matrix} C_4H_7.C(OH).C_2H_5 \\ | \\ C_4H_7.C(OH).C_2H_5 \end{matrix}$$

Ditetramethylendiphenylglykol
Schmelzp. 153 bis 154°

$$\begin{matrix} C_4H_7.C(OH).C_6H_5 \\ | \\ C_4H_7.C(OH).C_6H_5 \end{matrix}.$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2697 (1888); Demjanow u. Luschnikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 26 (1903). — [2]) Journ. Chem. Soc. **61**, 36 (1892).

2. Ketone.

Cyklobutylmethylketon, $C_4H_7.CO.CH_3$, bildet sich durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chlorid der Cyklobutancarbonsäure (Perkin jun. und Sinclair[1]):

$$2\left|\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ |\quad\ |\\ CH_2.CH.COCl\end{matrix}\right. + Zn(CH_3)_2 = 2\left|\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ |\quad\ |\\ CH_2.CH.CO.CH_3\end{matrix}\right. + ZnCl_2.$$

Es ist ein bei 134° (Druck 738 mm) siedendes Öl, dessen Oxim, $C_4H_7.C(NOH).CH_3$, bei 60 bis 61° schmilzt.

Ähnlich entsteht vermittelst Zinkäthyl das Cyklobutyläthylketon, $C_4H_7.CO.C_2H_5$, vom Siedep. 155 bis 156°. Sein Oxim, $C_4H_7.C(NOH).C_2H_5$, siedet bei 208 bis 209°.

Das Chlorid der Cyklobutancarbonsäure reagiert in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol unter Bildung von Cyklobutylphenylketon, $C_4H_7.CO.C_6H_5$, welches wie Acetophenon riecht und bei 258 bis 259° (Druck 740 mm) siedet. Es entsteht auch durch Kohlendioxydabspaltung aus der Benzoyl-1-cyklobutancarbonsäure (Perkin[2]).

Dicyklobutylketon, $C_4H_7.CO.C_4H_7$, bildet sich bei der trockenen Destillation des cyklobutancarbonsauren Calciums. Es siedet bei 204 bis 205° und riecht stark nach Pfefferminze (Perkin und Colman[3]).

Durch Destillation der Barytsalze von $\alpha\alpha$-Dimethyl- und Diäthylglutarsäure haben Jakowlew und Bjelzoff[4]) zwei Ketone vom Siedepunkt 115 bis 120° und 160 bis 165° erhalten, in denen sie das Dimethyl-1,3- und Diäthyl-1,3-cyklobutanon-2, $(CH_3)_2.C_4H_4O$, und $(C_2H_5)_2.C_4H_4O$, vermuten. Dies geben mit essigsaurem Semicarbazid kristallisierte Produkte.

3. Carbonsäuren.

Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf die Dinatriumverbindung des Malonsäureesters entsteht, neben viel Pentantetracarbonsäureester, der Diäthylester der Cyklobutandicarbonsäure-1,1, welcher bei 223 bis 225° siedet (Perkin jun.[5]). Die freie Säure kristallisiert beim Verdunsten ihrer Lösung in Äther oder Benzol in langen Nadeln, welche bei 154 bis 156° unter Kohlendioxydentwickelung schmelzen und in Wasser äußerst leicht löslich sind. Der Äthylester der Cyan-1-cyklobutancarbonsäure-1 entsteht durch Kondensation von Trimethylenbromid mit Natriumcyanessigester[6]). Die

[1]) Journ. Chem. Soc. **61**, 36 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1792 (1883). — [3]) Ibid. **19**, 3110 (1886). — [4]) Chem. Centralbl. **1897**, II, 342. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1793 (1883); Journ. Chem. Soc. **51**, 12 (1887). — [6]) Ibid. **75**, 932 (1899).

freie Säure kristallisiert aus einer Mischung von Äther und Schwefelkohlenstoff und schmilzt bei 69 bis 70°.

Beim Erhitzen der Cyklobutandicarbonsäure-1,1 auf 210° destilliert die Cyklobutancarbonsäure, $C_4H_7.CO_2H$, über. Sie ist ölig, siedet bei 193 bis 195° und besitzt einen an die höheren Fettsäuren erinnernden Geruch. Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus im Vakuum über Schwefelsäure in Nadeln.

Das Amid, $C_4H_7.CO.NH_2$, entsteht beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Säure im Rohre auf 230 bis 250°. Es siedet bei etwa 240° und kristallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 138° (Freund und Gudeman[1]).

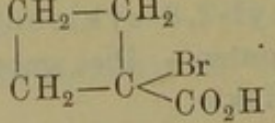
Das Nitril, $C_4H_7.CN$, welches durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das Amid entsteht, siedet bei 150°. Es wird auch durch Kohlendioxydabspaltung aus Cyan-1-cyklobutan-1-carbonsäure (siehe oben) erhalten (Perkin jun. und Carpenter[2]).

Das Chlorid, $C_4H_7.COCl$, und das Anhydrid, $(C_4H_7.CO)_2O$, in gewöhnlicher Weise dargestellt, zeigen die Siedepunkte 142 bis 143° bzw. 160°.

Das Anilid, $C_4H_7.CO.NH.C_6H_5$, wird durch Kochen des Amids mit Anilin erhalten und kristallisiert aus Alkohol in langen spitzen Nadeln vom Schmelzp. 111°.

Der Äthylester, $C_4H_7.CO.OC_2H_5$, siedet bei 159 bis 162° (Freund und Gudeman).

Wird die Cyklobutancarbonsäure mit Brom und Phosphor erwärmt, so entsteht die Brom-1-cyklobutancarbonsäure-1, von folgender Konstitution:



Sie ist fest und schmilzt bei 48 bis 50°. Es gelingt nicht, aus dieser Säure Bromwasserstoff abzuspalten. Wässeriges Kali erzeugt die Oxy-1-cyklobutancarbonsäure, $C_4H_7(OH).CO_2H$, eine bei 205 bis 210° siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, mit alkoholischer Kalilauge entsteht Äthoxy-1-cyklobutancarbonsäure-1, $C_4H_7(OC_2H_5).CO_2H$, die ebenfalls ölig ist und bei 164 bis 165° (Druck 60 mm) siedet. Auch die Oxysäure spaltet nicht Wasser ab, unter Bildung einer ungesättigten Säure. Mit Acetanhydrid entsteht die bei 72 bis 74° schmelzende Acetoxycyklobutancarbonsäure $C_4H_7<^{O.C_2H_3O}_{CO_2H}$ (Perkin jun. und Sinclair[3]).

Methyl-1-cyklobutandicarbonsäure-3,3, $CH_3.C_4H_5.(CO_2H)_2$, von der Konstitution

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2692 (1888). — [2]) Journ. Chem. Soc. **75**, 932 (1899). — [3]) Ibid. **61**, 36 (1892).

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH—CH_2 \\ \quad | \qquad | \\ CH_2 . C(CO_2H)_2 \end{array},$$

stellten Ipatjew und Mikeladse[1]) dar. Durch Einwirkung von Methyltrimethylenbromid auf Dinatriummalonsäureester entsteht zunächst der bei 155 bis 165° (Druck 155 mm) siedende Äthylester der Säure, $CH_3 . C_4H_5(CO_2C_2H_5)_2$; die daraus durch Verseifen erhaltene freie Säure wird durch Umkristallisieren aus Chloroform gereinigt und schmilzt bei 157 bis 158°.

Die Cyklobutandicarbonsäure-1,2, $C_4H_6(CO_2H)_2$, kommt in drei stereomeren Formen vor:

$$1.\ \frac{X\,X}{\quad};\quad 2.\ \frac{X}{X};\quad 3.\ \frac{X}{X},$$

von denen 2. und 3. optisch aktiv und zu einer racemischen Verbindung, der trans-Cyklobutandicarbonsäure-1,2, zusammentreten können. Die Form 1. ist dagegen unspaltbar und stellt die cis-Säure dar.

cis-Cyklobutandicarbonsäure-1,2 bildet sich bei der Kohlendioxydabspaltung aus der Cyklobutantetracarbonsäure-1,1,2,2, $C_4H_4(CO_2H)_4$, deren Tetraäthylester durch Einwirkung von Brom auf Dinatriumbutantetracarbonsäureester (Perkin jun.[2]) entsteht:

$$\begin{array}{l} CH_2 . C\langle {CO_2R \atop CO_2R} \\ \quad | \qquad Na \\ \quad | \qquad Na \\ CH_2 . C\langle {CO_2R \atop CO_2R} \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_2 . C\langle {CO_2R \atop CO_2R} \\ \quad | \qquad | \\ CH_2 . C\langle {CO_2R \atop CO_2R} \end{array} + 2\,NaBr.$$

Die daraus durch Verseifen mit Baryumhydrat erhaltene freie Tetracarbonsäure, welche aus Wasser in schönen Kristallen abgeschieden wird, die 2 Mole Kristallwasser enthalten, schmilzt bei 137 bis 138° und spaltet bei 200° 2 Mole Kohlendioxyd ab. Beim Destillieren unter vermindertem Druck (160 mm) geht das Anhydrid der cis-Cyklobutandicarbonsäure-1,2 bei 210 bis 212° über. Es wird auch beim kurzen Kochen der Säure mit Acetylchlorid gebildet, siedet bei gewöhnlichem Druck bei 270 bis 273° und bildet aus Acetylchlorid Kristalle vom Schmelzp. 77°.

Das Anhydrid löst sich in heißem Wasser zu der cis-Säure; diese kristallisiert, beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure, in großen Tafeln, welche bei 137 bis 138° schmelzen. Der Methylester, $C_4H_6(CO_2CH_3)_2$, siedet bei 225°, der Äthylester, $C_4H_6(CO_2C_2H_5)_2$, bei 238 bis 242°. Ersterer liefert beim Stehen mit konzentriertem Ammoniak das Diamid, $C_4H_6(CO . NH_2)_2$, welches aus heißem Wasser in Prismen vom Schmelzp. 228° kristallisiert.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 351 (1902). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2243 (1893); Journ. Chem. Soc. **65**, 572 (1894).

Beim Kochen des Anhydrids mit Anilin entsteht das Anil, $C_4H_6(CO)_2NC_6H_5$, welches ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen zeigt und bei 127° schmilzt.

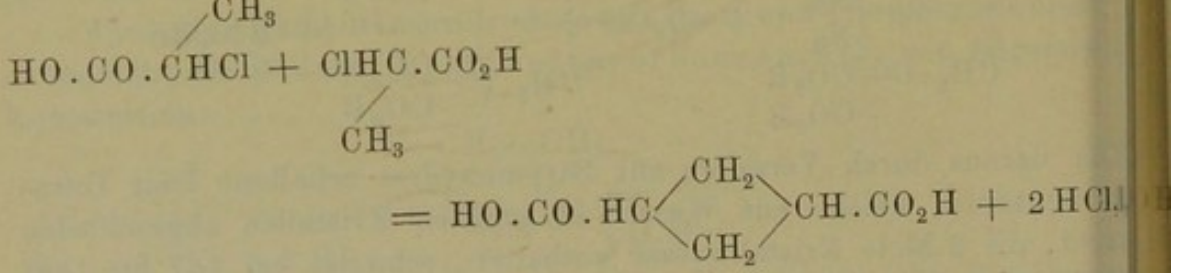
trans-Cyklobutandicarbonsäure-1,2 wird beim Erhitzen der cis-Säure mit konzentrierter Salzsäure auf 190° erhalten. Sie scheidet sich aus der Salzsäure enthaltenden Lösung in Nadeln vom Schmelzp. 131° ab. Die Säure spaltet sogar beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 160° kein Wasser ab und geht erst beim wiederholten Destillieren allmählich in das Anhydrid der cis-Säure über (Perkin).

Cyklobutandicarbonsäure-1,3, $C_4H_6(CO_2H)_2$. Dieser Körper kommt in zwei inaktiven unspaltbaren Formen vor (vgl. S. 372):

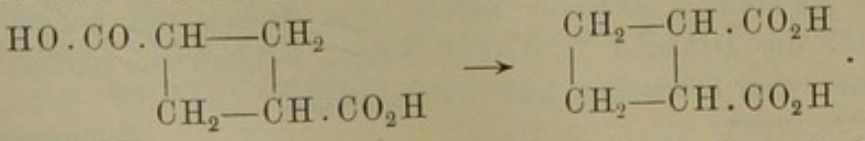
$$1.\ \frac{X_2}{\quad};\quad 2.\ \frac{X}{X},$$

welche beide bekannt sind. Erstere Form wird als cis-Säure, die zweite als trans-Säure bezeichnet.

Die trans-Cyklobutandicarbonsäure-1, 3 ist die am längsten bekannte Verbindung der Cyklobutanreihe. Sie wurde 1881 von Markownikow und Krestownikow[1]) durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den α-Chlorpropionsäureester erhalten und als Tetrylendicarbonsäure bezeichnet. Die ihr damals gegebene Konstitution, welche aus folgendem Schema erhellt:



hat sich als richtig erwiesen. Als Markownikow später[2]) die Anhydrisierbarkeit der Säure untersuchte, erhielt er durch Destillation des Einwirkungsproduktes von Acetylchlorid auf das Silbersalz der Säure ein Anhydrid vom Schmelzp. 49 bis 50°, welches aber nicht der ursprünglichen Säure, deren Schmelzpunkt bei 170 bis 171° liegt, sondern einer isomeren und leichter löslichen Säure vom Schmelzp. 138 bis 139° angehörte. Dieser zweiten Säure legte Markownikow, statt an eine naheliegende Stereoisomerie zu denken, die nur unter „Wanderung" des Carboxyles mögliche und von vornherein ganz unwahrscheinliche Formel einer Cyklobutandicarbonsäure-1,2 zu:

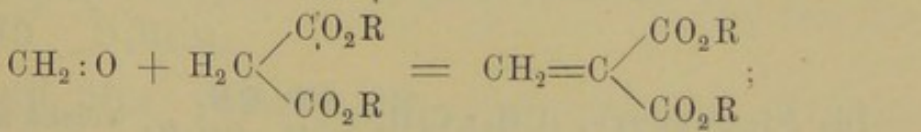


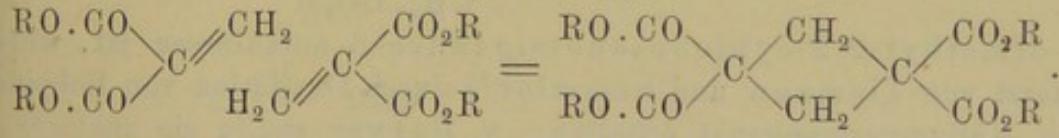
[1]) Ann. Chem. Pharm. **208**, 333 (1881). — [2]) Chem. Centralbl. **1890**, I 424; II, 232. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **22**, I, 279 (1890).

Durch eine Untersuchung von Haworth und Perkin jun.[1]) wurde das Verhältnis der beiden Säuren zueinander endgültig klargelegt. Es zeigte sich, daß die ursprüngliche Säure (Schmelzp. 170 bis 171°) die trans-Cyklobutandicarbonsäure-1, 3 darstellt, weil sie kein eigenes Anhydrid, sondern z. B. mit Acetylchlorid das Anhydrid der zweiten Säure, der cis-Säure, bildet. Sowohl die trans- wie die cis-Säure entstehen nebeneinander bei der Einwirkung von Natriumäthylat aus α-Chlorpropionsäureester; letztere findet sich in den Mutterlaugen der ersten Säure.

Die trans-Cyklobutandicarbonsäure-1, 3 kristallisiert aus Wasser in rhombischen Säulen, die bei 171° schmelzen und bei höherer Temperatur in feinen Nadeln sublimieren. Der Äthylester ist eine angenehm riechende, bei 230° siedende Flüssigkeit. Mit Acetanhydrid bildet die Säure ein Doppelanhydrid, $C_4H_6(CO.O.C_2H_3O)_2$, in Form eines dicken, nur allmählich kristallisierenden Sirups. Acetylchlorid führt die Säure, wie erwähnt, in das Anhydrid der cis-Säure über.

cis-Cyklobutandicarbonsäure-1, 3 (siehe oben) ist in Wasser etwa 10 mal löslicher als die trans-Verbindung und bildet farblose Kristalle vom Schmelzp. 135 bis 136°. Sie entsteht auch durch Kohlendioxydabspaltung aus der Cyklobutantetracarbonsäure-1, 1, 3, 3, deren Äthylester durch Einwirkung von Formaldehyd auf Malonsäureester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid auftritt. Hierbei bildet sich Methylenmalonsäureester, welcher dann zu dem ersteren Ester kondensiert wird (Haworth und Perkin[2]):





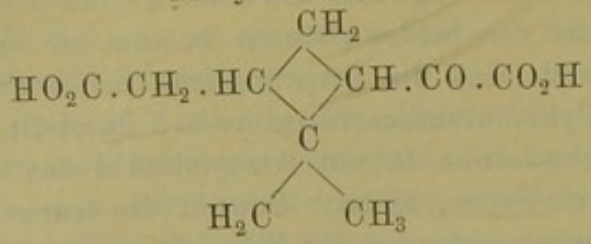
Das Anhydrid der cis-Cyklobutandicarbonsäure, $C_4H_6\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid sowohl auf die trans-, wie auf die cis-Säure. Sie ist in Äther schwer löslich und kristallisiert in Nadeln, welche bei 50 bis 51° schmelzen.

Als Dicarbonsäuren der Cyklobutanreihe hat sich folgende Reihe von Säuren erwiesen (v. Baeyer), welche bei dem oxydativen Abbau des Pinens mit Kaliumpermanganat entstehen (vgl. S. 180 ff.):

---

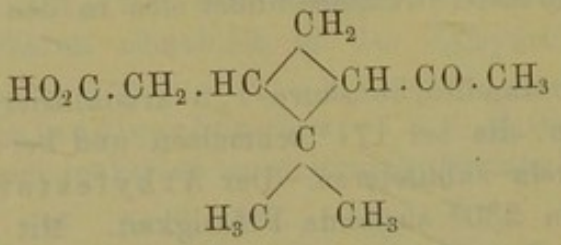
[1]) Chem. Centralbl. **1898**, I, 829; Journ. chem. Soc. **73**, 330 (1898). — [2]) Loc. cit.; vgl. auch Guthzeit und Dressel; Ann. Chem. Pharm. **256**, 198 (1889).

Pinoylameisensäure

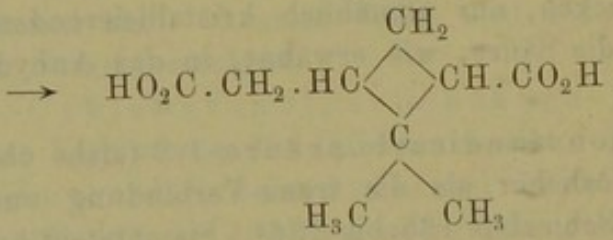


Pinen $C_{10}H_{16}$

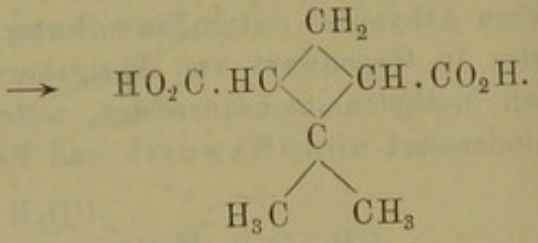
Pinonsäure



Pinsäure



Norpinsäure



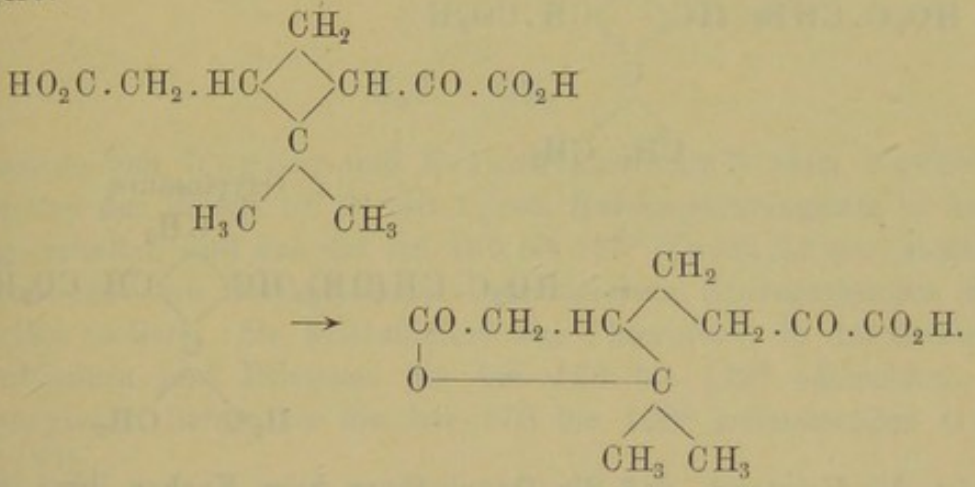
Die Pinonsäure, $(CH_3)_2C_4H_4\begin{matrix}CO.CH_3\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$, welche als Acetyl-1-dimethyl-2,2-cyklobutanessigsäure-3 aufzufassen ist, wurde zuerst von Tiemann und Semmler[1]) durch Oxydation von Rohpinen mit Kaliumpermanganat erhalten. v. Baeyer stellte sie später[2]) in kristallinischem Zustande völlig rein dar, indem er die Oxydation bei niedriger Temperatur ausführte. Sie kristallisiert aus Wasser in Tafeln oder Blättchen, welche bei 103 bis 105° schmelzen, und ist in heißem Wasser nicht sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Gegen Kaliumpermanganat ist sie beständig. Obwohl aus aktivem Pinen dargestellt, ist sie optisch inaktiv.

Als Nebenprodukt bei der Bildung der Pinonsäure tritt die Pinoylameisensäure (siehe oben), $HO_2C.CH_2.C_4H_4(CH_3)_2.CO.CO_2H$, auf (v. Baeyer[3]), und wird vermittels ihrer gut kristallisierten

---

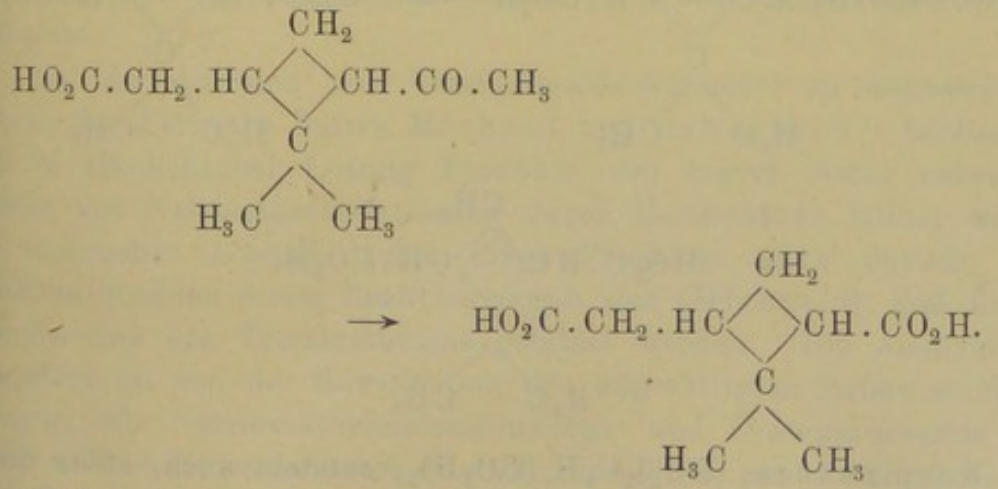
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1344 (1895). — [2]) Ibid. **29**, 22, 326 (1896). — [3]) Ibid. **29**, 1912 (1896).

Kaliumbisulfitverbindung isoliert. Sie ist in heißem Wasser fast in jedem Verhältnis löslich und scheidet sich aus der konzentrierten Lösung in dünnen Blättchen ab, welche unscharf zwischen 78 und 80° schmelzen. Das Phenylhydrazon, $C_{16}H_{20}N_2O_4$, kristallisiert, beim Ausspritzen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser, als hellgelbes, bei 192,5° unter Gasentwickelung schmelzendes Pulver. Bleisuperoxyd und Essigsäure führte die Säure in die Pinsäure über. Von verdünnter Schwefelsäure wird sie zu Homoterpenoylameisensäure umgelagert:



Bei der Reduktion der Pinoylameisensäure entsteht eine Oxyhomopinsäure, $C_{10}H_{16}O_5$ [1]).

Die Pinsäure oder Dimethyl-2, 2-cyklobutanessig-3-carbonsäure-1, $HO_2C.CH_2.C_4H_4(CH_3)_2.CO_2H$, bildet sich bei der Oxydation von Pinonsäure mit Natriumhypobromit [2]):

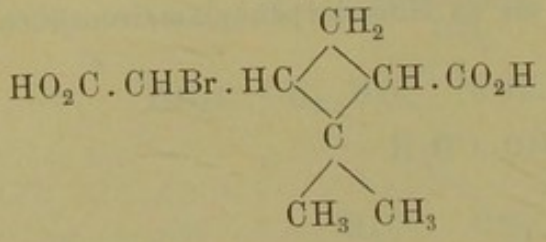


Sie scheidet sich beim langsamen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in langen Prismen vom Schmelzp. 101 bis 102,5° ab, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und wird von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht angegriffen. Beim Bromieren in Gegenwart von Brom-

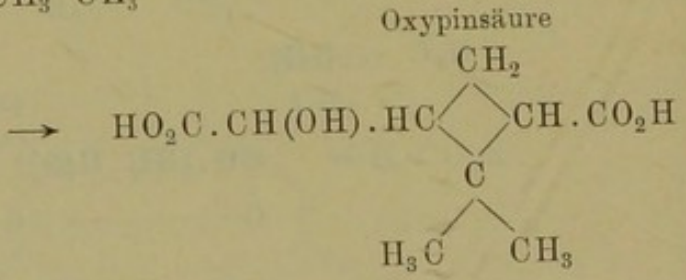
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 2789 (1896). — [2]) v. Baeyer, ibid. 29, 25 (1896).

phosphor entsteht die Monobrompinsäure, $C_9H_{13}BrO_4$, welche durch Kochen mit Baryumhydroxyd in die Oxypinsäure, $C_9H_{14}O_5$, übergeht. Letztere kristallisiert aus heißem Wasser in dicken, bei 193 bis 194° schmelzenden Tafeln. Daß das Bromatom und das Hydroxyl in den letzteren Verbindungen in dem Essigsäurerest der Pinsäure vorhanden sind, gemäß den Formeln:

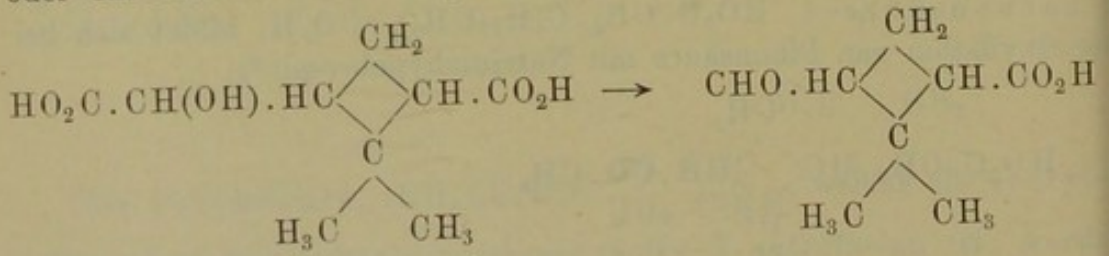
Brompinsäure

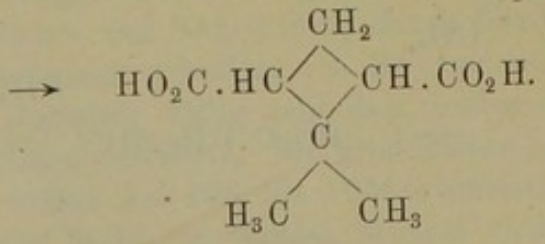


Oxypinsäure



beweist der Umstand, daß die Oxypinsäure beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd einen Aldehyd, die Aldehydonorpinsäure, liefert, welche bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure in die Norpinsäure übergeht (v. Baeyer[1]):





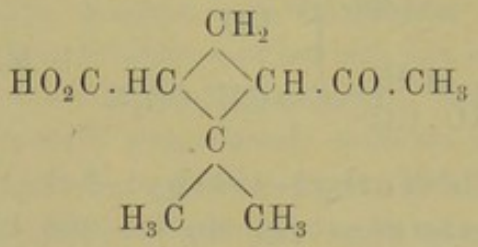
Norpinsäure, $(CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)_2$, entsteht auch, außer durch letzteres Verfahren, durch direkte Oxydation der Pinsäure mit Chromsäure, doch ist die Ausbeute in diesem Falle weniger gut. Sie kristallisiert aus Äther in großen, kurz prismatischen Kristallen, welche bei 173 bis 175° schmelzen und schon wenig über 100° in Nadeln sublimieren. Die Säure, welche wohl die trans-Modifikation darstellt, ist

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1908 (1896).

sehr beständig, siedet in kleineren Mengen unzersetzt und wird von kaltem Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Brom wirkt in Gegenwart von Bromphosphor substituierend ein [1]).

Pinononsäure, $C_9H_{14}O_3$, ist ein niedrigeres Homologe der Pinonsäure, von der Konstitution



Sie wurde von Wagner und Ertschikowsky [2]) beim vorsichtigen Oxydieren des Pinens bei 0° mit 1 proz. Kaliumpermanganat in kleiner Menge erhalten und aus der bei 130 bis 135° (Druck 14 mm) siedenden Fraktion des mit Methylalkohol esterifizierten Säuregemenges durch Verseifen isoliert. Sie kristallisiert aus Chloroform in durchsichtigen Rhomboedern und Prismen, die bei 128 bis 129° schmelzen. Mit Hydroxylamin liefert sie ein bei 178 bis 180° schmelzendes Oxim, $C_9H_{15}NO_3$.

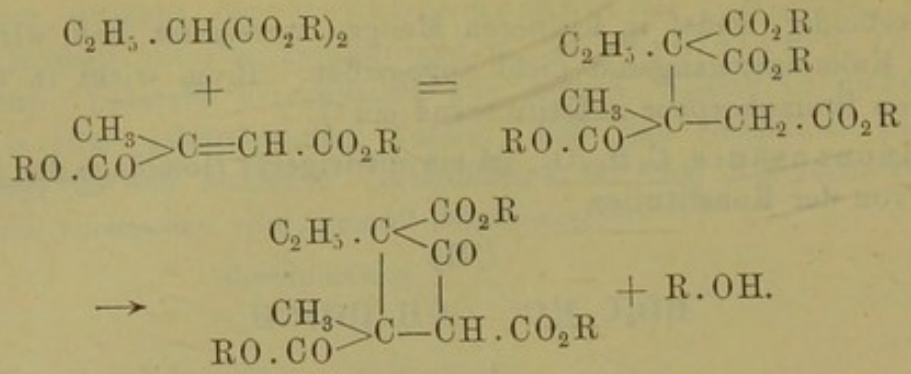
4. Ketonsäuren.

Außer den früher erwähnten Ketonsäuren des Cyklobutans beanspruchen die folgenden von Michael dargestellten Ketoderivate Interesse, weil sie den Ketonsauerstoff an einem Ringkohlenstoffatom enthalten.

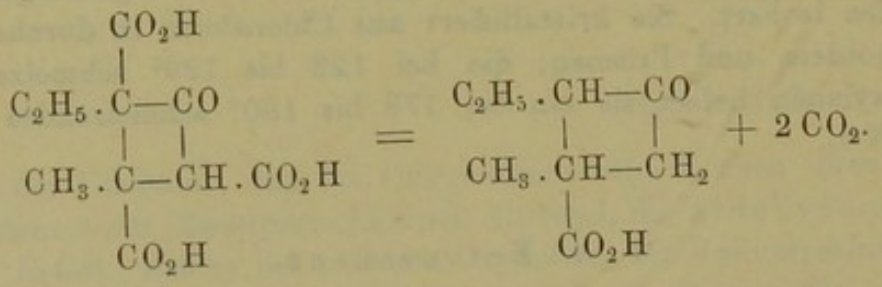
Bei der Addition von Natriummalonsäureester zu ungesättigten Estern der Fettreihe hatten Michael und Schultheß [3]) beobachtet, daß in alkoholischer Lösung Produkte von saurer Natur entstehen, welche aus Natriumcarbonatlösung durch Kohlensäure fällbar waren; in ätherischer Lösung treten diese Produkte stark zurück. Bei näherem Studium dieser Reaktion ergab sich (Michael [4]), daß hierbei Ketoderivate des Tetramethylens gebildet werden. Die Ausbeute an denselben ist von der Konstitution des ungesättigten Esters stark abhängig; aus Natriumäthylmalonsäureester und Crotonsäureester entsteht z. B. nur wenig eines sauren Produktes, aus Fumarsäureester bedeutend mehr und beim Citraconsäureester ist die Reaktion in dieser Richtung fast vollständig. Der Mechanismus der Reaktion wird aus den folgenden Gleichungen ersichtlich, welche sich auf Äthylmalonsäure und Citraconsäureester beziehen:

---

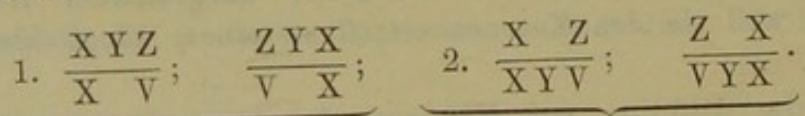
[1]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1910, 2788 (1896). — [2]) Ibid. **29**, 881 (1896). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 55 (1892). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3741 (1900).



Der resultierende Methyl-1-äthyl-2-keto-3-cyklobutan-1,2,4-tricarbonsäureester, ein bei 208 bis 209° unter 16 mm Druck siedendes Öl, spaltet, weil zwei Carboxäthyle in der β-Stellung zum Carbonyl vorhanden sind, beim Verseifen mit verdünnter Salzsäure zugleich zwei Carboxyle ab und geht in Methyl-1-äthyl-2-keto-3-cyklobutancarbonsäure-1, $C_8H_{12}O_3$, über:



Gemäß der Theorie tritt sie in zwei stereomeren Formen auf, welche spaltbar sein müssen (O=XX; C_2H_5=Y; CH_3=Z; CO_2H=V):



Die beiden Formen wurden durch Umkristallisieren aus Wasser getrennt. Die in Wasser schwerer lösliche Säure mag als die α-Säure, die leichter lösliche als die β-Säure bezeichnet werden.

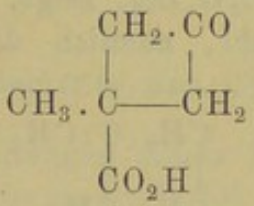
Die α-Säure ist in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich löslich und kristallisiert beim Verdunsten der Lösung im Vakuum in großen, farblosen Rhomben, welche bei 72 bis 74° schmelzen. Die Ketongruppe gibt sich durch die gewöhnlichen Reagenzien kund. Mit Hydrazinacetat entsteht nach wenigen Augenblicken ein schwer lösliches, kristallinisches Hydrazon. Das Semicarbazon, $C_9H_{15}O_3N_3$, kristallisiert aus heißem Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 193 bis 194°.

Die β-Säure, von Michael als allo-Säure bezeichnet, aus den Mutterlaugen der α-Säure als Öl gewonnen, woraus letztere durch Ausfrieren entfernt wird, scheidet sich beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vakuum als Öl ab, welches bald kristallisiert und bei 37 bis 39° schmilzt. Das Semicarbazon, $C_9H_{15}N_3O_3$, schmilzt bei 191

bis 192°. Die Säure destilliert bei 180 bis 182° (Druck 15 mm) unzersetzt, geht aber dabei zum Teil in die α-Säure über.

Aus Natriummethylmalonsäureester und Citraconsäureester entsteht ähnlich der Dimethyl-1,2-keto-3-cyklobutan-1,2,4-tricarbonsäureester, welcher den Siedepunkt 207 bis 208° bei 20 mm Druck zeigt. Er spaltet beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ebenfalls 2 Mol. Kohlendioxyd ab und bildet ein Gemisch von isomeren Dimethyl-1,2-keto-3-cyklobutan-1-carbonsäuren, $C_7H_{10}O_3$, woraus nur die bei 56 bis 59° unscharf schmelzende α-Säure isoliert wurde. Das Semicarbazon, $C_8H_{13}O_3N_3$, schmilzt gegen 195 bis 196°.

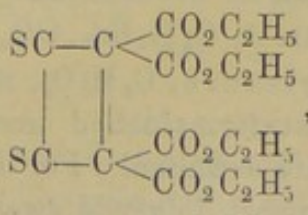
Natriummalonsäureester kondensiert sich ebenfalls mit Citraconsäureester[1]). Der zunächst gebildete Methyl-1-keto-3-cyklobutan-1,2,4-tricarbonsäureester, $CH_3.C_4H_2O(CO_2R)_3$, siedet bei 213 bis 214° (Druck 17 mm) und wird mit Salzäure zu der Methyl-1-keto-3-cyklobutan-1-carbonsäure



verseift, welche in Übereinstimmung mit der Theorie nur in einer inaktiven Form auftritt, da sie molekulare Asymmetrie aufweist und daher unspaltbar ist.

Die Säure kristalliert aus sehr wenig Wasser in salmiakähnlichen Kristallgruppen vom Schmelzp. 62 bis 64°. Das Semicarbazon, $C_7H_{14}N_3O_3$, zeigt auch hier die Ketogruppe an; es schmilzt bei 192 bis 193°.

Zu den Ketoderivaten der Cyklobutanreihe mag ferner die Dithio-2,3-cyklobutantetracarbonsäure-1,1,4,4, $C_8H_4S_2O_8$, gerechnet werden, deren Tetraäthylester vom Schmelzp. 179 bis 180° beim Zusatz von Brom zu dem Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoff auf Natriumcyanessigester entsteht. Nach Wenzel[2]), welcher seine Konstitution in folgender Weise formulierte:



ist dieser Ester mit dem Thiocarboxylmalonsäureester von Berg-

---

[1]) Vgl. auch Auwers, Köbner und v. Meyenburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2894 (1891); Ruhemann und Cunnington, Journ. Chem. Soc. 73, 1011 (1898). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 1043 (1901).

green[1]) identisch, welcher aus Natriummalonsäureester und Thiophosgen entsteht.

Die freie Säure wird beim Ansäuern der auf 60° erhitzten Lösung des gut kristallisierenden sauren Natriumsalzes, $C_8H_2S_2O_8Na_2 + 4^1/_2 H_2O$, in schönen Nadeln erhalten, welche bei 310° sich zersetzen und nicht unverändert umkristallisiert werden können.

B. Ungesättigte Verbindungen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminomethylcyklobutan erhielten Demjanow und Luschnikow[2]), neben einem Gemisch von Alkoholen (S. 28), einen Kohlenwasserstoff, C_5H_8, welcher bei 43° (Druck 727 mm) siedete. Er erwies sich durch die Molekularbrechung als ungesättigt, und nahm dementsprechend 1 Mol. Brom und Bromwasserstoff auf. Das Verhalten des bei 192 bis 193° siedenden Dibromides, $C_5H_8Br_2$, zeigt, daß der Kohlenwasserstoff aus zwei Isomeren besteht, nämlich dem Cyklopenten und dem Methylencyklobutan:

$$\begin{array}{l} CH_2.C:CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2.CH_2 \end{array}$$

Es entsteht nämlich aus dem Dibromid durch Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser ein Aldehyd, dessen Bildung den letzteren Kohlenwasserstoff anzeigt, und außerdem Cyklopentandiol-1,2.

Unter den ungesättigten Monocarbonsäuren seien folgende erwähnt:

Brom-2-cyklobuten-1-carbonsäure-1, $C_4H_4Br.CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Alkalien oder Jodkalium auf die Dibrom-1,2-cyklobutandicarbonsäure-1,2 (Perkin jun[3]):

$$\begin{array}{l} CH_2.CBr.CO_2H \\ | \quad | \\ CH_2.CBr.CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.CBr \\ | \quad \| \\ CH_2.C.CO_2H \end{array} + HBr.$$

Die Säure bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 122° und geht bei der Einwirkung von dampfförmigem Brom in das Dibromid, die Tribrom-1,2,2-cyklobutancarbonsäure-1, $C_4H_4Br_3.CO_2H$, über.

Cyklobutandioxalylsäure, $C_8H_8O_6$, wurde von Kaltwasser[4]) durch Behandlung von Paraformaldehyd und Brenztraubensäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Für sie kommen, bei Berücksichtigung der Molekularformel, folgende zwei Formeln in Betracht:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 349 (1888). — [2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **35**, 26 (1903); Chem. Centralbl. **1903**, I, 828. — [3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 950 (1894). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 22 (1896).

$$HO.CO.CO.CH_3 + \begin{matrix} HO.CH_2.OH \\ \\ HO.CH_2.OH \end{matrix} + CH_3.CO.CO_2H$$

$$= HO.CO.CO.HC\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{matrix}CH.CO.CO_2H$$

bzw.

$$= HO.C(OH):C\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{matrix}C:C(OH).CO_2H.$$

Von diesen Formeln gibt Kaltwasser der zweiten den Vorzug, weil die Säure kein Oxim bzw. Hydrazon bildet und andererseits vier Atome Chlor bzw. Brom anlagert. Die Säure kristallisiert aus der wässerigen Lösung in Blättchen oder Täfelchen, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Ferrichlorid färbt sie stark rotbraun. Beim Schmelzen mit Alkalien wird sie in Oxalsäure und Äthylen gespalten.

C. Phenylderivate des Cyklobutans.

Die wichtigsten Verbindungen dieses Typus stellen die Truxillsäuren dar, welche Liebermann[1]) bei der Hydrolyse der Nebenalkaloide des Cocaïns erhielt. Er fand, daß letztere beim Kochen mit Salzsäure in Ekgonin, Methylalkohol und zwei Säuren von der Zusammensetzung der Zimtsäure gespalten wurden:

$$C_9H_{23}NO_4 + 2H_2O = C_9H_{15}NO_3 + CH_4O + C_9H_8O_2,$$

welche weder mit dieser Säure bzw. ihre Stereomeren, noch mit der isomeren Tropasäure identisch waren. Spätere Untersuchungen von Liebermann[2]) lehrten, daß diese Säuren, welche er zunächst Isotropasäuren, aber später Truxillsäuren nannte, Polymere der Zimtsäure und Tropasäure darstellen, und zwar sind sie bimolekular, nach der Formel $C_{18}H_{16}O_4$ zusammengesetzt. Da sie bei der Destillation in Zimtsäure übergehen, aber gegen Kaliumpermanganat beständig sind, faßte er sie als Diphenylcyklobutandicarbonsäuren:

1. $\begin{matrix} C_6H_5.CH—CH.CO_2H \\ | \quad | \\ HO.CO.CH—CH.C_6H_5 \end{matrix}$ bzw. 2. $\begin{matrix} C_6H_5.CH—CH.CO_2H \\ | \quad | \\ C_6H_5.CH—CH.CO_2H \end{matrix}$

auf, was mit ihrem ganzen Verhalten gut übereinstimmt. Aus den direkt erhaltenen beiden Truxillsäuren, die als α- und β-Truxillsäure bezeichnet wurden, erhielt er durch Umlagerung zwei stereomere Säuren, die γ- und δ-Truxillsäure.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2342 (1888). — [2]) Ibid. **22**, 124, 130, 680, 782, 2240 (1889); **23**, 2516 (1890).

Im Gegensatz zu den übrigen Isomeren, welche bei der Oxydation nur Kohlensäure und Benzoësäure liefern, gibt die β-Truxillsäure ein leicht faßbares Zwischenprodukt, welches einen Einblick in ihre Konstitution gestattet[1]). Dabei entsteht nämlich Benzil, neben Benzoësäure. Daraus geht hervor, daß die β-Truxillsäure die beiden Phenylgruppen und, da sie ein Polymerisationsprodukt der Zimtsäure darstellt, folglich auch die beiden Carboxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen enthält. Sie ist daher nach der obigen Formel 2., einer Diphenyl-3-4-cyklobutandicarbonsäure-1, 2, zusammengesetzt. Der α-Truxillsäure kommt ziemlich wahrscheinlich die Formel 1. zu und sie wäre demnach eine Diphenyl-2, 4-cyklobutandicarbonsäure-1, 3. Von den übrigen Truxillsäuren ist die γ-Säure mit der α-Säure, die δ-Säure mit der β-Säure sicher stereomer.

α-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, wird von der begleitenden β-Säure vermittelst des Baryumsalzes getrennt, welches in Wasser löslich, während das Salz der β-Säure unlöslich ist. Die α-Säure ist im Verhältnis zur letzteren in etwa doppelter Menge in der Rohsäure vorhanden. Sie entsteht auch durch Belichtung von trockener Zimtsäure an der Sonne[2]), nicht aber von gelöster Zimtsäure, und ist in der Weise der Synthese leicht zugänglich (Riiber). Ferner entsteht sie durch Oxydation der durch Belichtung von Cinnamylidenmalonsäure entstehenden Diphenylcyklobutanbismethylenmalonsäure[3]) (siehe unten). α-Truxillsäure kristallisiert aus 50proz. Alkohol in kleinen farblosen Nadeln, die bei 274° schmelzen. Von alkoholischer Salzsäure wird sie schon beim kurzen Stehen esterifiziert. Der Diäthylester, $C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$, und der Dimethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, schmelzen bei 146 bzw. 174°.

Das Anhydrid, $C_{18}H_{14}O_3$, ist ein kreideartiges Pulver, welches entsteht, wenn man das Natronsalz der Säure mit einer benzolischen Lösung des bei 125° schmelzenden α-Truxillsäurechlorids, $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$, kocht. Sie regeneriert mit Alkalien die ursprüngliche Säure. Kocht man dagegen die α-Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid, so entsteht das bei 191° schmelzende Anhydrid der γ-Truxillsäure.

Bei der Einwirkung von Brom auf α-Truxillsäureester werden zwei Bromatome in p-Stellung in den zwei Phenylgruppen substituiert (Krauß[4]). Beim Chlorieren des Esters gehen bis zu fünf bzw. sechs Chloratome in das Molekül hinein. Von denselben erwiesen sich vier gleichmäßig auf die beiden Benzolkerne verteilt, während sich das fünfte und sechste im Cyklobutanring vorfindet.

β-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, deren Baryumsalz unlöslich ist (vgl. oben), kristallisiert aus Alkohol. hat den Schmelzp. 206° und ist in

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2254 (1889). — [2]) Bertram und Kürsten, ibid. 28, Ref., 387 (1895); Riiber, ibid. 35, 2411, 2908 (1902); Ciamician und Silber, ibid. 35, 4128 (1902). — [3]) Ibid. 35, 2412 (1902). — [4]) Ibid. 35, 2131 (1902); 37, 216 (1904).

kochendem Wasser viel löslicher als die α-Säure[1]). Durch Schmelzen mit Kali geht sie in δ-Truxillsäure über.

Das Anhydrid, $C_{18}H_{14}O_3$, entsteht beim Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid. Es bildet rhombische, bei 116° schmelzende Kriställchen.

Der Methylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, wird nach längerem Stehen kristallinisch und schmilzt bei 91°. Der Äthylester ist ein zähflüssiges Öl.

γ-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, ist, wie erwähnt, aus ihrem bei 191° schmelzenden Anhydride, $C_{18}H_{14}O_3$, erhältlich, welches durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Truxillsäure entsteht. Beim Erwärmen des Anhydrids mit Kali entsteht die freie Säure, welche aus stark verdünntem Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 228° bildet. Sie liefert ein lösliches Baryumsalz und spaltet sich beim Destillieren in Zimtsäure. Der Dimethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, kristallisiert in glänzenden Nadeln, welche bei 126° schmelzen. Beim Bromieren entsteht der dem Dibrom-α-truxillsäuremethylester entsprechende Dibrom-γ-truxillsäureester, beim Chlorieren der dem Hexachlor-α-truxillsäureester (siehe oben) entsprechende Hexachlor-γ-truxillsäureester (Krauß).

Falls den α- und γ-Truxillsäuren die oben angegebene Struktur:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\text{—}CH.CO_2H \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ HO.CO.CH\text{—}CH.C_6H_5 \end{array}$$

zukommt, so müssen die beiden Säuren, da jede von ihnen ihr eigenes Anhydrid gibt, die Carboxyle in der cis-Stellung haben. Ihre Stereoisomerie würde dann auf der ungleichen Lagerung der Phenylgruppen in bezug auf die Ringebene beruhen. Es kämen für dieselben folgende Raumformeln in Betracht ($C_6H_5 = X$; $CO_2H = Y$):

$$1.\ \frac{XY_2X}{\quad}; \quad 2.\ \frac{XY_2}{X}; \quad \frac{Y_2X}{X}.$$

Die eine müßte in aktive Komponenten spaltbar sein, wodurch ihre Konfiguration bestimmt werden könnte.

δ-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, entsteht (siehe oben) durch Schmelzen der β-Truxillsäure mit Kali[2]). Sie scheidet sich aus heißem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in glänzenden, langen, bei 174° schmelzenden Nadeln ab. Von den übrigen Truxillsäuren unterscheidet sie sich durch den niedrigen Schmelzpunkt, sowie dadurch, daß sie in Barytwasser leicht löslich ist, aber doch ein sehr schwer lösliches Baryumsalz bildet, welches sich nach einiger Zeit ausscheidet. Der

[1]) Liebermann und Drory, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2347 (1888). — [2]) Liebermann, ibid. 22, 2250 (1889).

Dimethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in glasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 77°.

Diphenyl-2,4-cyklobutanbismethylenmalonsäure stellte zuerst Liebermann[1]) durch Belichtung der gelben synthetisch hergestellten Cinnamylidenmalonsäure dar; er bezeichnete die dadurch weiß gewordene Säure als allo-Cinnamylidenmalonsäure. Nachdem Riiber[2]) nachgewiesen hatte, daß ihr ein doppeltes Molekulargewicht zukommt, sowie, daß sie bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung die α-Truxillsäure liefert, wurde die Bildung der belichteten Cinnamylidenmalonsäure durch folgendes Schema erklärt:

2 Mol. der gelben Säure

$$C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}C{<}\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}HO.CO\\HO.CO\end{matrix}{>}C{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$$

belichtete, weiße Säure

$$C_6H_5.CH.CH.CH{:}C{<}\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

$$= \begin{matrix}HO.CO\\HO.CO\end{matrix}{>}C{:}CH.CH.CH.C_6H_5$$

α-Truxillsäure

$$\rightarrow \begin{matrix}C_6H_5.CH.CH.CO_2H\\ \quad\quad|\quad\quad|\\ HO.CO.CH.CH.C_6H_5\end{matrix}$$

Die Diphenylcyklobutanbismethylenmalonsäure entsteht quantitativ, wenn gleiche Gewichtsmengen Zimtaldehyd, Malonsäure und Chinolin zusammengerieben und bei gewöhnlicher Temperatur 14 Tage sich selbst überlassen werden[3]). Sie ist in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln löslicher als die monomolekulare Säure. Sie kristallisiert aus höchst verdünntem Alkohol oder Aceton in derben Prismen und schmilzt unter starker Kohlensäureentwickelung bei etwa 178°. Durch Erhitzen im absoluten Vakuum spaltet sie 2 Mole Kohlendioxyd ab (Riiber). Es entsteht die

Diphenyl-2,4-cyklobutan-diacrylsäure-1,3, $C_{22}H_{20}O_4$, von der Konstitution:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CH.CH.CH{:}CH.CO_2H\\ \quad\quad|\quad\quad|\\ HOCO.CH{:}CH.CH.CH.C_6H_5\end{matrix}$$

Sie kristallisiert beim Ausspritzen der absolut alkoholischen Lösung mit heißem Wasser in mikroskopischen Nadeln, welche bei 20[illegible] schmelzen.

Eine phenylierte ungesättigte Säure des Cyklobutans stellt die Diphenyl-3,4-tetrendicarbonsäure-1,2, $C_{18}H_{12}O_4$, dar. S[illegible]

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1440 (1895). — [2]) Ibid. 35, 24[illegible] (1902). — [3]) Ibid. 37, 2274 (1904).

wurde zuerst von Gabriel und Michael[1]) durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Tribenzoylenbenzol erhalten und als eine Phenenyltribenzoësäure, $C_6H_3(C_6H_4 . CO_2H)_3$, aufgefaßt. Lanser[2]) stellte später dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenylpropiolsäure und Zersetzung des primär gebildeten Anhydroproduktes mit Alkalien dar. Von ihm wurde die Säure als Triphenyltrimesinsäure, $(C_6H_5)_3C_6H_3(CO_2H)_3$, angesprochen. Nachdem Manthey[3]) darauf aufmerksam gemacht hatte, daß die Säure wegen ihrer nahen Beziehungen zum Truxon, ihrer leichten Anhydridbildung, sowie wegen der Fluoresceïnreaktion des Anhydrids die Carboxyle in o-Stellung haben müßte, und ferner das Molekulargewicht zu $C_{18}H_{12}O_4$ bestimmte, bestätigten dies Lanser und Halvorsen[4]), und legten der Säure folgende Konstitution bei:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C{=}C . CO_2H \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5 . C{=}C . CO_2H \end{array} .$$

Die Diphenyltetrendicarbonsäure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Aceton, schwer löslich in Benzol und schmilzt bei 259°.

Das Anhydrid, $C_{18}H_{10}O_3$, kristallisiert aus Nitrobenzol-Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 256°.

Der Dimethylester, $C_{18}H_{10}O_4(CH_3)_2$, schmilzt bei 121°, der Monomethylester, $C_{19}H_{14}O_4$, bei 207°. Die entsprechenden Äthylester zeigen die Schmelzpunkte 129 bis 130° bzw. 207°.

Einen ungesättigten Kohlenwasserstoff dieser Reihe bildet das Phenylcyklobutadiën, $C_6H_5 . C_4H_5$, dessen rationelle Bezeichnung indes Phenylcyklobuten wäre; der Körper wurde von Doebner[5]) durch Destillation von Cinnamenylacrylsäure bzw. Allocinnamenylacrylsäure mit Baryt erhalten:

$$C_6H_5 . CH{:}CH . CH{:}CH . CO_2H = CO_2 + C_6H_5 . C_4H_5.$$

Phenylcyklobuten kristallisiert aus Äther in farblosen, bei 25° schmelzenden Blättchen, welche bei 120 bis 122° (Druck 10 mm) sieden. Eine Lösung von Brom in Chloroform wird von dem Kohlenwasserstoff nicht entfärbt.

Phenyl-1-cyklobutantricarbonsäure-2,3,4, $C_6H_5 . C_4H_4(CO_2H)_3$, erhielt Riiber[6]), neben Benzoësäure, bei der Oxydation des Bisdiphenylbutadiëns, $C_{20}H_{20}$, eines aus Phenylbutadiën durch Erhitzen entstehenden[7]) öligen Kohlenwasserstoffes:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1008 (1878). — [2]) Ibid. **32**, 2478 (1899). — [3]) Ibid. **33**, 3081 (1900). — [4]) Ibid. **35**, 1407 (1902). — [5]) Ibid. **35**, 2137 (1902); Doebner und Staudinger, ibid. **36**, 4323 (1903). — [6]) Ibid. **37**, 2272 (1904). — [7]) Liebermann und Riiber, ibid. **35**, 2697 (1902).

$$C_{20}H_{20} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH—CH.CO_2H \\ | \quad | \\ HO_2C.CH—CH.CO_2H \end{matrix}.$$

Die Säure kristallisiert aus Äther in Nadeln, die bei 184° unter Aufschäumen schmelzen.

3. Gruppe des Cyklopentans oder Pentamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Cyklopentan oder Pentamethylen, C_5H_{10}, wurde von Wislicenus und Hentschel[1]) durch Umwandlung des Cyklopentanons in Cyklopentanol und Jodcyklopentan, sowie Reduktion des letzteren erhalten (vgl. S. 391). Es ist eine leichte Flüssigkeit, welche bei 50,25° bis 50,75° siedet und das spez. Gew. $D^{20.5}_{4} = 0{,}7506$ zeigt. Das Cyklopentan ist gegen eine Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure indifferent. Brom wird nicht addiert; eine Einwirkung findet erst bei höherer Temperatur statt, und dabei werden nur Substitutionsprodukte erzeugt.

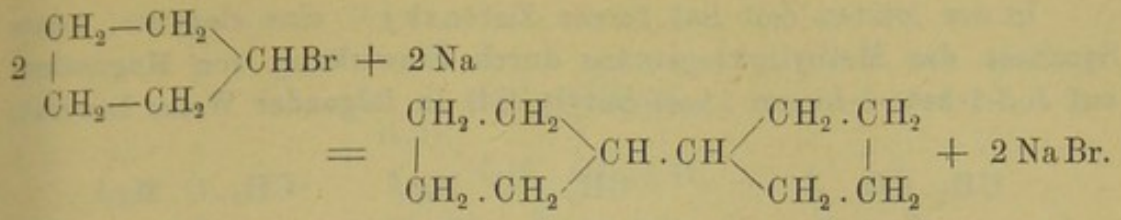
Nach Feststellung der physikalischen Konstanten der synthetisch dargestellten Verbindung wurde das Cyklopentan in dem kaukasischen Erdöl von Markownikow[2]), später von Young[3]) in dem amerikanischen Petroleumäther aufgefunden. Alle naphtenreichen kaukasischen Petroleumsorten enthalten das Cyklopentan nicht[4]). Der von Markownikow isolierte Kohlenwasserstoff, welcher den Siedepunkt 50 bis 51° und das spez. Gew. $D^{20.5}_{20.5} = 0{,}751$ zeigte, wurde mit dem synthetischen in der Weise identifiziert, daß das durch Nitrieren erhaltene sekundäre Nitroprodukt, $C_5H_9.NO_2$, durch Reduktion in das Amin, $C_5H_9.NH_2$, übergeführt wurde. Das Benzoylderivat dieses Amins, $C_5H_9.NH.C_7H_5O$, zeigte denselben Schmelzpunkt wie die Benzoylverbindung aus dem synthetisch erhaltenen Aminocyklopentan. Fernerhin ergab der Kohlenwasserstoff aus dem Petroläther bei der Oxydation Glutarsäure:

$$H_2C\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} + 5\,O = H_2C\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + H_2O.$$

Ein komplizierteres Derivat des Cyklopentans bildet das von Meiser[5]) durch Einwirkung von Natrium auf das Bromcyklopentan dargestellte Dipentamethenyl, $C_{10}H_{18}$, welches nach folgender Gleichung gebildet wird:

---

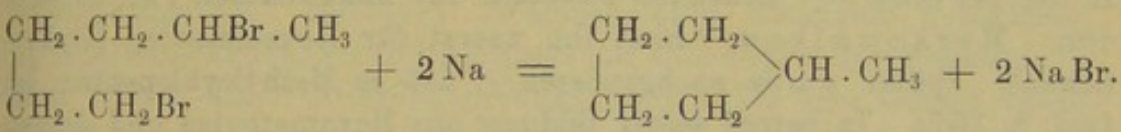
[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 327 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 974 (1897). — [3]) Journ. Chem. Soc. **73**, 906 (1898). — [4]) Aschan, Ann. Chem. Pharm. **324**, 2 (1902). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2054 (1899).



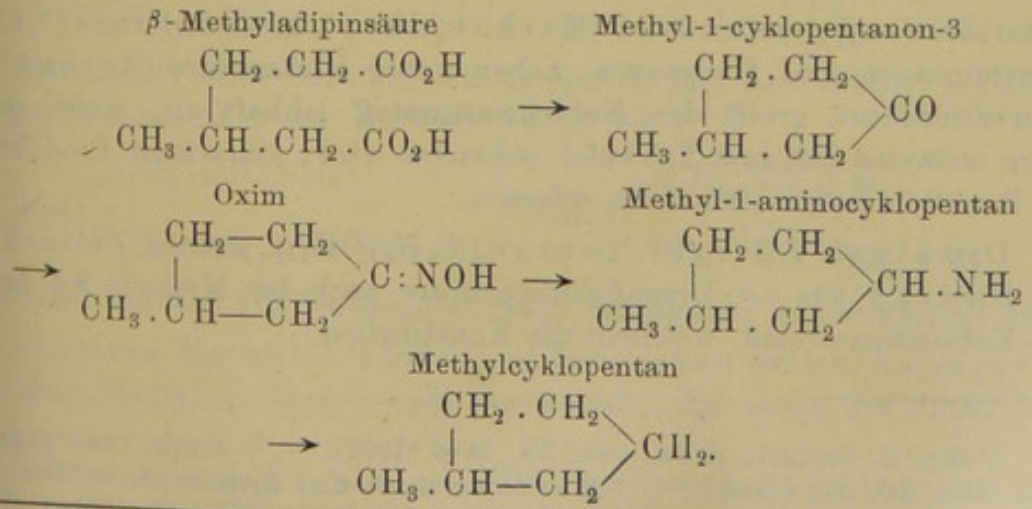
Es stellt ein dünnes, farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedep. 189 bis 191° dar.

Methylcyklopentan, $C_5H_9.CH_3$, ist wegen seines reichlichen Vorkommens im kaukasischen Petroläther das am leichtesten zugängliche Glied der Cyklopentanreihe. Zuerst wurde die Verbindung, allerdings in unreinem Zustande, durch Hydrierung von Benzol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, von Wreden[1]) dargestellt und als „Hexahydrobenzol" bezeichnet. Die Reaktion findet unter Umlagerung des Kernes statt (vgl. hierüber S. 106 und 237).

Synthetisch wurde das Methylcyklopentan zuerst von Perkin jun.[2]) durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung des 1,5-Dibromhexans in Gegenwart von Toluol dargestellt:

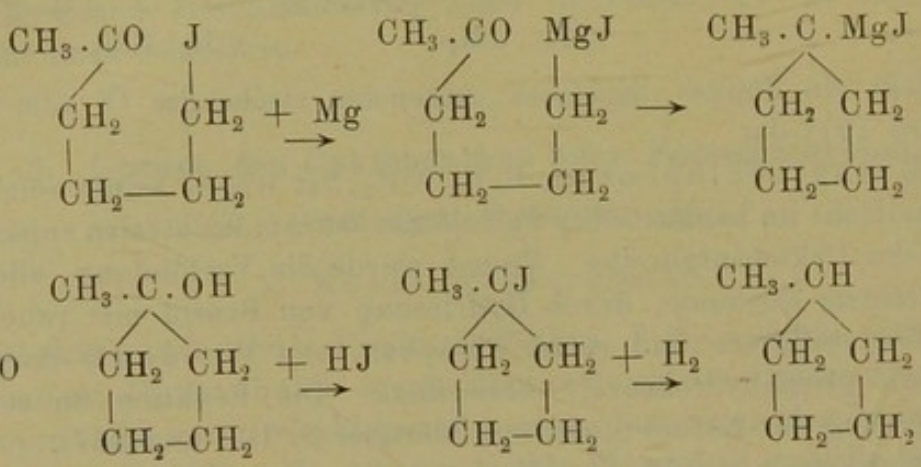


Ferner führte Markownikow[3]) die Synthese des Methylcyklopentans aus dem aus der β-Methyladipinsäure dargestellten Methylcyklopentanon nach der Methode 2c (S. 391) aus. Das Keton wurde teils in den Alkohol übergeführt und dieser direkt mit Jodwasserstoffsäure reduziert oder zuerst in das Jodid und dieses mittels des Zinkkupferpaares in den Kohlenwasserstoff übergeführt, teils in das Amin verwandelt, in welchem die Aminogruppe durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 250 bis 260° gegen Wasserstoff ersetzt wurde; die letztere Art der Umwandlung findet durch folgende Übergänge statt:



[1]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 163 (1877). — [2]) Journ. Chem. Soc. 53, 213 (1888). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 214 (1899); Chem. Centralbl. 1899, I, 1211.

In der letzten Zeit hat ferner Zelinsky[1]) eine elegante, totale Synthese des Methylcyklopentans durch Einwirkung von Magnesium auf Jod-1-keto-5-hexan (Acetobutyljodid) in folgender Weise bewirkt:



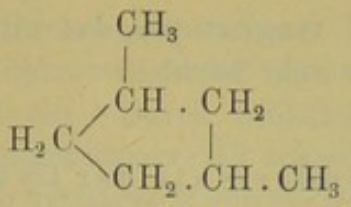
Wie schon erwähnt, kommt der Kohlenwasserstoff in großer Menge in der bei etwa 70° siedenden Fraktion des kaukasischen Petroläthers vor. Markownikow[2]) hielt ihn zuerst für Hexamethylen (Cyklohexan). Später wurde nachgewiesen[3]), daß es Methylcyklopentan ist (vgl. S. 107). In betreff seiner Bildung aus Hexamethylen und dessen Derivaten wird auf S. 239 hingewiesen.

Der reine Kohlenwasserstoff siedet bei 72 bis 72,2° (korr.); $D_4^{21} = 0{,}7474$ (Zelinsky[4]). Der Körper besitzt einen benzinähnlichen Geruch. Reine konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) wirkt auf denselben, im Gegensatz zu den Isomeren, schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; es tritt starke Erwärmung bis zum Sieden ein, und der Kohlenstoff wird gelöst (Kishner[5]); Zelinsky[6]). Je nach der Konzentration der einwirkenden Salpetersäure sind die Oxydationsprodukte verschieden. Verdünnte Säuren erzeugen hauptsächlich Glutarsäure und Ameisensäure (Markownikow), konzentriertere (1,42) Bernsteinsäure und Essigsäure, neben wenig Glutarsäure (Aschan[7]). Chlorsulfonsäure greift den Kohlenwasserstoff lebhaft an, wobei die Säure teilweise bis zum Schwefel reduziert wird; einfachere Produkte der Reaktion ließen sich nicht erfassen.

Dimethyl-1,3-cyklopentan, $C_5H_8(CH_3)_2$, stellten Zelinsky und Rudzky aus $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure nach der Methode **2c** dar. Der Kohlenwasserstoff, welchem die Konstitution:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2684 (1902). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**, 118 (1888). — [3]) Markownikow und Konowalow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1234 (1895); **30**, 1222 (1897); Aschan, ibid. **31**, 1803 (1898). — [4]) Ibid. **35**, 2686 (1902). — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 375 (1894). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 389 (1897); **29**, 405 (1896). — [7]) Ibid. **31**, 1803 (1898), sowie Privatmitteilung.

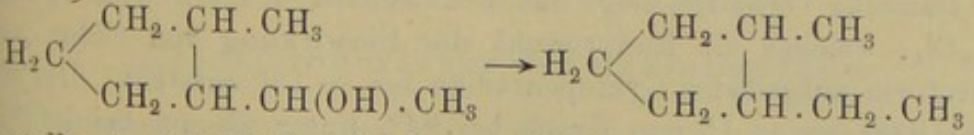


zukommt, ist eine wasserhelle Flüssigkeit mit reinem Petroleumgeruch, welche bei 91 bis 91,5° (korr.) siedet und das spez. Gew. $D_4^{24} = 0{,}7410$ zeigt. Der Körper wird von Bromdämpfen augenblicklich gefärbt. Von schwach gelblich gefärbter, rauchender Salpetersäure wird er beim Schütteln unter Wärmeentwickelung aufgelöst [1]).

Durch Erhitzen von Methyl-1-cyklohexanol-3 bzw. von Methylcyklohexan mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf etwa 250° entsteht unter Isomerisierung des Kernes das Dimethyl-1,3-pentamethylen [2]). Derselbe Kohlenwasserstoff ist wahrscheinlich auch in dem Hydrierungsprodukte des Toluols vorhanden, welches mit Jodwasserstoffsäure bei 250 bis 280° entsteht, sowie in dem ähnlich erhaltenen Umlagerungsprodukte des sog. Heptanaphtens, welches der Hauptsache nach aus Methylhexamethylen besteht [3]). Wahrscheinlich enthalten wenigstens einige Ligroine kaukasischen Ursprungs das Dimethyl-1,3-cyklopentan [4]). Ferner scheint das Hydrierungsprodukt, C_7H_{14}, des vom Perseït durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenen Heptins, C_7H_{12}, damit identisch zu sein (Maquenne [5]).

Von erheblichem, theoretischem Interesse ist die seitens Zelinskys [6]) durchgeführte Synthese eines aktiven Dimethyl-1,3-cyklopentans. Es entsteht nach der Methode **2 d** (S. 391) aus dem aktiven Dimethyl-1,3-cyklopentanol-3. Unter einem Druck von 755 mm siedet es bei 90,5 bis 91° und zeigt das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}7497$, $[\alpha]_D$ wurde zu 1,78 gefunden. Von konzentrierter Salpetersäure wird der Kohlenwasserstoff sehr heftig angegriffen.

Methyl-1-äthyl-2-cyklopentan, $C_5H_8{<}\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$, bildet sich, wie Marshall und Perkin jun. fanden [7]), aus dem Methyl-1-äthyl-2-cyklopentanol nach der Methode **2 d** (S. 391):



und stellt ein bei 124° siedendes, nach Petroläther riechendes Öl dar.

Aktives Methyl-1-äthyl-3-cyklopentan erhielt Zelinsky [6]) aus dem Methyl-1-äthyl-3-cyklopentanol-3. Es siedet bei 120,5 bis

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 405 (1896); **35**, 2676 (1902). — [2]) Zelinsky, ibid. **30**, 1532 (1897). — [3]) Markownikow, ibid. **30**, 1217 (1897). — [4]) Vgl. Markownikow, ibid. **30**, 976 (1897). — [5]) Compt. rend. **114**, 1066 (1892). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2679 (1902). — [7]) Journ. Chem. Soc. **57**, 241 (1890).

121° (bei 756 mm) und reagiert wie das niedere Homologe mit konzentrierter Salpetersäure sehr leicht.

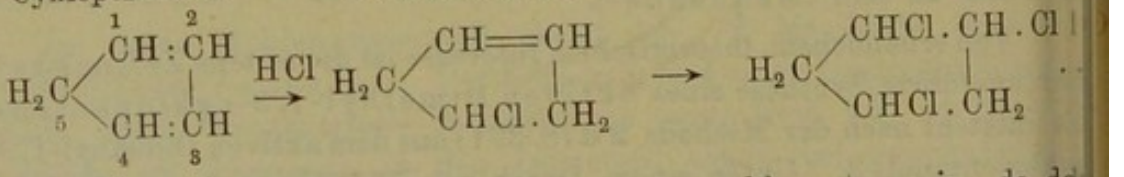
2. Halogenderivate der Cyklopentane.

Derivate des Cyklopentans. Durch Einwirkung von gasförmigem Brom- und Jodwasserstoff auf Cyklopentanol stellten J. Wislicenus und Hentschel[1]) das Bromcyklopentan, C_5H_9Br, und Jodcyklopentan, C_5H_9J, dar. Beide sind farblose Flüssigkeiten. Das Bromid siedet bei 136 bis 138° und zeigt das spez. Gew. $D_4 = 1{,}3720$. Der Siedepunkt des Jodids liegt unter 754 mm Druck bei 166 bis 167°; spez. Gew. $D_4^{22} = 1{,}6945$.

Durch Addition von Brom an Cyklopenten entsteht das Dibrom-1,2-cyklopentan, $C_5H_8Br_2$, als schwach gelbliches, bei 105° (Druck 45 mm) siedendes Öl (Wislicenus und Gärtner[2]).

Höhere Halogenderivate des Cyklopentans sind von Krämer und Spilker[3]) dargestellt worden. Das aus Cyklopentadiën durch Anlagerung von Chlorwasserstoff erhaltene Chlor-3-cyklopenten-1 liefert durch Einwirkung von Chlor in der Kälte Trichlor-1,2,4-cyklopentan, $C_5H_7Cl_3$, nach der Gleichung:

Cyklopentadiën — Chlorcyklopenten — Trichlorcyklopentan



Der Körper könnte aber auch Trichlor-1,2,3-cyklopentan sein, da das Chlor bei der Addition von Chlorwasserstoff an Pentadiën auch die Stellung 3 einnehmen könnte. Das Trichlorcyklopentan stellt eine unter gewöhnlichem Druck bei 195 bis 197° siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spez. Gew. $D_4^{20} = 1{,}3695$ dar und wird von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen.

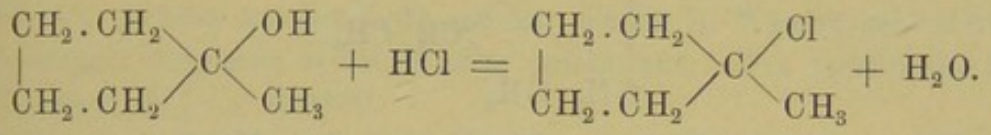
Dasselbe Verhalten zeigt das Tetrachlor-1,2,3,4-cyklopentan, $C_5H_6Cl_4$, welches als Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Chloroform aufgelöstes Cyklopentadiën bei — 15° entsteht. Der Siedepunkt liegt unter 15 mm Druck bei 94°, unter 25 mm bei 103°; das spezifische Gewicht beträgt bei 15° 1,423.

Das entsprechende Tetrabromcyklopentan, $C_5H_6Br_4$, entsteht durch Addition von Brom auf das kristallinische Dibromid des Cyklopentadiëns als ölige, nur im Vakuum destillierbare Flüssigkeit vom spez. Gew. $D_4^{15} = 2{,}5224$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 322 (1893). — [2]) Ibid. **275**, 331 (1893).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 555 (1896).

Derivate des Methylcyklopentans. Chlor wirkt auf den aus der Naphta isolierten Kohlenwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lebhaft ein. Durch Einleitung des Halogens bei 45° in Wasser, worauf der Kohlenwasserstoff schwimmt, erzielt man bessere Resultate. Es bildet sich tertiäres Methyl-1-chlor-1-cyklopentan, $C_5H_{10}Cl.CH_3$, welches bei wiederholter Destillation unter Chlorwasserstoffabspaltung zerfällt. Außerdem scheint das isomere Methyl-1-chlor-2-cyklopentan, dessen Siedepunkt bei etwa 126° liegt, vorhanden zu sein (Markownikow[1]). Ersteres wird rein erhalten durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf das Methyl-1-cyklopentanol bei 85°:



Es ist eine Flüssigkeit von scharfem Geruch, welche bei 97 bis 98° (Druck 350 mm) unzersetzt, aber bei gewöhnlichem Druck, wie erwähnt, bei 122 bis 123° unter Chlorwasserstoffabspaltung siedet.

Das Methyl-1-jod-3-cyklopentan, $C_5H_8J.CH_3$, entsteht durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure bzw. Jod und rotem Phosphor auf den entsprechenden Alkohol bei 100°. Es ist eine farblose, zersetzliche Flüssigkeit vom Siedep. 177 bis 179°.

Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) auf Dimethyl-1,3-cyklopentanol-3 bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Dimethyl-1,3-jod-3-cyklopentan, $C_5H_7J(CH_3)_2$. War der Alkohol aktiv, so entstand das aktive Jodid; es zeigt im 0,25 dcm-Rohr eine Drehung von $\alpha_D = -2^0\,39'$ (Zelinsky[2]).

Das Methyl-1-äthyl-3-brom-3-cyklopentan, $C_5H_7Br{<}^{CH_3}_{C_2H_5}$, wurde ähnlich aus dem entsprechenden aktiven Alkohol erhalten. Es siedet unter 20 mm Druck bei 90 bis 92° und besitzt das spez. Gew. $D_4^{16} = 1{,}1828$, sowie die Drehung $\alpha_D = 1^0\,2'$ im 0,25 dcm-Rohr[3]).

3. Nitroderivate der Cyklopentane.

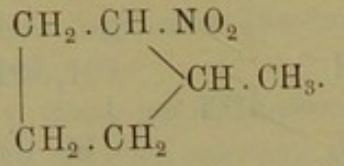
Nitroverbindungen sind vom Cyklopentan[4]) und vom Methylcyklopentan sowie Dimethylcyklopentan bekannt, aber nur die des Methylcyklopentans sind näher untersucht[5]). Durch neunstündige Einwirkung

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 214 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2678 (1902); vgl. Zelinsky und Rudzky, ibid. **29**, 404 (1896). — [3]) Ibid. **35**, 2680 (1902). — [4]) Markownikow, ibid. **30**, 975 (1897). — [5]) Markownikow und Konowalow, ibid. **28**, 1236 (1895); **30**, 1224 (1897); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 214 (1899).

von Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) auf die Naphtafraktion 70 bis 72° bei 115°, und, nach Herauslassung der nitrosen Gase, abermalige Einwirkung unter Druck während neun Stunden, wird ein Gemenge von zwei Nitroderivaten dieses Kohlenwasserstoffes erhalten, welche durch Behandlung mit Natriumalkoholat voneinander getrennt werden.

Das sekundäre Methylnitrocyklopentan, $C_5H_{10}(NO_2).CH_3$, ist eine an Anisöl und gleichzeitig an Nitrobenzol erinnernd riechende Flüssigkeit, welche unter 40 mm Druck bei 97 bis 99°, unter gewöhnlichem Druck bei 184 bis 185° siedet und wahrscheinlich die folgende Konstitution hat:



Die tertiäre Nitroverbindung, das Methyl-1-nitro-1-cyklopentan, bildet das Hauptprodukt der Einwirkung. Es stellt ein campherartig riechendes Öl dar, welches unter gewöhnlichem Druck bei 177 bis 184° unter Zersetzung, bei 40 mm bei 92° siedet. Das spez. Gewicht ist $D_0^{20} = 1{,}0400$.

Das bei 91 bis 93° siedende Dimethyl-1, 3(?)-cyklopentan [1]) liefert analog ein bei 98 bis 99° (Druck 40 mm) siedendes, tertiäres Nitroprodukt, $C_5H_7(NO_2)(CH_3)_2$.

4. Aminoderivate der Cyklopentane.

Aminocyklopentan, $C_5H_9.NH_2$, stellten J. Wislicenus und Hentschel [2]) durch Reduktion von Cyklopentanonoxim mit Natrium und absolutem Alkohol als etwas dickliche, fischartig riechende, stark alkalische Flüssigkeit vom Siedepunkt 106 bis 108° dar. Es ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Das Hydrochlorid, $C_5H_{11}N.HCl$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in Nadeln. Das Sulfat, $(C_5H_{11}N)_2.H_2SO_4$, ist in Alkohol unlöslich und fällt aus der wässerigen Lösung durch Ausspritzen mit Alkohol in seideglänzenden Blättchen aus.

Von den Aminoderivaten des Methylcyklopentans, $C_5H_8(NH_2).CH_3$, sind drei dargestellt worden.

Methyl-1-amino-1-cyklopentan entsteht in einer Ausbeute von 86 Proz. bei der Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure. Es ist eine an der Luft rauchende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch, welche bei 114 bis 115° siedet und das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}8197$ besitzt. Das Hydro-

---

[1]) Markownikow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 975 (1897). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 275, 326 (1893).

chlorid, $C_6H_{13}N.HCl$, kristallisiert in langen Nadeln, deren Schmelzpunkt oberhalb 240° liegt. Es liefert ein Chloroplatinat,

$$(C_6H_{13}N)_2H_2PtCl_6 + XH_2O,$$

in Form leicht verwitternder, orangefarbener Nadeln, die sich bei 205° zersetzen. Das Chloroaurat, $C_6H_{13}N.HAuCl_3$, kristallisiert in hellorange gefärbten Nadeln vom Schmp. 173 bis 174° (unter Zersetzung [1]).

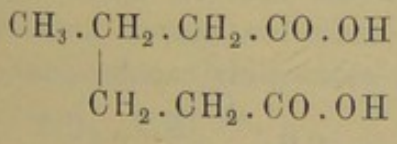
Methyl-1-amino-2-cyklopentan, ebenso wie das obige Isomere aus dem Nitroprodukt erhalten, stellt ein bei 121 bis 122° (Druck 738 mm) siedendes Öl von ammoniakalischem, an Coniin erinnerndem Geruch dar, welches an der Luft raucht. Es ist in Wasser sehr schwer löslich, nimmt hingegen selbst Wasser leicht auf. Das spezifische Gewicht beträgt $D_0^{20} = 0{,}8006$.

Das salzsaure Salz, $C_6H_{13}N.HCl$, kristallisiert nur schwierig und bildet eine vaselinartige Masse feiner Nadeln.

Das Chloroplatinat, $(C_6H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, wird aus der heiß gesättigten wässerigen Lösung in dunkelgelben Kristallen erhalten, welche kristallwasserfrei sind. Es ist in Wasser leicht, in heißem, absolutem Alkohol ziemlich, in kaltem schwer löslich und zersetzt sich bei 240°.

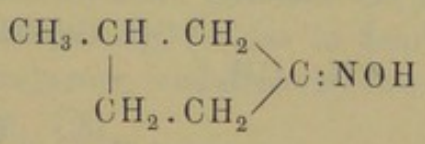
Methyl-1-amino-3-cyklopentan entsteht aus dem Oxim des Methyl-1-cyklopentanons-3 bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol [1]). Es gleicht seinen Isomeren sehr, ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und siedet bei 124°, unter 12 mm Druck bei ca. 42°; die Dichte D_0^{20} beträgt 0,8422. Seine Konstitution geht aus folgendem Bildungsschema hervor:

β-Methyladipinsäure



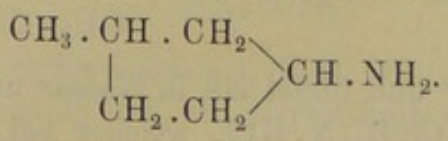
→

Methyl-1-cyklopentanonoxim



Methyl-1-amino-3-cyklopentan

→



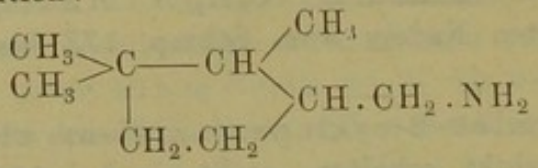
Das Hydrochlorid ist in Wasser leicht löslich. Es verbindet sich mit Platinchlorid zu dem Chloroplatinat, $(C_6H_{13}N)_2H_2PtCl_4$, welches wasserfrei in orange gefärbten Nadeln kristallisiert.

---

[1]) Markownikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 214 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, I, 1212; Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 3518 (1892).

Das Benzoylderivat, $C_6H_{11}.NH.CO.C_6H_5$, bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 117°.

Trimethyl-1, 1, 2-aminomethyl-3-cyklopentan stellt das Isolauronamin, $C_8H_{15}.CH_2.NH_2$, dar, welches Blanc[1]) durch Behandlung von Isolauronolsäurenitril mit Natrium und Alkohol erhielt Es hat die Konstitution:



und ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 185° siedet und bei 15° das spez. Gew. 0,8619 zeigt. Von den zahlreichen Derivaten dieses Körpers, welche Blanc dargestellt hat, seien folgende erwähnt:

Das Hydrochlorid, $C_9H_{19}N.HCl$, bildet in Alkohol und Wasser leicht lösliche Blättchen, welche bei 265° unter Zersetzung schmelzen.

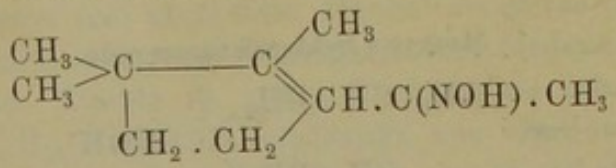
Das Chloroaurat, $C_9H_{19}N.HAuCl_4$, kristallisiert in hellgelben Blättchen vom Schmp. 203 bis 205°. Es geht beim Kochen mit Wasser in die Verbindung $C_9H_{19}N.AuCl_3$ über, welche ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver bildet.

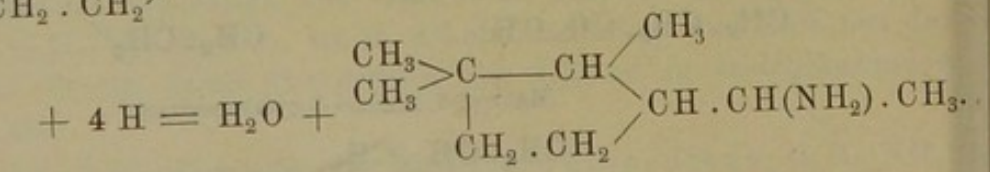
Die Benzoylverbindung, $C_9H_{18}N.CO.C_6H_5$, stellt große, bei 51° schmelzende Prismen dar.

Der Harnstoff, $C_9H_{18}N.CO.NH_2$; feine Nädeln, Schmp. 102°

Äthyl- und Diäthylisolauronamin, $C_8H_{15}.CH_2.NH.C_2H_5$, bzw. $C_8H_{15}.CH_2.NH(C_2H_5)_2$, sieden bei 205° bzw. 235°.

Ein Homologes dieser Base, das Homoisolauronamin, $C_8H_{15}.CH(NH_2).CH_3$, entsteht bei der Reduktion des Acetylisolaurolenoxims mit Natrium und Alkohol:



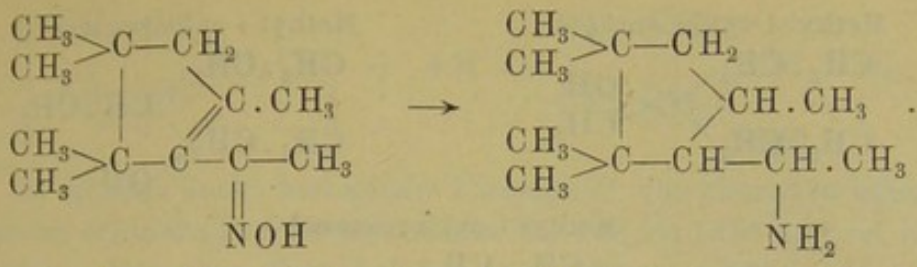


Es siedet bei 190° und bildet ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Hydrochlorid, $C_{10}H_{21}N.HCl$, welches bei 230° schmilzt (Blanc[2]).

Ein kompliziert gebautes Amin dieser Reihe stellt das Pentamethyl-1, 1, 2, 2, 4-aminoäthyl-5-cyklopentan, $C_{12}H_{25}N$, dar, welches Harries[3]) durch Reduktion des α-Pentamethylcyklopentenäthanonoxims mit Natrium und Alkohol erhielt:

---

[1]) Compt. rend. 130, 38 (1900). — [2]) Ibid. 130, 38 (1900). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 296, 319 (1897).

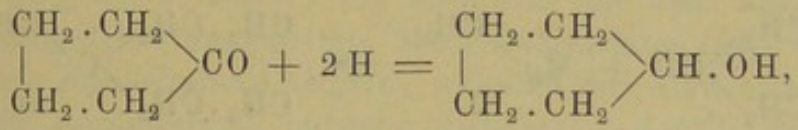


Das Hydrochlorid der Base, $C_{12}H_{25}N.HCl$, schmilzt bei 214 bis 215°, das Hydrobromid, $C_{12}H_{25}N.HBr$, bei 187 bis 188°.

5. Alkohole.

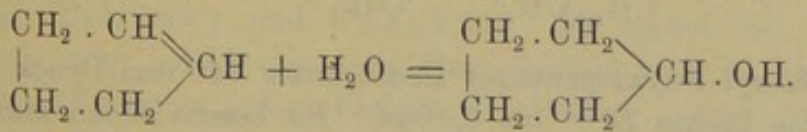
a) Einwertige.

Cyklopentanol, $C_5H_9.OH$, wurde zuerst von J. Wislicenus und Hentschel[1]) durch Reduktion des Cyklopentanons erhalten. Zu dem Zwecke wurde das Keton in wässerig ätherischer Lösung mit metallischem Natrium behandelt:



und zwar wurde dabei die Ätherlösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. In geeigneter Weise isoliert, siedet das Cyklopentanol bei 139° und zeigt das spez. Gew. $D_4^{21.5} = 0{,}9395$. Es besitzt amylalkoholischen Geruch, ist in Wasser nur wenig löslich und liefert mit Salpetersäure Glutarsäure, neben wenig Bernsteinsäure. Brom- und Jodwasserstoff führt den Alkohol in das entsprechende Bromid bzw. Jodid (S. 474) über.

Das Cyklopentanol entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Kohlenwasserstoffgemisch, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Tetramethylenmethylamin entsteht (S. 451). Seine Bildung beruht auf einer Wasseranlagerung an das in dem Gemische vorhandene Cyklopenten-1, 2 (Demjanow und Luschnikow[2]):



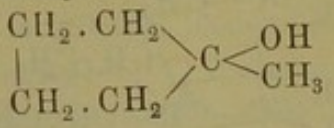
Der Äthyläther des Cyklopentanols, $C_5H_9.O.CH_2.CH_3$, wurde von Meiser[3]) als Nebenprodukt bei der Darstellung von Cyklopenten vermittelst alkoholischem Kali aus dem Bromcyklopentan erhalten. Er siedet bei 126 bis 127°.

Von den am Kerne hydroxylierten Alkoholen des Methylcyklopentans sind sämtliche bekannt. Es existieren nämlich folgende drei:

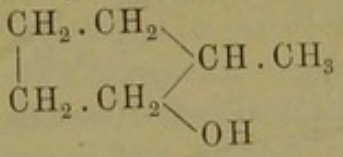
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 322 (1893). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 26 (1903); Chem. Centralbl. **1903**, I, 829. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2050 (1899).

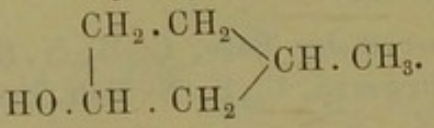
Methyl-1-cyklopentanol-1



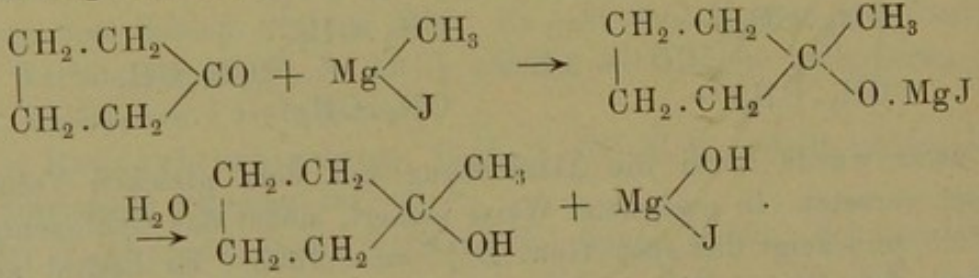
Methyl-1-cyklopentanol-2



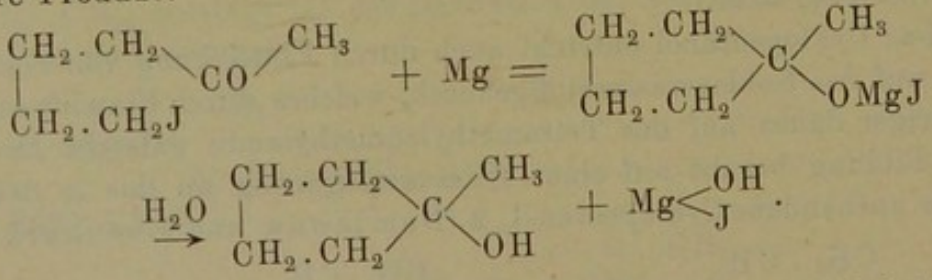
Methyl-1-cyklopentanol-3



Methyl-1-cyklopentanol-1, $C_6H_{11}.OH$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das entsprechende Amin (Markownikow[1]). Dank den Arbeiten Zelinskys[2]) verfügen wir über zwei interessante totale Synthesen dieses Körpers vermittelst der Grignardschen Reaktion. Die eine wird bewirkt durch Kombination von Cyklopentanon mit Magnesiummethyljodid und Zersetzung der Magnesiumverbindung mit Wasser:



Die andere beruht auf der Einwirkung von Magnesium auf das Jodid des Acetobutylalkohols und Einwirkung von Wasser auf das primäre Produkt:

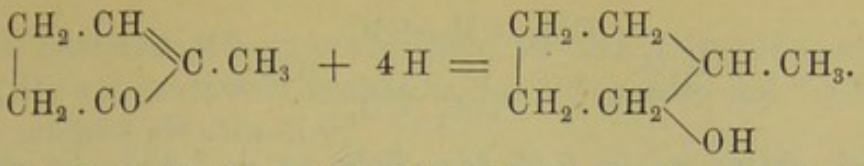


Das Methyl-1-cyklopentanol siedet unter 740 mm Druck bei 135° und zeigt die Dichte $D^{23,5}_{4} = 0{,}9044$. Es besitzt einen ziemlich angenehmen, pilzartigen Geruch und kristallisiert beim Abkühlen in feinen Nadeln, welche bei 35 bis 37° schmelzen.

Methyl-1-cyklopentanol-2, $C_6H_{11}.OH$, wurde zuerst von Looft[3]) durch Einwirkung von Natrium auf eine über Wasser geschichtete ätherische Lösung des ungesättigten, im rohen Holzöl vorhandenen Methyl-1-cyklopenten-5-ons-2 bereitet:

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 214 (1899); Chem. Centralbl. 1899 I, 1212. — [2]) Zelinsky, Namjetkin und Moser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2683, 2684 (1902). — [3]) Ibid. **27**, 1538 (1894).



Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, an Jodoform erinnerndem Geruch, siedet bei 148 bis 149° und ist in Wasser unlöslich. Das spez. Gew. beträgt bei 14,5° = 0,9273.

Methyl-1-cyklopentanol-3, $C_6H_{11}.OH$, erhielt Semmler[1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das zugehörige Amin, sowie durch Behandlung von Methyl-1-cyklopentanon-3 mit Natrium und Alkohol[2]). Es siedet unter 12 mm Druck bei 48 bis 50°, unter gewöhnlichem bei 150 bis 151°, und stellt eine dichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar.

Aktives Methyl-1-cyklopentanol-3 stellte Zelinsky[3]) aus dem aktiven Methyl-1-cyklopentanon-3 durch Einwirkung von Natrium auf die wässerig-ätherische Lösung dar. Da sowohl das angewandte Keton ($[\alpha]_D$ = + 135,9°) wie auch das aus dem Alkohol über das Jodid dargestellte ungesättigte Methylcyklopenten ($[\alpha]_D$ = + 59,07°) sich stark rechtsdrehend zeigten, während der Alkohol selbst eine nur schwache Linksdrehung aufweist ($[\alpha]_D$ = — 4,89°), so liegt wahrscheinlich in dem erhaltenen Alkohol ein Gemisch zweier stereomerer Formen vor, deren Konfiguration aus folgendem Schema hervorgeht (CH_3=X; OH=Y):

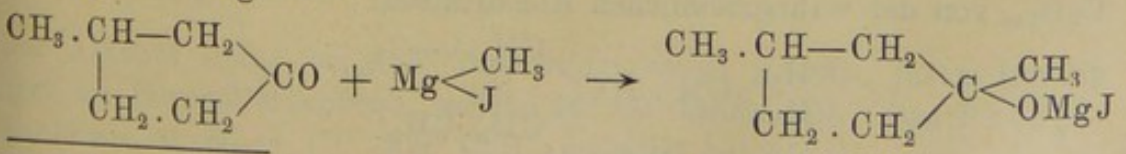
$$1.\ \frac{X\quad Y}{\qquad};\qquad 2.\ \frac{X}{Y}.$$

Von denselben, bei denen je ein weiteres Spiegelbildisomere vorauszusehen ist, würde die eine Rechts-, die andere Linksdrehung zeigen, daher die auffallende Verminderung des Drehungsbetrages bei dem Alkohol.

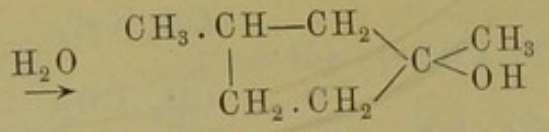
Bei dem aktiven Alkohol wurde die Dichte D_4^{21} = 0,9122 und der Siedepunkt 151,5° beobachtet.

Dimethyl-1,3-cyklopentanol-2, $C_5H_7(CH_3)_2.OH$, entsteht aus dem zugehörigen Keton in wässerig-ätherischer Lösung vermittelst Natrium (Zelinsky und Rudzky[4]). Es siedet bei 154° (Druck 744 mm), zeigt bei 0° das spez. Gew. 0,9224 und ist eigentümlicherweise mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Dimethyl-1,3-cyklopentanol-3, $C_5H_7(CH_3)_2OH$, von Zelinsky[5]) aus dem aktiven Methyl-1-cyklopentanon-3 und Magnesiummethyljodid dargestellt:

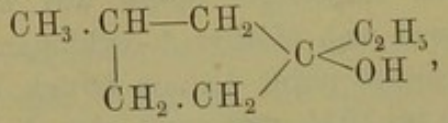


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3519 (1892); **26**, 775 (1893). — [2]) Vgl. Markownikow, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1212. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2490 (1902). — [4]) Ibid. **29**, 404 (1896). — [5]) Ibid. **34**, 3950 (1901).



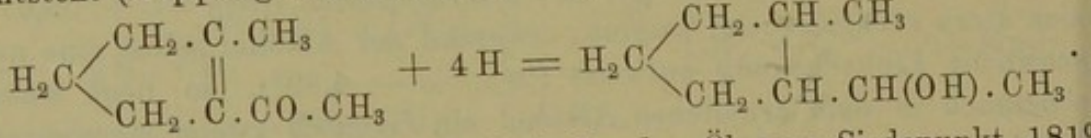
ist optisch aktiv; α_D im 0,25 dcm-Rohr = + 1,49°. Es siedet bei 143 bis 145° unter geringer Zersetzung, unter 94 mm Druck bei 88,5 bis 89°.

Ähnlich entsteht aus dem Methyl-1-cyklopentanon-3 vermittelst Magnesiumäthyljodid das Methyl-1-äthyl-3-cyklopentanol-3,



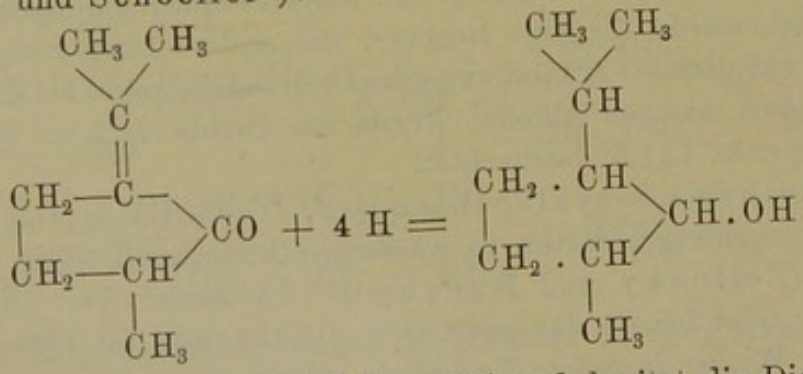
welches unter 21 mm Druck bei 71° siedet; Dichte $D_4^{19} = 0{,}8974$.

Ein Derivat des Methyl-1-äthyl-2-cyklopentans, mit der Alkoholgruppe in der Seitenkette, stellt der sogenannte Methyl-1-pentamethylenmethylcarbinol-2 dar, welcher durch Reduktion der feuchten ätherischen Lösung von Methyl-1-acetyl-2-cyklopenten-1 entsteht (Kipping und Perkin jun.[1]):

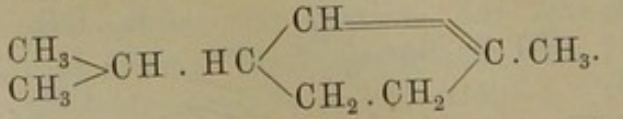


Er stellt ein nach Menthol riechendes Öl vom Siedepunkt 181° dar, dessen Acetat unter 90 mm Druck bei 133 bis 135° siedet.

Methyl-1-isopropyl-3-cyklopentanol-2, $C_9H_{18}O$, entsteht durch Reduktion von Campherphoron mit Natrium und Alkohol (Semmler und Schoeller[2]):



Der Alkohol siedet bei 185 bis 192° und besitzt die Dichte 0,89[illegible] bei 20°. Sein Phenylurethan schmilzt bei 82°. Beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure entsteht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff C_9H_{14}, von der wahrscheinlichen Konstitution:

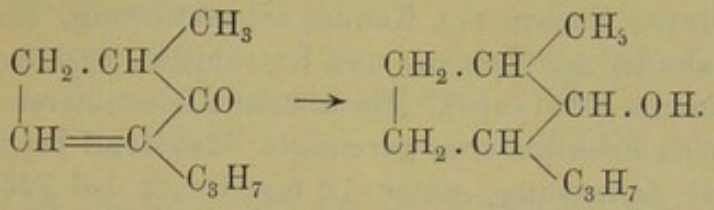


Derselbe siedet bei 144 bis 146°; spez. Gew. 0,801 bei 20°.

---

[1]) Chem. News 60, 267 (1889). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1022 (1902); 37, 236 (1904).

Mit letzterem Alkohol identisch ist das Dihydropulegenol, $C_9H_{17}.OH$, welches durch Reduktion des Pulegenons mit Natrium und Alkohol entsteht (Wallach[1]):

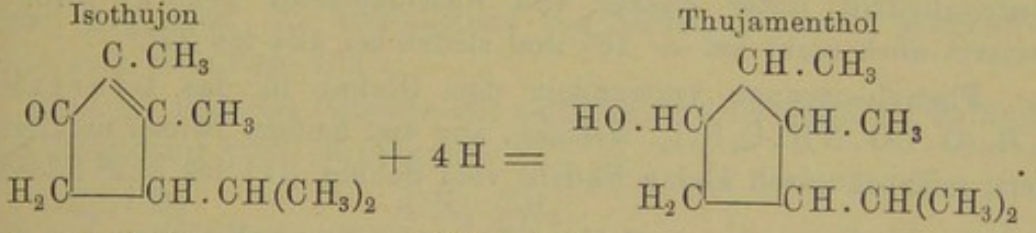


Es siedet bei einem Druck von 15 mm bei 77 bis 78°.

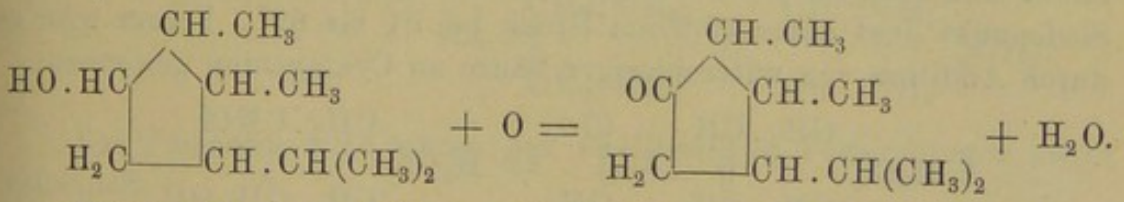
Das Phenylurethan, $C_9H_{17}.O.CO.NHC_6H_5$, schmilzt bei 81 bis 82°.

Das Thujamenthol, $C_{10}H_{19}.OH$, welches durch Reduktion von Isothujon mit Natrium und Alkohol erhalten wird, stellt das Dimethyl-1,2-isopropyl-3-cyklopentanol-5 dar (Wallach[2]):

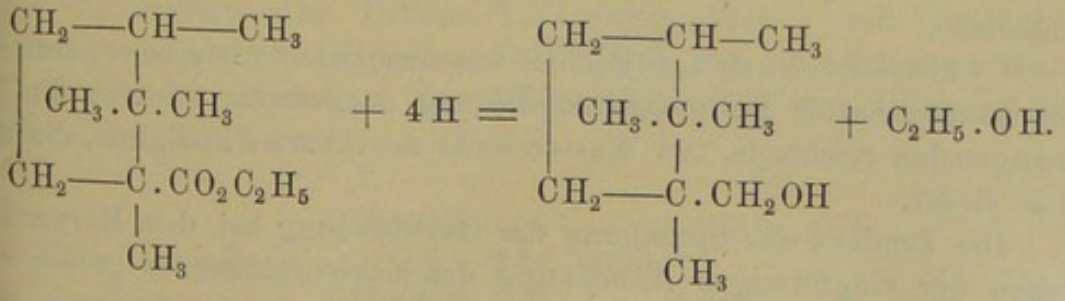
Isothujon Thujamenthol



Thujamenthol ist eine viscose Flüssigkeit von terpineolartigem Geruch und siedet bei 211 bis 213°; Dichte 0,895. Bei der Oxydation geht es in Thujamenthon über:



Mit dem Thujamenthol isomer ist der Campholalkohol, $C_{10}H_{20}O$, den Bouveault und Blanc[3]) durch Reduktion des Campholsäureäthylesters mit Natrium und Alkohol erhielten:



Der Alkohol siedet bei 213° und bildet weiße Nadeln, ihrem Geruch nach an Borneol erinnernd, welche bei 60° schmelzen. Das Phenylurethan, $C_{10}H_{19}O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 45°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **327**, 125 (1903). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1955 (1895); Ann. Chem. Pharm. **286**, 104 (1895); **323**, 351 (1902). — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 748 (1904).

b) Zweiwertige Alkohole.

Cyklopentandiol-1, 2, $C_5H_8(OH)_2$, wird aus dem Dibrom-1, 2-cyklopentan durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung, Eindampfen der Lösung im Vakuum zur Trockne und Extrahieren des Rückstandes mit Alkohol gewonnen (Meiser[1]). Nach dem Abdestillieren des Alkohols siedet der durch Fraktionieren gereinigte Rückstand bei 226,5 bis 227° unter geringer Zersetzung, unter 12 mm Druck bei 126,5 bis 127,5°, und bildet eine feste, durchscheinende, sehr hygroskopische Masse, welche bei 48 bis 49,5° schmilzt. Das Cyklopentandiol ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, weniger in Äther, und besitzt süßen Geschmack.

Das Diacetat, $C_5H_8(O.CO.CH_3)_2$, entsteht als ziemlich dicke Flüssigkeit mit schwachem Estergeruch, wenn der Glykol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat gekocht wird. Er erstarrt noch nicht bei — 18° und siedet bei 224 bis 226°.

Phenylisocyanat verwandelt den Glykol in das Diurethan, $C_5H_8(O.CO.NH.C_6H_5)_2$, welches, aus viel heißem Benzol umkristallisiert, mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmp. 211 bis 212° bildet.

Das Chlorhydrin, $C_5H_8\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in den auf 170 bis 190° erhitzten Glykol erhalten. Es bildet eine ziemlich dicke Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Der Siedepunkt liegt unter 15,5 mm Druck bei 81 bis 82°. Ferner wird es durch Addition von unterchloriger Säure an Cyklopenten gewonnen:

$$H_2C\begin{matrix}CH_2.CH\\ \|\\CH_2.CH\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\|\\OH\end{matrix} = H_2C\begin{matrix}CH_2.CHCl\\ |\\CH_2.CH.OH\end{matrix}$$

Sein Phenylurethan, $C_5H_8Cl(O.CO.NH.C_6H_5)$, fällt aus der Chloroformlösung mit Äther in Nadeln aus, welche bei 107 bis 108° schmelzen.

Cyklopentenoxyd, $C_5H_8{>}O$, aus dem Chlorhydrin beim Erhitzen mit konzentrierter Kaliumhydroxydlösung dargestellt, ist eine dünne, unangenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die bei 102° siedet.

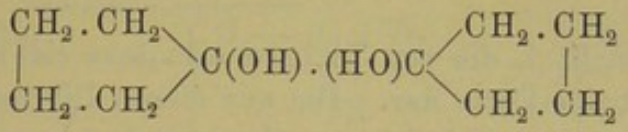
Die Tendenz zur Sprengung der Oxydbindung bei dem Körper ist wegen der ringförmigen Anordnung des Kohlenstoffkernes größer als bei dem Äthylenoxyd. Während die Aufspaltung des letzteren mit wässeriger Salzsäure erst beim Erwärmen oder längeren Stehen vollständig ist[2]), so reagiert die Säure, unter Rückbildung des Chlorhydrins, mit dem Cyklopentenoxyd schon bei — 18° augenblicklich unter starker

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2050 (1899). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **116**, 249 (1860).

Erhitzung. Chlormagnesium wird, wie beim Äthylenoxyd, nach einiger Zeit als weißer Niederschlag ausgefällt (Meiser).

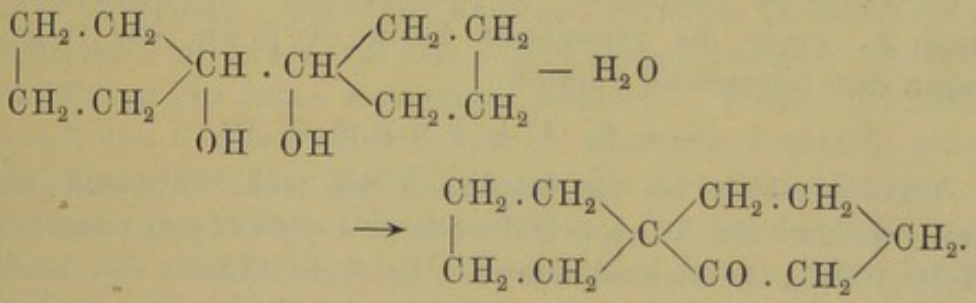
Einen zweiwertigen Alkohol mit zwei Cyklopentankernen stellt das Dicyklopentanpinakon,



dar, welches als Nebenprodukt bei der Reduktion von Cyklopentanon in wässerig-ätherischer Lösung mit Natrium entsteht. Durch Destillation im Vakuum gereinigt, kristallisiert das Pinakon aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in kleinen, glänzenden Pyramiden, welche bei 106,5 bis 108° schmelzen.

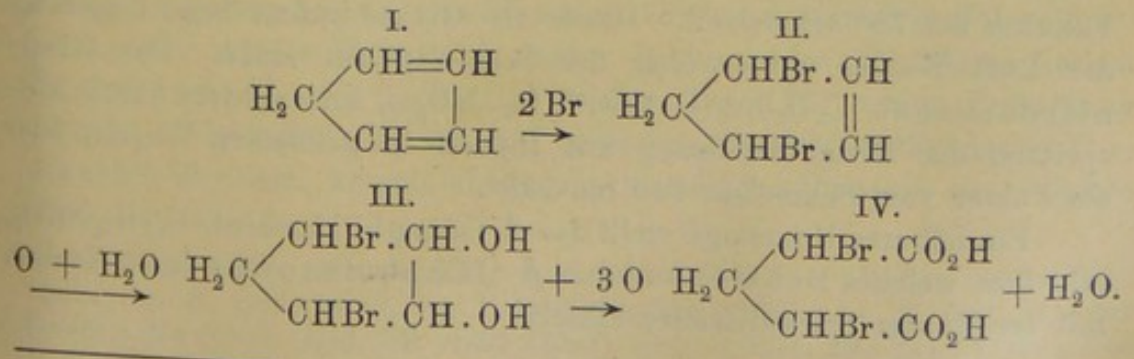
Das Anhydrid, $C_{20}H_{32}O_2$(?), läßt sich aus dem Rückstande von der Vakuumdestillation des Pinakons durch Auflösen desselben in Alkohol gewinnen. Es kristallisiert aus heißem Benzol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 162°.

Erwärmt man das Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure, so findet Pinakolinbildung statt (Meiser):



Das Pinakolin wird unter den zweikernigen Verbindungen näher behandelt.

Dibromderivate des Cyklopentandiols-2,3 (Formel III.) stellte Thiele[1]) durch Oxydation der stereomeren, aus Cyklopentadiën (I.) entstehenden Dibrom-1,4-cyklopentene-1 mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung dar; die Stellung der Substituenten wurde durch weitere Oxydation der Dibromglykole zu $\alpha\alpha$-Dibromglutarsäuren (IV.) bewiesen:



[1]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 296 (1901).

Die Dibromcyklopentene können in folgenden stereomeren Formen vorkommen (X=Br):

$$1.\ \overset{X}{\underset{}{=}}\!=\!\overset{X}{\underset{}{=}};\quad 2.\ \overset{X}{\underset{}{=}}\!=\!\overset{}{\underset{X}{=}};\quad 3.\ \overset{}{\underset{X}{=}}\!=\!\overset{X}{\underset{}{=}};$$

Von denselben stellt 1. die von Thiele erhaltene cis-Form, 2. und 3. die racemische trans-Form dar. Die aus diesen Dibromiden entstehenden Dibromcyklopentandiole können theoretisch zehn sein, deren Konfiguration folgendermaßen ausgedrückt werden kann (X = Br; OH = Y):

$$1.\ \frac{X\,Y\,Y\,X}{};\quad 2.\ \frac{X\quad X}{Y\,Y};\quad 3.\ \frac{X\,Y\quad X}{Y};\quad 4.\ \frac{X\quad Y\,X}{Y};$$

$$5.\ \frac{X\,Y\,Y}{X};\quad 6.\ \frac{Y\,Y\,X}{X};\quad 7.\ \frac{X\,Y}{Y\,X};\quad 8.\ \frac{Y\,X}{X\,Y};$$

$$9.\ \frac{X\quad Y}{Y\quad X};\quad 10.\ \frac{Y\quad X}{X\quad Y}.$$

Der cis-Form der Dibromide entsprechen somit die inaktiven Formen 1. und 2., sowie die racemische Form (3 + 4); der trans-Form dagegen drei racemische Formen:

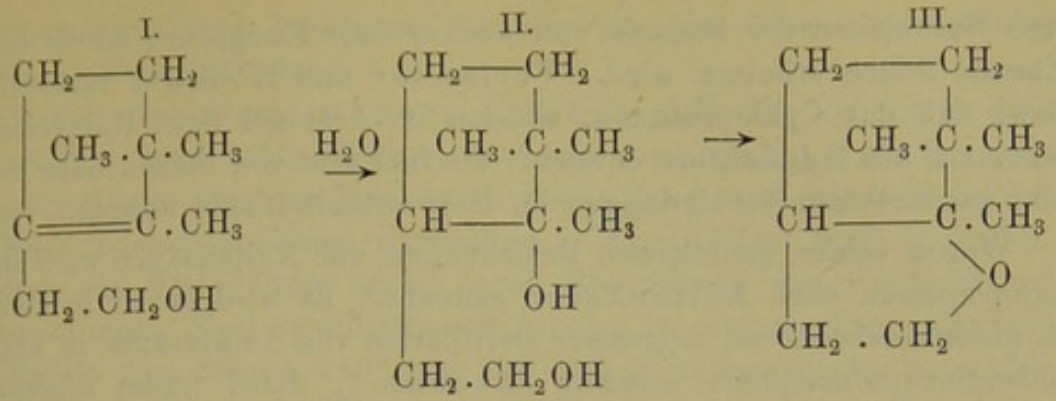
$$5 + 6;\ 7 + 8 \text{ und } 9 + 10.$$

Thiele erhielt bei der Oxydation des trans-Dibromids nur eine Form, welche als trans-Dibrom-1,4-cyklopentandiol-2,3, $C_5H_6Br_2(OH)_2$, bezeichnet wurde. Es kristallisiert aus kochendem Benzol in kleinen Prismen vom Schmelzp. 75,5°. Der Körper ist in den organischen Solventien leicht, in kochendem Benzol und Wasser schwer löslich. Er wird von kochendem Wasser zersetzt. Sein Di-p-nitrobenzoat, $C_5H_6Br_2(O.CO.C_6H_4.NO_2)_2$, kristallisiert aus Toluol in gelblichen, bei 158 bis 159° schmelzenden Nadeln.

Aus dem cis-Dibromid des Cyklopentadiens entstand ein Gemenge von verschiedenen cis-Dibrom-1,4-cyklopentandiolen-2,3, $C_5H_6Br_2(OH)_2$. Durch Kristallisation des Rohproduktes aus Benzol erhielt Thiele weiche, weiße Nadeln, welche nach längerem Liegen im Vakuum bei 78° schmelzen. Dieser cis-Glykol nimmt beim Liegen an der Luft Wasser auf, wobei der Schmelzpunkt sinkt. Das Di-p-nitrobenzoat, $C_5H_6Br_2(O.CO.C_6H_4.NO_2)_2$, kristallisiert durch Ausspritzen der Essigätherlösung mit Ligroin in gelblichen Warzen oder als Pulver vom Schmelzp. 147 bis 148°.

Ein höheres Homologe stellt das β-Campholandiol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, (II.) dar, welches Behal[1]) aus dem β-Campholenol (I.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhielt:

[1]) Compt. rend. 138, 280 (1904).



Es bildet bei 145° schmelzende Kristalle, die beim Kochen mit 6 proz. Schwefelsäure in das zugehörige Oxyd (III.), Campholanoxyd, eine bei 180 bis 182° siedende Flüssigkeit, übergehen.

6. Ketone.

a) Monoketone.

Cyklopentanon, C_5H_8O, wurde zuerst von J. Wislicenus und Hentzschel[1]) durch Destillation von adipinsaurem Calcium in reinem Zustande dargestellt. Dieselben Forscher isolierten es ferner in einer Ausbeute von 3 bis 4 Proz. aus dem sogenannten Holzgeistöl, welches bei der Destillation des rohen Holzgeistes resultiert. Früher hatten schon Claisen[2]) und Pinner[3]) den Körper in unreinem Zustande erhalten. Zur Isolierung aus dem Holzöl werden die zwischen 120 und 140° übergehenden Fraktionen mit sirupförmiger Natriumdisulfitlösung geschüttelt, mit welcher die um 130° siedenden Anteile unter beträchtlicher Wärmeentwickelung reagieren; die erhaltenen kristallinischen Abscheidungen wurden scharf abgepreßt, mit warm gesättigter Sodalösung zerlegt und das erhaltene Öl zur Abscheidung von Pyridin mit gesättigter Oxalsäurelösung geschüttelt.

Cyklopentanon kommt nicht in allen Holzölen vor, wie Metzner und Vorländer[4]) vermittelst der Benzalverbindung gezeigt haben. Diese entsteht auf Zusatz von Alkalilauge zu dem mit Benzaldehyd versetzten Keton bzw. ketonhaltigen Material (Vorländer und Hobohm[5]). Es hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O$, kristallisiert aus viel Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 189° und nimmt in Chloroformlösung vier Atome Brom auf, unter Bildung des charakteristischen Tetrabromids, $C_{19}H_{16}Br_4O$, welches bei 175° unter Zersetzung schmilzt. Cyklopentanon ist mit dem im Acetonöl vorhandenen Dumasin[6]) identisch, kommt aber nicht in solchem Dumasin vor, welches

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 312, 318 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1257 (1875). — [3]) Ibid. **15**, 594 (1882). — [4]) Ibid. **31**, 1885 (1898); Mentzel, ibid. **36**, 1499 (1903). — [5]) Ibid. **29**, 1836 (1896). — [6]) Kane, Journ. prakt. Chem. **13**, 69 (1838); Pogg. Ann. **44**, 494 (1838); Heintz, ibid. **68**, 277.

durch Durchleiten der Dämpfe von Aceton oder Essigsäure durch eine glühende Röhre erhalten wird. Vorländer und Hobohm vermuten daher, daß das Cyklopentanon, welches im Acetonöl bzw. Holzgeistöl vorkommt, aus Adipinsäure entsteht, die in Form von Salzen oder von leicht zersetzlichen Verbindungen im Holz enthalten sein könnte.

Wegen seiner genetischen Beziehungen zur Adipinsäure wird das Cyklopentanon auch Adipinketon genannt. Es wird ferner in ziemlich guter Ausbeute bei langsamer Destillation von Adipinsäure in einer Kohlendioxydatmosphäre erhalten (Aschan[1]); dabei findet folgende Umsetzung statt:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CO.OH \\ | \\ CH_2.CH_2.CO.OH \end{matrix} = H_2O + CO_2 + \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \quad\quad > CO. \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$$

Ferner entsteht Cyklopentanon nach dem Verfahren 8c (S. 412) sowie bei der trockenen Destillation des bernsteinsauren Calciums, wohl dadurch, daß der intermediär entstehende Rest der Bernsteinsäure, $CH_2 . CH_2 . CO_2H$, sich zunächst zu Adipinsäure, $(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$, verdoppelt. Auch durch Behandlung des Dibromids des Vinylcyklopropans mit Wasser und Bleioxyd entsteht Cyklopentanon[2]), ein interessantes Beispiel für die Erweiterung des Dreiringes zu dem Fünfringe.

Das Cyklopentanon ist ein angenehm, pfefferminzartig riechendes, leicht flüssiges Öl, welches bei 130 bis 130,5° siedet und das spez. Gew. $D_4^{21,5} = 0{,}9416$ besitzt. Die Natriumbisulfitverbindung kristallisiert in Blättchen. Mit Hydroxylamin entsteht das Oxim, $C_5H_8:NOH$; es bildet aus Petroläther glasglänzende, spröde Prismen, welche bei 56,5° schmelzen und bei 196° sieden.

Mit zwei Molen von Aldehyden der Benzolreihe kondensiert sich das Cyklopentanon bei Gegenwart von Alkalien zu gut kristallisierten, gelben Verbindungen, welche in folgender Weise entstehen (Vorländer und Hobohm[3]):

$$\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \quad\quad | \\ | \quad CO \\ | \quad\quad | \\ CH_2—CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CHO.R \\ \\ \\ \\ CHO.R \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2—C:CH.R \\ | \quad\quad | \\ | \quad CO \\ | \quad\quad | \\ CH_2—C:CH.R \end{matrix} + 2H_2O.$$

Nach Mentzel[4]) eignet sich dieses Verhalten des Cyklopentanons gut zum Nachweis von aromatischen Aldehyden, sogar vorteilhafter als die Oxim- und Hydrazonprobe, da aliphatische Aldehyde sowie Ketone davon nicht beeinflußt werden.

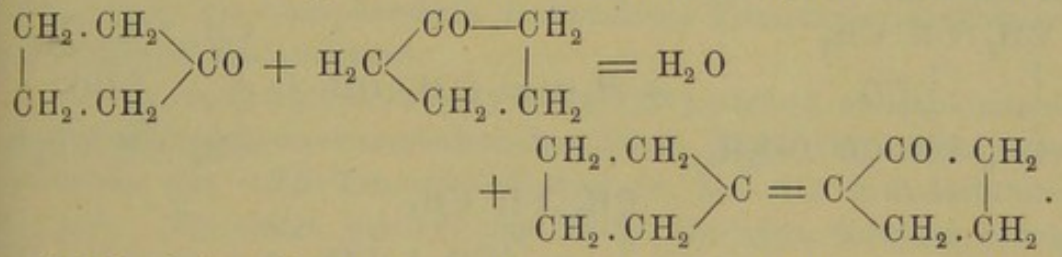
---

[1]) Privatmitteilung. — [2]) Gustavson und Bulatow, Journ. prakt. Chem. [2] 56, 93 (1897). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1836 (1896). — [4]) Ibid. 36, 1499 (1903).

Außer der oben erwähnten charakteristischen Dibenzalverbindung sei hier nur erwähnt das

Difuralcyklopentanon, $C_5H_4(CH.C_4H_3O)_2$, ein mit dem Pyroxanthin identischer Körper, welchen Scanlan, Apjohn und Gregory[1]) vor längerer Zeit durch Behandlung von rohem Holzgeist mit Kalk oder Alkalilauge darstellten. Vorländer und Hobohm erhielten die Verbindung leicht durch Einwirkung von Furfurol auf Cyklopentanon. Sie kristallisiert aus Alkohol in orangegelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 163° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv violettblauer, in mäßig konzentrierter mit fuchsinroter Farbe auf.

Bei der Darstellung von Cyklopentanon aus Adipinsäure beobachteten Wislicenus und Hentzschel[2]) die Bildung eines hochsiedenden Öles von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$, das sie als ein Kondensationsprodukt zweier Moleküle Cyklopentanon auffaßten. Gemäß späteren Untersuchungen findet die Reaktion in folgender Art statt:

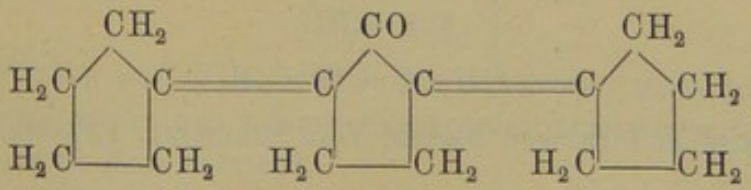


Wallach[3]) stellte die Verbindung durch Einwirkung von Natriumäthylat oder Salzsäure auf Cyklopentanon dar und nannte sie Bicyklopentenpentanon. Sie stellt ein farbloses und beinahe geruchloses Öl dar, welches bei 253 bis 254° fast ohne Zersetzung siedet (unter 12 mm bei 117 bis 119° ohne Zersetzung). Das Oxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 123 bis 124°.

Nebenbei entsteht bei der Kondensation, nach der Gleichung

$$3\,C_5H_8O = C_{15}H_{20}O + 2\,H_2O,$$

das Tricyklodipentenpentanon von der wahrscheinlichen Struktur

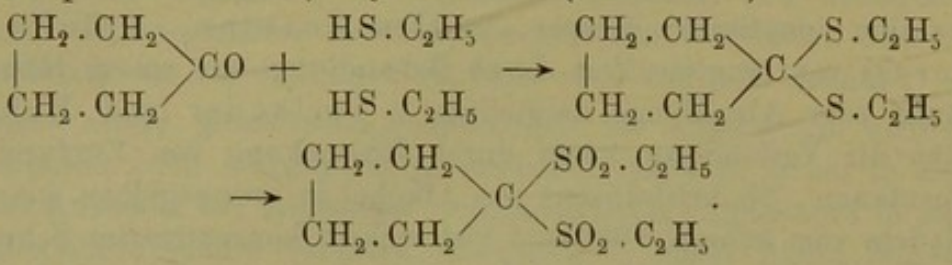


Es geht unter 12 mm Druck bei 190° über und kristallisiert aus Methylalkohol in hellgelben Kristallen vom Schmelzp. 76 bis 77°. Es bildet kein Oxim, wahrscheinlich weil die Ketogruppe zwischen zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen liegt.

---

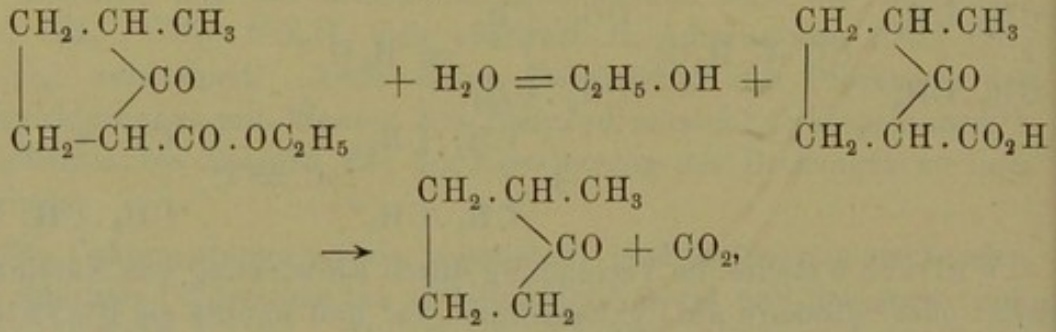
[1]) Ann. Chem. Pharm. **21**, 143 (1837); Journ. prakt. Chem. **13**, 70 (1838); vgl. Schweitzer, ibid. **44**, 129 (1848). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 312 (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2963 (1896); Chem. Centralbl. **1897**, I, 321.

Cyklopentanon verbindet sich mit Äthylmercaptan zu einer öligen Mercaptoverbindung, welche mit Kaliumpermanganat zu dem Sulfonal (Schmelzp. 127 bis 128°) oxydiert wird (Wallach[1]):



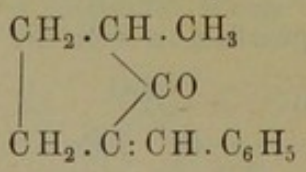
Auch mit einem Molekül Bernsteinsäureester tritt Cyklopentanon in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat zusammen[2]).

Methyl-1-cyklopentanon-2, $CH_3.C_5H_7O$, erhielt Montemartini[3]) durch Destillation von α-Methyladipinsäure mit Ätzkalk, sowie beim Erhitzen des Anhydrides dieser Säure; es entsteht ferner durch Kochen von Methyl-1-cyklopentanon-2-carbonsäure-3-äthylester mit Salzsäure (Bouveault[4]):



sowie durch Spaltung des Campherphorons (siehe diese) beim Erhitzen mit Kali (Wallach und Collmann[5]).

Es siedet bei 139° und gibt ein bei 184 bis 185° schmelzendes Semicarbazon. Da die Methylgruppe einen Wasserstoff der α-ständigen Methylgruppe ersetzt, kann dieses Methylcyklopentanon nur eine Monobenzylidenverbindung:



liefern, welche in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 123 bis 124° kristallisiert[6]).

Die zweite Isomere, das Methyl-1-cyklopentanon-3, $CH_3.C_5H_7O$, wurde zuerst von Semmler[7]), später von anderen Forschern[8])

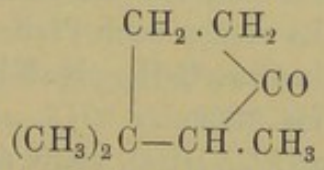
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 338 (1898). — [2]) Stobbe und Fischer, ibid. **32**, 3354 (1899). — [3]) Chem. Centralbl. **1896**, II, 1091. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 1022 (1899). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **331**, 318 (1904). — [6]) Wallach, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1294. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3517 (1892). — [8]) Zelinsky, ibid. **30**, 1542 (1897); **35**, 2489 (1902); Markownikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 214 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, I, 1211.

durch Destillation von β-Methyladipinsäure mit Kalk gewonnen. Bei Anwendung von optisch aktiver Säure zeigt sich das Keton stark aktiv: $[\alpha]_D = +\ 135{,}9^0$. Es bildet eine aromatisch riechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 144,2° und spez. Gewicht $D_4^{19} = 0{,}9140$. Das Semicarbazon, $C_7H_{13}N_3O$, schmilzt bei 184 bis 185°, die gelb gefärbte Dibenzalverbindung, $CH_3.C_5H_3(CH.C_6H_5)_2O$, bei 149 bis 151°[1]). Mit Hydroxylamin entstehen zwei stereomere, optisch aktive Oxime, $C_6H_{10}:NOH$, von denen die aus Petroläther zuerst auskristallisierende bei 81,5° schmilzt (Semmler).

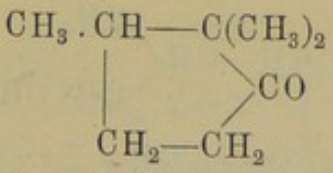
Dimethyl-1,3-cyklopentanon-2, $(CH_3)_2C_5H_6O$, aus $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure, siedet bei 145 bis 147° und zeigt das spez. Gewicht $D_4^{22} = 0{,}8934$. Eigentümlicherweise verbindet es sich nicht mit Natriumdisulfit[2]), bildet aber zwei stereomere Semicarbazone, $C_8H_{15}N_3O$, welche bei 190 bis 191° bzw. 184 bis 185° unter Zersetzung schmelzen.

Folgende zwei Trimethylcyklopentanone, $(CH_3)_3C_5H_5O$, welche den in der Camphersäure vorhandenen Trimethylcyklopentanonring enthalten, sind bekannt.

Das Trimethyl-2,3,3-cyklopentanon-1 entsteht aus der α-hydroxydihydro-cis-campholytischen Säure durch Oxydation, sowie synthetisch aus $\alpha\beta\beta$-Trimethyladipinsäure bei der Kalkdestillation (Noyes[3]). Es siedet bei 167 bis 169°, das spez. Gewicht beträgt $D_4^{20} = 0{,}8956$, und sein Oxim schmilzt bei 104°. Seine Konstitution ergibt sich aus der Synthese zu



Das isomere Trimethyl-4,5,5-cyklopentanon-1 von der Formel



wurde von Blaise und Blanc[4]) bei der Oxydation einer ungesättigten Säure erhalten, welche aus α-Bromdihydrocampholensäure beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht:

$$C_8H_{15}.CHBr.CO_2H \longrightarrow C_8H_{14}{=}CH.CO_2H \longrightarrow C_8H_{14}O + CO_2H.CO_2H.$$

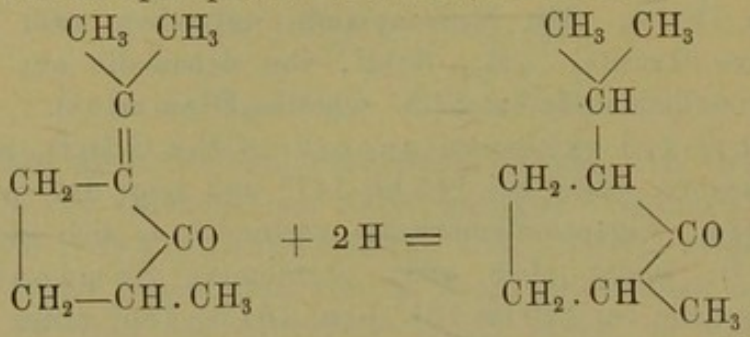
Es ist eine pfefferminz- und campherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 164 bis 165° siedet. Das Oxim schmilzt bei 107 bis 108°,

---

[1]) Wallach, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1294. — [2]) Zelinsky und Rudsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 404 (1896); **30**, 1542 (1897). — [3]) Ibid. **32**, 2291 (1899); **33**, 55 (1900); Noyes und Patterson, Chem. Centralbl. 1902, II, 365. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 71 (1902).

das Semicarbazon bei 188°. Das Keton bildet nur eine Mono-benzalverbindung, $C_8H_{12}(:CH.C_6H_5)O$, deren Schmelzpunkt bei 34° liegt.

Mit diesen Ketonen homolog ist das Dihydrocamphoron oder Methyl-1-isopropyl-3-cyklopentanon-2, $C_9H_{16}O$, welches durch Reduktion von Campherphoron entsteht (Semmler[1]):

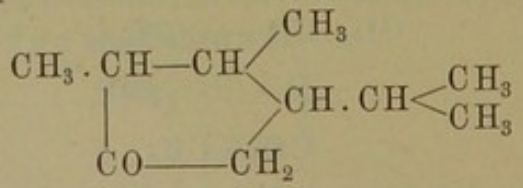


Es siedet bei 184 bis 185°; das spez. Gewicht beträgt 0,887. Sein Oxim schmilzt bei ca. 79°, das Semicarbazon bei 196 bis 197°.

Das Dihydropulegenon, $C_9H_{16}O$, ist mit diesem Dihydrocamphoron identisch (vgl. weiter unter Pulegen). Es siedet bei 183 bis 185° und zeigt das spez. Gew. 0,8875 bei 20°. Das Oxim, $C_9H_{17}:NOH$, schmilzt bei 77 bis 78°, das Semicarbazon, $C_9H_{16}:N.NH.CO.NH_2$, bei 193 bis 195° (Wallach[2]).

Ein höheres Homologe stellt ferner das von Perkin jun. und Crossley[3]) gewonnene Dihydrocamphoketon oder Tetramethyl-1,1,2,4-cyklopentanon-3 dar, welches durch Schmelzen von Campher-säure mit Kali entsteht. Es riecht nach Pfefferminz und siedet bei 180 bis 181°. Das Semicarbazon, $C_9H_{16}:N.NH.CO.NH_2$, ein sandiges Pulver, schmilzt bei 202 bis 203°.

Das Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, stellt das Dimethyl-1,2-isopropyl-3-cyklopentanon-5 dar:



Das aus Thujon durch Behandlung mit Schwefelsäure entstehende damit isomere Isothujon, $C_{10}H_{16}O$, gibt bei der Reduktion den sekundären Alkohol Thujamenthol, $C_{10}H_{19}.OH$, woraus bei der Oxydation mit Chromsäure das Thujamenthon resultiert (Wallach[4]). Dieses siedet bei 208 bis 209°, sein spez. Gewicht beträgt bei 20° 0,891.

Das Oxim, $C_{10}H_{18}:NOH$, kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in Prismen vom Schmelzp. 95 bis 96°. Ein flüssiges Isomeres

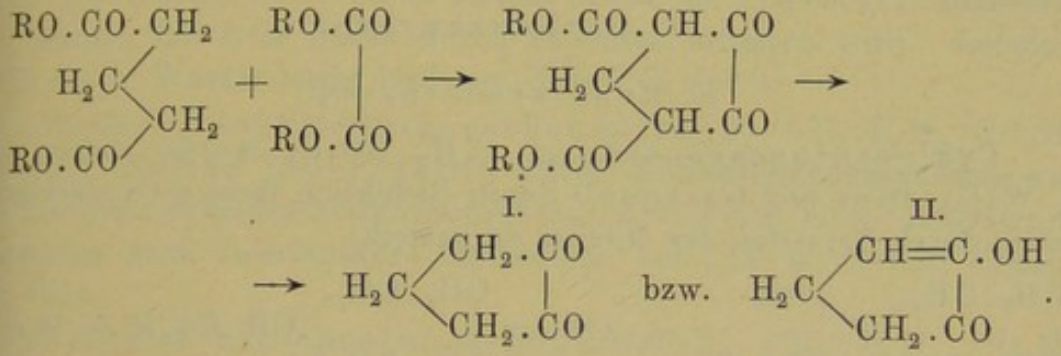
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1022 (1902). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **327**, 125 (1903). — [3]) Journ. chem. Soc. **73**, 26 (1898). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1955 (1895); Ann. Chem. Pharm. **286**, 104 (1895); **323**, 35 (1902).

entsteht immer bei seiner Bildung. Das Semicarbazon, $C_{10}H_{18}:N.NH.CO.NH_2$, schmilzt bei 179°.

b) Diketone.

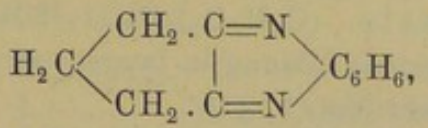
Cyklopentandion-1, 2 oder 1, 2-Diketopentamethylen, (Formel I.) bzw. Cyklopenten-1-on-3-ol-2 (Formel II.), $C_5H_6O_2$, wurde von Dieckmann[1]) durch Verseifen des aus Oxalsäureester und Glutarsäureester entstehenden Diketopentamethylenesters erhalten:



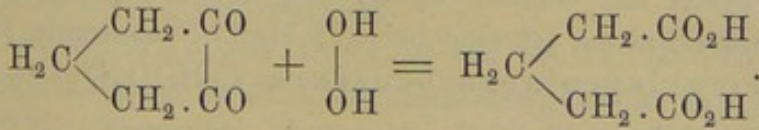
I. II.

Es schmilzt bei 55° und geht unter 20 mm Druck bei 105° über. Da das Cyklopentadion-1, 2 im Gegensatz zu anderen α-Diketonen farblos ist, kommt ihm wohl die tautomere Oxyketoformel II. zu. Dementsprechend ist es in Wasser leicht löslich, die Lösung rötet Lackmus und gibt mit Ferrichlorid violette Färbung. Mit Phenylisocyanat entsteht ein Phenylurethan, $C_5H_5O.O.CO.NH.C_6H_5$, vom Schmelzp. 122°, mit Benzoylchlorid der Ester, $C_5H_5O.O.CO.C_6H_5$ (Schmelzp. 72 bis 73°).

Als Diketon wird es dagegen charakterisiert durch das Dioxim, $C_5H_6(NOH)_2$, das bei ca. 210° schmilzt (ein Monoxim ist nicht darstellbar), durch das Osazon, $C_5H_6(N.NH.C_6H_5)_2$ (Schmelzp. 146°), sowie durch ein Phenazin:



welches den Schmelzp. 102 bis 103° zeigt. Auch die zur Glutarsäure führende Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in sodaalkalischer Lösung spricht für die Diketonnatur des Körpers:



Durch Einwirkung von Chlor entsteht das Chlor-3-cyklopentanon-1, 2, $C_5H_5ClO_2$, welches bei 137° schmilzt[2]). Brom bildet

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1470 (1897); 35, 3201 (1902); Ann. Chem. Pharm. 317, 27 (1901). — [2]) Vgl. Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1261 (1889).

ähnlich das Brom-3-cyklopentandion-1, 2, $C_5H_5BrO_2$, vom Schmelzp. 155°.

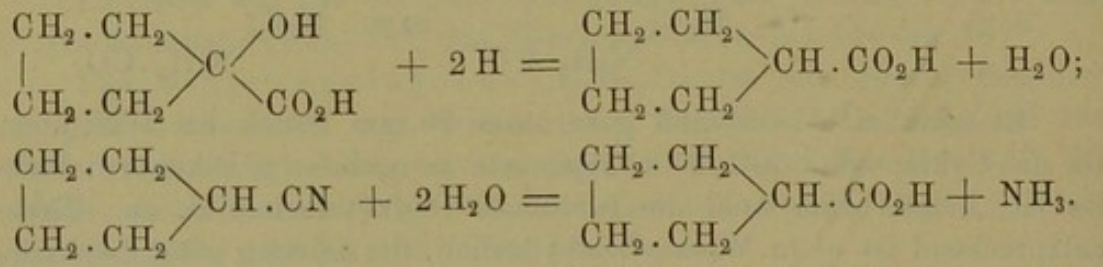
Ein Dioxyderivat des Cyklopentandions-1, 2 liegt wahrscheinlich in dem von Hantzsch[1]) dargestellten, in freiem Zustande leicht zersetzlichen Dioxydiketopentamethylen, $C_5H_6O_4$, vor.

Verschiedene halogensubstituierte Triketoderivate des Cyklopentans sind außerdem von Hantzsch und seinen Schülern[2]) dargestellt worden.

7. Carbonsäuren.

a) Monocarbonsäuren.

Cyklopentancarbonsäure, $C_5H_9.CO_2H$, wurde zuerst von J. Wislicenus und Gärtner[3]) durch Reduktion ihres α-Oxyderivates, sowie durch Verseifen des Nitriles dargestellt:



Die erste Reaktion wurde durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ($D = 1{,}7$) bei 190 bis 200° bewirkt; dabei entsteht viel α-Jodcyklopentancarbonsäure, welche vermittelst Natriumamalgam in die Cyklopentancarbonsäure verwandelt wird. Ferner entsteht die Säure durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Cyklopentandicarbonsäure-1, 1[4]).

Die Cyklopentancarbonsäure ist ein farbloses, bei 214 bis 215° siedendes und bei —7° erstarrendes Öl, welches mit Wasserdämpfen flüchtig und gegen Kaliumpermanganat beständig ist.

Das Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$, kristallisiert beim Verdunsten der wässerigen Lösung in langen, strahligen Prismen, welche bei 100° wasserfrei werden.

Das Silbersalz, $C_6H_9O_2.Ag$, fällt als weißer Niederschlag, der aus heißem Wasser in silberglänzenden, ziemlich lichtbeständigen Schüppchen kristallisiert.

Das Nitril der Säure, $C_5H_9.CN$, aus dem Jodcyklopentan mit Kaliumcyanid erhalten, ist eine bei 170 bis 171° siedende Flüssigkeit[3]).

Oxy-1-cyklopentancarbonsäure, $C_5H_8(OH).CO_2H$ (s. oben),

---

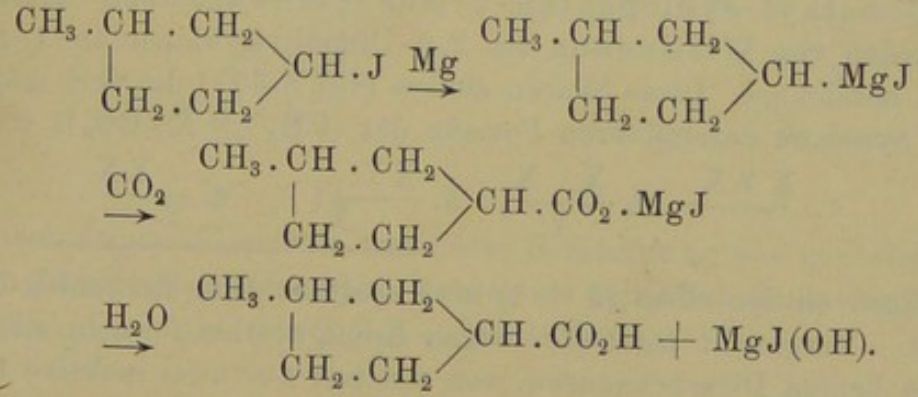
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2792 (1887); **21**, 2435 (1888); vgl. auch Nef, Journ. prakt. Chemie [2] **42**, 181 (1890); Landolt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 848 (1892); Dieckmann, ibid. **35**, 3203 (1902); Herzig und Kaserer, Monatsh. Chem. **23**, 573 (1902). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2421 (1888); **22**, 2841 (1889); **25**, 827, 842 (1892). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 333 (1893). — [4]) Haworth und Perkin jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2246 (1893); Stauß, ibid. **27**, 1228 (1894).

bildet in Wasser leicht lösliche farblose Nädelchen vom Schmelzp. 103°, welche oberhalb des Schmelzpunktes unzersetzt sublimieren. Das Calciumsalz, $(C_6H_9O_3)_2Ca + 6H_2O$, kristallisiert in Nadeln, das Zinksalz, $(C_6H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$, kristallisiert in glänzenden Schüppchen und ist in Wasser nur wenig löslich.

Die isomere β-Oxy- oder Oxy-2-cyklopentancarbonsäure-1, $C_5H_8(OH).CO_2H$, bildet sich durch Reduktion von β-Ketopentamethylencarbonsäureäthylester. Der zunächst entstehende Äthylester, $C_5H_8(OH).CO.OC_2H_5$, ist ein unter 12 mm Druck bei 110 bis 111° siedendes Öl, woraus die freie Säure durch Verseifen erhalten wird. Letztere stellt ein in Wasser leicht lösliches, dickes Öl dar[1]).

Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-2, $CH_3.C_5H_8.CO_2H$, erhielten Colman und Perkin[2]) durch Kohlendioxydabspaltung aus der Methyl-1-cyklopentandicarbonsäure-2, 2 in Form eines äußerst unangenehm nach Valeriansäure riechenden, bei 219 bis 219,5° siedenden Öles.

Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-3, $CH_3.C_5H_8.CO_2H$, wurde zuerst von Euler[3]) durch Kohlendioxydabspaltung aus der entsprechenden Methyl-1-cyklopentandicarbonsäure-3, 3 erhalten, welche bei der Einwirkung von Methyl-2-dibrom-1, 4-butan auf Natriummalonsäureester entsteht, bei 140 bis 142° schmilzt und beim Erhitzen Kohlendioxyd abspaltet. In größerer Menge stellte sie Zelinsky[4]) durch Einwirkung von metallischem Magnesium und Kohlendioxyd auf Methyl-1-jod-3-cyklopentan dar:



Da diese Säure aus aktivem Material stammte, so war sie optisch aktiv: $[\alpha]_D = -5{,}89°$. Sie siedet bei 15 mm Druck bei 115 bis 116° und besitzt scharfen Fettsäuregeruch.

Das Chlorid, $CH_3.C_5H_8.COCl$, ist ein bei 173 bis 175° siedendes Öl, welches mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit in das Amid, $CH_3.C_5H_8.CO.NH_2$, übergeht. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 149 bis 150°.

Das Calciumsalz der inaktiven Säure, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$,

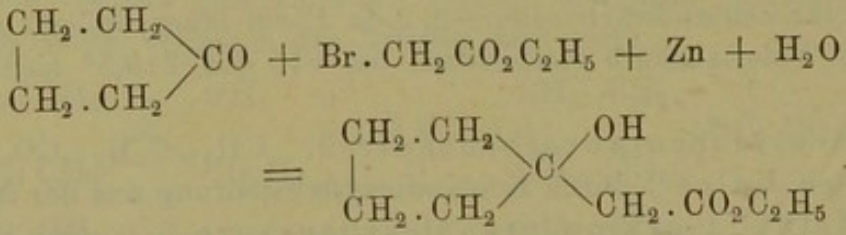
---

[1]) Dieckmann, Ann. Chem. Pharm. **317**, 64 (1901); Groeneveld, Inaug.-Diss., München 1900. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 741 (1888). — [3]) Ibid. **28**, 2952 (1895). — [4]) Ibid. **35**, 2690 (1902).

kristallisiert aus Wasser in langen, strahlig verwachsenen, glashellen Prismen (Euler).

Mit den beiden letzteren Säuren isomer ist die Cyklopentan-essigsäure, $C_5H_9.CH_2.CO_2H$, welche bei der Kohlendioxydabspaltung aus Cyklopentanmalonsäure, $C_5H_9.CH(CO_2H)_2$, entsteht (Verwey[1]). Sie destilliert unter 26 mm Druck bei 139 bis 140° und ist ölig. Das Silbersalz, $C_7H_{11}O_2.Ag$, ist in heißem Wasser sehr schwer löslich und kristallisiert daraus in feinen Nadeln. Der Äthylester siedet bei 191 bis 192° und riecht nach Buttersäureester.

Die Cyklopentanol-1-essigsäure ist bisher nur als Äthylester, $C_5H_8(OH).CH_2.CO_2C_2H_5$, erhalten worden, welcher bei 105 bis 107° unter 11 mm Druck siedet[2]). Derselbe entsteht durch Kondensation von Cyklopentanon mit Bromessigester in Gegenwart von Zink:



Dimethyl-1, 3-cyklopentancarbonsäuren-1 und -dicarbonsäuren-1, 1. Durch Einwirkung von 2, 5-Dibromhexan auf Dinatriummalonsäureester erhielt J. Wislicenus[3]) in Gemeinschaft mit Peters, Schramm und Mohr die Ester zweier 1, 3-Dimethylcyklopentandicarbonsäuren-1, 2, welche durch Abspaltung von Kohlendioxyd in drei 1, 3-Dimethyl-cyklopentan-2-monocarbonsäuren übergingen. Sie wurden von Wislicenus als 2, 5-Dimethylcyklopentan-1-carbonsäuren bezeichnet. Diese Säuren stellen (vgl. S. 351) die drei möglichen durch Synthese darstellbaren Formen dar (CH_3 = X; CO_2H = Y):

$$1.\ \frac{XYX}{\quad};\quad 2.\ \frac{X\ \ X}{Y};\quad 3.\ \frac{XY}{X};\quad 4.\ \frac{YX}{X}.$$

Eine von denselben (3 + 4) muß spaltbar sein, die beiden übrigen inaktiv. Vergleicht man die obigen Konfigurationsformeln mit denen für die beiden Dicarbonsäuren, von welchen nur zwei inaktive Formen existieren können, nämlich I., unspaltbar, und II + III, welche spaltbar ist:

$$\text{I.}\ \frac{XYX}{Y};\quad \text{II.}\ \frac{XY}{YX};\quad \text{III.}\ \frac{YX}{XY},$$

so ersieht man, daß von I. zwei Monocarbonsäuren, nämlich 1. und 2. entstehen können, je nachdem das untere oder obere Carboxyl (Y) entfernt wird; aus der racemischen Säure II + III gelangt man dagegen nur zu einer inaktiven (racemischen) Säure (3 + 4).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1996 (1896). — [2]) Speranski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 34, 17 (1902); Chem. Centralbl. 1902, I, 1222. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2565 (1901).

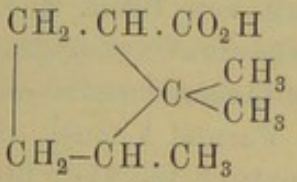
Die eine der Dicarbonsäuren (Schmp. 192 bis 194°) lieferte nun in der Tat zwei Monocarbonsäuren von Schmp. 75 bis 77° bzw. von 26 bis 30°. Ersterer kommt daher die Konfiguration I. zu, und die erhaltenen Monocarbonsäuren haben die Konfigurationsformeln 1 und 2, d. h. sie enthalten die beiden Methylgruppen auf der einen Seite der Ringebene. Sie mögen als α- und β-Säure bezeichnet werden, da man nicht weiß, welche von ihnen der Formel 1 bzw. 2 entspricht. Die α-Säure (Schmp. 75 bis 77°) ist in organischen Solventien sowie Wasser schwerer löslich als die bei 26 bis 30° schmelzende β-Säure. Erstere ist später auch von Ssolonina[1]) durch Einwirkung von 2, 5-Dibromhexan auf Natracetessigester und Säurespaltung des Produktes erhalten worden.

Die zweite Dicarbonsäure (Schmp. 204 bis 205°) entspricht der Konfiguration II. + III., und die daraus bei der Kohlendioxydabspaltung hervorgehende einzige Monocarbonsäure hat die Konfiguration 3 + 4. Sie kristallisiert aus Petroläther in sechsseitigen, bei 49 bis 50° schmelzenden Tafeln.

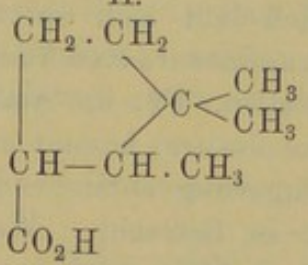
Methylierte Cyklopentanmonocarbonsäuren, welche mit Camphersäure verwandt sind.

Von der Dihydro-α-campholytsäure (I.)[2]) und der Dihydroisolauronolsäure (II.) (vgl. S. 560 und 562):

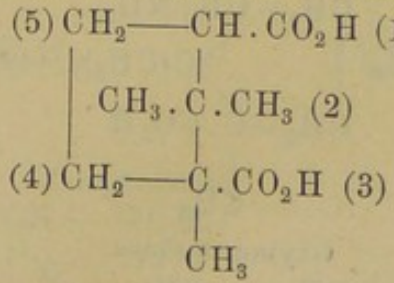
I.



II.

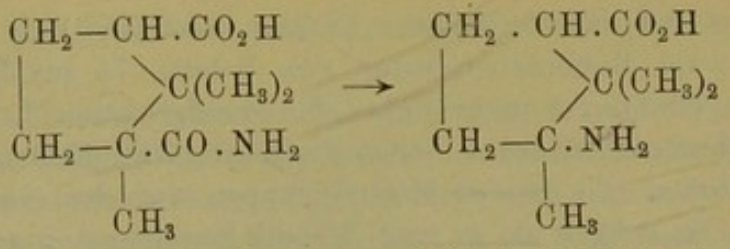


leiten sich folgende Derivate her, deren Bezeichnung aus nachstehendem Schema für die Camphersäure, woraus sie erhältlich sind, hervorgeht:



Aminodihydrocampholytsäure oder Amino-3-trimethyl-2, 2, 3-cyklopentancarbonsäure-1, $C_8H_{14}\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix}$, stellte Noyes[3]) durch Einwirkung von Brom und Alkali auf β-Campheraminsäure dar:

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1209 (1904); Chem. Centralbl. **1905**, I, 342. — [2]) Noyes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2327 (1896). — [3]) Americ. chem. Journ. **16**, 500 (1894); Chem. Centralbl. **1895**, I, 51.



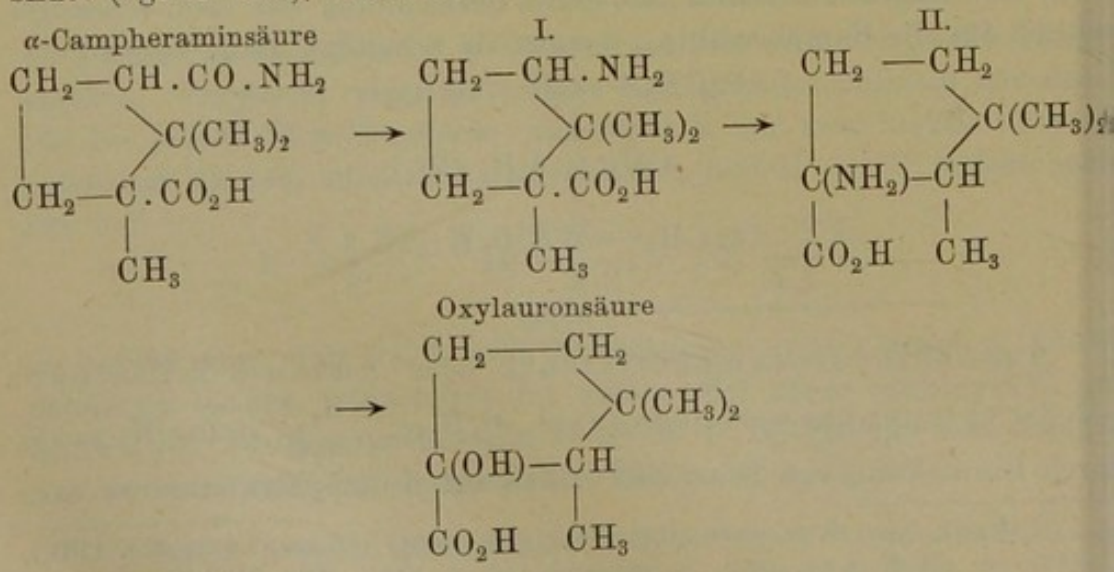
Das Hydrochlorid der Säure, $C_9H_{17}O_2N.HCl$, schmilzt bei 261 bis 262° unter Zersetzung. Durch Destillation mit Kalk wird das innere Anhydrid der Säure, $C_8H_{14}\begin{cases}NH\\|\\CO\end{cases}$ erhalten, welches wachsartige Kristalle vom Schmelzpunkt 188 bis 189° und vom Siedepunkt 285 bis 287° bildet. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure wird teils die ungesättigte α-Campholytsäure:

$$C_8H_{14}\begin{cases}NH_2\\CO_2H\end{cases} + HO.NO = C_8H_{13}.CO_2H + N_2 + 2H_2O,$$

gebildet, teils entsteht die entsprechende Oxysäure[1]):

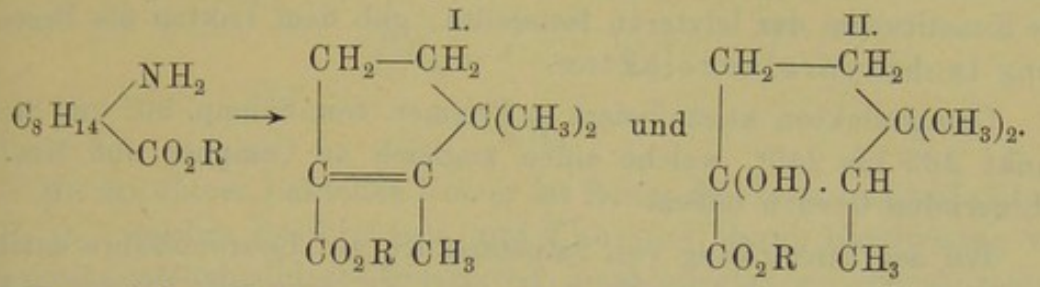
Oxydihydrocampholytsäure oder Oxy-3-trimethyl-2,2,3-cyklopentancarbonsäure-1, $(CH_3)_3C_5H_5\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$. Sie scheidet sich aus Wasser oder Essigäther in kleinen, bei 132° schmelzenden Kristallen ab.

Ähnlich läßt sich durch Einwirkung von Brom und Alkali aus α-Campheraminsäure eine Amino- und daraus eine Oxydihydroisolauronolsäure darstellen. Für die Aminosäure (Aminolauronsäure oder Dihydroaminolauronolsäure) kommt entweder die Formel I., oder, da sie in die unter Umlagerung entstehende Oxylauronsäure (S. 216) übergeht, die Formel II. in Betracht. Weil die Aminosäure ein inneres Anhydrid bildet (vgl. S. 500), erscheint die Formel I. wahrscheinlicher:



[1]) Noyes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 547 (1895).

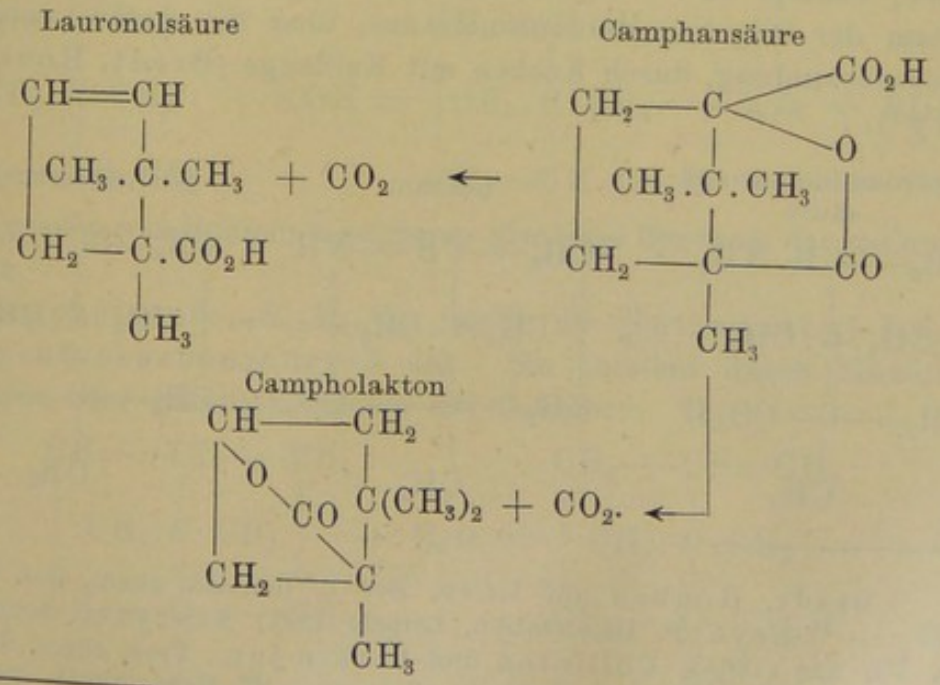
Aus dem Äthylester der Aminosäure, $(CH_3)_3C_5H_5(NH_2).CO_2R$, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure der Ester der Isolauronolsäure (I.) und der Ester der Oxylauronsäure (II.) oder Oxy-4-trimethyl-2,2,3-cyklopentancarbonsäure-4:



Von einigen Trimethylcyklopentanolcarbonsäuren, $(CH_3)_3C_5H_5(OH).CO_2H$, welche als γ-Oxycarbonsäuren wenig oder gar nicht beständig und daher in Form ihrer Laktone besser bekannt sind, leiten sich folgende Verbindungen ab, die aus Derivaten der Campher-säure erhältlich und daher dieser Verbindung nahe verwandt sind.

Trimethyl-2,2,3-cyklopentanol-5-carbonsäure-3 oder Campholaktonsäure, $C_8H_{14}(OH).CO_2H$, entsteht aus ihrem Lakton, dem Campholakton, durch Kochen mit Natronlauge oder Barytwasser und vorsichtigem Ansäuern bei 0°. Sie kristallisiert aus Wasser in Prismen vom Schmp. 144 bis 145°. Durch Destillation im Vakuum oder Erwärmen mit einigen Tropfen Salzsäure geht sie wieder in ihr Lakton über (Tiemann und Tigges[1]).

Campholakton, $C_9H_{14}O_2$, wurde von Fittig und Woringer[2]) durch Destillation von Camphansäure erhalten, welche dabei unter Kohlendioxydabspaltung teils in Lauronolsäure, teils in Campholakton übergeht:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2946 (1900). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 227, 10 (1885).

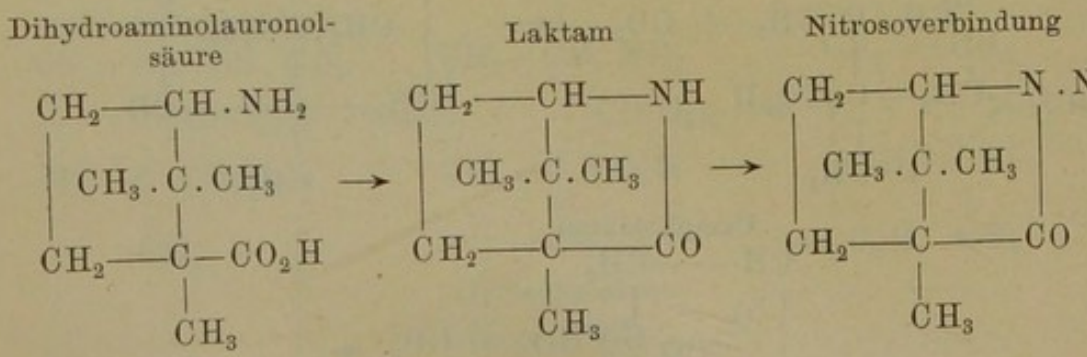
Ferner geht die Lauronolsäure beim Stehen oder beim Kochen mit verdünnten Säuren, wie die $\beta\gamma$-ungesättigten Carbonsäuren der aliphatischen Reihe, in Campholakton über. Umgekehrt führen es verdünnte Säuren teilweise in Lauronolsäure über. Bredt[1]), welcher die Konstitution der letzteren feststellte, gab dem Lakton die Bezeichnung Isobihydrolaurolakton.

Campholakton kristallisiert in Prismen vom Schmp. 50° und Siedepunkt 235 bis 240°, welche einen zugleich an Campher und Menthol erinnernden Geruch haben.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Lauronolsäure entsteht das Nitrocampholakton[2]), $C_9H_{13}(NO_2)O_2$, eine sehr beständige Verbindung, welche bei 171° schmilzt. Zinn und Salzsäure führen es in das entsprechende Aminocampholakton, $C_9H_{13}(NH_2)O_2$, über (Schryver); letzteres schmilzt bei 66°. Brom wirkt auf Lauronolsäure ein unter Bildung von Bromcampholakton, $C_9H_{13}BrO_2$, vom Schmelzp. 187°[3]).

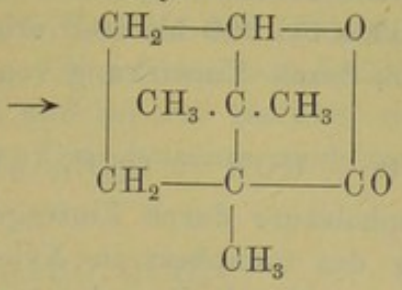
ψ-Campholakton, $C_9H_{14}O_2$, nannten Lees und Perkin[4]) eine Verbindung von nicht einheitlicher Natur, welche bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäure in Chloroformlösung erhalten wurde. Es ist ölig, siedet bei 163 bis 164° unter 50 mm Druck und geht beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in 1, 3, 4-Xylylsäure über. Die dem Lakton entsprechenden zwei Oxysäuren, $C_9H_{16}O_3$, stellen ziemlich wahrscheinlich Oxyhexahydroxylylsäuren dar und werden daher in der Cyklohexanreihe behandelt.

Bihydrolaurolakton, $C_9H_{14}O_2$, ist ebenfalls mit Campholakton isomer; Schmp. 32°. Es entsteht aus dem inneren Anhydrid, dem Laktam der Dihydroaminolauronolsäure, über die daraus entstehende Nitrosoverbindung, durch Kochen mit Kalilauge (Bredt, Houben und Levy[1]):

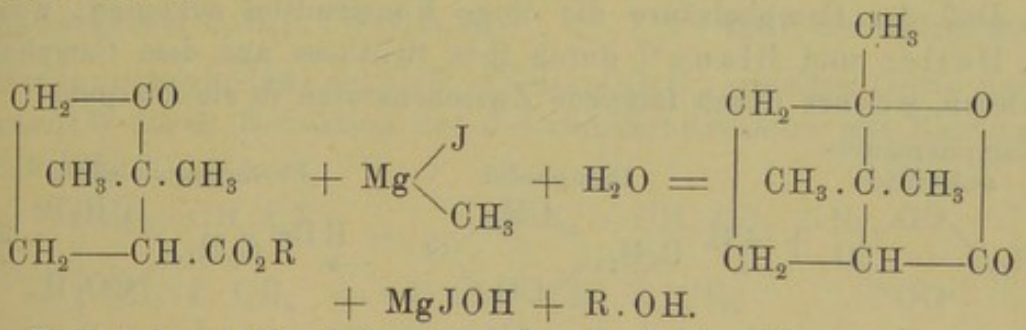


[1]) Bredt, Houben und Levy, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1286 (1902). — [2]) Reyher, Dissertation, Leipzig 1891; Schryver, Journ. Chem. Soc. 73, 559 (1898); Collinson und Perkin jun., Proc. chem. Soc. 1898, 111. — [3]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 3505 (1894); Tiemann und Tigges, ibid. 33, 2947 (1900). — [4]) Journ. Chem. Soc. 79, 332 (1901).

Bihydrolaurolakton

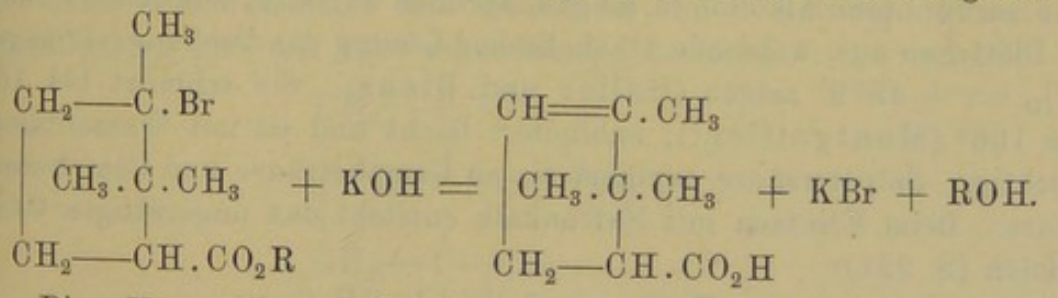


Mit den obigen Laktonen isomer ist ferner das Isocampholakton, $C_9H_{14}O_2$, welches Perkin jun. und Thorpe[1]) durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Dimethyl-2, 2-cyklopentanoncarbonsäureester erhalten haben:



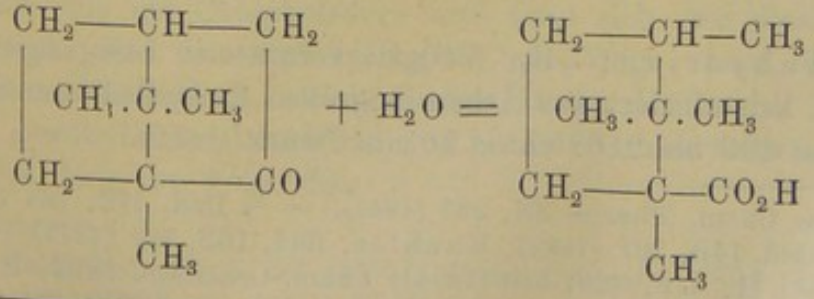
$$+ MgJOH + R.OH.$$

Es ist ein stark pfefferminzartig riechendes Öl vom Siedepunkt 155 bis 157° (Druck 50°). Durch Einwirkung von Phosphortribromid und Eingießen des Produktes in Alkohol bildet sich Trimethyl-1, 2, 2-brom-1-cyklopentancarbonsäureester-3; letzterer wird bei der Behandlung mit alkoholischem Kali in α-Campholytsäure (S. 217) übergeführt:



Diese Umwandlungen bezeichnen also eine Synthese der α-Campholytsäure.

Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, stellt die Tetramethyl-1, 2, 2, 3-cyklopentancarbonsäure-3 dar. Sie entsteht durch Einwirkung von Basen oder Alkalialkoholaten auf Campher:



[1]) Proc. chem. Soc. **19**, 61 (1903).

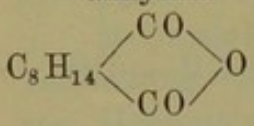
Die Säure wurde zuerst von Delalande[1]) durch Leiten von Campherdampf über erhitzten Kalikalk bei 300 bis 400° erhalten. Berthelot[2]) erhielt sie, neben Borneol, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Campher:

$$C_{10}H_{16}O + KOH = C_{10}H_{17}O_2K.$$

Am besten entsteht Campholsäure durch Eintragen von Kalium oder Natrium in eine Lösung des Camphers in Xylol und Erhitzen des Produktes[3]). Das dabei entstehende Bornylat bewirkt dann die Aufspaltung des Campherringes. Guerbet[4]), welcher die Säure genau untersuchte, wandte hierzu Natrium an; sie wird am besten nach seinem Verfahren[5]) dargestellt.

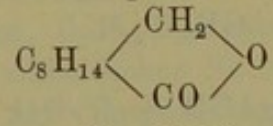
Daß der Campholsäure die obige Konstitution zukommt, wurde von Haller und Blanc[6]) durch ihre Synthese aus dem Campholid bewiesen, welches durch folgende Zwischenstufen in sie übergeht:

Camphersäureanhydrid



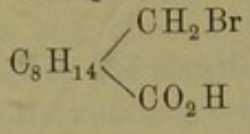
$+ 4H \rightarrow$

Campholid



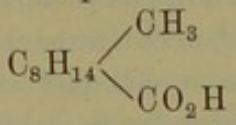
$+ HBr \rightarrow$

Bromcampholsäure



$2H \rightarrow$

Campholsäure



Campholsäure ist in kaltem Wasser kaum löslich und scheidet sich aus verdünntem Alkohol in langen, spröden Prismen, aus Ätheralkohol in Blättchen aus, welche in alkoholischer Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +48^0\,9'$ zeigen (Haller und Blanc). Sie schmilzt bei 105 bis 106° (Montgolfier[7]), sublimiert leicht und ist mit Wasserdampf flüchtig. Salpetersäure oxydiert sie zu Camphersäure und Camphoronsäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht das ungesättigte Campholen (S. 221):

$$C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{16} + CH_2O_2.$$

Die zunächst gebildete Ameisensäure geht durch die Hitze in Kohlendioxyd bzw. Carbonat über.

Das Chlorid, $C_9H_{17}.COCl$, eine ölige Flüssigkeit, siedet bei 219 bis 220° und wird weder durch Wasser, noch durch alkoholisches Kali (?) verseift.

Das Anhydrid, $(C_9H_{17}.CO)_2O$, vermittelst Essigsäureanhydrid dargestellt, kristallisiert aus Äther in großen Kristallen vom Schmelzp. 56°, die bei 209 bis 210° unter 20 mm Druck sieden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **38**, 337 (1841). — [2]) Ibid. **112**, 364 (1859). — [3]) Malin, ibid. **145**, 201 (1868); Kachler, ibid. **162**, 259 (1872). — [4]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 419, 426, 610 (1894); Chem. Centralbl. **1892**, II, 328. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 426 (1894). — [6]) Compt. rend. **130**, 376 (1900). — [7]) Ann. chim. phys. [5] **14**, 99 (1878).

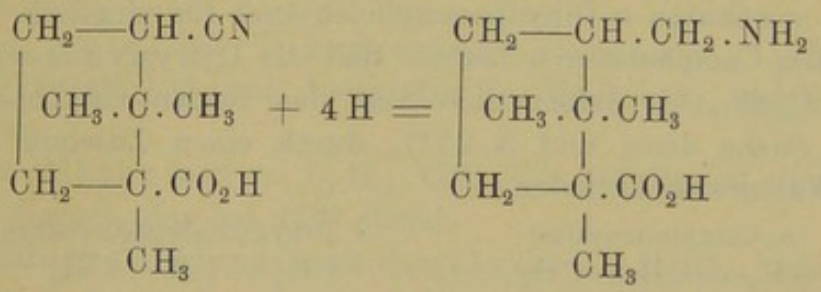
Das Amid, $C_9H_{17}.CO.NH_2$, schmilzt bei 79 bis 80° (Errera[1]), das Phenylhydrazid, $C_9H_{17}.CO.NH.NH.C_6H_5$, bei 171°.

Das Nitril, $C_9H_{17}.CN$, ist eine campherähnliche Substanz, welche bei 72 bis 73° schmilzt und bei 217 bis 219° siedet.

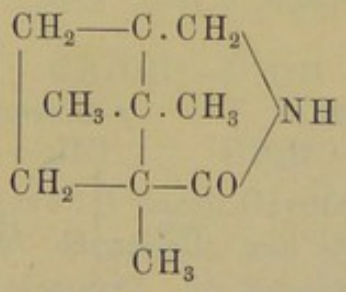
Folgende Ester der Campholsäure sind von Guerbet dargestellt worden:

	Siedepunkt
Methylester, $C_9H_{17}.CO.OCH_3$	208°
Äthylester, $C_9H_{17}.CO.OC_2H_5$	220°
Isopropylester, $C_9H_{17}.CO.OC_3H_7$ . . .	228°
Isobutylester, $C_9H_{17}.CO.OC_4H_9$ . . .	250°
Amylester, $C_9H_{17}.CO.CO.OC_5H_{11}$ . . .	263—265°
Phenylester, $C_9H_{17}.CO.OC_6H_5$	405°; Schmelzp. 20°

Aminocampholsäure, $C_9H_{16}(NH_2).CO_2H$, erhielten Oddo und Leonardi[2]) durch Reduktion der β-Camphernitrilsäure mit Natrium und Alkohol:



Das Hydrochlorid der Säure schmilzt bei 268 bis 270° und spaltet dabei Chlorwasserstoff und Wasser ab, unter Bildung des entsprechenden, bei 228° bis 230° schmelzenden Laktams:



In den Rückständen der Campholsäuredarstellung findet sich eine isomere Säure, $C_{10}H_{18}O_2$, welche von dem Entdecker Guerbet[3]) Isocampholsäure genannt wurde. Sie ist eine viel stärkere einbasische Säure wie die Campholsäure und zeigt sich, wie diese, gegen Brom gesättigt. Die Isocampholsäure ist eine ölige, nach Valeriansäure riechende Flüssigkeit, welche unter 65 mm Druck bei 180 bis 181°, unter gewöhnlichem Druck bei 256 bis 257° unter teilweiser Zersetzung siedet; $[\alpha]_D = +24°\,38'$.

---

[1]) Gazz. chim. ital. **22**, I, 205 (1892); Chem. Centralbl. **1892**, I, 989. — [2]) Chem. Centralbl. **1896**, II, 355. — [3]) Compt. rend. **119**, 278 (1894); Bull. soc. chim. [3] **13**, 769 (1895).

Die Ester der Isocampholsäure sieden sämtlich höher als die der Campholsäure, z. B. Methylester, $C_9H_{17}.CO.OCH_3$, bei 216 bis 218°, Äthylester, $C_9H_{17}.CO.OC_2H_5$, bei 228 bis 229°.

Das Amid, $C_9H_{17}.CO.NH_2$, schmilzt bei 116° und bildet aus heißem Wasser silberglänzende Schüppchen.

Da eine Säure von der Struktur der Campholsäure in vier optisch aktiven Formen ($CH_3 = X$; $CO_2H = Y$):

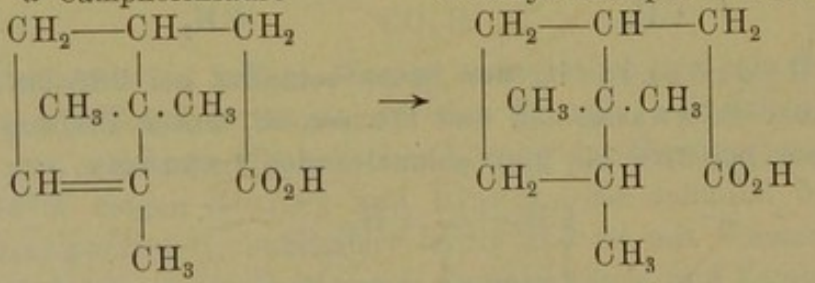
$$\underbrace{1.\ \frac{XXX}{XY};\quad 2.\ \frac{XXX}{YX};}\qquad \underbrace{3.\ \frac{XXY}{XX};\quad 4.\ \frac{YXX}{XX}},$$

auftreten kann, so könnte die Isomerie der Campholsäure und Isocampholsäure, welche beide aktiv und gesättigt sind, auf Stereomerie beruhen. Die beiden Säuren würden dann die Formen 1. und 3. darstellen, während die Formen 2. und 4. aus links-Campher erhältlich sein müßten.

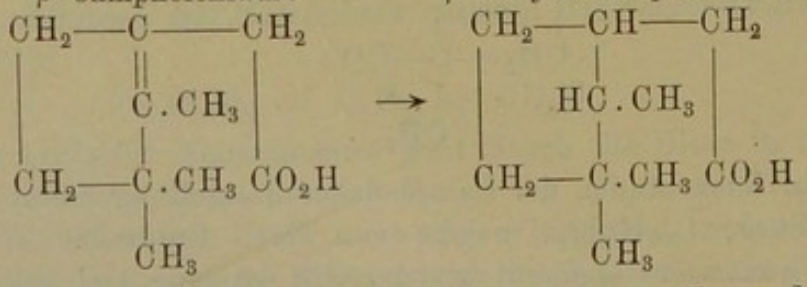
Mahla und Tiemann[1]) halten indes die Isocampholsäure mit der unten erwähnten α-Dihydrocampholensäure für identisch.

Mit den Campholsäuren isomer sind die Dihydrocampholensäuren, $C_{10}H_{18}O_2$, welche sich von den beiden Campholensäuren $C_{10}H_{16}O_2$ (siehe diese und S. 221), durch einen Zuschuß von zwei Atomen Wasserstoff herleiten:

α-Campholensäure → α-Dihydrocampholensäure



β-Campholensäure → β-Dihydrocampholensäure

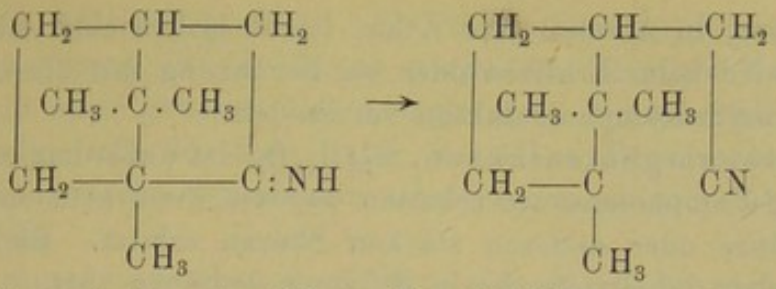


Von diesen Säuren ist nur die α-Säure in freiem Zustande bekannt, aber es sind Derivate von beiden dargestellt worden.

α-Dihydrocampholensäure, $C_{10}H_{18}O_2$, welche daher nach unserer Nomenklatur Trimethyl-2,2,3-cyklopentanessigsäure ist, entsteht durch Verseifen des bei 225 bis 228° siedenden zugehörigen Nitriles, $C_8H_{15}.CH_2.CN$, welches bei der Umlagerung des Campherimins beim Erhitzen resultiert (Mahla und Tiemann).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1932 (1900).

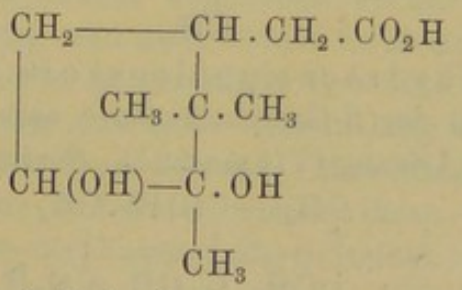


Die Säure siedet unter 22 mm Druck bei 160° und läßt sich dann unter gewöhnlichem Druck bei 258° unzersetzt überdestillieren. Sie ist ölig und mit Wasserdampf flüchtig; das spezifische Gewicht beträgt 0,9805, die Drehung im 10 cm-Rohr + 28° 26′. Brom wirkt in Chloroformlösung erst nach längerer Zeit auf die Säure ein. Dagegen reagiert ihre alkalische Lösung mit Kaliumpermanganat ziemlich leicht. Als Produkt entsteht eine Oxysäure, $C_8H_{15}(OH).CH_2.CO_2H$, welche aus Wasser in schiefen rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 175° kristallisiert. Durch Salpetersäure wird Dihydrocampholensäure zu Isocamphoronsäure oxydiert.

Das Amid der Dihydrocampholensäure, $C_8H_{15}.CH_2.CO.NH_2$, kristallisiert aus Essigester in Blättchen, welche bei 143° schmelzen.

Der Diäthylester, $C_8H_{15}.CH_2.CO.OC_2H_5$, ist ein Öl von obstartigem Geruch, das bei 230° siedet.

α-Dioxydihydrocampholensäure, $C_{10}H_{18}O_4$, von der Konstitution



wurde zuerst von Wallach[1]) durch Oxydation von α-Campholensäure mit Kaliumpermanganat dargestellt und später von Tiemann und Semmler[2]) genauer untersucht. Sie kristallisiert aus Chloroform oder Wasser in Nadeln, welche bei 144° schmelzen; $[\alpha]_D = + 58° 2'$. Bei weiterer Oxydation liefert sie Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure und αα-Dimethyltricarballylsäure (S. 219).

Folgende Verbindungen leiten sich von der β-Dihydrocampholensäure ab.

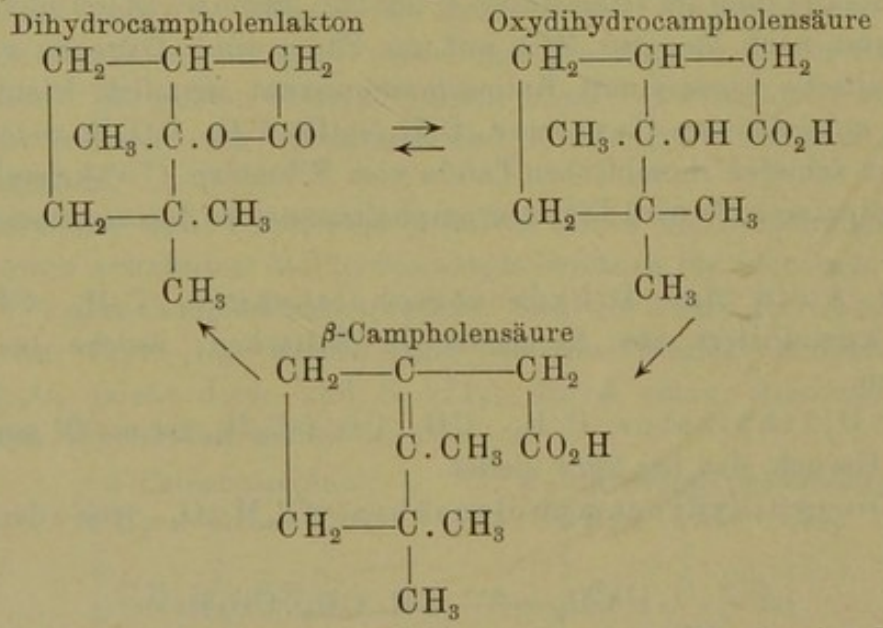
Oxydihydrocampholensäure, $C_{10}H_{18}O_3$, entsteht nach Tiemann[3]) durch Auflösen ihres unten beschriebenen Laktons, des Dihydrocampholenlaktons, in heißer Alkalilauge. Die Säure ist in

[1]) Ann. Chem. Pharm. **269**, 338 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 529, 3014 (1896). — [3]) Ibid. **28**, 1084 (1895).

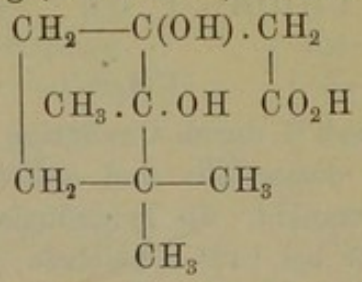
Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich und schmilzt bei 105°. Sie wird beim Erhitzen oder bei Berührung mit überschüssigen Säuren in Dihydrocampholenlakton verwandelt.

Dihydrocampholenlakton, $C_{10}H_{16}O_2$, ist außerdem sowohl aus α- wie aus β-Campholensäure erhalten worden, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure oder anderen starken Säuren erhitzt. Es siedet bei 255°, geht aber dabei teilweise in β-Campholensäure über.

Die Oxydihydrocampholensäure und ihr Lakton, welche beide inaktiv sind und daher zu der Reihe der β-Campholensäure gehören [1]) (S. 221), stehen zu letzterer in folgender Beziehung:



β-Dioxydihydrocampholensäure, $C_{10}H_{18}O_4$, ist das erste Oxydationsprodukt der β-Campholensäure vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Tiemann [2]). Sie hat daher die Konstitution:



und kristallisiert aus heißem Wasser oder siedendem Chloroform in glänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 146°, welche unzersetzt sublimieren. Durch Chromsäure oder Kaliumpermanganat wird sie weiter zu α-Dimethylglutarsäure und as-Dimethylbernsteinsäure oxydiert.

Anhang: **Naphtensäuren.**

Carbonsäuren, $C_nH_{2n-2}O_2$, welche sich von gesättigten alicyklischen Kohlenwasserstoffen herleiten, kommen auch in dem Erdöl vor und

[1]) Vgl. Bredt, Ann. Chem. Pharm. **314**, 393 (1901). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 247 (1897).

werden **Naphtensäuren** genannt. Sie bleiben bei der Reinigung der Destillate mit Natron in der Lauge aufgelöst. Da ihre Zusammengehörigkeit mit einer gewissen Polymethylenreihe nicht bestimmt nachgewiesen worden ist, da aber unter denselben Repräsentanten der Cyklopentanreihe vorhanden zu sein scheinen, so werden sie an dieser Stelle behandelt.

Naphtensäuren entstehen auch künstlich durch Einwirkung von Luft auf die Erdöldestillate in Gegenwart von Alkalien[1]), und zwar findet diese Oxydation besonders bei höherer Temperatur leicht statt.

Die Natronseifen der Naphtensäuren sind verhältnismäßig schwer löslich in Wasser und auch nur bis zu einem gewissen Grade in überschüssigen verdünnten Alkalien. Die Abfallaugen der Mineralölfabrikation stellen in der Regel trübe, dünne Emulsionen dar, aus denen sich beim Stehen ein Teil der Seifen flocken- oder breiartig abscheidet[2]).

Die Natronseifen der Naphtensäuren lösen Kohlenwasserstoffe und andere differente Substanzen aus den Erdöldestillaten auf. Die beim Versetzen der Abfallaugen mit verdünnten Säuren abgeschiedenen rohen Naphtensäuren enthalten daher nicht unerhebliche Mengen von diesen indifferenten Stoffen aufgelöst. Zur Abscheidung der Hauptanteile derselben wird die rohe Säure, welche eine ölige, unangenehm und charakteristisch riechende Flüssigkeit darstellt, in wenig verdünnter (2 bis 4 proz.) Natronlauge gelöst und die trübe Flüssigkeit durch Erwärmung geklärt. Die indifferenten Bestandteile sammeln sich auf der Flüssigkeit und können abgehoben werden. Doch bleibt immer ein Teil in der Lösung und geht wieder beim Ansäuern mit in die Säureschicht über. Um die so gereinigte Rohsäure zu klären, erhitzt man sie samt der Lösung eine halbe Stunde lang auf 80 bis 90°, am besten unter Einblasen von Wasserdampf. Man erhält so eine goldgelb bis dunkelgelb gefärbte Rohsäure, welche ihren unbehaglichen Geruch beibehalten hat. Da die Naphtensäuren selbst, mit Ausnahme der Hexa- und Heptanaphtencarbonsäure, $C_6H_{12}.CO_2H$ und $C_7H_{13}.CO_2H$, keinen eigentlich üblen Geruch besitzen, die Rohsäure aber auch nach dem Abdestillieren dieser Säuren im Vakuum ihren früheren Geruch beibehält, so darf man annehmen, daß dieser von beigemengten noch unbekannten Substanzen herrührt. Falls es gelingen würde, diese zu entfernen, so hätte man in den Naphtensäuren ein vorzügliches Material zur Darstellung von Schmierseifen im großen. Die Lösungen der Natronsalze schäumen nämlich stark und waschen gut, erteilen aber der Wäsche den eigentümlichen unangenehmen Geruch der ungereinigten Säure. Versuche, die übelriechenden Substanzen zu entfernen, haben bisher keinen Erfolg gehabt. Weder durch Erhitzen mit kleinen Mengen

---

[1]) Schaal, D. R.-P. Nr. 32705; vgl. Schestopal, Chem. Centralbl. **1891**, I, 854; Zaloziecki, Zeitschr. angew. Chem. **1891**, 416. — [2]) Wischin, Die Naphtene (1901), S. 28.

konzentrierter Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure, noch mit Säuren in Gegenwart von chromsauren und permangansauren Salzen, mit Chlorkalk und anderen oxydierenden Substanzen läßt sich das Ziel völlig erreichen [1]). Trotz des Geruches soll das rohe Säuregemisch zu einem gewissen, kleineren Prozentsatze als Ersatz für Fettsäuren bei geringeren Handelsmarken von Schmierseifen Verwendung finden.

Die rohe Naphtensäure spaltet beim Erhitzen für sich bei einer 200° übersteigenden Temperatur Kohlendioxyd und Wasser ab und liefert Kohlenwasserstoffe und andere indifferente Stoffe. Sie läßt sich daher im freien Zustande durch Destillation nicht in ihre Komponenten spalten. Zur Abscheidung der einzelnen Säuren führt man sie zuerst in die Methylester über und unterzieht diese einer fraktionierten Destillation [2]).

Die Esterifizierung der Naphtensäuren ist eine leicht durchführbare Operation. Man löst die rohe Säure in der anderthalb- bis zweifachen Menge Methylalkohol und leitet einen Strom getrockneten Chlorwasserstoffes ein. Die Lösung erhitzt sich stark, und nach einer bis anderthalb Stunden trennt sich die Lösung in zwei Schichten, eine untere wässerige und eine obere, welche die Ester enthält. Man erhitzt zur Vollendung der Umsetzung noch einige Stunden im siedenden Wasserbade, hebt die obere Schicht ab, wäscht sie mit verdünnter Natronlauge und Wasser und trocknet unter Erwärmen mit Chlorcalcium. Durch Fraktionierung des Gemenges lassen sich die einzelnen Glieder voneinander trennen, doch ist dies schon für die niedrigen Homologen eine sehr zeitraubende Operation, welche noch dadurch lästig wird, daß die Ester, besonders aber die der beiden niederen Säuren, in freiem Zustande einen sehr anhaftenden, Valeriansäureester-artigen Geruch besitzen.

Die aus den Esterfraktionen durch Verseifung mit alkoholischem Kali leicht zu erhaltenden freien Säuren destillieren, auch wenn der Siedepunkt 300° übersteigt, nunmehr ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Luftdruck. Sie sind ölige, gegen Brom, alkalische Kaliumpermanganatlösung, sowie andere Agenzien sehr beständige Körper. Da sie die Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_2$ besitzen, kann man sie als Monocarbonsäuren der Naphtene $C_nH_{2n-1}.CO_2H$ betrachten (Markownikow und Oglobin [3]). Dies wurde von Aschan [4]) in folgender Weise bewiesen. Er führte die sogenannte Oktonaphtensäure, $C_8H_{14}O_2$, in das Amid und dieses einerseits in das Nitril, $C_7H_{13}.CN$, andererseits in das Amin, $C_7H_{13}.NH_2$, über:

$$C_8H_{13}.ONH_2 = H_2O + C_7H_{13}.CN;$$

$$C_8H_{13}.ONH_2 + KOBr = C_7H_{13}.NH_2 + CO_2 + KBr.$$

---

[1]) Aschan, Privatmitteilung. — [2]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 867 (1890); **24**, 1864, 2617, 2710 (1891); **25**, 370, 886, 3661 (1892). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 345 (1883); vgl. dagegen Zaloziecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1808 (1891). — [4]) loc. cit.

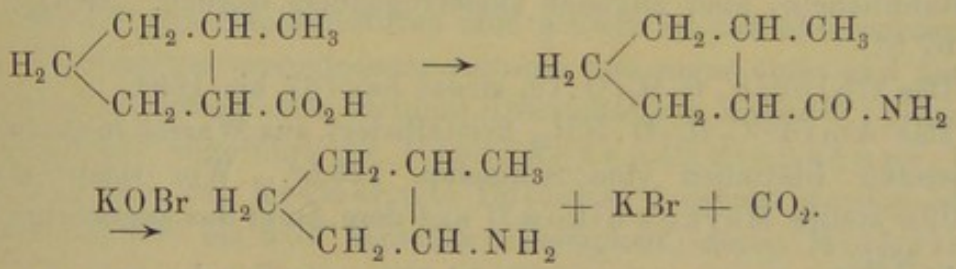
Dadurch, sowie durch die leichte Veresterung der Säure mittels Methylalkohol und Chlorwasserstoff war bewiesen, daß die Säure eine Carbonsäure der Formel $C_7H_{13}.CO_2H$ und somit Heptanaphtencarbonsäure ist (betreffs der Bezeichnung für die Naphtene s. diese).

Da es Aschan fernerhin gelang, die Säure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in das Oktonaphten des Petroleums zu verwandeln:

$$C_7H_{13}.CO_2H + 6H = C_7H_{13}.CH_3,$$

so war die Natur der Naphtensäuren als Carboxylderivate der Naphtene ebenfalls erwiesen.

Über die Konstitution der einzelnen Naphtensäuren, insbesondere über die Zahl der Kohlenstoffatome in ihrem ringförmigen Kern herrscht zurzeit Ungewißheit. Aus der Tatsache, daß die Hexanaphtencarbonsäure des Erdöls mit der aus Benzoësäure dargestellten Hexahydrobenzoësäure (Cyklohexancarbonsäure) nicht identisch ist, läßt sich entnehmen, daß wenigstens einige Naphtensäuren den Sechsring nicht enthalten; die wahrscheinlichste Annahme wäre dann die, daß in ihnen der Fünfring vorhanden wäre (Aschan). Durch Überführung in das Amid und Oxydation des Amids nach Hofmann wurde von Markownikow[1]) ein Amin, $C_6H_{11}.NH_2$, erhalten, dessen physikalische Eigenschaften mit denen des in anderer Weise dargestellten Methyl-1-amino-2-cyklopentans übereinstimmten. Die Säure scheint also tatsächlich den Fünfring zu enthalten. Ihr käme hiernach die nachstehende Konstitution zu:



Wahrscheinlich kommen außerdem Monocarbonsäuren der Cyklohexanreihe unter den Naphtensäuren vor, da auch die sie begleitenden Naphtenkohlenwasserstoffe diesem Typus teilweise angehören[2]).

Die höher siedenden Naphtensäuren, wahrscheinlich schon von der Heptanaphtencarbonsäure, $C_7H_{13}.CO_2H$, an, sind keine chemisch reine Individuen, ebensowenig wie die höheren Naphtenkohlenwasserstoffe (siehe diese). Mit der Zahl der Kohlenstoffatome wächst nämlich die Anzahl der möglichen Isomeren ganz erheblich.

Bei der Bezeichnung der Naphtensäuren gingen Markownikow und Oglobin von dem Kohlenstoffgehalt der Säuren aus, die Säure $C_8H_{14}O_2$ wurde deshalb Oktonaphtensäure, die Säure $C_9H_{16}O_2$ Nono-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 241 (1899). Ann. Chem. Pharm. **307**, 367 (1899). — [2]) Vgl. Aschan, ibid. **324**, 19 (1902).

naphtensäure genannt usw. Nachdem Aschan die Carbonsäurenatur der Säuren festgestellt hatte (vgl. oben), fand daneben eine andere Nomenklatur Anwendung. Die Säure $C_7H_{12}O_2$ oder $C_6H_{11}.CO_2H$ wird danach als Hexanaphtencarbonsäure, die Säure $C_8H_{14}O_2$ oder $C_7H_{13}.CO_2H$ als Heptanaphtencarbonsäure usw. bezeichnet.

Hexanaphtencarbonsäure oder Heptanaphtensäure, $C_6H_{11}.CO_2H$, kommt in der rohen Naphtensäure nur in geringer Menge vor und wurde daraus von Aschan[1]) isoliert. Sie siedet bei 215 bis 217° (Quecks. i. D.), erstarrt noch nicht bei —10° und ist gegen Brom und alkalisches Kaliumpermanganat beständig.

Das Natriumsalz, $C_7H_{11}O_2Na$, ist zerfließlich, bei 100° fest, kristallinisch und pulverisierbar.

Das Calciumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$, kristallisiert im Vakuum in langen Nadeln. Beim Erhitzen der kaltgesättigten Lösung scheidet sich das Salz in zähen Öltropfen ab, welche beim Trocknen im Wasserbade fest und pulverig werden.

Das Baryumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$, wird beim Einengen seiner wässerigen Lösung in großen, glänzenden, wasserfreien Blättern abgeschieden, die beim Erkalten der Flüssigkeit zu einem zähen Sirup zerfließen, aber auf dem Wasserbade getrocknet wieder fest werden.

Das Silbersalz, $C_7H_{11}O_2.Ag$, ist ein käsiger, in Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Der Methylester, $C_7H_{11}O_2.CH_3$, ist ein leichtflüssiges Öl von fruchtähnlichem, aber zugleich ekelerregendem Geruch. Siedep. 165,5° bis 167,5°.

Das Chlorid, $C_7H_{11}O.Cl$, siedet bei 167 bis 169°.

Das Amid, $C_7H_{11}O.NH_2$, kristallisiert aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 123,5°. Wie schon erwähnt (S. 509), stellte Markownikow[2]) aus dem Amid das zugehörige Amin, $C_6H_{11}.NH_2$,

$$C_6H_{11}.CO.NH_2 + O = C_6H_{11}.NH_2 + CO_2$$

dar, welches sich als mit dem Methyl-1-amino-2-cyklopentan identisch zeigte. Daraus schließt er, daß die Hexanaphtencarbonsäure dieselbe Struktur wie die Methyl-1-cyklopentancarbonsäure-2 von Colman und Perkin jun. habe (S. 495) und daher mit ihr strukturidentisch aber stereomer wäre.

Heptanaphtencarbonsäure, $C_7H_{13}.CO_2H$, oder Oktonaphtensäure wurde von Markownikow[3]) aus der bei etwa 238° siedenden Fraktion der rohen Säuren und von Aschan[4]) aus der bei

---

[1]) Commentationes variae in mem. act. CCL Ann. Univ. Helsingforsiensis I, 6, S. 32. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 871 (1890). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 241 (1899). Ann. Chem. Pharm. **307**, 367 (1899). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **18**, 156 (1886); **25**, 646 (1892). — [4]) loc. cit.

186,5 bis 189,5° kochenden Methylesterfraktion isoliert. Sie siedet bei 237 bis 239°, ist dickflüssig und zeigt das spez. Gew. $D_{18}^{18} = 0{,}9820$. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor geht sie in Oktonaphten über:

$$C_7H_{13}.CO_2H + 6H = C_7H_{13}.CH_3 + 2H_2O,$$

wodurch die Zusammengehörigkeit der Naphtensäuren mit den Naphtenen bewiesen wurde (siehe oben). Das Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, schmilzt bei 133°.

Oktonaphtencarbonsäure, $C_8H_{15}.CO_2H$, oder Nononaphtensäure, aus der bei 211 bis 213° siedenden Methylesterfraktion isoliert, siedet bei 251 bis 253° und besitzt das spez. Gew. $D_{20}^{20} = 0{,}9795$[1]). Aus dem bei 206 bis 208° siedenden Chlorid, $C_8H_{15}.CO.Cl$, entsteht das Amid, $C_8H_{15}.CO.NH_2$, welches bei 128 bis 129° schmilzt.

Nononaphtencarbonsäure, $C_9H_{17}.CO_2H$, oder Dekanaphtensäure, deren Methylester bei 220 bis 225° siedet, ist außerdem durch das bei 101 bis 105° schmelzende Amid, $C_9H_{17}.CO.NH_2$, charakterisiert worden[2]).

Undekanaphtensäure, $C_{10}H_{19}.CO_2H$, ist die am ältesten bekannte Säure dieser Reihe. Sie wurde schon 1874 von Hell und Meidinger[3]) isoliert. Über die theoretische Wichtigkeit dieser Beobachtung vgl. S. 101 und 105. Der Äthylester, $C_{10}H_{19}.CO.OC_2H_5$, siedet bei 236 bis 240°.

Die höheren Naphtensäuren sind schwer zu charakterisieren, weshalb die Angaben verschiedener Autoren und sogar eines und desselben voneinander größere oder kleinere Abweichungen zeigen[2]). Unter denselben sei nur angeführt die Pentadekanaphtensäure, $C_{14}H_{27}.CO_2H$, welche von Krämer und Böttcher[4]) isoliert worden ist. Sie ist eine bei 300 bis 310° siedende Flüssigkeit, deren Methylester, $C_{15}H_{27}O_2.CH_3$, den Siedep. 280 bis 290° zeigt.

---

[1]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2723 (1891); vgl. Markownikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**, 156 (1887). — [2]) loc. cit.; vgl. Markownikow und Oglobin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 237, 307 (1883); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1876 (1883). Eigentümlich ist der Mangel an Übereinstimmung in den Angaben über die Zusammensetzung der Säuren, welche Markownikow zu verschiedenen Zeiten aus höher siedenden Fraktionen der rohen Naphtensäuren isoliert hat. In der ersten Untersuchung vom Jahre 1883 wird angegeben, daß die Methylesterfraktionen 205 bis 210° und 226 bis 229° die Säuren $C_{11}H_{20}O_2$ bzw. $C_{12}H_{22}O_2$, während in der zweiten Abhandlung vom Jahre 1887 die Fraktionen 205 bis 215° und 225 bis 228° die Methylester der Säuren $C_9H_{16}O_2$ bzw. $C_{10}H_{18}O_2$ enthalten sollen. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1217 (1874); **10**, 451 (1877). Vgl. Markownikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 345 (1883); **18**, 156 (1886); Zaloziecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1808 (1891). — [4]) Ibid. **20**, 598 (1887).

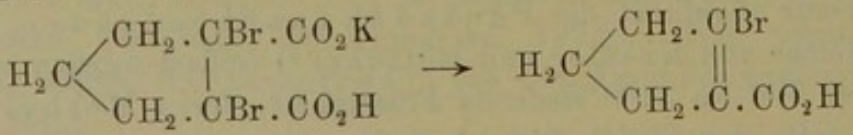
b) Dicarbonsäuren der Cyklopentanreihe.

trans-Cyklopentandicarbonsäure-1,2, $C_5H_8(CO_2H)_2$, entsteht durch Verseifen des Cyklopentan-1,1,2,2-tetracarbonsäureesters mit einer Mischung von Eisessig, konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, sowie beim Erhitzen der cis-Säure mit konzentrierter Salzsäure auf 180°. Sie schmilzt bei 160°. Bei halbstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie in ein öliges Anhydrid über, welches beim Destillieren in das Anhydrid der cis-Säure verwandelt wird. Letzteres entsteht auch durch Erhitzen der trans-Säure mit Acetylchlorid auf 140° [1]).

cis-Cyklopentandicarbonsäure-1,2, $C_5H_8(CO_2H)_2$, entsteht aus ihrem Anhydrid durch Hydrolyse und kristallisiert in langen Nadeln vom Schmelzp. 142°. Sie ist in Wasser viel leichter löslich als die trans-Säure.

Das Anhydrid, $C_5H_8(CO)_2O$, wird am besten durch zweistündiges Kochen der trans-Säure mit Essigsäureanhydrid oder durch Erhitzen der cis-Säure auf 160° erhalten. Es kristallisiert aus Äther in Tafeln, die bei 73° schmelzen.

Durch Einwirkung von Brom und rotem Phosphor auf die cis-Säure wurden die α-ständigen Wasserstoffatome substituiert. Die gebildete Dibrom-1,2-cyklopentandicarbonsäure-1,2, $C_5H_6Br_2(CO_2H)_2$, kristallisiert aus rauchender Bromwasserstoffsäure in glänzenden, bei 183 bis 184° schmelzenden Kristallen, welche in warmem Wasser leicht löslich sind. Alkoholisches Kali wirkt darauf ein unter Bildung von Brom-1-cyklopenten-1-carbonsäure-2 (Schmelzpunkt gegen 130°):



Wird der Methylester der Dibromsäure mit Kaliumjodid behandelt und das Produkt verseift, so werden die beiden Bromatome unter Bildung von Cyklopenten-1-dicarbonsäure-1,2 (Schmelzp. 178°) abgespalten. Letztere liefert wieder mit Brom die ursprüngliche dibromierte Säure (Haworth und Perkin [2]).

Auch die Cyklopentandicarbonsäure-1,3, $C_5H_8(CO_2H)_2$, wurde in zwei stereomeren Modifikationen dargestellt (J. Wislicenus und Pospischill [3]). Wird die durch Einwirkung von Methylenjodid auf Dinatriumbutantetracarbonsäureester:

---

[1]) Perkin jun., Chem. News **69**, 252 (1894); Journ. chem. Soc. **65**, 978 (1894); vgl. ibid. **59**, 828 (1891); **61**, 706 (1892); Kötz und Spieß, Journ. prakt. Chem. [2] **64**, 394 (1901); **68**, 153 (1903). — [2]) Journ. chem. Soc. **65**, 980 (1894). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1950 (1898).

$$\begin{array}{l} H_2C{-}CNa(CO_2R)_2 \\ \quad | \\ H_2C{-}CNa(CO_2R)_2 \end{array} + CH_2J_2 \rightarrow \begin{array}{l} H_2C{-}C(CO_2R)_2 \\ \quad | \quad >CH_2 \\ H_2C{-}C(CO_2R)_2 \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} H_2C{-}C(CO_2H)_2 \\ \quad | \quad >CH_2 \\ H_2C{-}C(CO_2H)_2 \end{array}$$

erhaltene, bei 186 bis 188° schmelzende Cyklopentan-1,1,3,3-tetracarbonsäure, $C_9H_{10}O_8$, erhitzt, so entweicht Kohlendioxyd, und das rohe Reduktionsprodukt gibt beim kurzen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das aus Äther oder Essigester in Tafeln kristallisierende Anhydrid der cis-Cyklopentandicarbonsäure-1,3, welches bei 160 bis 161,5° schmilzt. Dieses geht beim Erwärmen mit Wasser in die

cis-Cyklopentandicarbonsäure-1,3, $C_5H_8(CO_2H)_2$, über, welche aus heißem Wasser in glänzenden flachen Prismen vom Schmelzpunkt 120 bis 121,5° kristallisiert.

Der Methylester, $C_5H_8(CO_2CH_3)_2$, siedet unter 25 mm Druck bei 138 bis 138,5° und liefert beim Stehen mit Ammoniak das bei 224 bis 226° schmelzende Diamid, $C_5H_8(CO.NH_2)_2$. Durch Erhitzen entsteht das Imid, $C_5H_8(CO)_2NH$, welches aus heißem Wasser in sechsseitigen Tafeln oder Blättchen kristallisiert, die den Schmelzp. 154 bis 155° zeigen.

Beim Erhitzen für sich auf 180° wird aus der cis-Cyklopentandicarbonsäure-1,3 nur wenig von dem Anhydrid gebildet, indem sich die Säure hierbei, wie auch mit Wasser, auf dieselbe Temperatur erhitzt, teilweise in die

trans-Cyklopentandicarbonsäure-1,3 umlagert. Letztere wird von der cis-Säure durch Auflösen in Tetrachlorkohlenstoff, welcher diese bei 60 bis 65° nur spurenweise löst, getrennt. Die trans-Säure, deren Menge etwa die Hälfte der angewandten cis-Säure beträgt, kristallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in flach prismatischen Kristallen, welche bei 87 bis 88,5° schmelzen. Längeres Kochen mit Acetanhydrid führt auch die trans-Säure, obwohl langsamer, in das Anhydrid der cis-Säure über.

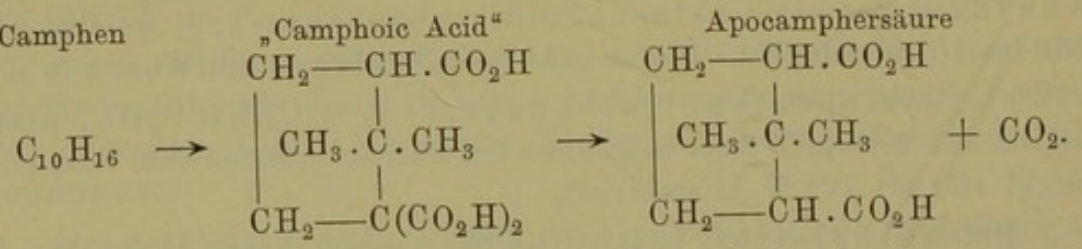
Die beiden Cyklopentandicarbonsäuren-1,3, von denen die trans-Säure spaltbar sein muß, entsprechend dem Schema:

$$1.\ \frac{XX}{\quad};\qquad \underbrace{2.\ \frac{X}{X};\quad 3.\ \frac{X}{X}}$$

cis-Säure — trans-Säure

stellen die Stammsubstanzen der Camphersäuren dar und beanspruchen deshalb viel Interesse. Wie andere ringsubstituierte Glutarsäuren überhaupt, schmilzt die cis-Säure höher als die trans-Säure, und das Anhydrid der cis-Säure zeigt einen viel höheren Schmelzpunkt als die Säure selbst (vgl. S. 377).

Apocamphersäure, $(CH_3)_2C_5H_6(CO_2H)_2$, stellt die Dimethyl-2,2-cyklopentandicarbonsäure-1,3 dar. Sie wurde zuerst im Jahre 1892 von Marsh und Gardner[1]) erhalten, und zwar durch Kohlendioxydabspaltung von der Camphoylsäure („Camphoic Acid"), welche die Dimethyl-2,2-cyklopentantricarbonsäure-1,3,3, $(CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)_3$, darstellt. Diese entsteht durch Oxydation von Camphen mit Salpetersäure und schmilzt bei 184 bis 185°. Die Umwandlung desselben in die Apocamphersäure, welche von Marsh und Gardner Camphopyrsäure genannt wurde, findet nach folgendem Schema statt:



Die Apocamphersäure entsteht ferner durch Oxydation des Fenchens und des Bornylchlorids (Pinenhydrochlorids) mit Salpetersäure (Gardner und Cockburn[2]), sowie bei der oxydativen Aufspaltung des Fenchocamphorons (Wallach[3]). Synthetisch wurde die Apocamphersäure von Komppa[4]) dargestellt (S. 209). Sie stellt daher ein niedrigeres Homologe der Camphersäure dar.

cis-Apocamphersäure kristallisiert aus heißem Wasser in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 203 bis 204°. Ihr Anhydrid, $(CH_3)_2C_5H_6(CO)_2O$, welches durch Acetylchlorid sowie beim Erhitzen der Säure für sich entsteht, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche bei 178 bis 179° schmelzen. Mit Anilin erhitzt, geht es in die Anilsäure, $(CH_3)_2C_5H_6{<}^{CO.OH}_{CO.NH.C_6H_5}$, über, deren Schmelzpunkt bei 211° liegt.

Beim Destillieren der cis-Apocamphersäure geht sie teils in das Anhydrid über, teils wird sie in die trans-Apocamphersäure verwandelt, welche bei 190 bis 191° schmilzt. Letztere scheint auch bei der synthetischen Darstellung zu entstehen. Aus folgendem Schema ist ersichtlich, daß die cis-Apocamphersäure inaktiv ist, während die trans-Säure in zwei aktiven Komponenten auftreten kann (CH_3 = X; CO_2H = Y):

$$1.\ \frac{YXY}{X};\qquad \underbrace{2.\ \frac{YX}{XY};\quad 3.\ \frac{XY}{YX}}.$$

cis-Säure — trans-Säure

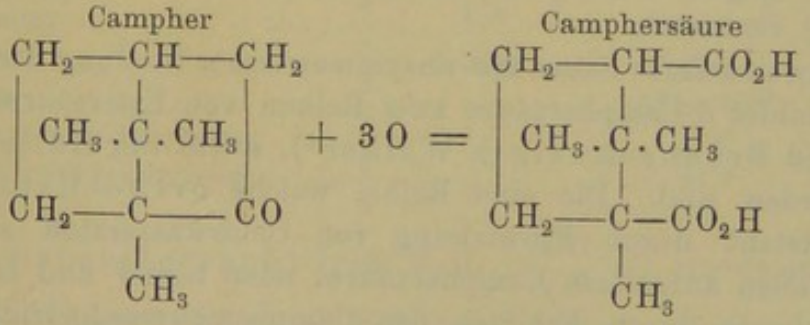
[1]) Journ. chem. Soc. **57**, 64 (1891); **59**, 648 (1892); **69**, 74 (1896). — [2]) Ibid. **73**, 278 (1898). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 317 (1898); **315**, 291 (1901). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2472 (1901).

Durch Bromieren der Apocamphersäure hat Gardner[1]) zwei isomere Monobromapocamphersäuren, α-Bromapocamphersäure, $C_9H_{13}BrO_4$, vom Schmelzp. 167° und β-Bromapocamphersäure vom Schmelzp. 207 bis 208° erhalten, die anscheinend stereomer sind. Erstere liefert ein bei 226 bis 227° schmelzendes Anhydrid, $C_9H_{11}BrO_3$, und wird von Alkalien in eine α-Oxyapocamphersäure, $C_9H_{13}(OH)O_4$, verwandelt, welche bei 206 bis 207° schmilzt.

Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$.

Diese Säure gehört zu den am längsten bekannten Körpern der alicyklischen Reihe. Kosegarten[2]) stellte sie 1785 zuerst dar, als er dem Campher durch wiederholte Behandlung mit Salpetersäure sein Phlogiston zu entziehen versuchte und beschrieb sie als eine Säure, welche der Oxalsäure zwar ähnlich war, sich aber davon deutlich unterschied. Dörfurth erklärte später (1793) diese Verbindung als mit Benzoësäure identisch, Buillon-Lagrange wies aber 1797 ihre Eigentümlichkeit nach, und dies wurde von Bucholz (1809) bestätigt. Nach Analysen von Malaguti, Liebig und Laurent[3]) wurde ihre Zusammensetzung festgestellt.

Nachdem die Konstitution des Camphers von Bredt festgestellt worden war, läßt sich die Konstitution der Camphersäure, welche daraus durch Ringsprengung entsteht, durch folgendes Schema darstellen (vgl. den allgemeinen Teil S. 198 bis 209):



Die Camphersäure ist daher Trimethyl-2,2,3-cyklopentandicarbonsäure-1,3. Dieser Formel entsprechend, tritt sie nach folgendem Schema ($CH_3 = X$; $CO_2H = Y$) in vier aktiven Formen auf (Aschan[4]), die alle dargestellt worden sind (vgl. S. 337 u. 365):

$$\underbrace{1.\ \frac{YXY}{XX};\quad 2.\ \frac{YXY}{XX};}_{\text{Camphersäuren}}\qquad \underbrace{3.\ \frac{YXX}{XY};\quad 4.\ \frac{XXY}{YX}.}_{\text{Isocamphersäuren}}$$

[1]) Proc. chem. Soc. **16**, 46 (1900). — [2]) „Dissertatio die Camphora et partibus qui eam constituunt“ (1785); Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch d. organ. Chemie **2**, 1170. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **22**, 38, 50, 135 (1837). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2001 (1894); Acta Soc. scient. Fennicae, **21** [5], 47 ff. (1895); Ann. Chem. Pharm. **316**, 209 ff. (1901).

Die durch Oxydation von d- und l-Campher entstehenden Camphersäuren 1. und 2. stellen die cis-Formen dar und treten zu der racemischen Camphersäure zusammen. Die beiden Camphersäuren gehen teilweise durch Erhitzen ihrer Lösungen sowie in anderer Weise[1]) in die Isocamphersäuren (3. und 4.) über und zwar liefert jede Camphersäure nur eine ihr entsprechende Isocamphersäure. Diese Isocamphersäuren, welche die trans-Formen darstellen, vereinigen sich wieder zu der inaktiven Isocamphersäure (S. 375).

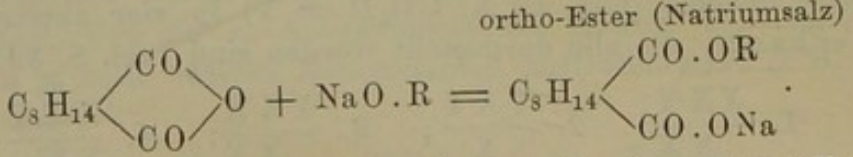
d-Camphersäure ist die von Kosegarten entdeckte Säure (siehe oben). Sie kristallisiert aus heißem Wasser in undeutlichen glanzlosen platten Prismen oder Blättchen, beim langsamen Verdunsten der gesättigten wässerigen Lösung an der Luft in glänzenden, durchsichtigen Rhomboëdern. Der Schmelzpunkt der reinen, aus dem Anhydrid dargestellten Säure liegt bei 187°. Das Drehungsvermögen ist nach Untersuchungen von Hartmann[2]) von der Natur des Lösungsmittels in ziemlich starkem Grade abhängig und beträgt bei 20° und $p = 15$:

	in Essigsäure	in Aceton	in Alkohol
$[\alpha]_D$	+ 46,66	+ 50,81	+ 47,35.

Für absoluten Alkohol erhielt Aschan[3]) bei 16,5° und $p = 10{,}0069$ $[\alpha]_j = + 49{,}7$. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 20 bzw. 30° 6,96 bzw. 8,05 Tle. in 100 Tln. Wasser[4]).

In betreff des allgemeinen Verhaltens der Camphersäure, insbesondere gegen Oxydationsmittel, wird auf den allgemeinen Teil (S. 202 ff.) verwiesen.

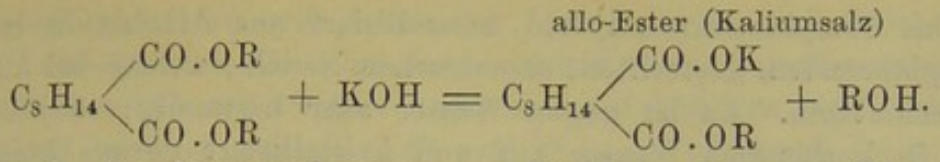
Als zweibasische Säure mit unsymmetrischer Stellung der Carboxylgruppen bildet d-Camphersäure zwei Reihen von Estersäuren, die von Brühl und Braunschweig[5]), Walker[6]), sowie von Haller[7]) untersucht worden sind. Die eine Reihe, welche ortho-Ester genannt wird, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die in den Alkoholen aufgelöste Camphersäure, oder besser und in quantitativer Ausbeute durch Erhitzen des Camphersäureanhydrids mit den Alkoholen, bzw. durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf das Anhydrid:



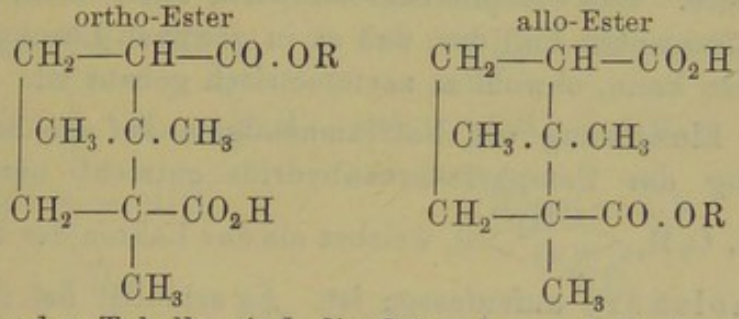
Die isomeren allo-Ester entstehen dagegen durch partielles Verseifen oder kurzes Kochen der neutralen Ester mit alkoholischer Kalilauge (Brühl und Braunschweig):

---

[1]) Vgl. Aschan, Ann. Chem. Pharm. **316**, 217 ff. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 223 (1888). — [3]) loc. cit. — [4]) Jungfleisch, Compt. rend. **110**, 790 (1890). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1796 (1892); **26**, 284 (1893). — [6]) Ibid. **26**, 600 (1893). — [7]) Compt. rend. **114**, 1516 (1892).



Da durch die Untersuchungen von Walker, Noyes, Blanc und anderen gezeigt worden ist (vgl. S. 198 und 222), daß das in den ortho-Estern alkylierte Carboxyl, das der Methylengruppe des Camphers entsprechende Carboxyl $>CH.CO_2H$ ist, haben die sauren Ester die folgende Konstitution:



In folgender Tabelle sind die Schmelz- und Siedepunkte einiger saurer sowie neutraler Ester verzeichnet:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Druck bei mm
ortho-Methylester	77°	199°	15
allo-Methylester	85—86°	193°	15
ortho-Äthylester	47—48,5°[1])	216—219°	30
allo-Äthylester	57°	207—208°	21
Dimethylester	flüssig	264°	738
Diäthylester	„	285—286°	750
ortho-Methyl-allo-äthylester . . .	„	278°	747
allo-Methyl-ortho-äthylester . . .	„	277°	746

d-Camphersäureanhydrid, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, wurde schon 1799 von Buillon-Lagrange durch Erhitzen der Säure erhalten und später von Malaguti und von Laurent näher untersucht. Es entsteht durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Phosphorpentachlorid (Gerhardt und Chiozza[2]), konzentrierter Schwefelsäure[3]), Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat[4]), sowie Acetylchlorid beim Kochen[5]) oder bei gewöhnlicher Temperatur[6]), auf die Camphersäure. Am besten stellt man es dar durch Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt unter Einleitung von Kohlendioxyd, bis kein Wasser mehr übergeht, und Destillieren des Rückstandes[6]).

[1]) Hoogewerff und van Dorp, Chem. Centralbl. **1893**, II, 75. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **87**, 294 (1853). — [3]) Walter, Ann. chim. phys. [3] **9**, 177. — [4]) Maissen, Gazz. chim. Ital. **9**, 286. — [5]) Anschütz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1881 (1877). — [6]) Aschan, Acta Soc. scient. Fenn. **21** [5], 141, 183 (1895).

Das Camphersäureanhydrid kristallisiert aus Alkohol in langen, seidenglänzenden, gestreiften, rhombischen Nadeln, welche bei 220 bis 221° schmelzen. Es ist gegen Wasser sehr beständig; es löst sich etwas in kochendem Wasser auf und kristallisiert daraus beim Erkalten in gezackten Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und sublimiert beim Erhitzen an der Luft. Die Lösung in Chloroform ist inaktiv, wogegen eine Benzollösung linksdrehend ist mit $[\alpha]_j = -3{,}68°$ (bei $t = 18°$, $p = 4{,}476$ [1]). Durch Hydrolyse entsteht daraus wieder d-Camphersäure. Das Camphersäureanhydrid stellt daher den stereochemisch interessanten Fall dar, daß es in gewissen Lösungsmitteln inaktiv auftreten kann, obwohl es asymmetrisch gebaut ist.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die saure alkoholische Lösung des Camphersäureanhydrids entsteht unter anderem Campholid, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O$, welches als das Lakton der unbekannten Oxycampholsäure aufzufassen ist. Es schmilzt bei 210 bis 212° (Haller [2]).

Chlorid der d-Camphersäure, $C_{10}H_{14}O_2Cl_2$. Durch Einwirkung von 2 Molen Phosphorpentachlorid auf die Säure entsteht zunächst das Anhydrid, welches beim weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade in das Chlorid, eine ölige, nicht unzersetzt destillierende Flüssigkeit, verwandelt wird (Moitessier [3]). Wasser wirkt darauf nur langsam ein; mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht unter lebhafter Chlorwasserstoffentbindung quantitativ Camphersäureanhydrid [4]).

Als ringsubstituierte Glutarsäure vermag d-Camphersäure sowohl ein Diamid und ein Imid, wie auch, der Unsymmetrie der Struktur halber, zwei Halbamide, die sogen. Campheraminsäuren, zu bilden.

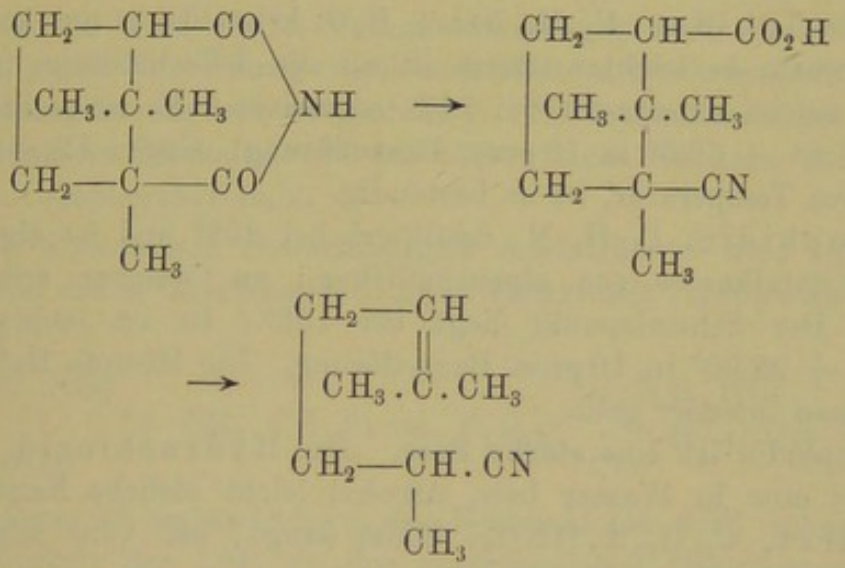
Das Diamid, $C_8H_{14}(CO.NH_2)_2$, wird als zähe Masse beschrieben, welche nach einiger Zeit erstarrt [3]). Rein wurde es von Winzer [5]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Camphenylmalonsäureester in Form glasglänzender, in Wasser leicht löslicher Prismen vom Schmelzp. 192 bis 193° erhalten.

Das Imid der Camphersäure, $C_8H_{14}(CO)_2NH$, erhielt zuerst Berzelius [6]) beim Destillieren von Camphersäureanhydrid in einem Ammoniakstrome, wurde aber von ihm als das Diamid angesprochen. Laurent [7]) stellte es in unreinem Zustande durch Destillation von campheraminsaurem Ammonium dar. Später haben es Winzer [5]) aus

---

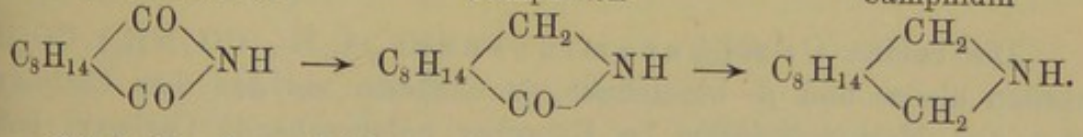
[1]) Aschan, loc. cit., S. 185; vgl. auch Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 86; Marsh, Chem. News **60**, 307 (1889); Hartmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 223 (1888). — [2]) Compt. rend. **130**, 376 (1896); Bull. soc. chim. [3] **15**, 7, 984 (1896). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **120**, 252 (1861). — [4]) Aschan, Privatmitteilung. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **257**, 298 (1890). — [6]) Fehling, Handwörterbuch **2**, 380. — [7]) Ann. Chem. Pharm. **60**, 326 (1846); Ballo, ibid. **197**, 331 (1879).

Campherylmalonsäure mit Ammoniak, sowie Tafel und Eckstein[1]) durch Erhitzen von Camphersäureanhydrid bzw. Camphersäure mit alkoholischem bzw. wässerigem Ammoniak auf 160 bzw. 180° erhalten. Am besten wird es nach Bredt und Wornast[2]) durch Destillation von Camphersäure im Ammoniakstrome dargestellt. Es kristallisiert beim Ausspritzen einer heißen Eisessiglösung mit Wasser in langen Nadeln, die bei 243 bis 244° schmelzen. Bei der trockenen Destillation mit Kalk wird es, wohl unter intermediärer Bildung von β-Campher-nitrilsäure, in Dimethylheptennitril verwandelt (Bredt und Wornast):

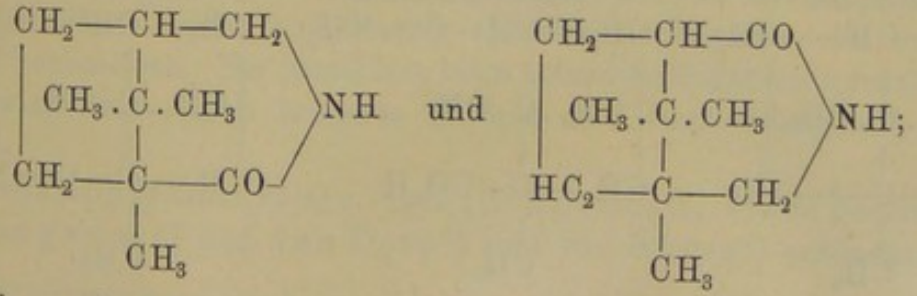


Bei der elektrolytischen Reduktion des Camphersäureimids erhielten Tafel und Eckstein[3]) unter successivem Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch Wasserstoff drei Reduktionsprodukte, nämlich zwei Camphidone und das Camphidin:

Camphersäureimid Camphidon Camphidin



Die beiden Camphidone, $C_{10}H_{17}NO$, sind wahrscheinlich strukturisomér im Sinne der Formeln



Danach müßte das eine mit dem Laktam der Aminocampholsäure (S. 503) identisch sein. Sie wurden durch Umkristallisation der Pikrate

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3277 (1901). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **328**, 338 (1903). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3274 (1901).

getrennt, von denen das Pikrat des α-Camphidons in Wasser schwerer, das des β-Camphidons leichter löslich ist.

α-Camphidon destilliert bei 295° als bald erstarrendes Öl über. Es löst sich in viel Wasser und kristallisiert daraus in salmiakähnlichen Gebilden, welche linksdrehend sind: $[\alpha]_D = -37{,}2°$ in Benzol bei 20°. Der Schmelzpunkt liegt bei 230 bis 232°. Alkalien spalten den stickstoffhaltigen Ring nicht auf. Mit mehreren Salzen der Schwermetalle, sowie mit vielen Alkaloidreagenzien gibt α-Camphidon, wie auch die β-Verbindung, kristallinische Niederschläge.

β-Camphidon, $C_{10}H_{17}NO + H_2O$, kristallisiert aus kochendem Wasser, worin es leichter löslich ist als die β-Verbindung, in langen Nadeln, welche entwässert bei 225° schmelzen. Es ist rechtsdrehend mit $[\alpha]_D^{20} = +66{,}5°$ in 10proz. Benzollösung. Gegen Alkalien, selbst bei höherer Temperatur, ist es beständig.

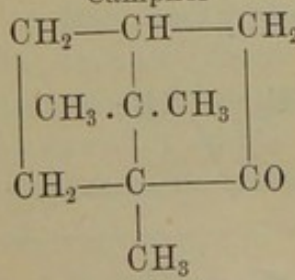
Camphidin, $C_{10}H_{19}N$, destilliert bei 209° und ist eine leichte, weiche Kristallmasse von eigentümlichem, an Campher erinnerndem Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 186°. Es ist rechtsdrehend: $[\alpha]_D^{20} = +23{,}90°$ in 10proz. Benzollösung. Die Dämpfe färben einen Fichtenspan intensiv gelb.

Camphidin ist eine starke Base. Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{19}N.HCl$, ist eine in Wasser bzw. Alkohol leicht lösliche Kristallmasse. Das Nitrat, $C_{10}H_{19}N.HNO_3$, bildet lange, bei 199° schmelzende Nadeln.

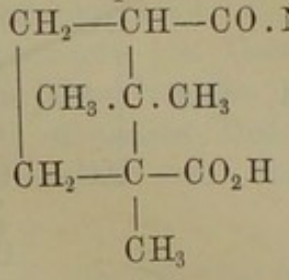
Die Acetylverbindung, $C_{10}H_{18}N.CO.CH_3$, destilliert bei 290° bis 291° und schmilzt zwischen 30 und 40°. Mit Senföl verbindet sich Camphidin zu dem Phenylthioharnstoff, $C_{10}H_{18}N.CS.NH.C_6H_5$, vom Schmelzp. 142 bis 145°.

Die beiden Campheraminsäuren, $C_8H_{14}(CO.NH_2).CO_2H$, werden als α- und β- bezeichnet, je nachdem sie das dem Carbonyl oder der Methylengruppe im Campher entsprechende Carboxyl enthalten (vgl. S. 198):

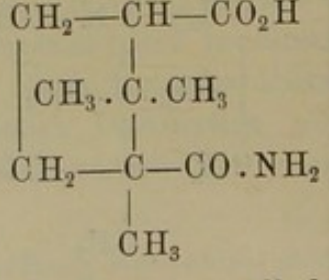
Campher



α-Campheraminsäure



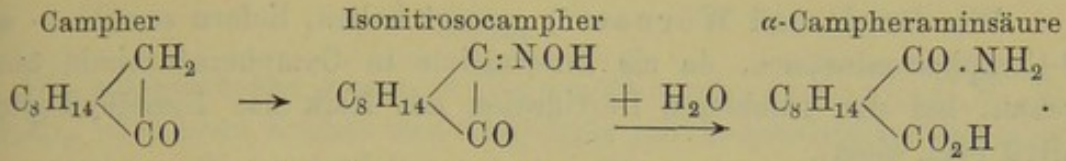
β-Campheraminsäure



Die α-Campheraminsäure entsteht durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Camphersäureanhydrid mit Ammoniak, wie schon Laurent[1]) fand. Später stellten sie Claisen und Manasse[2]) durch

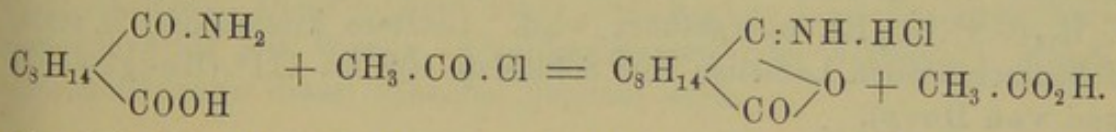
[1]) Ann. Chem. Pharm. 60, 326 (1846). — [2]) Ibid. 274, 78 (1893).

Erwärmen von Isonitrosocampher mit rauchender Salzsäure dar, eine Beobachtung von erheblicher theoretischer Wichtigkeit, weil dadurch nicht nur die Struktur der Campheraminsäuren, sondern auch die einer ganzen Reihe von Camphersäureabkömmlingen festgestellt wurde (S. 198 [1]):



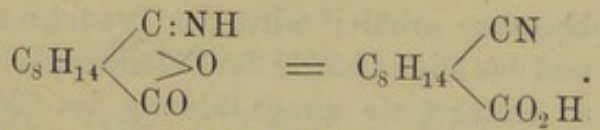
Am besten wird die α-Campheraminsäure nach Auwers und Schnell [2]) durch Einwirkung von konzentriertem wässerigem Ammoniak auf Camphersäureanhydrid dargestellt [3]). Sie kristallisiert aus Wasser in Täfelchen vom Schmelzp. 176 bis 177°. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in Camphersäureimid.

Durch Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid wird sie in das Hydrochlorid des α-Campherisoimids verwandelt (Hoogewerff und van Dorp [3]):



Die freie Base ist unbeständig; das Hydrochlorid wird schon durch die Feuchtigkeit der Luft zu der ursprünglichen Campheraminsäure zersetzt.

Wird das Hydrochlorid in starkes wässeriges Ammoniak eingetragen, so wird das intermediär entstehende freie Isoimid zu der α-Camphernitrilsäure (α-Cyanolauronsäure) umgelagert (Hoogewerff und van Dorp):



Tiemann, Lemme und Kerschbaum [4]) stellten die α-Camphernitrilsäure direkt durch Kochen von Isonitrosocampher mit Acetanhydrid dar. Die Säure bildet aus Wasser rhombische Prismen, die bei 151 bis 152° schmelzen. Sie destilliert beim schnellen Erhitzen unverändert über, wird aber durch längeres Kochen in Camphersäureimid übergeführt.

β-Campheraminsäure, $C_8H_{14}(NH_2).CO_2H$, wurde gleichzeitig von Hoogewerff und van Dorp [5]) und von Noyes [6]) entdeckt. Sie

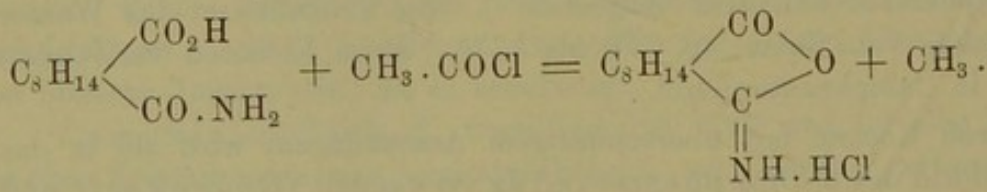
---

[1]) Vgl. Aschan, Die Konstitution des Camphers (Braunschweig 1903), S. 58. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1522 (1893). — [3]) Vgl. Hoogewerff und van Dorp, Chem. Centralbl. **1896**, I, 156. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2955 (1900). — [5]) Chem. Centralbl. **1894**, I, 552; **1896**, I, 156. — [6]) Amer. chem. Journ. **16**, 500 (1894).

entsteht durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge (8 Proz.) auf das Camphersäureimid auf dem Wasserbade und kristallisiert aus Wasser in langgestreckten Blättern oder Prismen, welche unter Gasentwickelung bei 180 bis 181° schmelzen. Beim Erhitzen geht sie in das Camphersäureimid über.

Wie Bredt und Wornast[1]) gezeigt haben, liefern sowohl α- wie β-Campheraminsäure, da sie intermediär in Camphersäureimid übergehen, bei der trockenen Destillation mit Kalk das Dimethylheptennitril (vgl. oben).

Durch Einwirkung von Acetylchlorid geht die β-Campheraminsäure in das Hydrochlorid des β-Camphersäureisoimids über:



welches mit Ammoniak behandelt in β-Camphernitrilsäure, $C_8H_{14}(CN)(CO_2H)$, übergeführt wird. Letztere kristallisiert in starkdoppelbrechenden Lamellen vom Schmelzp. 109 bis 111° (Hoogewerff und van Dorp).

Auch eine Anzahl n-alkylierter Campheraminsäuren sind von den letztgenannten Forschern dargestellt worden[2]).

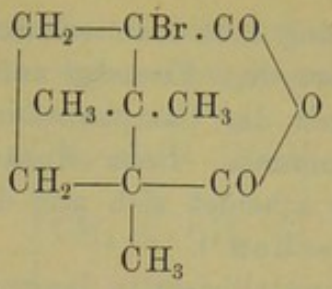
Unter den Substitutionsprodukten der **d-Camphersäure** seien folgende erwähnt:

α-Chlorcamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}ClO_3$, entsteht durch Einleitung von Chlor in das Gemisch von Camphersäurechlorid und Phosphoroxychlorid, welches man aus 2 Molen Phosphorpentachlorid und 1 Mol Camphersäure erhält; wird das Produkt nachher mit Eiswasser behandelt und das ölige Chlorid der Chlorcamphersäure mit Wasser stehen gelassen, so erstarrt sie unter Bildung des Chlorcamphersäureanhydrids. Es kristallisiert aus Chloroform in großen Prismen vom Schmelzp. 234° und ist linksdrehend (Aschan[3]).

α-Bromcamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$, bildet sich nach Wreden[4]) bei der Einwirkung von Brom auf Camphersäureanhydrid und wird am besten durch Erhitzen eines Gemisches von Camphersäurechlorid und Brom auf dem Wasserbade erhalten[5]). Es scheidet sich aus Chloroform in großen wasserhellen Prismen ab, welche bei 216° schmelzen und linksdrehend sind. Es kommt ihm die Konstitution

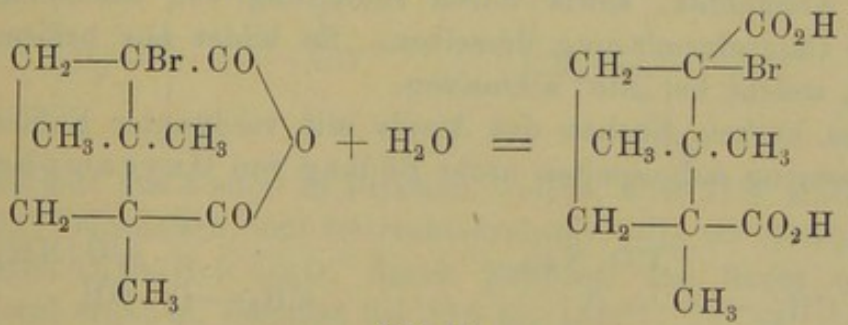
---

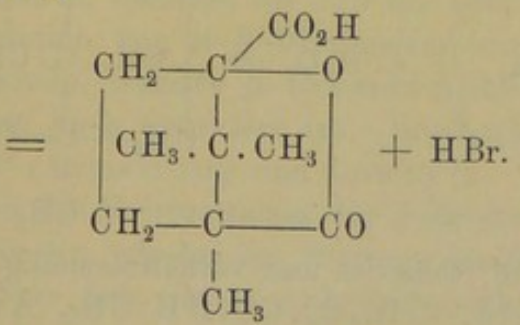
[1]) Ann. Chem. Pharm. **328**, 346 (1903). — [2]) Chem. Centralbl. **1893** I, 566; II, 74; **1894**, I, 552; **1896**, I, 155. — [3]) Acta Soc. scient. Fennica **21** [5], 214; Chem. Centralbl. **1895**, II, 972. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **163**, 330 (1872); Fittig und Woringer, ibid. **227**, 1 (1885). — [5]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2116, 3305 (1894).



zu. Die entsprechende Säure, α-Bromcamphersäure, $C_8H_{13}Br(CO_2H)_2$, wird beim Kochen des Anhydrids mit konzentrierter Salpetersäure erhalten. Sie kristallisiert aus einer Mischung von Chloroform und Äther in rhombischen Pyramiden, welche bei 195 bis 196° schmelzen [1]). Wendet man zur Hydrolyse alkalische Mittel an, so wird sie sogleich unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Lakton, die Camphansäure (siehe unten), übergeführt. Nebenbei, wie auch beim Kochen mit Soda entsteht Lauronolsäure (Aschan [2]).

Die α-Oxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, ist unbeständig und geht unmittelbar in ihr Lakton, die gewöhnliche oder d-Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$, über. Diese entsteht daher beim Kochen des α-Bromcamphersäureanhydrids mit Wasser, Alkalikarbonaten oder Alkalien [3]), wobei Lauronolsäure (s. diese) nebenbei gebildet wird:





Reiner wird sie erhalten durch Einwirkung von Kaliumacetat (2 Mol.) auf die siedende Eisessiglösung des Bromcamphersäureanhydrids (1 Mol.), bis sich eine Probe, nach Verdampfen des Eisessigs, in Wasser klar löst.

---

[1]) Kipping, Journ. Chem. Soc. **69**, 61 (1896). — [2]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2116, 3305 (1894). — [3]) Kachler, Ann. Chem. Pharm. **162**, 264 (1872); Wreden, ibid. **163**, 330 (1872); Fittig und Woringer, ibid. **227**, 1 (1885). Reyher, Inaug.-Diss., Leipzig 1891; Rupe und Maull, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1201 (1893); Auwers und Schnell, ibid. **26**, 1526 (1893); Aschan, ibid. **27**, 2112, 3504 (1894).

Nach beendigter Einwirkung läßt man erkalten, filtriert vom Kaliumbromid ab und verdunstet den Eisessig auf dem Wasserbade. Das zurückbleibende Kaliumsalz der Camphansäure wird in nicht zu viel warmem Wasser aufgenommen. Beim Ansäuern fällt die Camphansäure rein weiß aus; sie scheidet sich aus der heißen und filtrierten Wasserlösung rein ab (Aschan[1]).

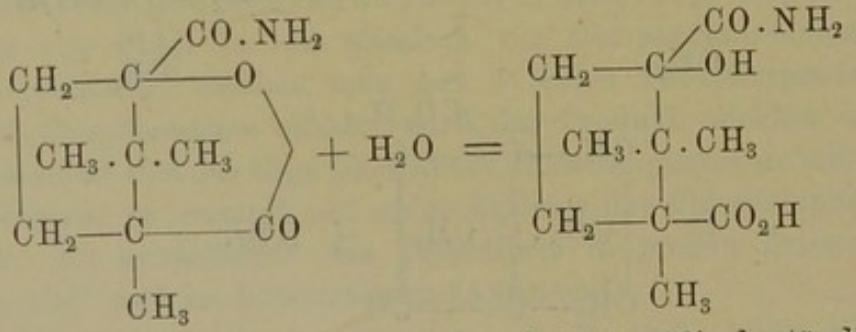
Die Camphansäure kristallisiert in langen, platten, wasserhaltigen Nadeln, welche schon auf dem Wasserbade flüchtig sind. Die im Vakuum entwässerte Säure schmilzt bei 200 bis 201°. Beim Schmelzen im Kohlensäurestrome liefert sie unter Kohlendioxydabspaltung Lauronolsäure und Campholen[2]):

$$C_{10}H_{14}O_4 \xrightarrow{-CO_2} C_8H_{13}.CO_2H \xrightarrow{-CO_2} C_8H_{14}.$$

Der Äthylester, $C_{10}H_{13}O_4.C_2H_5$, bildet sich beim Esterifizieren der Säure, beim Erhitzen von Bromcamphersäureanhydrid mit Alkohol auf 150° (Wreden), sowie beim Kochen der alkoholischen Lösung desselben mit Kaliumcyanid (Auwers und Schnell[3]). Er kristallisiert aus Ligroin in flachen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 62°.

Das Amid, $C_{10}H_{13}O_4.NH_2$, bildet sich beim Stehen von Bromcamphersäureanhydrid oder des Äthylesters der Camphansäure mit starkem Ammoniak, sowie durch Einleitung von Ammoniak in die siedende Chloroformlösung desselben. Es bildet aus heißem Wasser Kristalle, welche bei 208° schmelzen.

Beim kurzen Kochen des Amids mit verdünnter Kalilauge wird der Laktonring aufgespalten unter Bildung von Oxycampheraminsäure:



welche bei 155 bis 156° schmilzt und verhältnismäßig beständig ist.

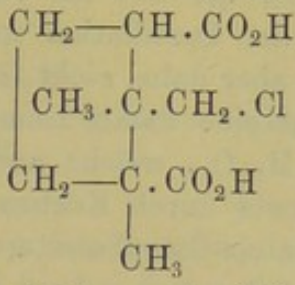
Das Methylamid, $C_9H_{13}O_2.CO.NH.CH_3$, Anilid, $C_9H_{13}O_2.CO.NHC_6H_5$, und Phenylhydrazid, $C_9H_{13}O_2.CO.NH.NHC_6H_5$, der Camphansäure schmelzen bei bzw. 133°, 126° und 193° (Auwers und Schnell).

π-Chlorcamphersäure, $C_{10}H_{15}ClO_4$, enthält, wie die übrigen π-Campherderivate, das Chloratom in einer der beiden Methylgruppen

---

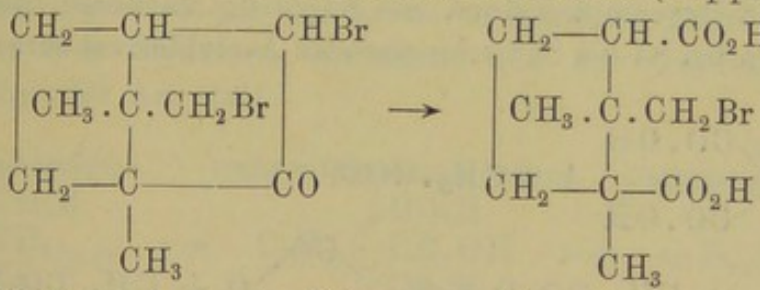
[1]) Acta Soc. scient. Fenn. 21 [5], 221 (1895). — [2]) Fittig und Woringer, Ann. Chem. Pharm. 227, 1 (1885); Aschan, ibid. 290, 18 (1896); vgl. Rupe und Maull, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 120 (1893). — [3]) Ibid. 26, 1526 (1893).

welche an einem und demselben Kohlenstoffatom des Cyklopentanringes vorhanden sind (vgl. unten bei π-Camphansäure). Sie hat daher die Konstitution:



Die Säure entsteht durch Erhitzen des Chlorids der π-Sulfocamphersäure über seinen Schmelzpunkt und kristallisiert aus einer Mischung von konzentrierter Salpetersäure und Eisessig in orthorhombischen Kristallen, welche unscharf bei 205° schmelzen (Lapworth und Kipping[1]). Das Anhydrid, $C_{10}H_{13}ClO_3$, vermittelst Acetylchlorid erhalten, schmilzt bei 193 bis 194°.

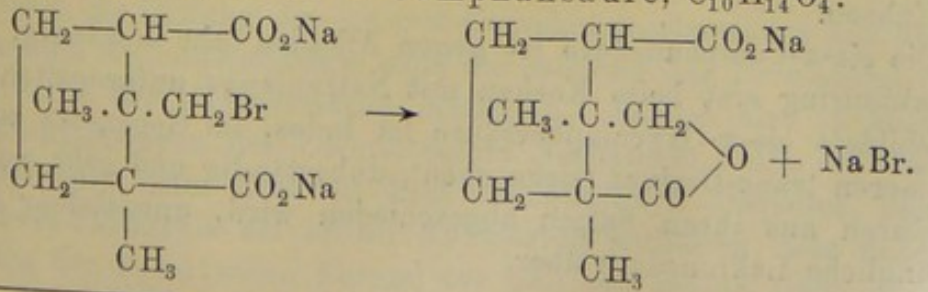
π-Bromcamphersäure, $C_{10}H_{15}BrO_4$, wird bei der Oxydation von α-π-Dibromcampher mit Salpetersäure erhalten (Kipping[2]):



Sie kristallisiert aus Aceton in Prismen, welche, über 210° sinternd, bei 216 bis 217° schmelzen, und ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +40{,}8°$. Das Anhydrid, $C_8H_{13}Br(CO)_2O$, durch Erhitzen der Säure oder mit Acetylchlorid erhalten, schmilzt bei 155 bis 156°.

Durch Oxydation von α-β-Dibromcampher entsteht die bei 208 bis 210° schmelzende, isomere β-Bromcamphersäure, $C_{10}H_{15}BrO_4$, deren Konstitution noch unerklärt ist. Ihr Anhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$, schmilzt bei 142° (Armstrong und Lowry[3]).

Beim Kochen des Natriumsalzes der π-Bromcamphersäure tritt ein ähnlicher Vorgang ein, wie bei der Bildung der Camphansäure aus der α-Bromcamphersäure bzw. ihrem Anhydrid (siehe oben). Es entsteht das Natriumsalz der trans-π-Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$:



[1]) Journ. Chem. Soc. **71**, 15 (1896). — [2]) Ibid. **69**, 924 (1896). — [3]) Proc. Chem. Soc. **17**, 217 (1902); Journ. Chem. Soc. **81**, 1441, 1462 (1902).

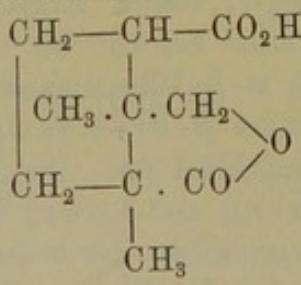
Diese Säure schmilzt bei 164 bis 165° und gibt, mit wässerigen Alkalien erhitzt, die entsprechende trans-π-Oxycamphersäure, $C_8H_{13}(OH)(CO_2H)_2$, welche bei 130 bis 131° schmilzt und ziemlich beständig ist. Erst bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltet sie Wasser ab, geht aber dabei nicht in die ursprüngliche Laktonsäure über, sondern bildet eine damit isomere Laktonsäure, die cis-π-Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$, welche auch bei der Destillation der trans-π-Camphansäure, sowie durch Kochen der π-Bromcamphersäure mit Chinolin entsteht. Die cis-Camphansäure schmilzt gegen 226° und sublimiert schon vor dem Schmelzen.

Kipping[1]) ist der Ansicht, daß die beiden π-Camphansäuren miteinander stereoisomer sind; da sich die Camphersäuren unter Affizierung des einen Carboxyls leicht umlagern (vgl. S. 385[2]), wobei z. B. die gewöhnliche oder d-Camphersäure in die l-Isocamphersäure übergeht, so ist anzunehmen, daß die aus der trans-π-Camphansäure entstehende cis-π-Camphansäure aus der l-Isocamphersäure sich ableitet. Die erstere ist nämlich sicher ein Derivat der d-Camphersäure, da die entsprechende π-Oxycamphersäure, wie Kipping nachwies, durch Acetylchlorid in ein bei 84 bis 85° schmelzendes Acetylderivat ihres Anhydrids übergeht:

$$HO.C_8H_{13}\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + 2\,CH_3.COCl$$

$$= CH_3.CO.O.C_8H_{13}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + CH_3.CO_2H + 2\,HCl.$$

Die beiden π-Camphansäuren hätten daher die Konstitution:



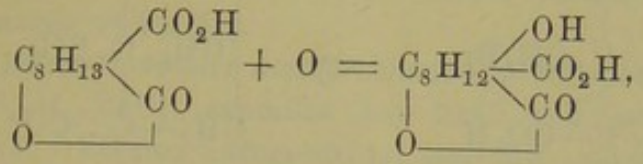
und die Lage des freien Carboxyls, welches in einem Falle diesseits, im anderen jenseits der Ringebene vorhanden wäre, würde die Stereomerie herbeiführen.

Die cis-π-Camphansäure ist gegen Alkalien sehr beständig, indem der Laktonring erst beim Kochen mit Natronlauge aufgespalten wird. Die gebildete cis-π-Oxycamphersäure ist indes, im Gegensatz zu dem stereomeren trans-Derivat (siehe oben), unbeständig und geht, wenn sie mit Säuren aus ihren Salzen abgeschieden wird, unmittelbar in die ursprüngliche Laktonsäure über.

---

[1]) Journ. chem. Soc. 69, 918 (1896). — [2]) Aschan, Ann. Chem. Pharm. 316, 222 (1901).

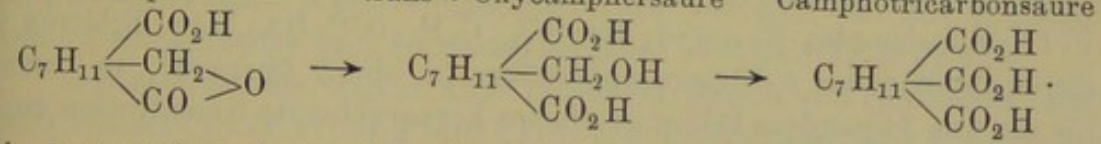
Bei der Oxydation verhalten sich die beiden π-Camphansäuren ungleich. Die cis-Säure ist sehr beständig. Sie wird von siedender Kaliumpermanganatlösung langsam in eine Oxy-cis-π-Camphansäure verwandelt:



welche mit 1 Mol. Wasser kristallisiert und bei 264 bis 265° schmilzt. Allem Anschein nach wird hierbei das α-ständige Wasserstoffatom der Camphersäure affiziert.

Die trans-π-Camphansäure wird dagegen von Salpetersäure leicht angegriffen und dabei in die dreibasische trans-Camphotricarbonsäure, $C_7H_{11}(CO_2H)_3$, welche bei 195 bis 196° schmilzt, übergeführt. Diese Umwandlung ist in der Weise zu verstehen, daß zunächst die Laktonbindung aufgehoben und dann das hydroxyltragende Kohlenstoffatom ohne Ringsprengung zu einer Carboxylgruppe oxydiert wird. Letzteres muß daher, wie in den primären Alkoholen, zwei Wasserstoffatome außer dem Hydroxyl enthalten, und der Oxydationsvorgang findet in folgender Art statt:

trans-π-Camphansäure → trans-π-Oxycamphersäure → trans-Camphotricarbonsäure

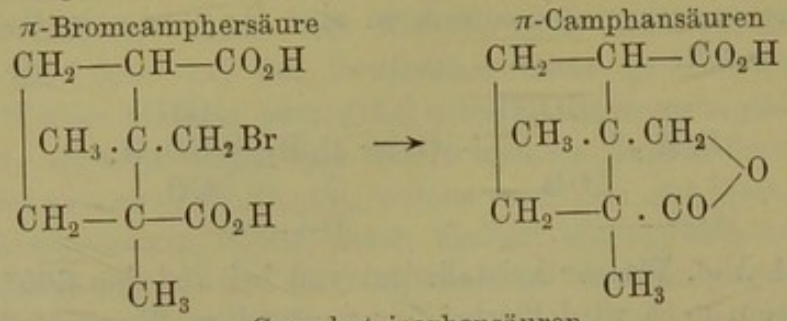


Die trans-π-Camphotricarbonsäure liefert mit Acetylchlorid eine Anhydridsäure, $HO_2C.C_7H_{11}\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O$, welche bei 253 bis 254° schmilzt. Beim Schmelzen mit Alkalien, ferner beim Erhitzen für sich, sowie durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure wird die trans-π-Camphotricarbonsäure in die stereomere cis-π-Camphotricarbonsäure, $C_7H_{11}(CO_2H)_3$, verwandelt, welche bei 167° schmilzt und beim Erhitzen für sich oder mit konzentrierter Schwefelsäure, oder auch durch Einwirkung von Acetylchlorid in ihre Anhydridsäure, $HO.CO.C_7H_{11}\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O$, übergeht, die bei 220 bis 221° schmilzt.

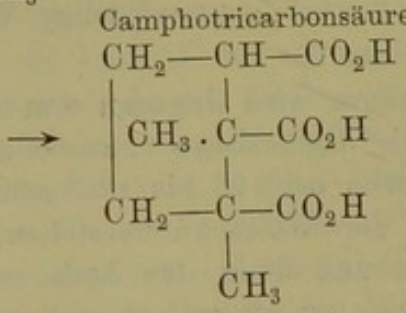
Durch die Bildung der trans-π-Camphotricarbonsäure aus der entsprechenden π-Camphansäure wird die Stellung des Bromatoms in den π-Derivaten der Camphersäure bestimmt. Es ist also in einer der drei Methylgruppen der Camphersäure vorhanden. Da die Camphotricarbonsäure beim Erhitzen kein Kohlendioxyd abspaltet, kann sie nicht zwei Carboxyle am selben Kohlenstoff enthalten, was unter Anwendung der Bredtschen Formel der Fall sein müßte, wenn das Brom in der dem allo-Carboxyl benachbarten Methylgruppe vorhanden wäre. Folglich ist es in die eine der beiden, an einem und demselben Kohlen-

stoffatom gebundenen Methylgruppen eingetreten, und die π-Derivate haben die folgende Konstitution (Kipping):

π-Bromcamphersäure → π-Camphansäuren



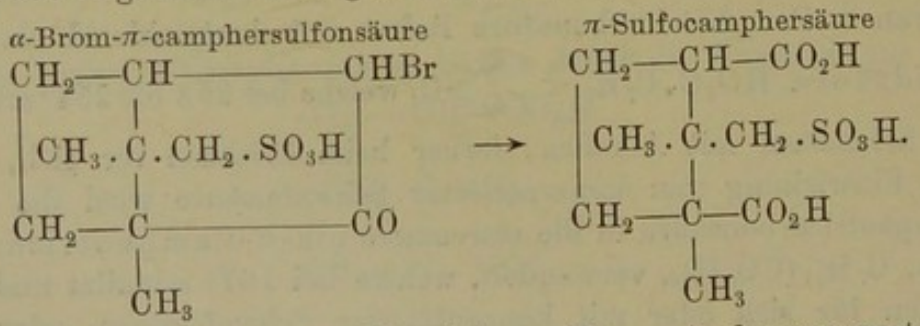
Camphotricarbonsäuren



Die π-Camphotricarbonsäuren sind daher Dimethyl-2,3-cyklopentan-tricarbonsäuren-1,2,3.

π-Sulfocamphersäure, $HO.SO_2.C_8H_{13}(CO_2H)_2$, entsteht durch Oxydation des Ammoniumsalzes der α-Bromcamphersulfonsäure mit Kaliumpermanganat (Lapworth und Kipping[1]). Da ihr bei 169 bis 171° schmelzendes Bromid, $Br.SO_2.C_8H_{13}(CO_2H)_2$, beim Erhitzen in das Anhydrid der π-Bromcamphersäure (s. oben) übergeht, so kommt ihr die aus folgendem Bildungsschema hervorgehende Konstitution zu:

α-Brom-π-camphersulfonsäure → π-Sulfocamphersäure



Die π-Sulfocamphersäure scheidet sich aus Wasser in dünnen, gestreiften Platten ab, welche bei 115° schmelzen. Sie ist eine starke dreibasische Säure. Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht ihr Anhydrid $HO_3S.C_8H_{13}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, vom Schmelzp. 220 bis 222°.

l-Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, wurde zuerst von Chautard[2] aus linksdrehendem Matricariacampher durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten und entsteht auch in derselben Weise aus dem l-Borneol des Lavendelöls[3]). Über dem bei 220 bis 221° schmelzenden Anhydrid

[1]) Journ. chem. Soc. **71**, 1 (1897). — [2]) Compt. rend. **56**, 698 (1863); Ann. Chem. Pharm. **127**, 121 (1863). — [3]) Jungfleisch, Compt. rend. **110**, 791 (1890).

$C_{10}H_{14}O_3$, gereinigt, kristallisiert die Säure aus Wasser in großen, der d-Camphersäure ähnlichen Kristallaggregaten vom Schmelzp. 187° und gleicht dieser in allen Stücken, mit Ausnahme der Drehungsrichtung; $[\alpha]_j = -49{,}5°$ [1]). Auch das oben erwähnte Anhydrid gleicht seinen optischen Isomeren völlig [2]).

Das der l-Camphersäure entsprechende α-Bromcamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$, schmilzt bei 216° und ist rechtsdrehend; $[\alpha]_j = +21{,}6°$. Ebenso unterscheidet sich das zugehörige α-Chlorcamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}ClO_3$, (Schmelzp. 234°), nur durch die Drehungsrichtung ($[\alpha]_j = +15{,}1°$) von seinen aus d-Camphersäure erhaltenen Stereomeren [3]).

Die Camphansäure aus l-Camphersäure entsteht durch Kochen des α-Bromcamphersäureanhydrids mit Kaliumacetat und Eisessig und kristallisiert aus Wasser in langen, platten Nadeln, welche kristallwasserhaltig sind und in wasserfreiem Zustande bei 200° schmelzen; $[\alpha]_j = +7{,}0°$ (Aschan [4]).

r-Camphersäure, die racemische Verbindung von d- und l-Camphersäure, wurde zuerst unter dem Namen Paracamphersäure von Chautard [5]) beschrieben, welcher sie durch Zusammenmischen gleicher Teile der Komponenten darstellte. Sie wurde später von Haller [6]) genauer untersucht. Eine zweite von Chautard dargestellte unkristallisierbare, inaktive Camphersäure hat sich als ein Gemenge von r-Camphersäure und l-Isocamphersäure erwiesen (Aschan [7]).

r-Camphersäure, welche auch durch Oxydation von inaktivem Campher entsteht (Armstrong und Tilden [8]), kristallisiert aus Wasser, das wenig Alkohol oder Essigsäure enthält, in platten, keilförmig zugespitzten Prismen mit geradwinkligem Umriß, welche bei 202 bis 203° schmelzen.

Das Anhydrid entsteht sowohl durch Erhitzen der Säure und Einwirkung von Acetylchlorid auf dieselbe, als auch durch Zusammenkristallisieren gleicher Teile der Anhydride von d- und l-Camphersäure. Es kristallisiert aus heißem Alkohol in ziemlich großen, trüben Rhomboëdern, welche Zwillingsbildung zeigen und, auf der Oberfläche der Lösung abgeschieden, eine briefkouvertähnliche Anordnung dünner Einzellamellen zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 221° [9]).

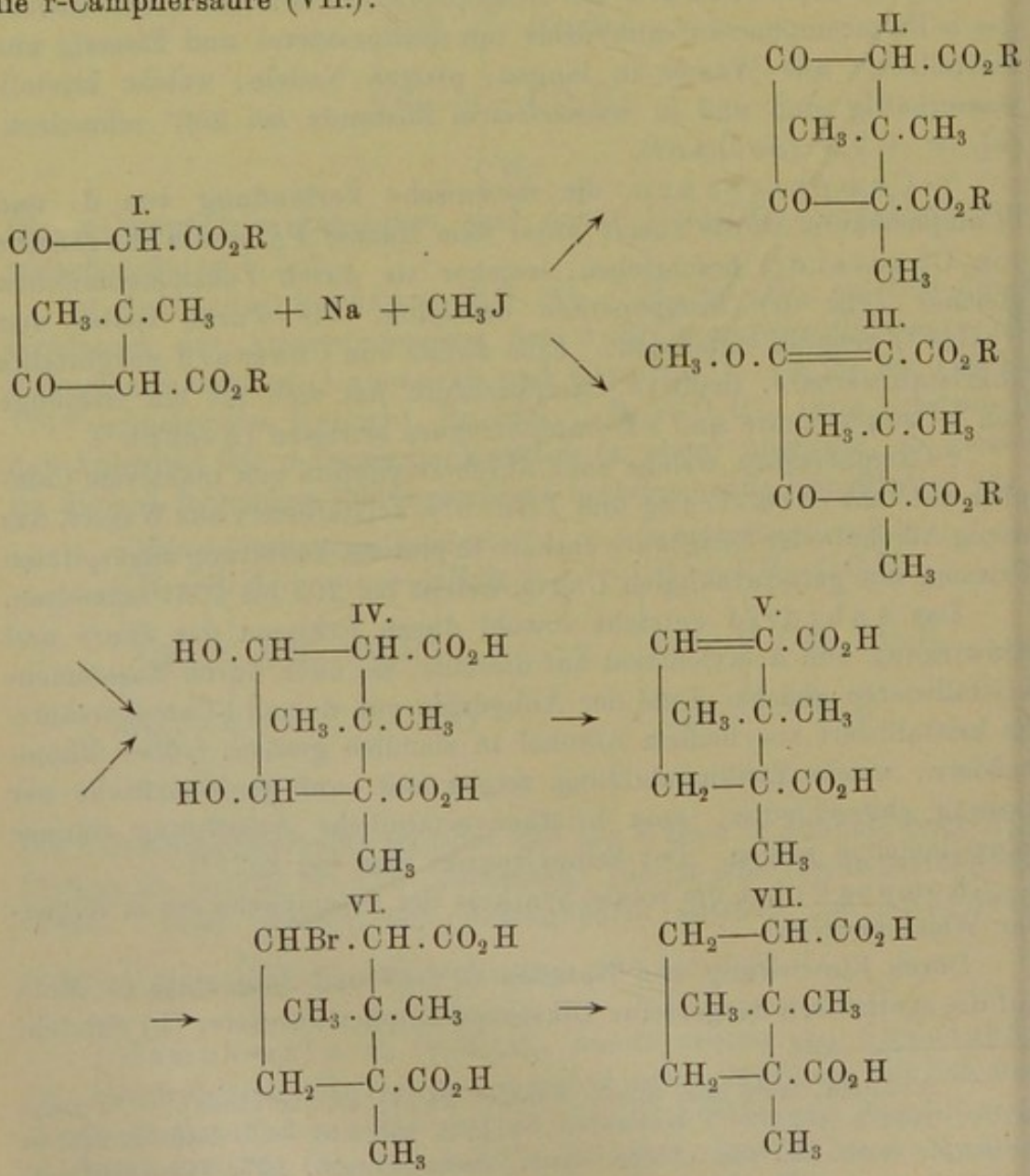
Komppa [10]) hat die totale Synthese der r-Camphersäure in folgender Weise bewirkt:

Durch Einwirkung von Natrium (2 At.) und Jodmethyl (1 Mol.) auf die synthetisch dargestellte Diketoapocamphersäureester (I.) entsteht

---

[1]) Aschan, Acta soc. scient. Fennice **21** [5], 49, 150 (1895). — [2]) Derselbe, ibid., S. 187. — [3]) Derselbe, ibid., S. 203, 218. — [4]) Ibid., S. 226. — [5]) Compt. rend. **56**, 698 (1863). Ann. Chem. Pharm. **127**, 121 (1863). — [6]) Compt. rend. **104**, 68 (1887); **105**, 68 (1887). — [7]) loc. cit. S. 57. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1756 (1879); Aschan, loc. cit. S. 60. — [9]) Aschan, loc. cit. S. 189. — [10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4332 (1903), sowie Privatmitteilung.

einerseits unter Methylierung an Kohlenstoff 4,5-Diketocampher-säureester (II.) (monokline Tafeln aus Methylalkohol; Schmelzp. 85 bis 88°), andererseits der flüssige 5-Methoxydihydrocampher-säureester (III.), von denen II. sodalöslich ist und eine Kupfer-verbindung liefert, welche in Äther löslich ist. Beide gehen, in Soda-lösung aufgelöst und im Kohlendioxydstrome mit Natriumamalgam behandelt, in Dioxy-4,5-camphersäure (IV.) über, welche einen Sirup bildet. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure ($D = 1{,}7$) und Phosphor liefert sie eine r-Dehydrocamphersäure (V.) (S. 573), die mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 120 bis 125° erhitzt, in ein Hydro-bromid (VI.) übergeht. Dieses liefert dann mit Zinkstaub und Eisessig die r-Camphersäure (VII.):



Der ortho-Äthylester der r-Camphersäure (vgl. wegen der Bezeichnung S. 198), $C_8H_{14}{<}^{CO.OC_2H_5}_{CO_2H}$, entsteht beim Kochen der

Säure (10 g), mit absolutem Alkohol (20 g) und Schwefelsäure (5 g). Nach der Isolierung stellt es ein sehr zähflüssiges Öl dar, welches zu einer blätterigen Kristallmasse erstarrt. Aus niedrig siedendem Petroläther kristallisiert der Ester in quadratischen Prismen vom Schmelzp. 69 bis 70°.

Der isomere Alloester wird durch partielles Verseifen des bei 270 bis 275° siedenden Diäthylesters erhalten und kristallisiert beim Ausspritzen der Lösung in Eisessig mit Wasser in kleinen glänzenden Blättern vom Schmelzp. 95 bis 96° (Aschan[1]).

i-Campher säureïmid, $C_8H_{14}(CO)_2NH$, kristallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 249° (Noyes und Warren[2]).

i-α-Campheraminsäure, $C_8H_{14}(CO.NH_2)(CO_2H)$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die alkoholische Lösung des Anhydrids und schmilzt bei 198°.

α-Brom-r-camphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$, aus den aktiven Komponenten in Chloroformlösung dargestellt, bildet kleine körnige Kristalle vom Schmelzp. 216° (Aschan[3]).

α-Chlor-r-camphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}ClO_3$, kristallisiert aus heißem Alkohol in platten Nadeln, welche bei 234° schmelzen[4]).

r-Camphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$, sowohl aus r-Bromcamphersäureanhydrid wie durch Racemation der aktiven Komponenten darstellbar, kristallisiert aus Wasser in glasglänzenden Blättern mit schiefer Abstumpfung. Der Schmelzp. liegt bei 201 bis 202°[5]).

l-Isocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$. Erhitzt man d-Camphersäure mit verdünnter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure auf 140 bis 160°, oder mit Wasser auf höhere Temperatur, so entsteht die sogenannte Mesocamphersäure von Wreden[6]), welche eine lose Kristallverbindung von d-Camphersäure und l-Isocamphersäure darstellt; durch Umkristallisieren kann daraus die schwerer lösliche l-Isocamphersäure isoliert werden. Ein ähnliches Gemenge wird auch durch Zersetzung des Chlorids der d-Camphersäure mit kochendem Wasser erhalten (Marsh[7]).

Um die l-Isocamphersäure darzustellen, wird d-Camphersäure mit der fünffachen Menge einer Mischung gleicher Teile Eisessig und konzentrierter Salzsäure (Dichte 1,12) im Einschmelzrohr 8 bis 10 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Säuregemisches im Wasserbade wird der gelblich bis bräunlich gefärbte Rückstand in der nötigen Menge Sodalösung aufgelöst, filtriert, und die Säure wieder mit Salzsäure abgeschieden. Das zuerst ölig ausfallende, aber nach einigem

---

[1]) loc. cit. S. 156, 157. — [2]) Amer. Chem. Journ. **28**, 480 (1902); Chem. Centralbl. **1903**, I, 329. — [3]) loc. cit. S. 205. — [4]) Aschan, loc. cit. S. 219. — [5]) Derselbe, loc. cit. S. 226. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **163**, 328 (1872); Jungfleisch, Bull. soc. chim. [2] **19**, 290, 433, 530 (1873); **41**, 222 (1884); Friedel, Compt. rend. **108**, 982 (1889). — [7]) Chem. News **60**, 307 (1889).

Stehen kristallinisch gewordene Säuregemenge wird im Vakuum scharf getrocknet, mit 2 bis 3 Tln. Acetylchlorid übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nachdem die Chlorwasserstoffentwickelung nachgelassen hat, wird die Masse bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne verdunstet. Die trockene Masse wird mit möglichst wenig 10proz. Sodalösung gut durchgerührt, welche die vom Acetylchlorid intakt gebliebene l-Isocamphersäure auflöst, dagegen auf das d-Camphersäureanhydrid nicht einwirkt. Letzteres wird abfiltriert, die Isosäure mit Salzsäure abgeschieden und aus alkoholhaltigem Wasser umkristallisiert. Sie kristallisiert daraus in großen, dünnen, glänzenden Blättern, welche die labile Kristallmodifikation der Säure darstellen. Sie gehen nach einiger Zeit, besonders beim Umrühren, in stark lichtbrechende Oktaëder über. Beide Kristallarten zeigen den Schmelzp. 171 bis 172° [1]).

Die l-Isocamphersäure ist in Wasser schwerer löslich als die d-Camphersäure und liefert kein eigenes Anhydrid. Beim Erhitzen geht sie in das Anhydrid der d-Camphersäure über. Durch diese Umwandlungen wird die l-Isocamphersäure als eine trans-Stereomere der Campher-säure charakterisiert (vgl. S. 337 und 355). Jene dreht nach links und zwar ist die Drehung fast gleich groß wie die der d-Camphersäure: $[\alpha]_D = -46^0$ (Haller).

Der Diäthylester, $C_8H_{14}(CO_2C_2H_5)_2$, ist ölig, und siedet bei 165° unter 25 bis 28 mm Druck [2]) und dreht nach links: $[\alpha]_D = -49{,}8$ [3]).

Der ortho-Äthylester, $C_8H_{14}(CO_2C_2H_5)(CO_2H)$, schmilzt bei 73,5°, der isomere allo-Äthylester ist ein sehr dickflüssiges Öl, welches unter 12 mm Druck bei 176° siedet. Ersteres dreht $[\alpha]_D = -49{,}62^0$, letzteres $[\alpha]_D = -22{,}9^0$ [3]).

d-Isocamphersäure, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, wurde zuerst von Jungfleisch [4]) dargestellt, und zwar durch Erhitzen von l-Camphersäure mit Wasser auf höhere Temperatur und durch Umkristallisieren des „meso-campersäureartigen“ Gemenges. Die Säure wurde später von Aschan [5]) näher untersucht und von ihm als die wahre optische Antipode der l-Isocamphersäure festgestellt. Sie schmilzt wie diese bei 171 bis 172° und tritt auch in zwei Kristallformen, einer labilen und einer stabilen, auf. Beim Erhitzen liefert sie das Anhydrid der l-Campher-säure, und beim Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig geht sie zur Hälfte wieder in diese über.

r-Isocamphersäure, $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, entsteht sowohl durch Zusammenmischen der aktiven Komponenten (Jungfleisch), wie durch Umlagerung der r-Camphersäure (Aschan [6]). Sie kristallisiert aus

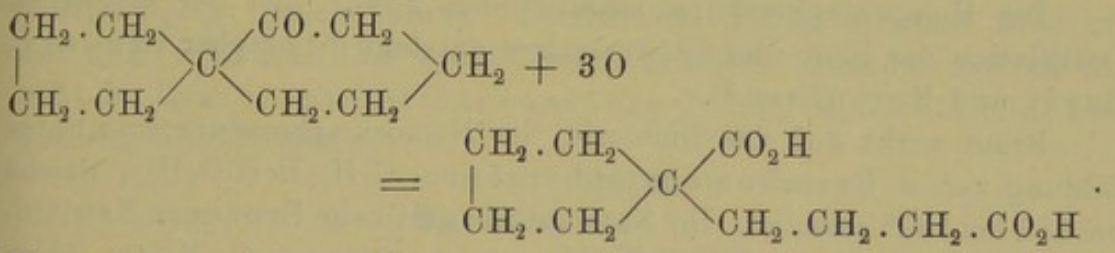
---

[1]) Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2003, 2005 (1894); Acta Soc. scient. Fenn. **21**, Nr. 5, S. 157 (1895). — [2]) Compt. rend. **113**, 831 (1891). — [3]) Walker und Wood, Journ. chem. Soc. **77**, 388 (1900). — [4]) Compt. rend. **110**, 792 (1890). — [5]) loc. cit. S. 53, 164. — [6]) loc. cit. S. 54, 167.

verdünntem Alkohol oder Essigsäure in mikroskopischen platten Prismen, die häufig zu Aggregaten zusammengewachsen sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 191°, also höher als der der Komponenten.

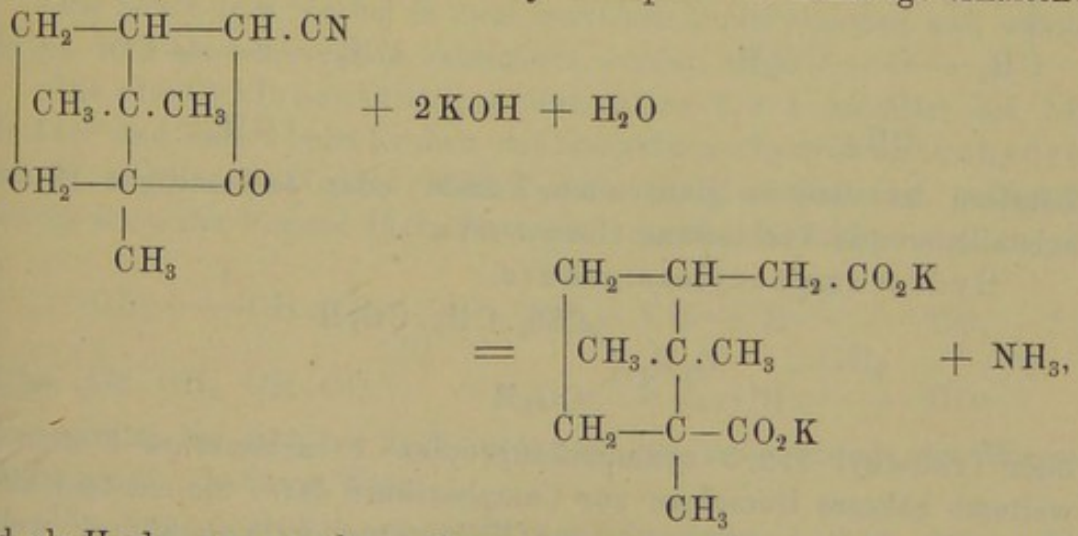
Andere höhermolekulare zweibasische Säuren des Cyklopentans.

Mit der Camphersäure isomer ist die freilich nicht in reinem Zustande isolierte Cyklopentanbuttercarbonsäure-1, 1, $C_{10}H_{16}O_4$, welche durch Oxydation des Spiro-(4, 5)-cyklanons-1 (wegen der Bezeichnung vgl. die Verbindungen mit einem kombinierten Fünf- und Sechsring) vermittelst Salpetersäure entsteht:

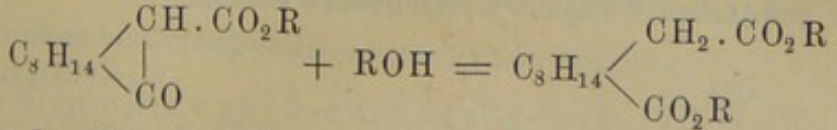


Die gebildete Säure bildet ein dickes, nicht kristallisierendes Öl (Meiser[1]).

Homocamphersäure, $C_8H_{14}(CH_2.CO_2H)(CO_2H)$, wurde zuerst von Haller[2]) durch Verseifen von Cyancampher mit Kalilauge erhalten:



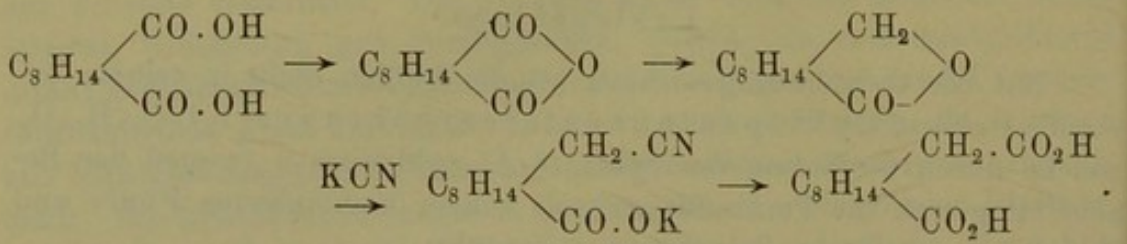
und als Hydroxycamphocarbonsäure bezeichnet. Später[3]) stellten Haller und Minguin den Äthylester der Säure durch Erhitzen von Camphocarbonsäureester mit Natriumäthylat auf 150 bis 200° dar:



Eine Synthese der Homocamphersäure, welche auf der Anwendung von Camphersäure als Ausgangsmaterial beruht, hat Haller[4]) in der

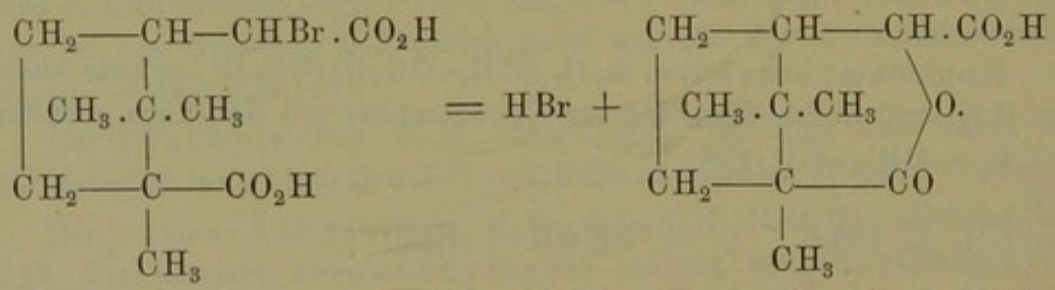
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2056 (1899). — [2]) Dissertation, Nancy 1879, S. 29; Compt. rend. **109**, 68, 112 (1889). — [3]) Ibid. **110**, 400 (1890). — [4]) Ibid. **122**, 446 (1896).

Weise verwirklicht, daß er das aus dem Camphersäureanhydrid durch Reduktion erhältliche Campholid (S. 201) mit Kaliumcyanid stark erhitzte; das hierbei entstehende Nitril der Homocamphersäure, $C_8H_{14}(CH_2.CN)(CO_2H)$, oder Cyanolauronolsäure geht beim Verseifen mit starker Kalilauge in Homocamphersäure über:



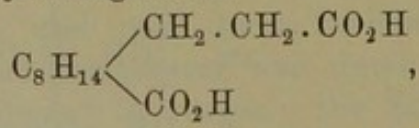
Die Homocamphersäure schmilzt bei 234°. Bei der trockenen Destillation des Blei- oder Calciumsalzes entsteht d-Campher (Haller[1]), Bredt und Rosenberg[2]).

Brom wirkt auf das Dichlorid der Homocamphersäure ein, unter Bildung von α-Bromhomocamphersäure, $C_9H_{15}Br(CO_2H)_2$, welche bei 181 bis 182° schmilzt. Ihr Natriumsalz gibt beim Erwärmen Natriumbromid ab und geht dabei in Homocamphansäure, $C_{11}H_{16}O_4$, über:

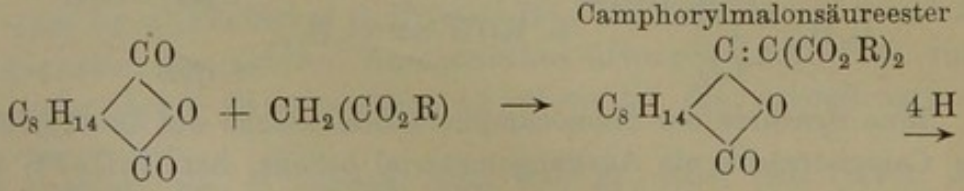


Letztere ist eine in glänzenden Nadeln oder sechsseitigen Blättern kristallisierende Verbindung (Lapworth[3]).

Hydrocampherylessigsäure:

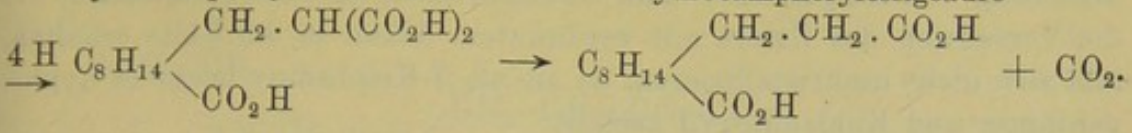


oder Trimethyl-2, 2, 3-cyklopentanpropion-1-carbonsäure-3 stellt ein weiteres höheres Homologe zur Camphersäure dar. Sie entsteht durch Kohlendioxydabspaltung aus der Hydrocampherylmalonsäure, welche Winzer[4]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die aus Camphersäurechlorid oder Camphersäureanhydrid und Natriummalonsäureester gebildeten Camphorylmalonsäure erhielt:



[1]) Compt. rend. **122**, 446 (1896). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 1 (1896). — [3]) Journ. chem. Soc. **77**, 1063 (1900). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **257**, 298 (1890).

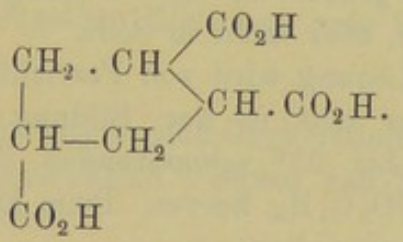
Hydrocampherylmalonsäure → Hydrocampherylessigsäure



Die Hydrocampherylessigsäure kristallisiert aus Wasser in farblosen Blättern, welche bei 141 bis 142° schmelzen.

c) Polycarbonsäuren des Cyklopentans.

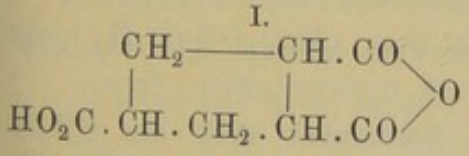
Durch Behandlung der Natriumverbindung des Pentanhexacarbonsäureesters mit Brom erhielten Bottomley und Perkin jun.[1]) den Äthylester der Cyklopentanhexacarbonsäure-1, 1, 2, 2, 4, 4, $C_5H_4(CO_2H)_6$, welche durch Verseifen des Esters erhalten wird und bei 212° schmilzt. Sie spaltet beim Erhitzen Kohlendioxyd ab und geht in Cyklopentantricarbonsäure-1, 2, 4, $C_5H_7(CO_2H)_3$, über, von der Konstitution



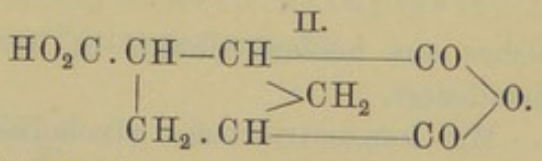
Die Säure tritt hierbei in zwei inaktiven Modifikationen auf, welche als cis- und als trans-Säure bezeichnet worden sind.

Die cis-Cyklopentantricarbonsäure-1, 2, 4 schmilzt bei 146 bis 148° und liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Anhydrosäure, welcher Bottomley und Perkin die Konstitution I. beilegten, obwohl auch die Formel II. in Betracht kommen könnte:

I.



II.



Sie schmilzt bei 215 bis 217° und geht bei Anlagerung von Wasser wieder in die cis-Säure über.

Die trans-Cyklopentantricarbonsäure-1, 2, 4 zeigt den Schmp. 127 bis 130°.

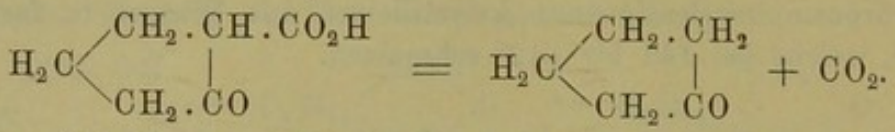
8. Ketocarbonsäuren des Cyklopentans.

a) Ketomonocarbonsäuren.

Cyklopentanon-2-carbonsäure-1, $C_5H_7O.CO_2H$, entsteht in Form ihres Esters durch Einwirkung von Natrium auf Adipinsäureester (Dieckmann[2]), sowie von zwei Molen Natriumäthylat auf eine

[1]) Proc. chem. Soc. **16**, 16 (1900); Chem. Centralbl. **1900**, I, 536. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 102 (1894); **33**, 579 (1900); Ann. Chem. Pharm. **317**, 27 (1901); vgl. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] **21**, 1019 (1899).

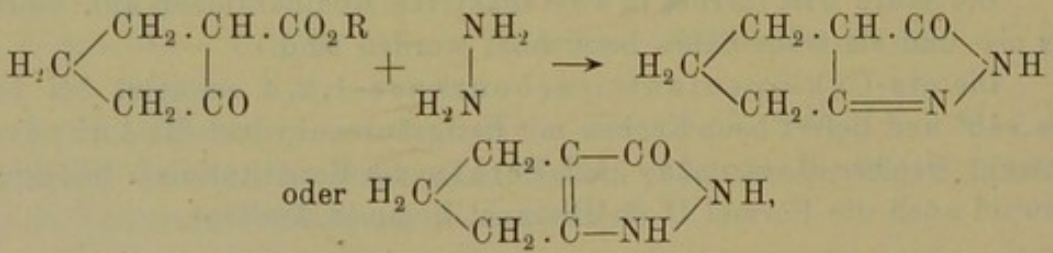
Mischung von Adipinsäure- und Oxalsäureester[1]). Die freie Säure, bei der Verseifung des Esters mit verdünntem Alkali in der Kälte erhalten, läßt sich nicht umkristallisieren, da sie als β-Ketonsäure leicht in Cyklopentanon und Kohlendioxyd zerfällt:



Der Äthylester, $C_5H_7O.CO_2C_2H_5$, das Einwirkungsprodukt von Natrium auf Adipinsäureester, ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, welche bei 218° unter 704 mm Druck fast ohne Zersetzung, bei 103 bis 104° unter 11 mm Druck siedet. Als Analogon der Essigester bildet der Körper Metallverbindungen.

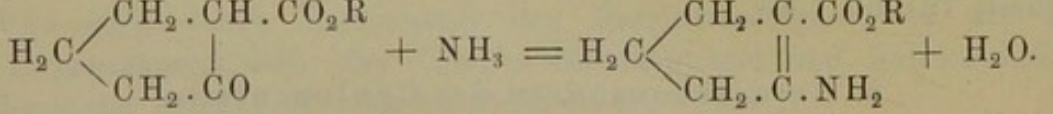
Die Kupferverbindung, $(C_8H_{11}O_3)_2Cu$, bildet aus absolutem Alkohol leuchtend grüne Kristalle, welche bei 183° schmelzen. Die Acidität des Esters ist größer als die des Essigesters. Jener löst sich in verdünnten Alkalien, aber nicht in Soda.

Die alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid tief indigoblau gefärbt. Die Ketonnatur tritt in der Bildung einer Natriumbisulfitverbindung und des bei 93° schmelzenden Phenylhydrazons, $C_5H_7(:N.NHC_6H_5).CO_2C_2H_5$, hervor. Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat entsteht das Pyrazolon:



welches aus heißem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 270 bis 275° kristallisiert.

Mit konzentriertem, alkoholischem Ammoniak gibt der Cyklopentanoncarbonsäureester in der Kälte den dem Aminokrotonsäureester analogen Amino-2-cyklopenten-1-carbonsäureäthylester-1, welcher bei 60° nicht ganz scharf schmilzt:

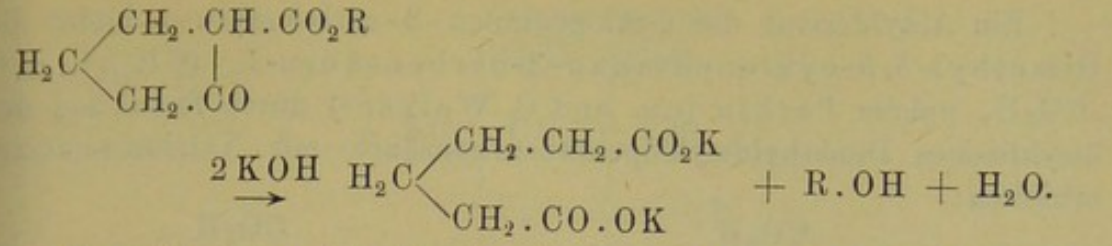


Beim Erwärmen mit Säuren wird der Ketonsäureester wieder regeneriert.

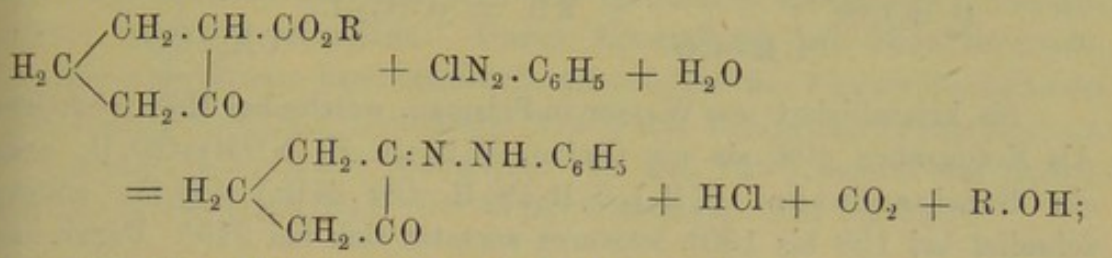
Beim Kochen mit verdünnten Säuren erleidet letzterer die Ketonspaltung und liefert Cyklopentanon. Wird der Ester dagegen mit überschüssigem methylalkoholischem Kali gekocht, so tritt Säurespaltung unter Bildung von Adipinsäure ein:

---

[1]) W. Wislicenus u. Schwanhäußer, Ann. Chem. Pharm. 297, 112 (1897).



Benzoldiazoniumchlorid wirkt in der Kälte unter Verdrängung der Carbäthoxylgruppe ein:

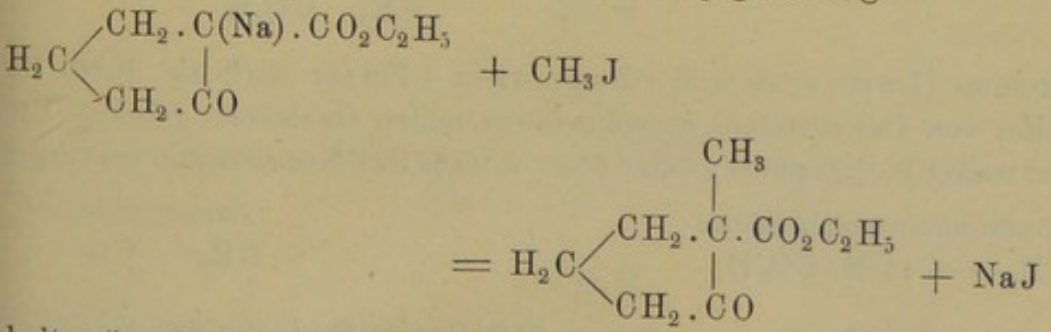


das entstandene Cyklopentanon-1-phenylhydrazon kristallisiert aus Alkohol in hellrötlichgelben Blättchen vom Schmp. 203° (Dieckmann).

Verschiedene chlorierte Keto- und Oxyketoderivate der Cyklopentancarbonsäure sind von Hantzsch[1]) sowie von Zincke[2]) und ihren Schülern dargestellt worden.

Homologe Cyklopentanon-2-carbonsäureester. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Cyklopentanoncarbonsäureester entstehen in Gegenwart von Natriumäthylat 1-Alkylderivate. Homologe mit anderer Stellung des Alkyls sind durch Einwirkung von Natrium auf Alkyladipinsäuren erhalten worden (Dieckmann[3]). Diese Homologen zeigen ein dem nicht alkylierten Körper ähnliches Verhalten (vgl. oben).

Methyl-1-cyklopentanon-2-carbonsäureäthylester-1, $CH_3.C_5H_6O.CO_2C_2H_5$, wird nach der Bildungsgleichung:



erhalten[4]). Siedepunkt 103° (Druck 11 mm).

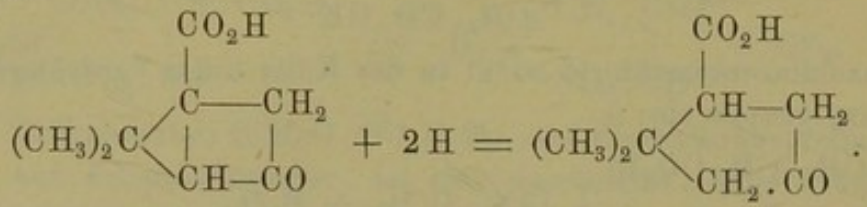
Methyl-3-cyklopentanon-2-carbonsäureäthylester-1; Siedepunkt 108 bis 109° (Druck 13 mm).

Methyl-4-cyklopentanon-2-carbonsäureester-1; Siedepunkt 107 bis 108° (Druck 11 mm).

---

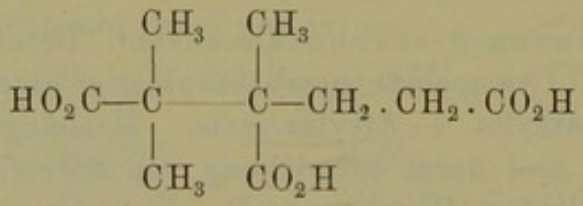
[1]) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2841 (1889); **23**, 1483 (1890). — [2]) Ibid. **23**, 812 (1890); Ann. Chem. Pharm. **272**, 243 (1891). — [3]) Ibid. **317**, 41 (1901). — [4]) Vgl. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] **21**, 1019 (1899).

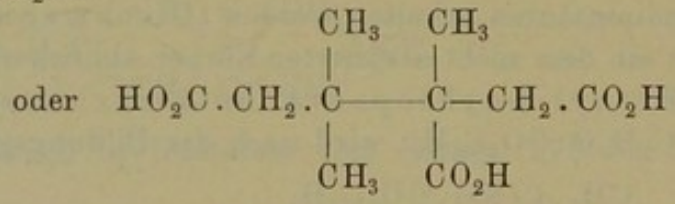
Ein Alkylderivat der Cyklopentanon-3-carbonsäure-1 bildet die Dimethyl-5,5-cyklopentanon-3-carbonsäure-1, $(CH_3)_2C_5H_5O.CO_2H$, welche Perkin jun. und C. Walker[1]) durch Reduktion der bicyklischen Dimethyldicyklopentancarbonsäure mit Natriumamalgam erhielten:



Sie kristallisiert aus Wasser in Prismen, welche bei 103° schmelzen. Als Ketonsäure gibt sie ein Oxim, $(CH_3)_2C_5H_5(NOH).CO_2H$, sowie ein Semicarbazon, $(CH_3)_2C_5H_5(N_2H.CO.NH_2).CO_2H$; ersteres schmilzt bei 188 bis 190°, letzteres zersetzt sich bei 215°. Durch konzentrierte Salpetersäure wird die Ketonsäure zu $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure, durch verdünnte zu $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure oxydiert.

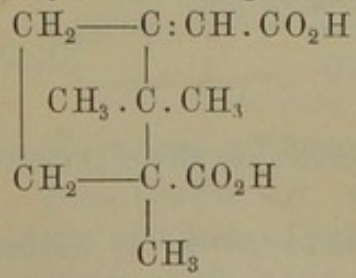
Camphononsäure, $C_9H_{14}O_3$, oder Trimethyl-2,2,3-cyklopentanon-1-carbonsäure-3 (vgl. S. 207), entsteht durch trockene Destillation des Anhydrides der Homocamphoronsäure, einer Trimethyladipincarbonsäure, welcher eine der beiden Formeln

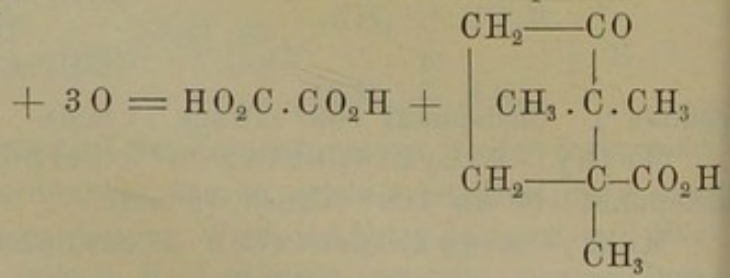




zukommt (Lapworth und Chapman[2]). Ferner wird sie durch Oxydation von Dehydrohomocamphersäure neben Oxalsäure gebildet[3]) und geht weiter in Camphoronsäure über, woraus ihre Konstitution hervorgeht:

Dehydrohomocamphersäure



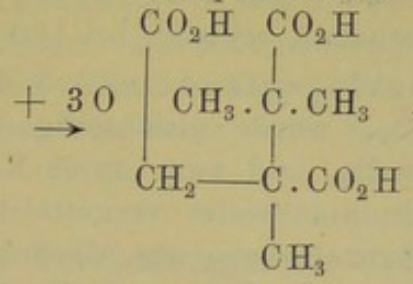


Camphononsäure

---

[1]) Journ. chem. Soc. **79**, 729 (1901). — [2]) Ibid. **75**, 986 (1899); vgl. Lapworth u. Lenton, Proc. Chem. Soc. **17**, 148 (1901). — [3]) Lapworth, Journ. Chem. Soc. **77**, 1070 (1900).

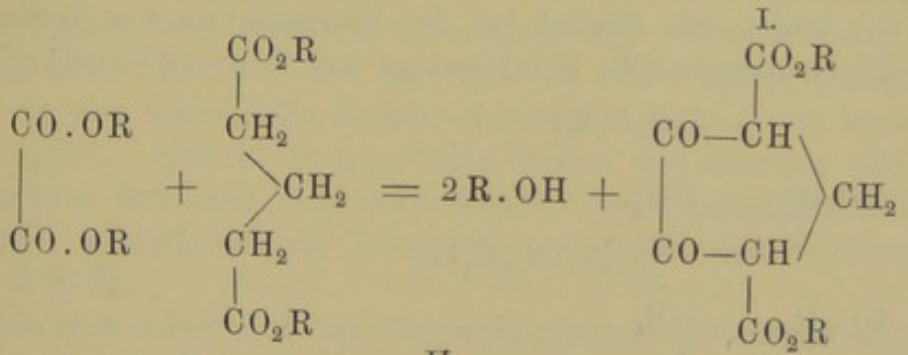
Camphoronsäure

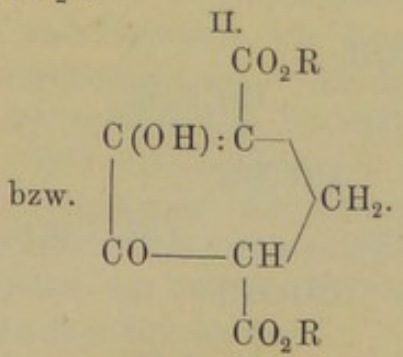


Die Camphononsäure kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in Nadeln, welche bei 228° schmelzen. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin, Bromphenylhydrazin bzw. Semicarbazid entsteht das Phenylhydrazon, $C_9H_{14}O_2(N_2H \cdot C_6H_5)$, (Schmelzp. 174°), das Bromphenylhydrazon, $C_9H_{14}O_2(N_2H \cdot C_6H_4Br)$ (Schmelzp. 194 und 195°), sowie das Semicarbazon, $C_9H_{14}O_2(N_2H \cdot CO \cdot NH_2)$, Schmelzp. 230 bis 232°.

b) Ketodi- und -polycarbonsäuren.

Cyklopentandion-2, 3-dicarbonsäure-1, 4-äthylester, $C_{11}H_{14}O_6$, entsteht nach Dieckmann[1]) als Dinatriumverbindung durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf eine Mischung von Glutarsäure- und Oxalsäureester:





Der Ester kristallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 118°; seine alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid tief bordeauxrot gefärbt. Außer der Diketoformel I. kommt auch die Ketoxyformel II. in Betracht.

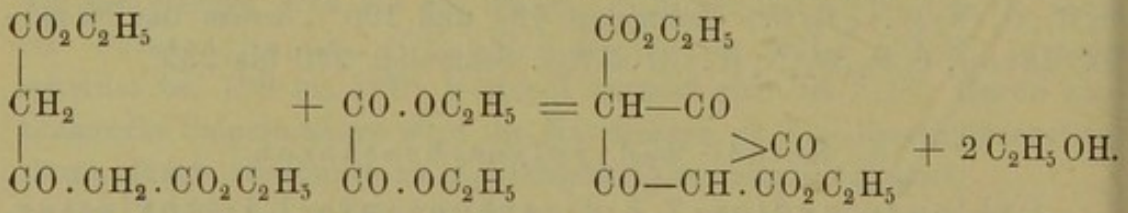
Methyl-5-cyklopentandion-2, 3-dicarbonsäure-1, 4-äthylester, $C_{12}H_{16}O_6$, wird in ähnlicher Weise unter Anwendung von β-Methylglutarsäureester erhalten. Er bildet prismatische Kriställchen,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 965 (1894); **32**, 1930 (1899).

welche bei 108° schmelzen. Das Phenazinderivat, $C_{18}H_{20}O_4N_2$, mit o-Phenylendiamin erhalten, schmilzt bei 160 bis 161°.

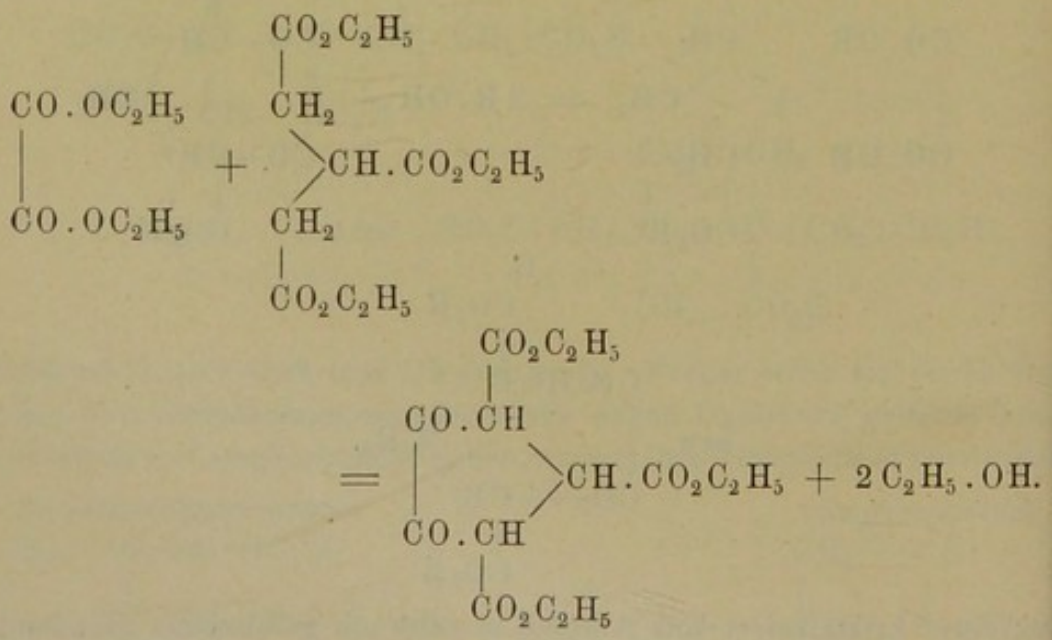
Dimethyl-5, 5-cyklopentandion-2, 3-dicarbonsäure-1, 4-äthylester, $C_{13}H_{18}O_6$, wurde gleichzeitig von Komppa[1]) und Dieckmann[2]) dargestellt, und zwar durch Kondensation von Oxalester mit β-Dimethyladipinsäureester vermittelst Natriumäthylat. Er schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 98°. Der ähnlich dargestellte Methylester, $C_{11}H_{14}O_6$, schmilzt bei 117°.

Cyklopentantrion-2, 4, 5-dicarbonsäure-1, 3-äthylester, $C_5H_2O_3(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von Oxalester auf Acetondicarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat:



Der Ester ist eine bei 140° sich zersetzende Verbindung von sauren Eigenschaften (Rimini[3]).

Cyklopentandion-4, 5-tricarbonsäure-1, 2, 3-äthylester, $C_{14}H_{18}O_8$, bildet sich ähnlich bei der Kondensation von Oxalester mit Tricarballylsäureester (W. Wislicenus und Schwanhäußer[4]):



Der Körper kristallisiert aus heißem Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmp. 122 bis 123° und löst sich leicht in Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonat. Die alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid tief dunkelrot gefärbt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1421 (1899); **34**, 2472 (1901). — [2]) Ibid. **32**, 1930 (1899). — [3]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 374 (1896); Chem. Centralbl. **1896**, II, 1092. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **297**, 98 (1897).

Die Natriumverbindung, $C_{14}H_{16}O_8Na_2 + 3{,}5\,H_2O$, bildet aus heißem Wasser Kriställchen. Die Baryumverbindung, $C_{14}H_{16}O_8Ba + 1{,}5\,H_2O$, ist ein weißer Niederschlag. Das Osazon, $C_{26}H_{30}N_4O_6$, wird in gelben Nädelchen vom Schmp. 163 bis 164° erhalten.

B. Ungesättigte Verbindungen der Cyklopentanreihe.

A. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} und Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

Cyklopenten, C_5H_8, wurde zuerst von J. Wislicenus und Gärtner[1]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Jodcyklopentan erhalten. Es ist ein eigentümlich durchdringend riechendes Öl, welches bei 45° siedet und die Eigenschaften der Äthylenkohlenwasserstoffe zeigt.

Als Substitutionsprodukte des Cyklopentens sind die Monoadditionsprodukte von Halogenwasserstoff bzw. Brom an Cyklopentadien aufzufassen.

Monochlorcyklopenten, C_5H_7Cl, entsteht nach Kraemer und Spilker[2]) glatt, wenn trockener Chlorwasserstoff auf verdünntes Cyklopentadien bei — 15 bis — 20° einwirkt. Es siedet unter 40 mm Druck bei 50°, ist eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit vom spez. Gew. $D_{15}^{15} = 1{,}0571$. Sowohl konzentrierte Säuren wie Alkalien und Sodalösung greifen den auch beim Aufbewahren leicht zersetzlichen Körper an. Chlor addiert sich an denselben und bildet das Trichlorcyklopentan, $C_5H_7Cl_3$.

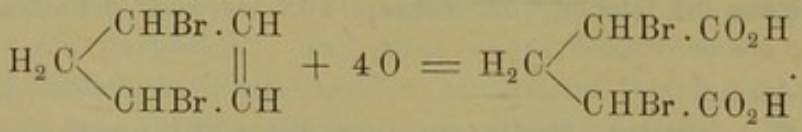
Ammoniak wirkt auf das Chlorcyklopenten zersetzend ein. Dagegen reagiert Anilin und Piperidin, wie Noeldechen[3]) gezeigt hat, unter Ersatz des Halogenatoms ein. Das Anilidocyklopenten, $C_5H_7.NH.C_6H_5$, ist ein wasserhelles, bei 260° siedendes Öl, welches sich bald gelb färbt. Sein Hydrochlorid, $C_{11}H_{13}N.HCl$, schmilzt bei 140 bis 142° unter Zersetzung, die Acetylverbindung, $C_5H_7.N(C_2H_3O).C_6H_5$, bei 128°. Das Piperidylcyklopenten, $C_5H_7.NC_5H_{10}$, stellt eine gelbe, bei 206 bis 207° siedende Flüssigkeit von piperidinähnlichem, scharfem Geruch dar.

Wird eine stark abgekühlte Lösung von Cyklopentadien in Petroläther mit 1 Mol. Brom vorsichtig versetzt, so entstehen zwei Dibromide oder Dibrom-1,4-cyklopentene, $C_5H_6Br_2$, von denen das eine fest und bei 45 bis 46° schmilzt, das andere aber flüssig ist. Thiele[4])

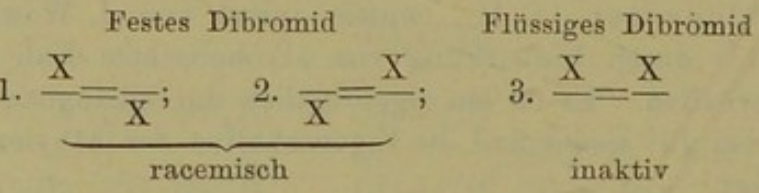
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 331 (1893); Meiser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2050 (1899); vgl. auch Demjanow und Luschnikow, Chem. Centralbl. **1903**, I, 828. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 554 (1896). — [3]) Ibid. **33**, 3348 (1900). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 296 (1901); vgl. Kraemer und Spilker, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 555 (1896).

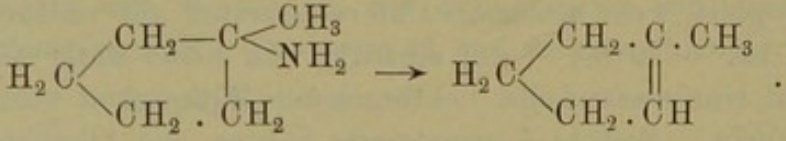
zeigte, daß die beiden Bromatome in diesen Verbindungen die Stellung 1, 4 einnehmen, was daraus hervorgeht, daß beide in $\alpha\alpha$-Dibromglutarsäure übergehen:



Da aus dem festen Dibromid r-Dibromglutarsäure, aus dem flüssigen i-Dibromglutarsäure entsteht, so ist jenes trans-Dibrom-1, 4-cyklopenten-2, dieses cis-Dibrom-1, 4-cyklopenten-2. Es kommt ihnen daher folgende Konfiguration zu (Br=X):



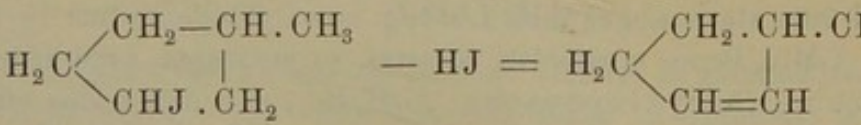
Methyl-1-cyklopenten-1, $C_5H_7.CH_3$, entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Methyl-1-aminocyklopentan, wobei der entsprechende tertiäre Alkohol als Hauptprodukt auftritt:



Es siedet bei 72° und zeigt das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}7879$, $D_0^{20} = 0{,}7758$[1]).

Methyl-1-cyklopenten-2, $C_5H_7.CH_3$, wurde zuerst durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Methyl-1-cyklopentanol-3 erhalten (Semmler[2]), später vermittelst Oxalsäure aus dem Alkohol (Zelinsky und Zelikow[3]) dargestellt. Nach einer späteren Arbeit von Zelinsky[4]) dürfte letzteres, welches bei 72° siedet, ein Gemisch von Methyl-cyklopenten-2 und Methylcyklopenten-3 darstellen, da es ein Drehungsvermögen von nur $[\alpha]_D = +\ 27{,}22°$ (vgl. unten) zeigt und das isomere Methyl-1-cyklopenten-3 wegen molekularer Symmetrie inaktiv sein muß.

Das reine Methyl-1-cyklopenten-2 entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Methyl-1-jod-3-cyklopentan bei 110°:



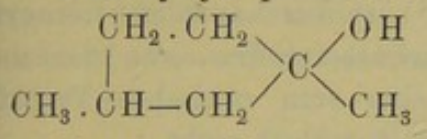
Es siedet bei 69° und hat das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}7663$ bzw. das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +\ 59{,}07°$.

---

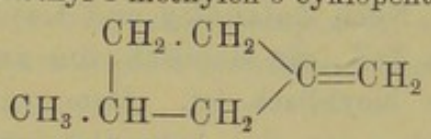
[1]) Markownikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 214 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, I, 1212. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 775 (1893). — [3]) Ibid. **34**, 3249 (1901). — [4]) Ibid. **35**, 2491 (1902).

Methyl-1-methylen-3-cyklopentan, C_7H_{12}, erhielt Zelinsky[1]) durch Einwirkung von Oxalsäure auf Dimethyl-1,3-cyklopentanol-3. Es siedet bei 93,5°, ist optisch aktiv ($[\alpha]_D = +56{,}67$) und besitzt das spez. Gew. $D_4^{19} = 0{,}7734$. Es nimmt Brom auf und bildet mit Nitrosylchlorid ein kristallinisches Additionsprodukt. Da es von Chromsäure zu Methyl-1-cyklopentanon-3 oxydiert wird, hat es die oben angegebene Konstitution:

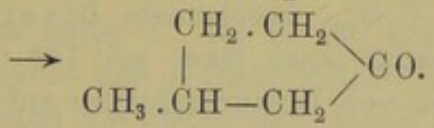
Dimethylcyklopentanol



$\xrightarrow{-H_2O}$ Methyl-1-methylen-3-cyklopentan



Methyl-1-cyklopentanon-3



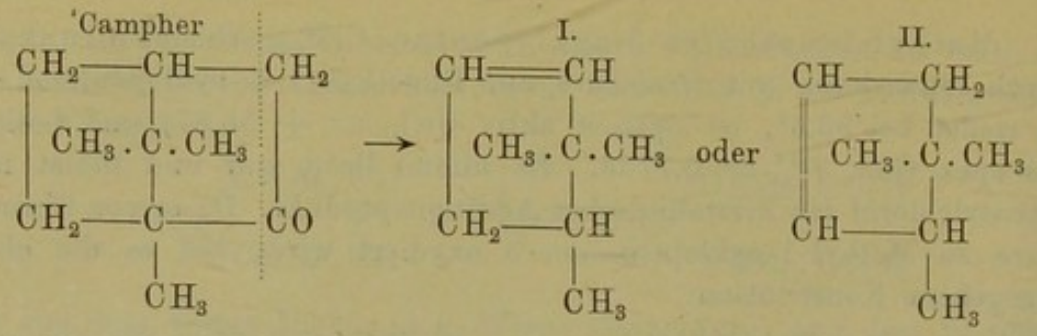
Ein anderer Kohlenwasserstoff, welchem dieselbe Konstitution zuerteilt worden ist, wurde von Speranski und Wallach[2]) durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der Methyl-1-cyklopentanessigsäure-3 auf höhere Temperatur erhalten. Er siedet aber bei 96 bis 97° und zeigt das spez. Gew. $D^{16} = 0{,}7750$, kann deshalb kaum die angegebene Konstitution besitzen.

Als Laurolen, C_8H_{14}, wurde von Aschan[3]) ein Kohlenwasserstoff bezeichnet, den Wreden[4]) früher durch Erhitzen von Camphansäure mit Wasser auf 180°, mit Jodwasserstoffsäure auf 150°, durch trockene Destillation des Kalksalzes, und Reyher[5]) aus dem Baryumsalze sowie beim Erhitzen der letzteren Säure und Wasser bei 200° erhalten hatten. Aschan erhielt den Kohlenwasserstoff in guter Ausbeute beim langsamen Erhitzen von Camphansäure über den Schmelzpunkt, schließlich auf 250°. Das Laurolen siedet bei 119° (unkorr.) und zeigt das spez. Gew. $D_4^{18,6} = 0{,}8019$. Es ist linksdrehend mit $[\alpha]_D = -18{,}47°$ und nimmt sehr leicht Sauerstoff aus der Luft auf.

Wreden faßte den Kohlenwasserstoff als Tetrahydro-m-xylol auf, wogegen Aschan[6]) ihn als ein Cyklopentanderivat auffaßt, teils weil Salpeterschwefelsäure kein Trinitro-m-xylol liefert, teils wegen der Beibehaltung der Aktivität, welche bei einer Umlagerung des Ringes wohl verloren gegangen sein müßte. Wahrscheinlich kommt dem Laurolen, welches aus dem Campher durch Entfernung der Gruppierung $-CH_2.CO-$ hergeleitet werden kann, eine der beiden Formeln I. oder II. (vgl. unten bei Isolaurolen) zu, von denen die Formel I. von Blanc[7]) angenommen wird:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3950 (1901). — [2]) Chem. Centralbl. **1902**, I, 1222, 1293. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **290**, 185 (1896). — [4]) Ibid. **163**, 336 (1872). — [5]) Inaug.-Diss. Leipzig 1901, S. 51. — [6]) Privatmitteilung. — [7]) Bull. Soc. Chim. [3] **19**, 699 (1898).



Nach Zelinsky und Lepeschkin[1]) ist das Laurolen, wenigstens zum Teil, ein Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffen, von denen der eine bicyklisch ist. Dem entspricht aber sein optisches Verhalten, welches nur eine Doppelbindung anzeigt, durchaus nicht.

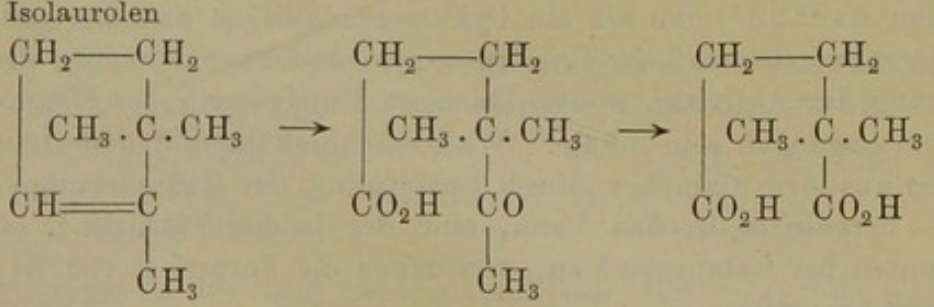
Als Isolaurolen, C_8H_{14}, bezeichnete Blanc[2]) einen bei 108,5° siedenden Kohlenwasserstoff (spez. Gew. bei 15° 0,7946). Er erhielt denselben durch Erhitzen von Isolauronolsäure auf 300°:

$$C_8H_{13}.CO_2H = C_8H_{14} + CO_2.$$

Früher hatte Damsky[3]) aus dem Ammoniumsalz der Sulfocamphylsäure, welche der Isolauronolsäure konstitutionell nahe steht, durch trockene Destillation einen bei 108 bis 110° siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoff derselben Zusammensetzung dargestellt, welcher möglicherweise mit Isolaurolen identisch ist. Denselben Körper erhielten Koenigs und C. Meyer[4]) durch Erhitzen der Isolauronolsäure und der Sulfocamphylsäure mit wässeriger Phosphorsäure auf 170 bis 180° und entsteht derselbe auch mit dem Siedepunkte 108 bis 110° bei der Einwirkung von Alkalien auf das Hydrobromid der Isolauronolsäure (Walker und Cormack[5]):

$$C_8H_{14}Br.CO_2Na = C_8H_{14} + CO_2 + NaBr.$$

Blanc erhielt durch Oxydation des von ihm dargestellten Kohlenwasserstoffes mit Kaliumhypobromit $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure, mit Kaliumpermanganat 3,3-Dimethylhexanon-4-carbonsäure. Demselben kommt daher die aus folgendem Schema hervorgehende Konstitution zu:

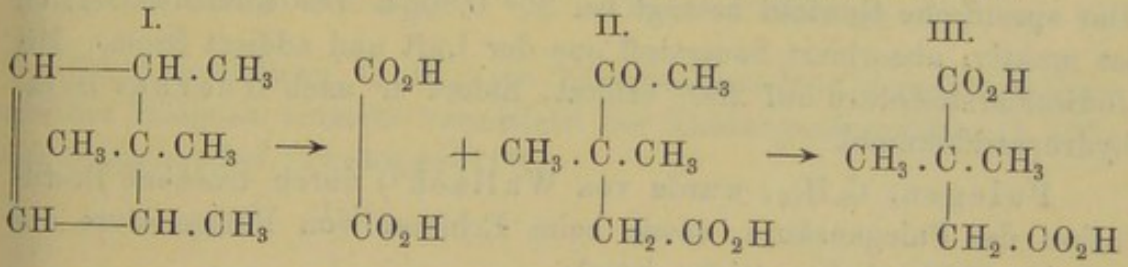


[1]) Ann. Chem. Pharm. **319**, 303 (1902). — [2]) Ann. chim. phys. [7] **18**, 181 (1899); Bull. soc. chim. [3] **19**, 699 (1898). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2959 (1887); vgl. Moitessier, Jahresber. **1866**, 410. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3466 (1894). — [5]) Journ. Chem. Soc. **77**, 379 (1900).

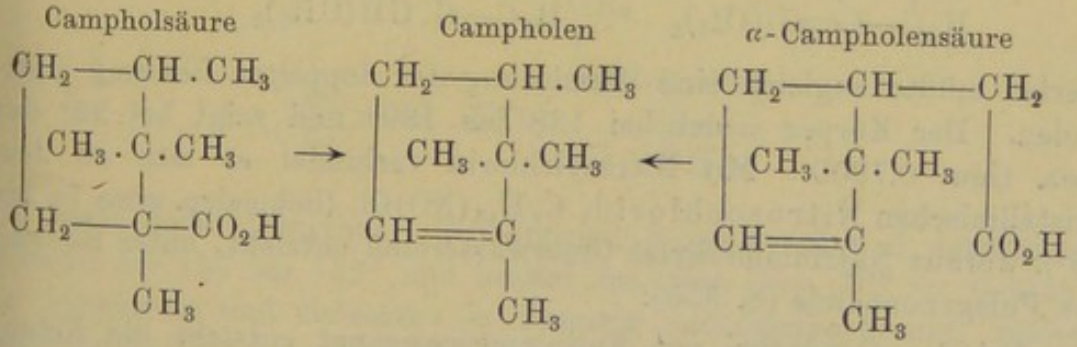
Campholen, C_9H_{16}, wird ein Kohlenwasserstoff genannt, welchen Zürrer[1]) durch trockene Destillation von α-campholensaurem Calcium erhalten hatte. W. Thiel[2]) beobachtete ihn beim Überhitzen der freien α-Campholensäure, und Behal[3]) erhielt ihn aus der β-Campholensäure beim Sieden derselben mit etwas Ätznatron. Mit dem Campholen wird auch der durch trockene Destillation von campholsaurem Calcium mit Natronkalk (Kachler[4]), sowie der aus Campholsäure in anderer Weise[5]) entstehende Kohlenwasserstoff, C_9H_{16}, für identisch gehalten, was Behal[6]) jedoch bestreitet. Tiemann erhielt das Campholen sowohl aus der α- wie aus der β-Campholensäure beim Überhitzen, nach der Gleichung:

$$C_9H_{15}.CO_2H = CO_2 + C_9H_{16},$$

und untersuchte es näher[7]). Da es bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure und β-Dimethyllävulinsäure (II.) liefert, welche bei weiterer Oxydation mit Brom und Alkali in $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure (III.) übergeht, so gab ihm Tiemann die Konstitution I.:



Früher hatte Bredt[8]), von den Formeln der Campholsäure und der α-Campholensäure ausgehend, für das Campholen folgende Konstitution angenommen:

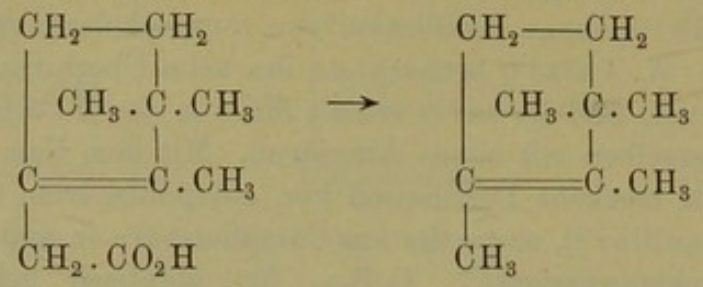


während Bouveault[9]) und Blanc[10]) aus der für die β-Campholensäure feststehenden Formel die nachstehende Konstitution herleiteten:

---

[1]) Vgl. Goldschmidt, Ber. d. deutsch. chem Ges. **20**, 484 (1887). — [2]) Ibid. **26**, 922 (1893); Inaug.-Diss., Leipzig 1892. — [3]) Compt. rend. **119**, 799, 858 (1894). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **162**, 267 (1872). — [5]) Delalande, ibid. **38**, 340 (1841); Guerbet, Compt. rend. **118**, 286 (1894). — [6]) Loc. cit. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 594 (1897). — [8]) Ibid. **26**, 3055 (1893). — [9]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 462 (1898). — [10]) Ann. chim. phys. [7] **18**, 181 (1899).

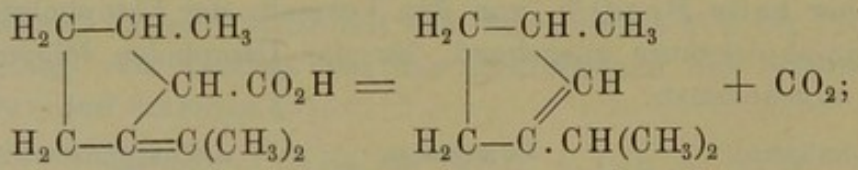
β-Campholensäure → Campholen



Durch die Bredtsche Formel läßt sich die Bildung von β-Dimethyllävulinsäure und Oxalsäure fast ebensogut wie nach der Tiemannschen erklären. Die Anschauung von Bouveault erklärt die Entstehung des erstgenannten Produktes besser, führt aber zu Essigsäure als Nebenprodukt der Oxydation, statt der tatsächlich entstehenden Oxalsäure.

Das Campholen siedet bei 133 bis 135° und bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenartigem Geruch nach verharztem Terpentinöl Das spezifische Gewicht beträgt bei 20° 0,8034. Der Kohlenwasserstoff ist inaktiv, absorbiert Sauerstoff aus der Luft und addiert Brom. Mit Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt, liefert er nach Guerbet Hexahydropseudokumol.

Pulegen, C_9H_{16}, wurde von Wallach[1]) durch trockene Destillation der Pulegonsäure, sowie beim Erhitzen von Pulegensäure auf 180 bis 200° erhalten (siehe diese):



hierbei müßte zugleich eine Wanderung der doppelten Bindung stattfinden. Der Körper siedet bei 138 bis 139° und zeigt bei 22° das spez. Gew. 0,7900. Mit Nitrosylchlorid verbindet es sich zu dem kristallinischen Nitrosochlorid, $C_9H_{16}(NO)Cl$, (Schmelzp. etwa 74 bis 75°), woraus Natriummethylat Chlorwasserstoff entzieht, unter Bildung des Pulegenonoxims (S. 555).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht die Ketonsäure,

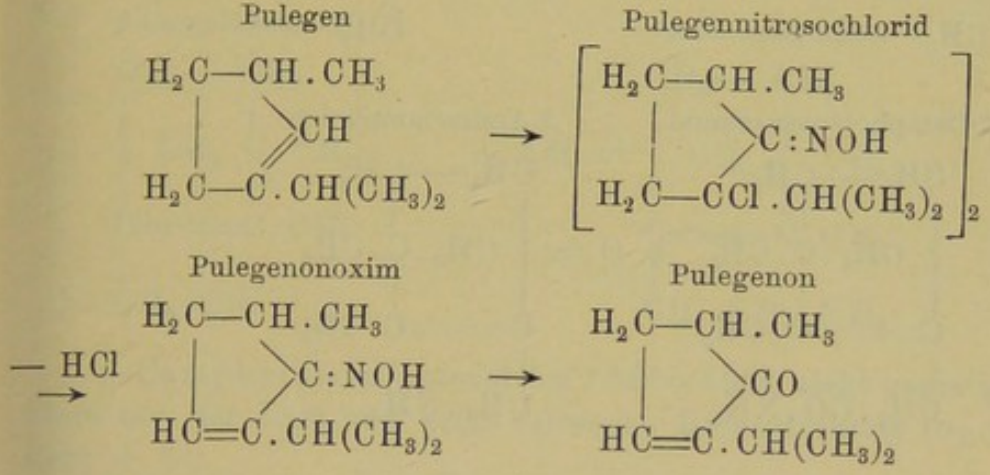
$$HO_2C.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO.CH(CH_3)_2,$$

welche bei weiterer Behandlung mit Natriumhypobromit neben Essigsäure und Isobuttersäure Methylbernsteinsäure und α-Methylglutarsäure liefert. Mit Chromsäure entsteht dagegen neben der letztgenannten Aceton, woraus die Konstitution der genannten Ketonsäure, $C_9H_{16}O_3$, sowie die des Pulegens hergeleitet wird.

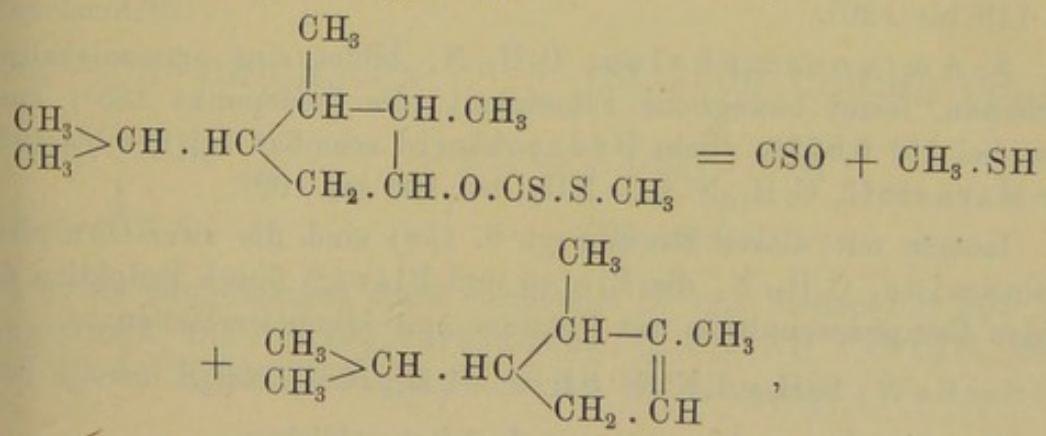
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 353 (1896); **327**, 131 (1903).

Die Identität des Dihydropulegenons (S. 492) mit dem Dihydrocampherphoron, sowie die des Dihydropulegenols mit dem aus letzterem hervorgehenden sekundären Alkohol, Methyl-1-isopropyl-3-cyklopentanol-2 (S. 482), bestätigt ebenfalls die Formel des Pulegens. Der S. 555 erwähnte Übergang des Pulegens in Pulegenon läßt sich in folgender verkürzter Art in Strukturformeln darstellen:



Thujamenthen, $C_{10}H_{18}$, ein höheres Homologe des Campholens und des Pulegens, entsteht vermittelst der Xanthogenatreaktion (S. 395) aus Thujamenthol (Tschugaeff[1]).



und würde daher Dimethyl-1, 2-isopropyl-3-cyklopenten-5 darstellen. Es siedet bei 157 bis 159° und besitzt das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}8046$. Mit Äthylnitrit und Salzsäure in Eisessig zusammengebracht, bildet Thujamenthen ein kristallisiertes Nitrosochlorid.

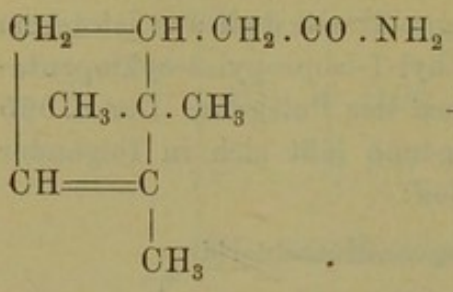
2. Amine der Cyklopentenreihe.

Durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf die Amide der α- und β-Campholensäure stellten Blaise und Blanc[2]) α- und β-Aminocampholen dar:

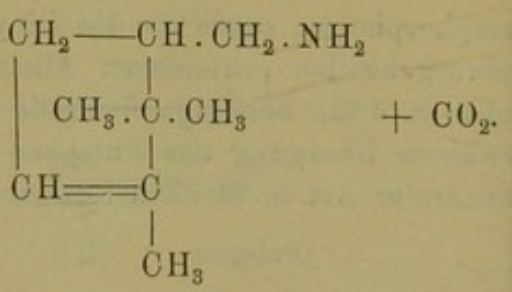
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 1485 (1904). — [2]) Compt. rend. 129, 106 (1899).

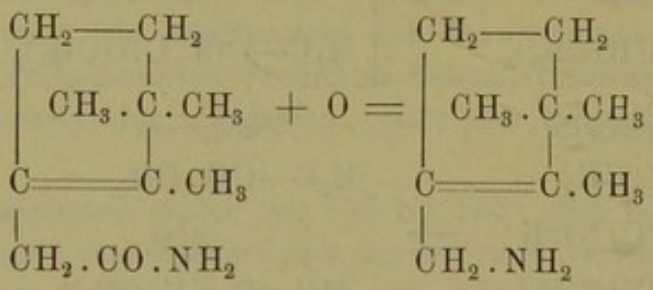
α-Campholensäureamid



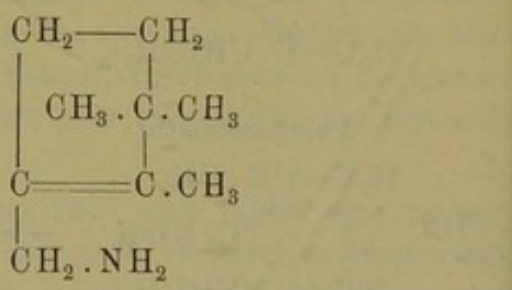
α-Aminocampholen



β-Campholensäureamid



β-Aminocampholen



α-Aminocampholen, $C_9H_{17}N$, ist flüssig; es hat den Siedepunkt 185° und das spez. Gew. 0,8795 bei 15°. Das Hydrochlorid, $C_9H_{17}N.HCl$, schmilzt bei 253°, das Harnstoffderivat, $C_9H_{16}N.CO.NH_2$, bei 119 bis 120°.

β-Aminocampholen, $C_9H_{17}N$, bildet eine ammoniakalisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 185°; spez. Gew. bei 15° 0,8778. Sein Hydrochlorid schmilzt bei 194 bis 195°, der Harnstoff, $C_9H_{16}N.CO.NH_2$, bei 108 bis 109°.

Isomer mit diesen Basen (vgl. S. 158) sind die zwei Camphoceenamine, $C_9H_{17}N$, die Blaise und Blanc[1]) durch Reduktion der beiden Camphoceennitrile mit Natrium und Alkohol erhielten:

$$C_8H_{13}.CN + 4H = C_8H_{13}.CH_2.NH_2.$$

Ihre Konstitution ist bis jetzt unaufgeklärt geblieben.

α-Camphoceenamin siedet bei 204 bis 205°. Das Hydrochlorid, $C_9H_{17}N.HCl$, schmilzt unter Zersetzung bei 225°, der Harnstoff, $C_9H_{16}N.CO.NH_2$, bei 118°.

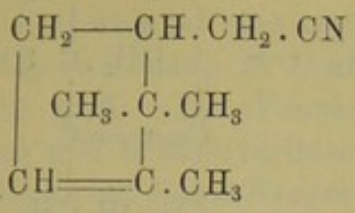
β-Camphoceenamin zeigt den Siedepunkt 195°. Sein Hydrochlorid setzt sich mit Kaliumcyanat zu dem Harnstoff, $C_9H_{16}N.CO.NH_2$, vom Schmelzp. 106 bis 107° um.

Homolog mit den Aminocampholenen und ähnlich konstituiert sind die sogenannten Camphylamine, $C_{10}H_{19}N$. Sie entstehen aus α- und β-Campholensäurenitril durch Reduktion mit Natrium und Alkohol:

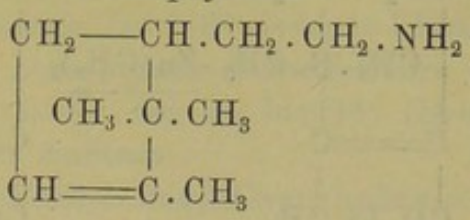
---

[1]) Compt. rend. 129, 886 (1899); Bull. soc. chim. [3] 23, 164 (1900).

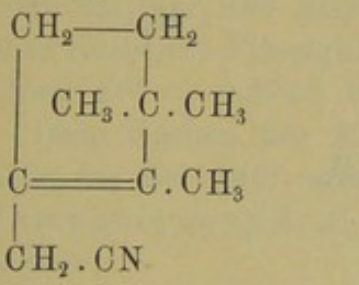
α-Campholennitril



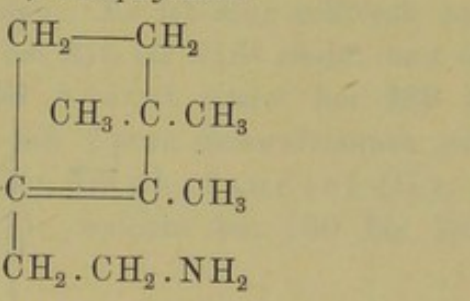
α-Camphylamin



β-Campholennitril



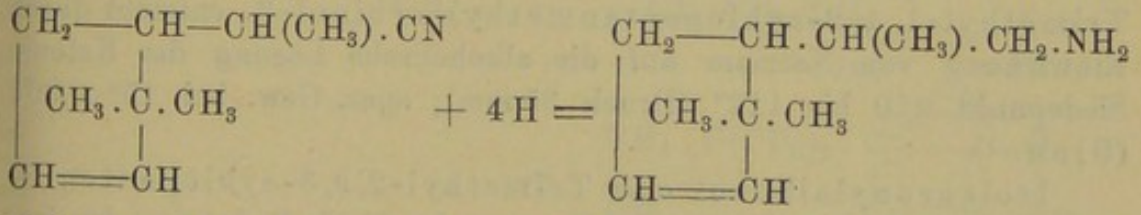
β-Camphylamin



α-Camphylamin[1]) siedet bei 194 bis 196°, zieht begierig Kohlensäure aus der Luft und zeigt schwache Rechtsdrehung (α_D in 1-dm-Rohr + 6°).

β-Camphylamin[2]) zeigt bei Atmosphärendruck den Siedepunkt 196 bis 198° und ist inaktiv.

Fencholenamin, $C_{10}H_{19}N$, entsteht ähnlich durch Reduktion des Fenchonitrils:



Es ist ein dünnflüssiges, stark riechendes Öl vom Siedepunkt 205° und ungesättigt. Die Benzoylverbindung, $C_{10}H_{18}.NH.CO.C_6H_5$, bildet aus Alkohol Kristalle, welche bei 88 bis 89° schmelzen (Wallach[3]).

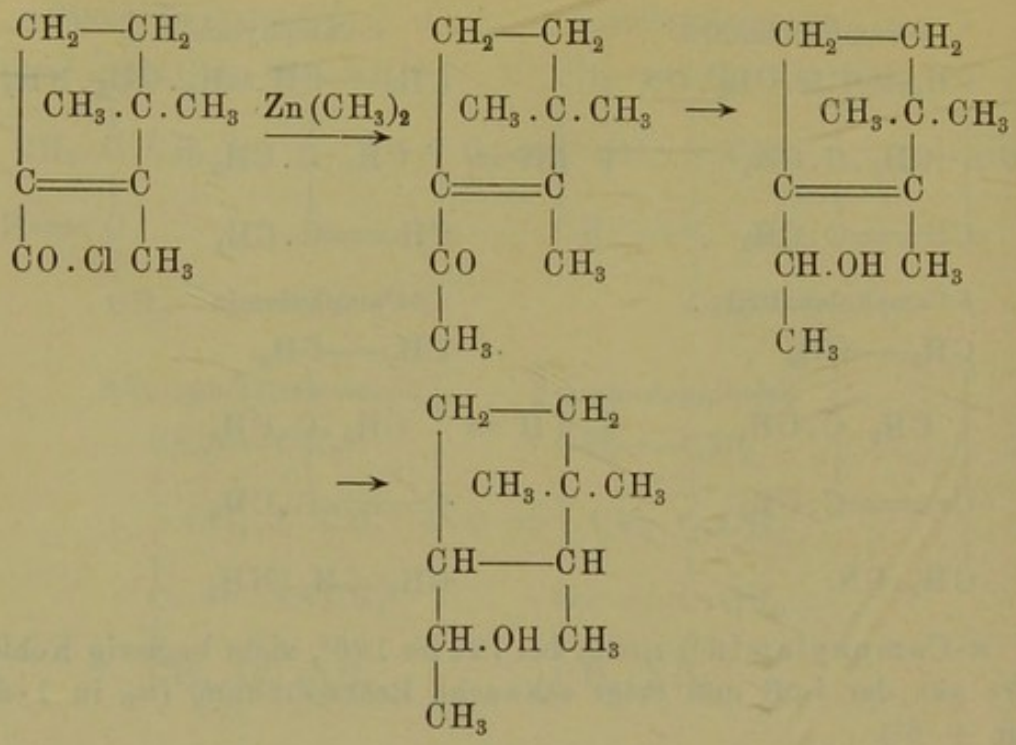
3. Ungesättigte Alkohole.

Pentamethyl-1,3,3,4,4-cyklopenten-1-ol-2, $C_5H_2(CH_3)_5.OH$, ist ein campherartig riechendes, in Wasser unlösliches Öl, welches bei 60 bis 62° unter 8 mm Druck siedet (Harries[4]).

Trimethyl-1,1,2-cyklopenten-2-methylcarbinol-3, $C_5H_4(CH_3)_3.CH(OH).CH_3$, bildet sich, neben dem gesättigten Alkohol, $C_5H_6(CH_3)_3.CH(OH).CH_3$, durch Reduktion des aus Isolauronolsäurechlorid und Zinkmethyl entstehenden Ketons:

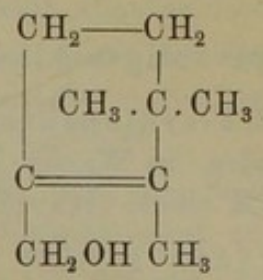
---

[1]) Goldschmidt und Koreff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1632, 3297 (1885); Goldschmidt u. Schulhoff, ibid. **19**, 708 (1886); Tiemann, ibid. **29**, 3008 (1896). — [2]) Derselbe, ibid. **30**, 245 (1897). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **269**, 369 (1892). — [4]) Ibid. **296**, 317 (1897).



und zwar durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische, mit Wasser versetzte Lösung des Ketons. Der Alkohol ist ein borneolartig riechendes Öl, welches bei gewöhnlichem Druck bei 205° siedet und das spez. Gew. $D = 0{,}9650$ bei 15° zeigt. Der entsprechende gesättigte Alkohol, Trimethyl-1, 1, 2-cyklopentanmethylcarbinol-3, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Ketons; Siedepunkt 110 bis 112° (Druck 35 mm); spez. Gew. bei 15° 0,901 (Blanc[1]).

Isolauronylalkohol oder Trimethyl-2, 2, 3-cyklopenten-3-carbinol-4, $C_5H_4(CH_3)_3.CH_2OH$, entsteht durch Reduktion des Isolauronylchlorides oder -aldehydes als campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 197° und spez. Gew. 0,9023 bei 15°. Das Carbinol hat folgende Konstitution (Blanc[2]):



Wallach[3]) hat, einerseits aus Fencholenamin und salpetriger Säure, andererseits durch Reduktion von Fencholensäureamid zwei Alkohole von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}.OH$, erhalten, welche als

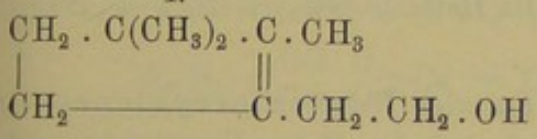
---

[1]) Compt. rend. **124**, 624 (1897); Ann. Chim. Phys. [7] **18**, 181 (1899). — [2]) Ibid. [7] **18**, 181 (1899). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **284**, 324 (1895); **300**, 294 (1898).

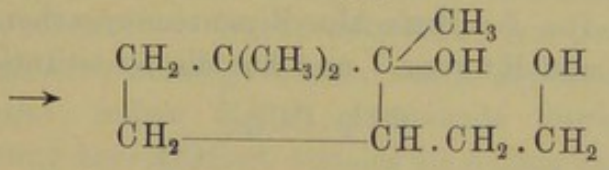
Fencholenalkohol und Isofencholenalkohol bezeichnet worden sind. Letzteres ist eine angenehm riechende, bei 218° siedende Flüssigkeit, deren Lösung in Eisessig durch konzentrierte Schwefelsäure rot gefärbt wird. Der Fencholenalkohol siedet bei 94 bis 96° (Druck 20 mm) und scheint tertiäre Struktur zu besitzen.

Einen mit diesen Körpern isomeren Alkohol, das β-Campholenol-1, $C_{10}H_{17}OH$, hat Béhal[1]) durch Reduktion von β-Campholensäureäthylester mit Natrium und Alkohol gewonnen. Es ist eine schwach nach Campher riechende Flüssigkeit, welche bei 215 bis 216° siedet und das spez. Gew. $D^{20} = 0{,}9718$ besitzt. Das Acetat siedet bei 228 bis 229°. Beim Kochen des Alkohols (I.) mit 6proz. Schwefelsäure geht er, über das bei 145° schmelzende β-Campholandiol (II.), in das Campholenoxyd, $C_{10}H_{18}O$, (III.), welches bei 180 bis 182° siedet, über:

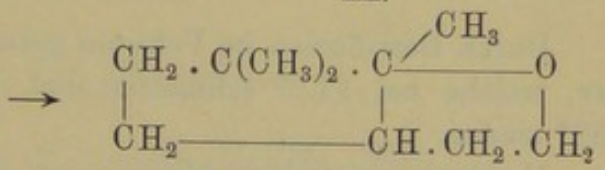
I.



II.



III.



Vermittelst der Grignardschen Reaktion hat Béhal[2]) ferner Dialkylderivate des β-Campholenols dargestellt.

4. Ungesättigte Ketone.

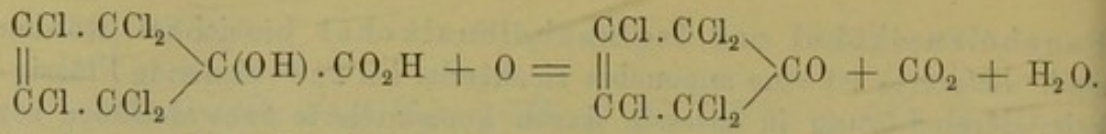
a) Monoketone.

Cyklopenten-3-on-1, C_5H_6O, wurde von Looft[3]) durch trockene Destillation des Calciumsalzes der Δ^3-Dihydromukonsäure in kleiner Menge erhalten, aber nicht näher untersucht.

Sein Hexachlorsubstitutionsprodukt, das γγ-Hexachlorketo-r-penten oder Hexachlorcyklopenten-3-on-1, C_5Cl_6O, stellten Zincke und Küster[4]) dar durch Oxydation von Hexachlorpenten-3-oxy-1-carbonsäure-1 mit Chromsäure oder unterbromigsaures Natrium

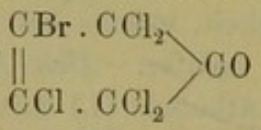
---

[1]) Compt. rend. **138**, 280 (1904). — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 461 (1904). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1541 (1894). — [4]) Ibid. **23**, 812, 2203 (1890); **24**, 926 (1891).



Auch entsteht es durch Erhitzen von Hexachlor-o-diketo-R-hexen auf 300°. Es kristallisiert in großen monoklinen Tafeln, welche bei 92° schmelzen, bei 235,5° unzersetzt sieden (Druck 740 mm) und schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig sind.

Ein Monobromderivat der Konstitution

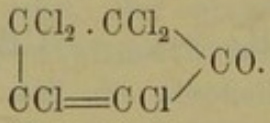


bildet sich dagegen durch Oxydation der Hexachlorpenten-3- und der Hexachlorpenten-2-oxy-1-carbonsäure-1 mit Brom oder Natriumhypobromit[1]):

$$C_5Cl_6(OH).CO_2H + Br_2 = C_5Cl_5BrO + CO_2 + HCl + HBr.$$

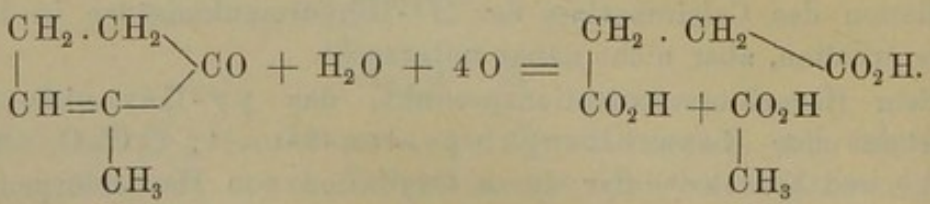
Das Keton schmilzt bei 102°.

$\beta\gamma$-Hexachlorketo-R-penten oder Hexachlorcyklopenten-2-on-1, C_5Cl_6O, bildet sich ähnlich bei der Behandlung einer essigsauren Lösung von $\beta\gamma$-Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure mit Chromsäure (Zincke und Küster[2]) und hat die Konstitution:



Durch Destillation im Vakuum gereinigt, stellt es rhombische Tafeln dar, welche bei 31,5° schmelzen und unter 80 mm Druck bei 155 bis 158° sieden.

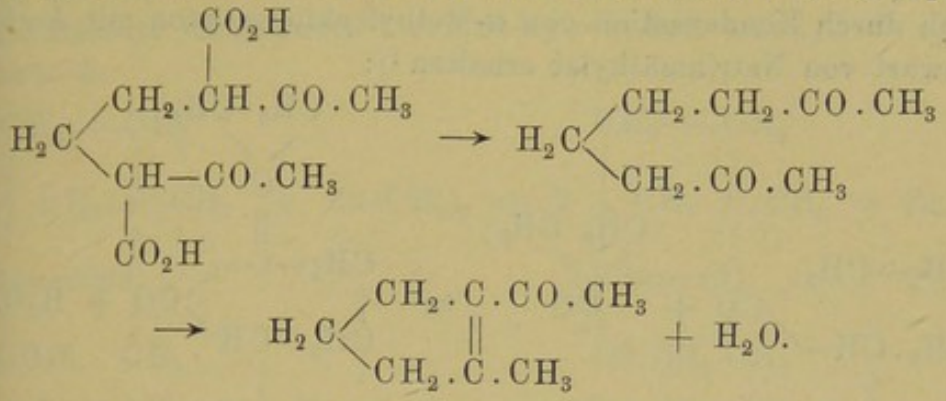
Methyl-1-cyklopenten-1-on-5, C_6H_8O, isolierte Looft[3]) aus der bei 160 bis 180° siedenden Fraktion des Holzöles. Es siedet in reinem Zustande bei 157° und ist ein gewürzig riechendes, dünnflüssiges Öl vom spez. Gew. 0,9807 bei 16°. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit zu einer leicht löslichen Verbindung. Das Oxim, $C_6H_8:NOH$, schmilzt bei 128°. Durch Kaliumpermanganat oxydiert sich das Keton zu Essigsäure, welche eine Methylgruppe, und zu Bernsteinsäure, welche die Ringketonbindung anzeigt:



Methyldehydropentenmethylketon oder Methyl-1-acetyl-2-cyklopenten-1, $C_5H_6(CH_3)(.CO.CH_3)$, kommt in den Destil-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2204 (1890). — [2]) Ibid. **21**, 2727 (1888). — [3]) Ibid. **27**, 1538 (1894); Ann. Chem. Pharm. **275**, 373 (1893).

lationsprodukten von Diacetyladipinsäureester vor und bildet sich wohl aus intermediär entstandenem Oktandion-2,7 durch Wasserabspaltung

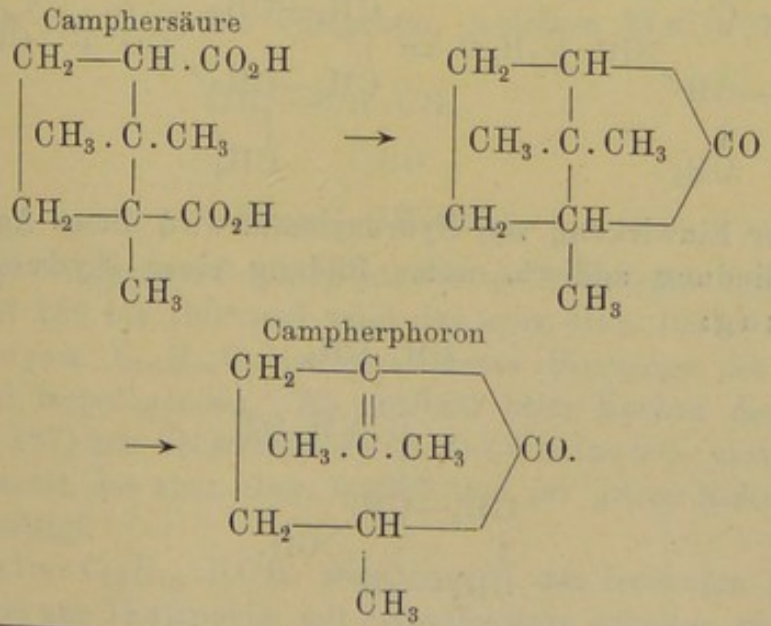


Das Keton siedet bei 191°, riecht stark nach Campher und bildet ein bei 86° schmelzendes Oxim, $C_8H_{11}:NOH$[1]).

Campherphoron, $C_9H_{14}O$, wurde zuerst von Gerhardt und Lies-Bodart[2]) durch Destillation von camphersaurem Calcium erhalten:

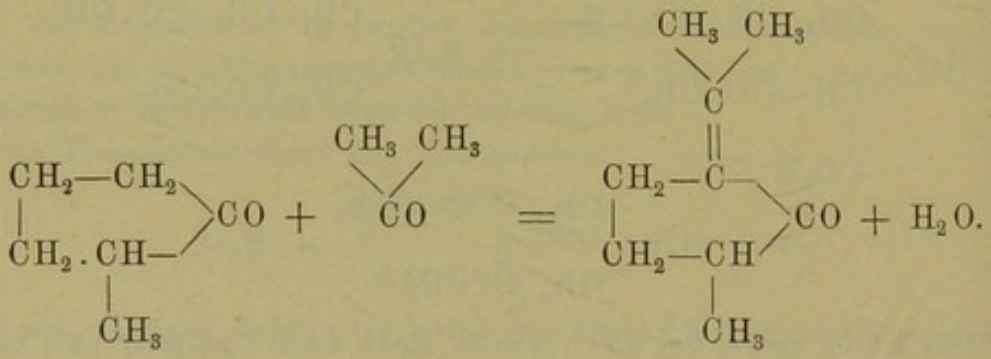
$$C_8H_{14}\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}Ca = CaCO_3 + C_8H_{14}:CO,$$

und bildet sich auch durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Campher bei 100°[3]). Durch eine Reihe von Untersuchungen, woran mehrere Forscher[4]) beteiligt waren, wurde der Körper als Cyklopentanderivat erkannt, indem die zu erwartende bicyklische Ketonbindung eine Spannung hervorbringt, welche die Aufspaltung der Brücke des Camphers bewirkt:

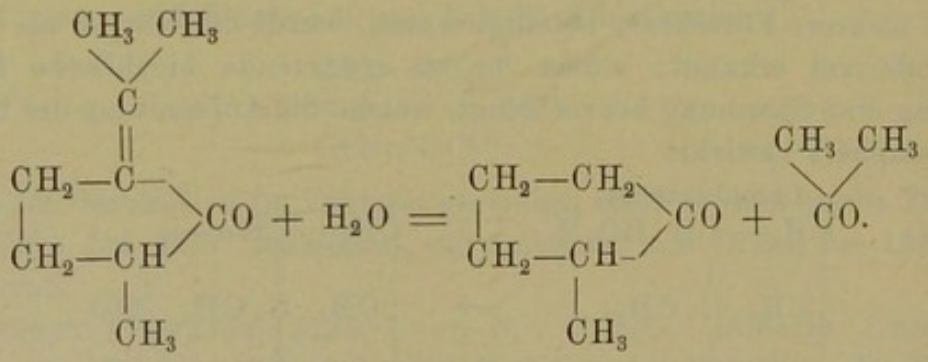


[1]) Perkin jun., Chem. News **60**, 266 (1889). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **72**, 293 (1849). — [3]) Chautard, Jahresber. **1857**, 483; Schwanert, Ann. Chem. Pharm. **123**, 298 (1862). — [4]) Fittig, ibid. **112**, 311 (1859); V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 117, (1870); Semmler, ibid. **25**, 3520 (1892); Königs und Eppens, ibid. **25**, 260 (1892); **26**, 810 (1893); Bredt und Rosenberg, Ann. Chem. Pharm. **289**, 1 (1896); Kerp, ibid. 290, 143 (1896); Harries und Matfus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1343 (1899).

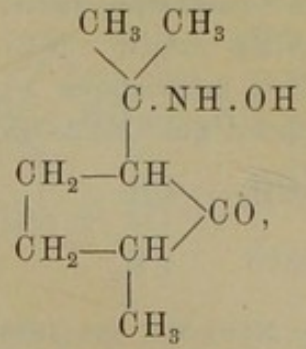
Letztere von Bredt gegebene Formel wurde durch die Synthese des Campherphorons seitens Bouveaults als richtig erwiesen. Es wurde nämlich durch Kondensation von α-Methylcyklopentanon mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat erhalten [1]):



Campherphoron ist eine pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche bei 200 bis 205° bei gewöhnlichem Druck, unter 10 mm bei 82 bis 83° siedet; $D_4^{20} = 0{,}9305$. Durch Kaliumpermanganat entsteht α-Methylglutarsäure, Ameisensäure und Essigsäure. Überschüssiges Brom erzeugt ein Tribromid, welches bei 48° schmilzt (Königs und Eppens). Durch Einwirkung von schmelzendem Kali wird Campherphoron in Aceton und Methyl-1-pentanon gespalten (Wallach [2]):



Bei der Einwirkung von Hydroxylamin wird dieses Agens an die doppelte Bindung addiert, unter Bildung einer Hydroxylaminverbindung:

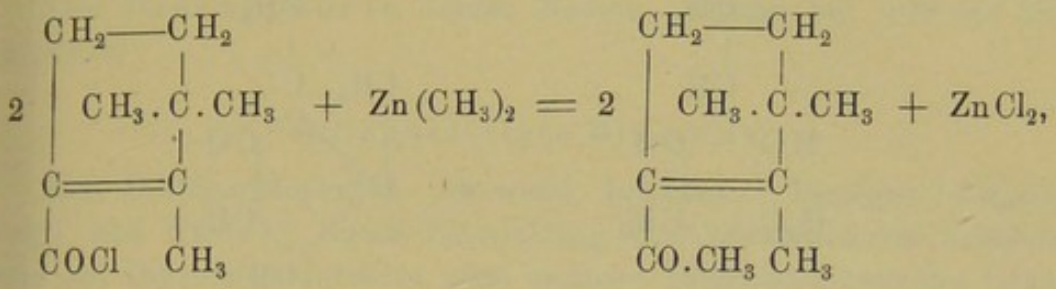


welche bei 119 bis 120° schmilzt (Harries und Matfus). Das normale Oxim ist ein dickes Öl (Wallach).

---

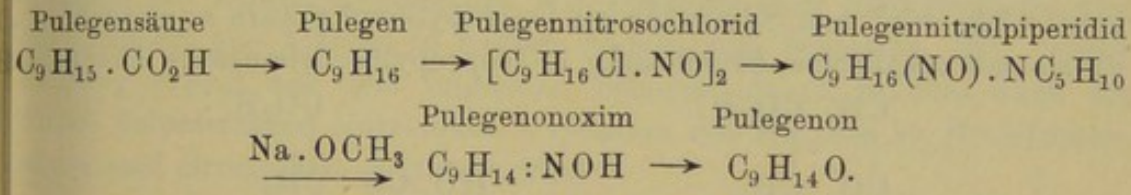
[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 160 (1900). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 331, 318 (1904).

Ein ungesättigtes Keton, $C_{10}H_{16}O$, mit einer extracyklischen Ketongruppe ist das von Blanc[1]) durch Einwirkung von Isolauronolsäure auf Zinkmethyl dargestellte Trimethyl-1, 1, 2-acetyl-3-cyklopenten-2:

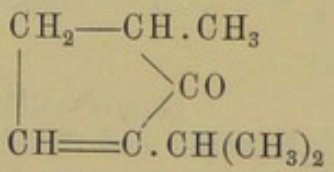


oder Isolauronolketon. Es ist eine angenehm campherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 202° siedet und bei 15° das spez. Gew. 0,9404 zeigt. Sein Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, schmilzt bei 65°.

Pulegenon, $C_9H_{14}O$, mit Campherphoron isomer, entsteht aus dem durch Kohlendioxyabspaltung von Pulegensäure gebildeten Kohlenwasserstoff Pulegen, C_9H_{16}, durch folgende Reaktionen (Wallach, Collmann und Thede[2]):



Wird das bei 237 bis 242° siedende Oxim mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so resultiert das Pulegenon, welchem Wallach die Konstitution



eines Methyl-5-isopropyl-2-cyklopenten-2-ons-1 beilegte (vgl. S. 492). Es siedet bei 189 bis 190° und zeigt das spez. Gew. 0,914 bei 20°.

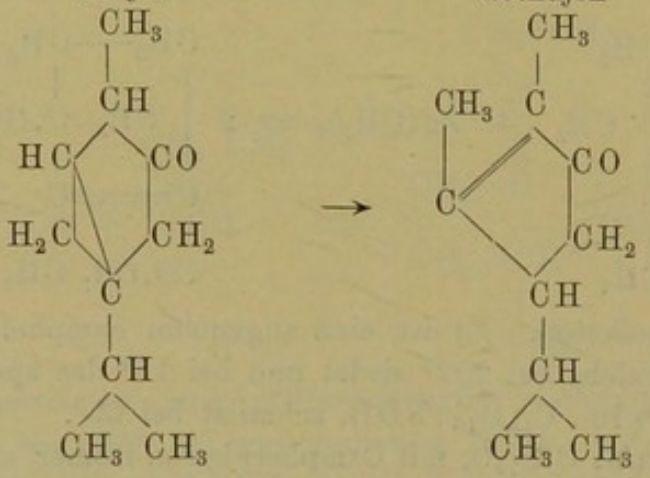
Isothujon, $C_{10}H_{16}O$, ist ein höheres Homologe des Campherphorons und Isopulegenons. Es entsteht beim Kochen des isomeren Thujons (S. 187) mit Schwefelsäure (1:2) (Wallach[3]), siedet bei 230 bis 231°, besitzt das spez. Gew. 0,9285 und ist gegen Kaliumpermanganat ungesättigt.

Das Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, wird sowohl aus Isothujon und Hydroxylamin, wie aus Thujonoxim mit Schwefelsäure erhalten und schmilzt bei 119°. Ferner wird das Isothujon durch zwei Semicarbazone, $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$, die bei 208 bis 209° bzw. 184 bis 185° schmelzen, charakterisiert

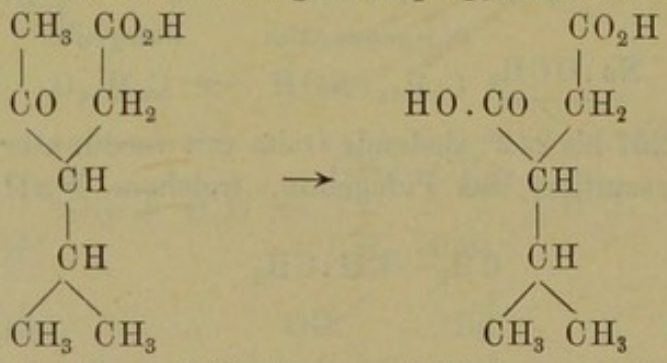
[1]) Compt. rend. **124**, 624 (1897); Ann. chim. phys. [7] **18**, 181 (1899). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **327**, 125 (1903). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1958 (1895); **30**, 426 (1897); Ann. Chem. Pharm. **286**, 101 (1895).

Nach Semmler[1]) hätte Isothujon die Konstitution des Dimethyl-1, 2-isopropyl-3-cyklopenten-1-ons-5, welches aus dem bicyklischen Thujon unter Aufspaltung des Trimethylenringes entstanden wäre:

Thujon → Isothujon

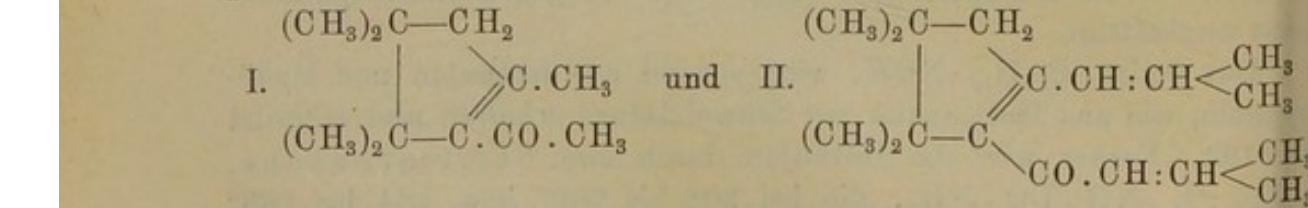


Diese Vermutung wird durch den Gang seiner Oxydation gestützt. Isothujon liefert nämlich zunächst mit Kaliumpermanganat ein Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$, welches weiter oxydiert in eine Ketonsäure, $C_8H_{14}O_3$, übergeht; diese wird von Semmler als Isopropyllävulinsäure angesprochen, da sie mit alkalischer Bromlösung in Isopropylbernsteinsäure übergeht:



Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol geht Isothujon in den gesättigten Alkohol, Thujamenthol (S. 483), $C_{10}H_{19}.OH$, über, welcher mit Chromsäure oxydiert, das gesättigte Keton, Thujamenthon (S. 492) $C_{10}H_{18}O$, liefert.

Zwei ungesättigte, höher molekulare Ketone der Cyklopentenreihe, nämlich das Desoxymesityloxyd, $C_{12}H_{20}O$, (Formel I.) und Desoxyphoron, $C_{18}H_{30}O$ (Formel II.):



wurden von Harries und Hübner[2]) durch Reduktion des Mesityloxyds und Phorons mit Natriumamalgam erhalten.

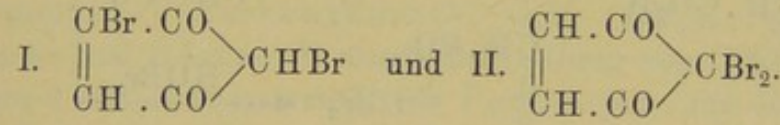
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 275 (1900). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **296**, 295 (1897).

Das Desoxymesityloxyd ist ölig, siedet bei 210 bis 230° und erzeugt zwei stereomere Oxime, α- und β-, welche beide bei 156 bis 157° schmelzen, sich aber durch ungleiche Löslichkeit in Wasser unterscheiden.

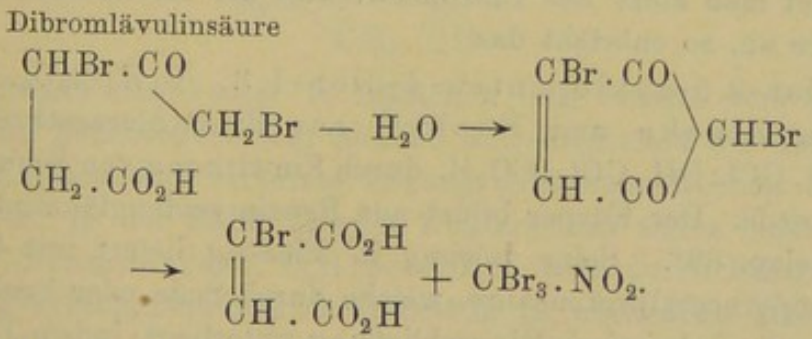
Das Desoxyphoron bildet Nadeln, welche bei 108 bis 109° schmelzen.

b) Ungesättigte Diketone.

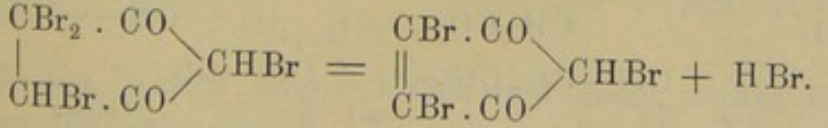
Ein Diketocyklopenten ist nicht bekannt. Dagegen erhielten Wolff und Rüdel[1]) durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Dibromlävulinsäure zwei isomere Dibromderivate des Cyklopenten-4-dions-1, 3, von folgender Konstitution:



Dibrom-2, 5-cyklopenten-4-dion-1, 3, $C_5H_2Br_2O_2$, welchem Wolff und Rüdel die Konstitution I. beilegten, entsteht durch Erwärmen der Dibromlävulinsäure mit konzentrierter Schwefelsäure und kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 99°. Seine Bildung erhellt aus dem folgenden Schema, durch welches auch die durch Salpetersäure eintretende Oxydation des Körpers zu Bromfumarsäure und Brompikrin erläutert wird:



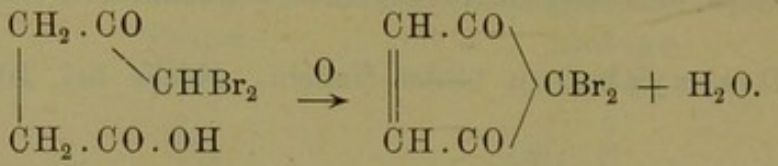
Das Dibromcyklopentandion nimmt leicht zwei Bromatome auf unter Bildung eines Dibromides, $C_5H_2Br_4O_2$ (Schmelzp. 87°), welches durch Kochen mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung Bromwasserstoff abspaltet, unter Bildung des Tribrom-2, 4, 5-cyklopenten-4-dions, $C_5HBr_3O_2$, welches bei 116,5° schmilzt:



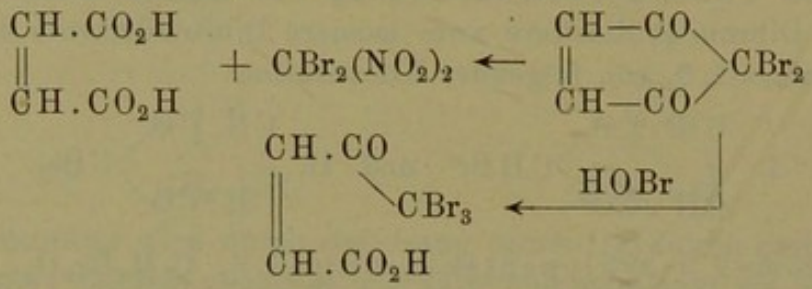
Dibrom-2, 2-cyklopenten-4-dion-1, 3, $C_5H_2Br_2O_2$, bildet sich dagegen am besten unter Anwendung von rauchender Schwefelsäure bei 100°. Es scheidet sich aus Alkohol in rechtwinkeligen Tafeln mit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 294, 183 (1897).

bittermandelölartigem Geruch aus, deren Schmelzpunkt bei 137° liegt. Seine Bildung setzt voraus, daß die δδ-Dibromlävulinsäure intermediär auftritt:



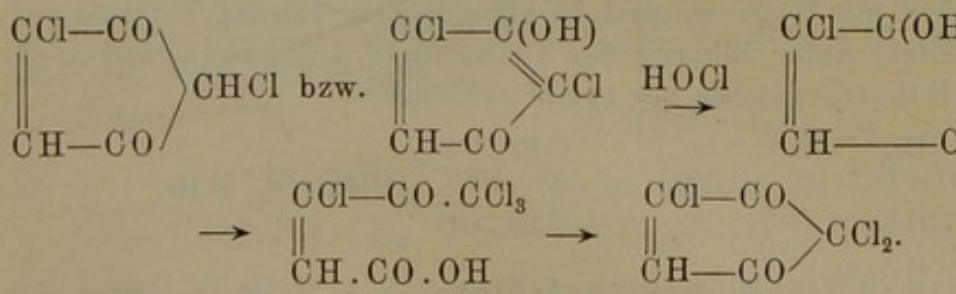
Von Salpetersäure wird letzterer Körper zu Fumarsäure und Dibromdinitromethan oxydiert. Nebenbei findet eine Aufspaltung des Ringes, unter Anlagerung von unterbromiger Säure, statt:



Brom wird auch von diesem Dibromcyklopentendion aufgenommen. Das Dibromid, $C_5H_2Br_4O_2$, schmilzt bei 83° und wird ebenfalls durch Natriumacetat und Alkohol zu einem ungesättigten Tribromdiketon, dem Tribrom-2, 2, 4-cyklopenten-4-dion-1, 3, $C_5HBr_3O_2$ (Schmelzp. 120°), verwandelt.

Wendet man statt des Dibromderivates der Lävulinsäure Dichlorlävulinsäure an, so entsteht das

Dichlor-2, 5-cyklopenten-4-dion-1, 3, $C_5H_2Cl_2O_2$, welches früher von Zincke und Fuchs[1]) aus Pentachloracetkrotonsäure $CHCl_2.CO.CCl:CH.CCl_2.CO_2H$, durch Einwirkung von Schwefelsäure erhalten wurde. Der Körper bildet aus Benzin seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 89°. Seine Lösung in Eisessig liefert mit Chlorkalk eine Tetrachloracetylkrotonsäure, welche durch Soda oder konzentrierte Schwefelsäure wieder einer Ringschließung unterliegt, indem Trichlor-2, 2, 5-cyklopenten-4-dion-1, 3, $C_5HCl_3O_2$, gebildet wird, welches bei 69° schmilzt:



Das mit letzterem isomere symmetrische oder Trichlor-2, 4, 5-cyklopenten-4-dion-1, 3, $C_5HCl_3O_2$, entsteht aus der Tetrachlor-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 513 (1893).

acetylkrotonsäure, von der Formel $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CO_2H$, durch Einwirkung von Schwefelsäure:

$$\begin{matrix} CCl.CO.CHCl_2 \\ \| \\ CCl.CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CCl.CO \\ \| \\ CCl.CO \end{matrix}\!\!>\!CHCl + HClO.$$

Es schmilzt bei 49 bis 50° (Zincke und Fuchs).

Auch höher chlorierte Cyklopentenone, sowie Methylderivate derselben sind von Zincke und seinen Schülern dargestellt worden [1]).

5. Ungesättigte Säuren.

a) Monocarbonsäuren.

Cyklopenten-1-carbonsäure-1, $C_5H_7.CO_2H$, wurde von J. Wislicenus und Gärtner [2]) durch Behandlung von Cyklopentanol-1-carbonsäure-1 mit Jodwasserstoff, von Perkin jun. und Haworth [3]) durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Ester der Brom-1-cyklopentancarbonsäure-1 mittels Kalilauge, von v. Baeyer und v. Liebig [4]) durch Oxydation des Aldehyds der Säure (s. unten) und endlich von Dieckmann [5]) durch Wasserabspaltung vermittelst Schwefelsäure, Einwirkung von Jodwasserstoff sowie durch Destillation der Cyklopentanol-1-carbonsäure erhalten. Sie hat die Konstitution:

$$H_2C\!\!<\!\begin{matrix} CH_2.C.CO_2H \\ \| \\ CH_2.CH \end{matrix}$$

und kristallisiert aus Wasser in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 120°, ist der Benzoësäure sehr ähnlich und sublimiert wie diese leicht. Eine mit Kupferacetat versetzte Lösung gibt beim Kochen ein weißliches Pulver, in der Kälte erzeugt Kupferacetat schön blaue Nadeln.

Das 2-Bromderivat, $C_5H_6Br.CO_2H$, wird durch Eintragen von Dibrom-1,2-cyklopentandicarbonsäure-1,2 in kochendes alkoholisches Kali erhalten (Perkin und Haworth):

$$H_2C\!\!<\!\begin{matrix} CH_2.CBr.CO_2H \\ | \\ CH_2.CBr.CO_2H \end{matrix} + KOH$$

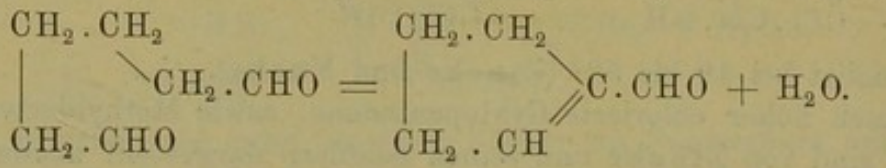
$$= H_2C\!\!<\!\begin{matrix} CH_2.C.CO_2H \\ \| \\ CH_2.CBr \end{matrix} + KBr + H_2O + CO_2.$$

Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und bildet daraus Kristalle, welche gegen 130° schmelzen.

---

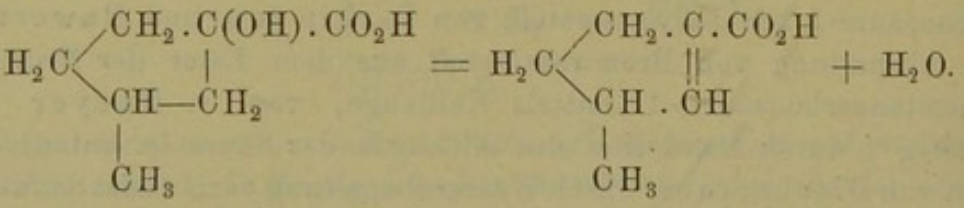
[1]) Loc. cit., sowie Ber. d. deutsch. chem Ges. **24**, 916, 924 (1891); **25**, 227 (1892); **26**, 513, 1666 (1893); Ann. Chem. Pharm. **299**, 367 (1898). — [2]) Ibid. **275**, 333 (1893). — [3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 101 (1894). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2108 (1898). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **317**, 66 (1901).

Das Aldehydo-1-cyklopenten-1, $C_5H_7.CHO$, entsteht durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Dioxykorksäure in Gegenwart von Essigsäure und verdünnter Phosphorsäure, und zwar als Kondensationsprodukt primär gebildeten Adipinaldehyds (v. Baeyer und v. Liebig[1]):



Der Aldehyd ist eine nach Benzaldehyd stechend riechende Flüssigkeit und ist in Wasser leicht löslich. Sein Semicarbazid, $C_7H_{11}N_3($ kristallisiert aus Wasser in sechsseitigen Blättchen vom Schmp. 208

Methyl-3-cyklopenten-1-carbonsäure-1, $CH_3.C_5H_6.CO_2H$ wurde von Dieckmann[2]) durch Destillation der entsprechenden gesättigten Oxy-1-carbonsäure bei gewöhnlichem Druck erhalten:



Sie kristallisiert aus heißem Wasser und schmilzt bei 42°. Das Calciumsalz, $(C_7H_9O_2)Ca + 4H_2O$, bildet Kristallkrusten.

Mit obiger Säure isomer ist die Cyklopentanmethylidencarbonsäure, $C_5H_8:CH.CO_2H$, deren bei 82 bis 84° (Druck 11 mm) siedender Äthylester, $C_5H_8:CH.CO_2C_2H_5$, durch Erhitzen des Esters der Cyklopentanol-1-essigsäure-1 mit Kaliumsulfat entsteht (Speranski[3]). Die freie Säure kristallisiert in schuppenförmigen Kristallen vom Schmelzp. 49 bis 50°. Sie vermag zwei Atome Brom aufzunehmen; das entstehende Dibromid, $C_7H_{10}Br_2O_2$, schmilzt bei 88°, das Amid, $C_7H_{11}NO$, bei 144°. Bei der Oxydation geht die Säure in Cyklopentanon über, woraus ihre Konstitution hervorgeht.

Ähnlich entsteht aus Methyl-3-cyklopentanol-1-carbonsäure die Methyl-3-cyklopentanmethylidencarbonsäure-1, $CH_3.C_5H_7:CH.CO_2H$, eine nach Fettsäuren riechende Flüssigkeit, welche unter 11 mm Druck bei 128° siedet.

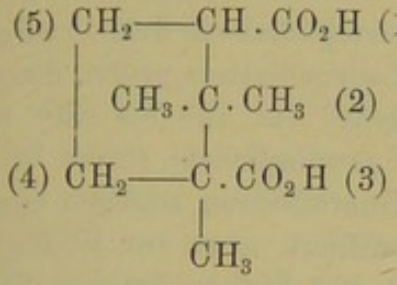
Von der Camphersäure leiten sich, unter Abspaltung des einen Carboxyls, eine Reihe isomer ungesättigter Säuren, $C_9H_{14}O_2$, ab, welche drei Methyle an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Fünfringes enthalten. Es sind dies die α-Campholytsäure, Lauronolsäure, die γ-Lauronolsäure oder allo-Campholytsäure und die Isolauronolsäure. Sie stehen in folgendem Verhältnis zu der Campher-

---

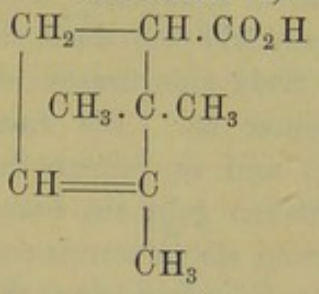
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2107 (1898). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **317**, 77 (1901). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 17 (1902); Chem. Centralbl. **1902**, I, 1222.

säure, von welcher sie sich herleiten [die Bezeichnung der Substituenten erfolgt nach dem bei der Camphersäure (S. 515) befolgten Schema]:

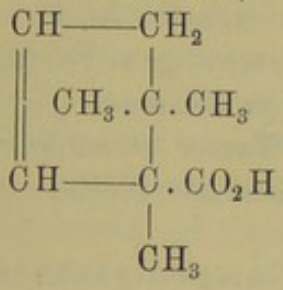
Camphersäure
(Trimethyl-2, 2, 3-cyklopentan-dicarbonsäure-1, 3)



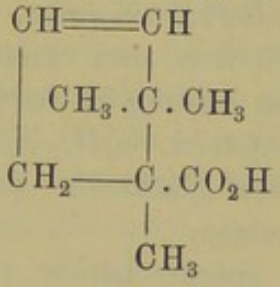
α-Campholytsäure
(Trimethyl-2, 2, 3-cyklopenten-3-carbonsäure-1)



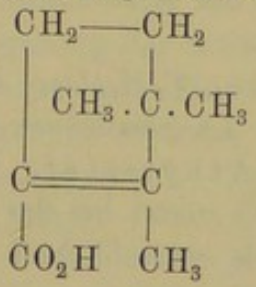
Lauronolsäure
(Trimethyl-2, 2, 3-cyklopenten-4-carbonsäure-3)



γ- oder allo-Campholytsäure
(Trimethyl-2, 2, 3-cyklopenten-5-carbonsäure-3)



Isolauronolsäure (β-Campholytsäure oder Trimethyl-2, 2, 3-cyklopenten-3-carbonsäure-4)



α- oder cis-trans-Campholytsäure, $C_9H_{14}O_2$, (Konstitution siehe oben), wurde als Äthylester von Walker[1]) durch Elektrolyse von Natrium-o-äthylcamphorat (S. 198) erhalten. Sie ist eine bei 240 bis 242° siedende ölige Flüssigkeit von der Dichte $D_4^{15} = 1{,}017$ und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -5°$. Mit Brom entsteht ein Dibromid, $C_9H_{14}Br_2O_2$, welches bei 113 bis 114° schmilzt und durch Lösen in Soda in Kohlendioxyd sowie einen bromierten Kohlenwasserstoff zerfällt:

$$C_8H_{13}Br_2.COONa = NaBr + CO_2 + C_8H_{13}Br.$$

Beim Stehen mit Schwefelsäure geht die α-Campholytsäure in Isolauronolsäure (vgl. S. 563) über.

Der Äthylester, $C_8H_{13}.CO_2C_2H_5$, siedet bei 212 bis 213°.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 458 (1893); Journ. Chem. Soc. **63**, 498 (1893); Noyes, Amer. Chem. Journ. **16**, 500 (1895); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 547 (1895).

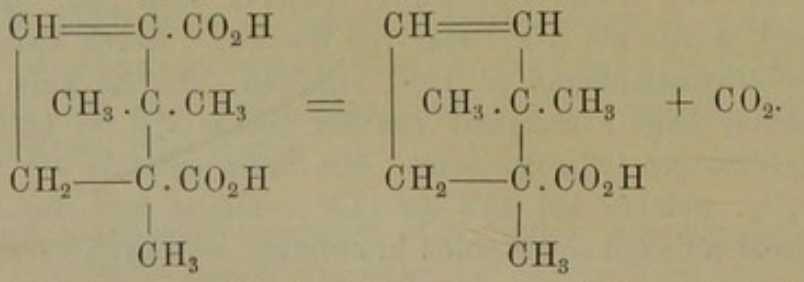
Lauronolsäure, $C_9H_{14}O_2$, von obiger Konstitution, wurde zuerst von Fittig und Woringer[1]) durch Destillation von Camphansäure (S. 523), ferner durch Erhitzen von camphansaurem Baryum mit wenig Wasser auf 200°, sowie durch Kochen des α-Bromcamphersäureanhydrids mit Wasser erhalten. Aschan[2]) fand, daß sowohl das Bromcamphersäureanhydrid wie auch die α-Bromisocamphersäure beim Kochen mit 1 Mol. Soda eine bessere Ausbeute an Lauronolsäure geben, die außerdem reiner ist. Die Lauronolsäure siedet bei 128 bis 130° (Druck 10 mm) und in reinem Zustande unter gewöhnlichem Druck bei 240°. Beim Stehen geht sie, besonders wenn Mineralsäuren zugegen sind oder wenn man sie in unreinem Zustande destilliert, etwa zur Hälfte in das isomere Campholakton (S. 499) über. Die Dichte beträgt bei 20° 1,0177. Die Säure ist rechtsdrehend: $\alpha_D = +\ 199°$ in 10 dm-Rohr bei 19°.

Das Calciumsalz, $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$, ist für die Säure charakteristisch und kristallisiert beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in dendritisch verzweigten Prismen.

Das Amid, $C_8H_{13}.CO.NH_2$, ist in Wasser ziemlich löslich und bildet stark glänzende, an der Luft verwitternde Blätter, welche bei 72° schmelzen.

Die entsprechende racemische α-Campholytsäure ist von Noyes und Blanchard[3]) erhalten worden. Sie ist fest und hat den Schmelzp. 31°. Sie wurde in der letzten Zeit von Perkin und Thorpe[4]) auch synthetisch dargestellt.

allo-Campholytsäure, $C_9H_{14}O_2$, ist auch γ-Lauronolsäure (Noyes[5]) und schlechtweg Lauronolsäure (Bredt[6]) genannt worden. Ihren bei 204° siedenden Äthylester, $C_8H_{13}.CO_2C_2H_5$, erhielten Walker und Henderson[7]) zuerst bei der Elektrolyse von allo-äthyl-camphersaurem Kalium. Sie entsteht auch durch trockene Destillation von Dehydrocamphersäure[6]):

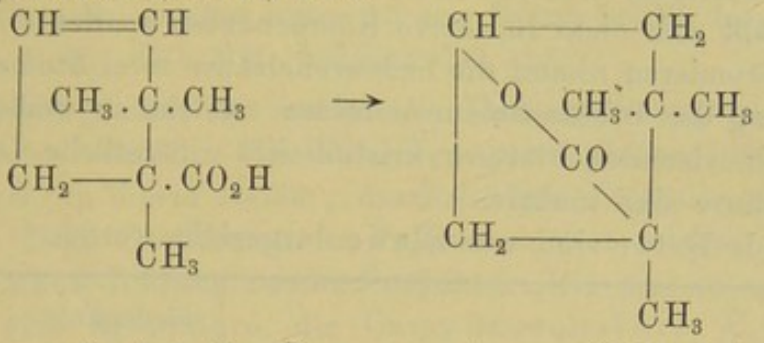


Die allo-Campholytsäure ist ein Öl, welches bei 233 bis 235° siedet

---

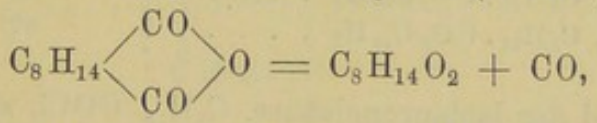
[1]) Ann. Chem. Pharm. **227**, 1 (1885). — [2]) Acta Soc. scient. Fenn. **21** Nr. 5, 198, 211 (1895); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3504 (1894); vgl. Tiemann und Tigges, ibid. **33**, 2944 (1900); Bredt, Houben und Levy, ibid. **35**, 1288 (1902). — [3]) Amer. Chem. Journ. **26**, 281 (1901). — [4]) Chem. Centralbl. **1903**, I, 923; Journ. Chem. Soc. **85**, 128 (1904). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 547 (1895). — [6]) Bredt, Houben und Levy, ibid. **35**, 1288 (1902). — [7]) Journ. chem. Soc. **67**, 337 (1895).

Das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}993$, das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 57{,}4^0$. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure geht sie in gewöhnliches Campholakton (S. 499) über:

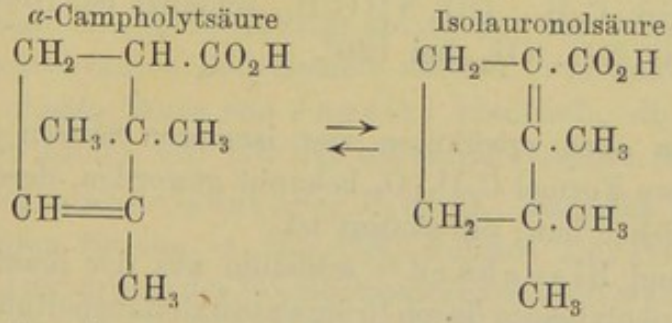


Das Calciumsalz hat die Zusammensetzung $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$.

Isolauronolsäure, $C_9H_{14}O_2$, wurde zuerst von Walker[1]) als camphotetische Säure beschrieben und als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von o-äthylcamphersaurem Natrium, als Umlagerungsprodukt primär gebildeter α- oder cis-trans-Campholytsäure (s. oben) erhalten. Sie entsteht ferner durch Erhitzen von Sulfocamphylsäure auf 210 bis 220° für sich, mit überhitztem Wasserdampf (Königs und Hörlin[2]) oder auch mit Natronlauge (Perkin jun.), durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid (Blanc[3]),



sowie endlich durch Umlagerung der α-Campholytsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei findet eine Pinakolinumlagerung statt, unter Wanderung einer Methylgruppe und der doppelten Bindung (Blanc):



Die Reaktion ist unter gewissen Umständen auch in entgegengesetzter Richtung durchführbar (vgl. das theoretische hierüber S. 217 ff.). Die Synthese der Isolauronolsäure wurde kürzlich von Perkin jun. und Thorpe[4]) dadurch bewirkt, daß sie die synthetisch dargestellte α-Campholytsäure in die Isolauronolsäure umlagerten.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **63**, 498 (1893); **67**, 337 (1895); **69**, 748 (1896); **77**, 374 (1900). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 813 (1893). — [3]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 1191 (1896); Ann. chim. phys. [7] **18**, 181 (1899); vgl. auch Perkin jun., Proc. Chem. Soc. **1896**, 191; Journ. Chem. Soc. **73**, 796 (1898); Bouveault, Bull. soc. chim. [3] **19**, 462 (1898). — [4]) Proc. Chem. Soc. **19**, 61 (1903); Journ. Chem. Soc. **85**, 128 (1904).

Die Isolauronolsäure ist fest. Sie siedet bei 753 mm Druck bei 245°[1]), kristallisiert aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure in schönen, glänzenden Prismen, welche bei 133 bis 135° schmelzen. Sie ist inaktiv und läßt sich nicht in aktive Komponenten spalten.

Beim Bromieren nimmt die Isolauronolsäure zwei Atome Brom auf, unter Bildung der Dibromisolauronolsäure, welche in weißen, bei 138 bis 140° schmelzenden Blättern kristallisiert. Sämtliche Derivate der Isolauronolsäure sind inaktiv.

Folgende Ester sind von Blanc dargestellt worden:

	Siedepunkt Grad	D_4^{15} =
Methylester, $C_8H_{13}.CO_2CH_3$	203—204	0,9874
Äthylester, $C_8H_{13}.CO_2C_2H_5$	214	0,9613
Propylester, $C_8H_{13}.CO_2C_3H_7$	232—233	0,9665
Isobutylester, $C_8H_{13}.CO_2C_4H_9$	241—243	0,9441
Isoamylester, $C_8H_{13}.CO_2C_5H_{11}$	260	0,9378
Phenylester, $C_8H_{13}.CO_2C_6H_5$	300	Schmp. 24,5°
α-Naphtylester, $C_8H_{13}.CO_2C_{10}H_7$	Schmp. 82	
β-Naphtylester, $C_8H_{13}.CO_2C_{10}H_7$	82	

Das Chlorid der Isolauronolsäure, $C_8H_{13}.COCl$, stellt eine bewegliche, bei 212 bis 214° siedende Flüssigkeit dar.

Das Amid, $C_8H_{13}.CO.NH_2$, ist in Wasser unlöslich und bildet trikline Kristalle vom Schmp. 129 bis 130°.

Das Anilid, $C_8H_{13}.CO.NHC_6H_5$, schmilzt bei 104°, das Hydrazid, $C_8H_{13}.CO.NH.NH_2$, bei 130°.

Außer den oben erwähnten vier isomeren Säuren sind noch drei andere derselben Formel $C_9H_{14}O_2$ bekannt geworden, deren Konstitution aber noch unsicher bzw. unbekannt ist.

Noyes und Blanchard[2]) erhielten aus der inaktiven α-Bromdihydro-α-campholytsäure durch Bromwasserstoffabspaltung die Δ^5-Campholytsäure:

$$C_9H_{15}BrO_2 = HBr + C_9H_{14}O_2$$

welche bei 90 bis 91° schmilzt.

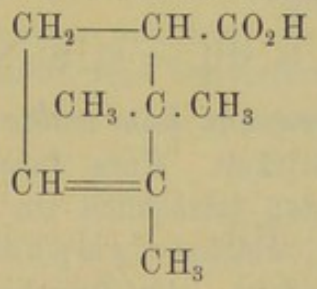
Camphoceensäure, $C_9H_{14}O_2$, wurde durch Verseifen ihres Nitriles bzw. Amides als feste Masse erhalten (Jagelki[3]), welche bei 54° schmilzt und bei 145° unter 14 mm Druck siedet. Das Calcium-

[1]) Zelinsky und Lepeschkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 549 (1902); Chem. Centralbl. **1902**, I, 33. — [2]) Amer. chem. Journ. **26**, 281 (1901); Chem. Centralbl. **1901**, II, 927. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1506 (1899).

salz, $(C_9H_{13}O_2)_2Ca$, bildet kleine, filzige Nadeln. Das Nitril, $C_8H_{13}.CN$, bildet sich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Oxim des Camphenilons, $C_9H_{14}O$, (S. 157). Es ist ein wasserklares Öl von süßlichem Geruch, welches unter 15 mm Druck bei 95 bis 100° siedet. Das Amid, $C_8H_{13}.CO.NH_2$, schmilzt bei 155°.

Bei der Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung entsteht in guter Ausbeute die Dihydroxycamphoceensäure, $C_8H_{13}(OH)_2.CO_2H$, in Form weißer, durchsichtiger Kristalle, die bei 163° schmelzen. Beim Destillieren im Vakuum spaltet letztere ein Molekül Wasser ab, unter Bildung zweier Produkte. Das eine ist saurer Natur und stellt eine Ketonsäure, die Camphoceonsäure, $C_9H_{14}O_3$, dar, welche bei 173° schmilzt und die Oximsäure, $C_9H_{14}(NOH)O_2$, gibt (Schmp. 150 bis 156° unter Zersetzung). Das zweite Produkt ist neutral und hat sich als ein Lakton, das Oxycamphoceanlakton, $C_9H_{14}O_3$ (Schmp. 58°) erwiesen. Durch Oxydation mit Salpetersäure geht die Dihydroxysäure in $\alpha\alpha$-Dimethyltricarballylsäure über.

Jagelki legte der Camphoceensäure die Konstitution

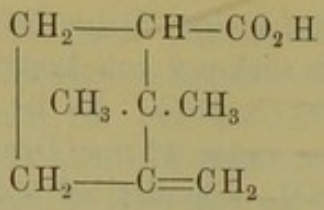


bei, welche indes der α-Campholytsäure zukommt (vgl. S. 217 u. 220). Blaise und Blanc[1]) haben gezeigt, daß aus dem Camphenilon in der Tat zwei isomere Camphoceennitrile entstehen, die ferner zu zwei isomeren Camphoceensäuren hydrolysiert werden, von denen die eine fest und mit der obigen Säure von Jagelki identisch, die zweite flüssig ist. Keine von beiden war mit der α-Campholytsäure identisch.

Die Infracampholensäure, $C_9H_{14}O_2$, entsteht beim Verseifen des ungesättigten Nitriles, $C_8H_{13}.CN$, welches Forster[2]) durch Behandlung des Anhydrides des Bromnitrocamphans mit wässeriger Natronlauge erhielt. Sie ist ein dickes Öl vom Siedepunkt 239° und ist optisch inaktiv. Beim Behandeln mit Brom entsteht das bei 125° schmelzende Dibromid, $C_9H_{14}Br_2O_2$, mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in Isolauronolsäure über. Da das Nitril der Infracampholensäure bei der Reduktion dasselbe Amin, das α-Campholenamin liefert, welches aus dem Amid der α-Campholensäure mit Natriumhypobromit entsteht, so scheinen beide Körper nahe verwandt zu sein. Forster legt der Infracampholensäure folgende Konstitution bei:

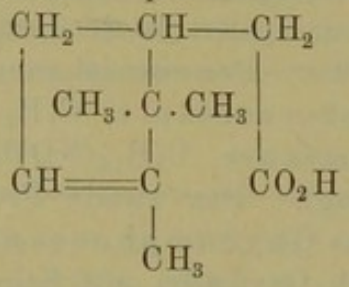
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 23, 164 (1900). — [2]) Journ. Chem. Soc. 79, 108 (1901).

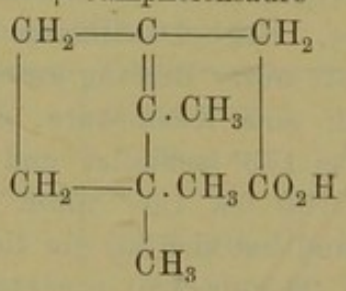


Vom Campher leiten sich auch die Campholensäuren ab, welchen folgende Konstitutionsformeln zukommt (vgl. S. 221):

α-Campholensäure



β-Campholensäure



α-Campholensäure. Nägeli[1]) fand 1883, daß das Campheroxim bei der Einwirkung von Acetylchlorid Wasser abspaltet, unter Bildung eines „Anhydrides“:

$$C_{10}H_{16}:N.OH = C_{10}H_{15}N + H_2O,$$

welches den Nitrilen verwandt sein müßte, da es beim Kochen mit Alkalien Ammoniak entwickelt. Kurz darauf konnten Goldschmidt und Zürrer[2]) zeigen, daß tatsächlich ein Nitril von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N$ vorlag, welches Campholennitril genannt wurde und bei 254 bis 255° siedete. Als Zwischenprodukt wurde das sogenannte Isocampheroxim beobachtet, welches sich als das bei 130° schmelzende Amid der Campholensäure, $C_9H_{15}.CO.NH_2$, herausstellte, der Säure nämlich, die bei der Hydrolyse des Nitrils entstand.

Die Campholensäure wurde später von W. Thiel[3]) und Tiemann[4]) näher untersucht (vgl. S. 220). Sie wird am besten durch rasches Verseifen des Nitrils mit alkoholischem Kali gewonnen[5]), siedet bei 256° (unter 10 mm Druck bei 140 bis 142°), hat bei 0° das spez. Gew. 1,0092 und ist rechtsdrehend. Beim anhaltenden Kochen zerfällt sie in Kohlendioxyd und Campholen.

Der Äthylester, $C_9H_{15}.CO_2C_2H_5$, siedet bei 222 bis 224°.

β-Campholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$. Das gegen 225° siedende Nitril dieser Säure, $C_9N_{15}.CN$, entsteht durch Einwirkung von konzentrierten Säuren, insbesondere Jodwasserstoffsäure, auf das α-Campholennitril[6]); auch das Campheroxim geht durch letzteres Reagens in das β-Campholennitril über. Durch Verseifen des Nitrils oder des bei

---

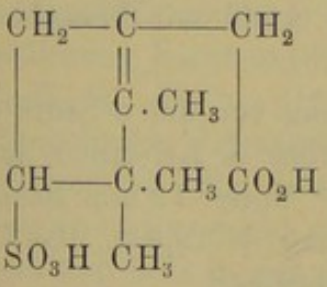
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2982 (1883). — [2]) Ibid. **17**, 2071 (1884). — [3]) Ibid. **26**, 922 (1893). — [4]) Ibid. **28**, 1079 (1895); **29**, 3006 (1896); **30**, 404 (1897). — [5]) Bull. soc. chim. [3] **13**, 842 (1895). — [6]) Behal, Compt. rend. **119**, 799 (1894); **120**, 927 (1895); Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1082 (1895).

86° schmelzenden Amides, $C_9H_{15}.CONH_2$, mit alkoholischem Kali entsteht dann die freie Säure, welche bei 247 bis 248° siedet und bei 53,5° schmilzt. Mit Jodwasserstoffsäure entsteht ein Hydrojodid und beim Überhitzen zerfällt sie, wie die α-Säure, in Campholen und Kohlendioxyd. Mit konzentrierten Säuren erhitzt, entsteht das Dihydrocampholenlakton (S. 220), mit Brom entsteht das entsprechende Bromdihydrocampholenlakton:

$$C_{10}H_{16}O_2 \xrightarrow{2\,Br} C_{10}H_{16}Br_2O_2 \longrightarrow C_{10}H_{15}BrO_2 + HBr.$$

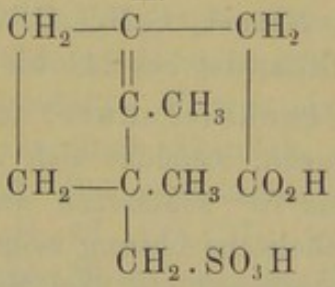
Sulfocampholencarbonsäure, $C_{10}H_{16}SO_5$, entsteht als Nebenprodukt bei der Bildung der α-Bromcamphersulfonsäure (s. diese) aus α-Bromcampher und Chlorsulfonsäure (Harvey und Lapworth[1]). Die dabei abfallenden Mutterlaugen werden mit Ammoniak versetzt, und durch Zusatz von Calciumchlorid das Calciumsalz der Sulfocampholencarbonsäure, $C_{10}H_{14}SO_5Ca$, abgeschieden. Durch Behandlung mit Ammoniumcarbonat und Eindampfen des getrockneten Rückstandes der filtrierten Lösung mit wenig Salzsäure wird das saure Ammonsalz der Säure, $HO_2C.C_9H_{14}.SO_3.NH_4$, erhalten. Es kristallisiert aus Wasser in durchsichtigen Prismen und dient, da die freie Sulfocampholencarbonsäure nicht kristallisiert, zur Darstellung anderer Derivate der Säure. Letzterer legen Harvey und Lapworth die eine der folgenden Formeln zu:

I.



oder

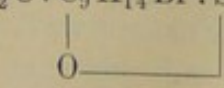
II.



Sie würde sich daher aus β-Campholensäure ableiten, und da bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Campher bzw. seine Halogenverbindungen der Sulfonsäurerest gewöhnlich in die π-Stellung eintritt (vgl. S. 525 ff. sowie über π-Camphersulfonsäuren), so erscheint die Formel II. wahrscheinlicher. Die Lösung der Säure wird von Kaliumpermanganat sofort entfärbt.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Lösung des sauren Ammoniumsalzes entsteht eine Bromdihydrocampholensulfocarbonsäure, ein Sulfolakton:

$$HO_2C.C_9H_{14}.SO_3.NH_4 \xrightarrow{2\,Br} HO_2C.C_9H_{14}Br_2.SO_3.NH_4$$
$$\longrightarrow NH_4Br + HO_2C.C_9H_{14}Br.SO_2$$



[1]) Chem. Centralbl. 1902, II, 210; 1903, II, 38; Journ. Chem. Soc. 83, 1102 (1903).

welche bei 155° unter Zersetzung schmilzt. Durch Kochen der Säure mit Methyl- und Äthylalkohol und Chlorwasserstoff entstehen die Ester, $CH_3O.CO.C_9H_{14}BrSO_3$ und $C_2H_5O.CO.C_9H_{14}BrSO_3$, welche den Schmelzp. 192 bis 193° bzw. 101 bis 102° zeigen.

Die Fencholensäuren, $C_{10}H_{16}O_2$, sind mit den Campholensäuren isomer. Durch Wasserabspaltung von Fenchonoxim erhielt Wallach[1]) das Fencholennitril, $C_9H_{15}.CN$, welches bei der Verseifung die Fencholensäure lieferte. Cockburn[2]) zeigte später, daß sowohl das Nitril wie die Fencholensäure ein Gemisch zweier isomerer Körper waren, welche mit dem Zeichen α- und β- unterschieden wurden. Wird das rohe Nitril mit alkoholischer Kalilauge $2^1/_2$ Tage lang gekocht, so wird nur das β-Nitril in die β-Fencholensäure verwandelt, während das α-Nitril nur bis zum α-Fencholensäureamid verseift wird. Dadurch läßt sich eine Trennung herbeiführen. Wallach[3]) bestätigte später diese Angaben.

Die α-Fencholensäure entsteht durch Verseifung ihres bei 113 bis 114° schmelzenden Amids, $C_9H_{15}.CO.NH_2$, und zwar durch 14tägiges Kochen mit alkoholischem Kali. Sie ist ein dickes, farbloses Öl, welches unter 12 mm Druck bei 136 bis 138° siedet, das spez. Gew. 1,0069 bei 16° besitzt und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 30{,}73$ zeigt. Das Calciumsalz hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca + 4H_2O$.

Das Nitril, $C_9H_{15}.CN$, aus dem Amid mit Phosphorpentoxyd dargestellt, siedet bei 211 bis 212°.

β-Fencholensäure, deren Trennung von der α-Säure oben dargelegt wurde, scheidet sich aus Petroläther in Kristallen aus, welche bei 72 bis 73° schmelzen und bei 141° unter 12 mm Druck sieden. Ihre alkoholische Lösung zeigt die Drehung + 19,64°. Das Calciumsalz kristallisiert mit drei Molen Kristallwasser.

Das Nitril siedet bei 217 bis 219°. Das Amid, $C_9H_{15}.CONH_2$, aus dem Ammoniumsalz durch Erhitzen auf 180° dargestellt, bildet seidenglänzende Nadeln, welche bei 86° schmelzen.

Beide Säuren entfärben Bromlösung und sind daher ungesättigt. Ob ihre Konstitution derjenigen der Campholensäuren entspricht, ist noch nicht festgestellt worden.

Pinocampholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, entsteht aus dem Pinocamphonoxim, welches durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd oder konzentrierter Schwefelsäure zunächst in das bei 224 bis 226° siedende Nitril, $C_9H_{15}.CN$, übergeht. Dieses liefert die Säure, deren Amid, $C_9H_{15}.CO.NH_2$, bei 116° schmilzt (Wallach[4]).

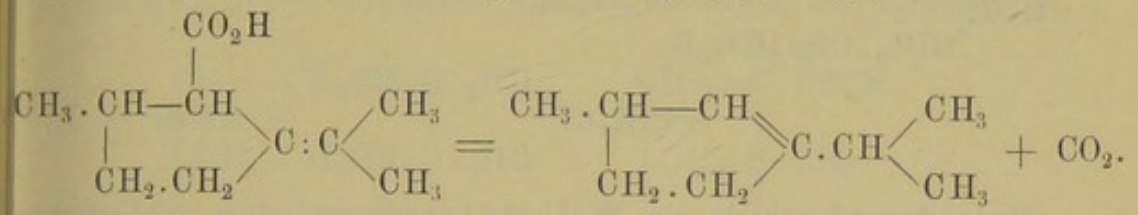
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **269**, 326 (1892); **300**, 306 (1898). — [2]) Journ. Chem. Soc. **75**, 501 (1899). — [3]) Chem. Centralbl. **1899**, II, 1053; Ann. Chem. Pharm. **315**, 278 (1901). — [4]) Ibid. **313**, 368 (1901).

Die Pulegensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, enthält die doppelte Bindung in der Seitenkette. Sie wurde von Wallach[1]) durch Einwirkung von wasserfreiem Natriumalkoholat auf Pulegondibromid in Methylalkohol erhalten:

$$C_{10}H_{16}OBr_2 + H_2O = 2\,HBr + C_{10}H_{16}O_2$$

und zuerst als eine Cyklobutanverbindung aufgefaßt, später erkannte er ihre Natur als Cyklopentenverbindung. Der Siedepunkt liegt unter 13 mm Druck bei 150 bis 155°, bei gewöhnlichem gibt sie beim Sieden Kohlendioxyd ab, unter Bildung des Pulegens (S. 546):



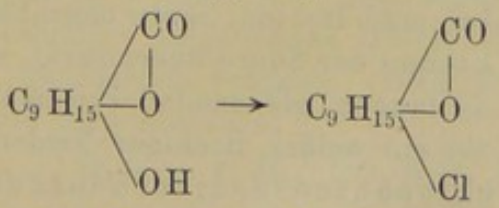
Der Methylester, $C_9H_{15}.CO_2CH_3$, siedet bei 114 bis 115° (Druck 30 mm).

Das Chlorid, $C_9H_{15}.CO.Cl$, entsteht aus der Säure vermittelst Phosphortrichlorid. Es gibt das Amid, $C_9H_{15}.CO.NH_2$, und das Anilid, $C_9H_{15}.CO.NHC_6H_5$, welche bei 121 bis 122° bzw. 124° schmelzen.

Das Nitril, $C_9H_{15}.CN$, siedet bei 218 bis 220° und entsteht aus dem Amid vermittelst Phosphorpentoxyd.

Ihrer ungesättigten Natur gemäß wird die Pulegensäure von kalter Permanganatlösung leicht oxydiert unter Bildung einer neutralen Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$, die ein Oxylakton darstellt. Ferner nimmt sie, in methylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt, ein Molekül Chlorwasserstoff beim Esterifizieren auf. Der entstandene Hydrochlorpulegensäuremethylester, $C_9H_{16}Cl.CO_2CH_3$, wird von alkoholischem Kali teils in den oben erwähnten Methylester der Pulegensäure verwandelt, teils entstehen auch die isomere Isopulegensäure, ein bei 256 bis 260° siedendes Öl, sowie das Lakton einer Oxysäure, $C_{10}H_{14}O_2$, das Pulegenolid, welches bei 125 bis 127° unter 15 mm Druck siedet.

Das oben erwähnte Oxylakton, $C_{10}H_{16}O_3$, geht durch Chlorphosphor in das gechlorte Lakton, $C_9H_{15}ClO_2$, über:



welches weiter durch Einwirkung von Natriummethylat in das erwähnte Pulegenolid übergeht. Andererseits entsteht das Oxylakton $C_{10}H_{16}O_3$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 160 (1893); **289**, 349 (1896); 300, 259 (1898); **327**, 125 (1903); Chem. Centralbl. **1898**, I, 574.

durch Einwirkung von Hypobromit auf die Pulegensäure und vo Silberoxyd auf das dabei zuerst gebildete Bromlakton, $C_9H_{15}BrO_2$.

b) Ungesättigte Dicarbonsäuren.

Cyklopenten-1-dicarbonsäure-1, 2, $C_5H_6(CO_2H)_2$, entsteh durch Behandlung der alkoholischen Lösung der Dibrom-1, 2-cykl pentandicarbonsäure mit Kaliumjodidlösung (Perkin und Haworth[1]

$$H_2C\begin{<}CH_2.CBr.CO_2H\\CH_2.CBr.CO_2H\end{>} + 2\,KJ = H_2C\begin{<}CH_2.C.CO_2H\\CH_2.C.CO_2H\end{>} + 2\,KBr + J_2.$$

Kurz darauf erhielt sie Willstätter[2]) auf dem synthetisch Wege, und zwar durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den Est der $\alpha\alpha$-Dibrompimelinsäure und Verseifen desselben:

$$H_2C\begin{<}CH_2.CHBr.CO_2H\\CH_2.CHBr.CO_2H\end{>} = H_2C\begin{<}CH_2.C.CO_2H\\CH_2.C.CO_2H\end{>} + 2\,HBr.$$

Die Säure kristallisiert aus wenig heißem Wasser in glänzend Prismen, die bei 178° schmelzen. Mit Ätzkali geschmolzen, spaltet sich in Adipinsäure und Ameisensäure auf, wobei wahrscheinlich folgen Zwischenstufen entstehen (Willstätter):

$$H_2C\begin{<}CH_2.C.CO_2H\\CH_2.C.CO_2H\end{>} + H_2O \rightarrow H_2C\begin{<}CH_2.C(OH).CO_2H\\CH_2.CH.CO_2H\end{>}$$

$$\rightarrow H.CO_2H + H_2C\begin{<}CH_2.CO\\CH_2.CH.CO_2H\end{>}$$

$$+ H_2O \rightarrow H_2C\begin{<}CH_2.CO_2H\\CH_2.CH_2.CO_2H\end{>}.$$

Mit Brom verbindet sie sich zu Dibrom-1, 2-cyklopentandicarbonsäu

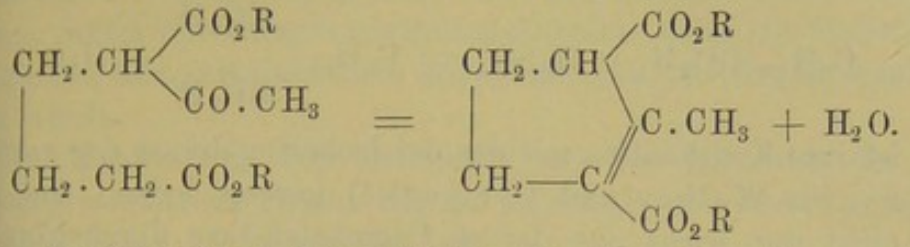
Die Silbersalze sind für die Säure charakteristisch. Fügt n zu der wässerigen Lösung der Säure Silbernitrat, so fällt das primä Salz, $C_7H_7O_4Ag$, in langen, glänzenden Prismen aus. Das norm Salz, $C_7H_6O_4Ag_2$, ist ein weißer, flockiger Niederschlag.

Methyl-2-cyklopenten-2-dicarbonsäure-1, 3, $CH_3.C$ $(CO_2H)_2$, wird durch Verseifen des Äthylesters erhalten und schm bei 188°. Letzterer entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhit

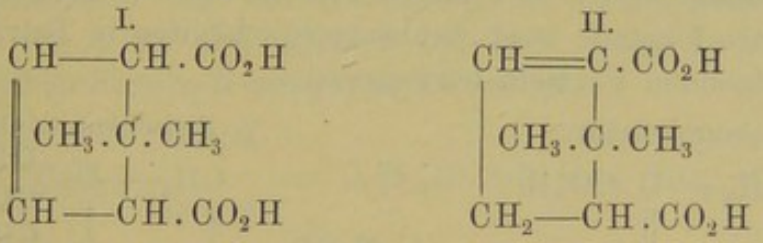
---

[1]) Journ. Chem. Soc. 65, 978 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. 28, 655 (1895).

on Diacetyladipinsäureester, wobei der zuerst gebildete Monacetyl-dipinsäureester Wasser abspaltet (Perkin jun.[1]):



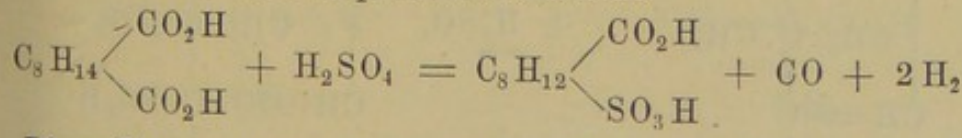
Von den Dimethyl-2,2-cyklopentendicarbonsäuren-1,3 sind wei von Komppa[2]) dargestellt worden; sie haben die Konstitution:



rstere wird durch Reduktion der entsprechenden Cyklopentadiën-carbonsäure (S. 579) mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Tem-eratur, oder durch Kochen der Dioxy-4,5-apocamphersäure mit Jod-asserstoffsäure und wenig Phosphor gewonnen. Die Säure kristallisiert Tafeln vom Schmelzp. 208 bis 209,5°, welche in kaltem Wasser hwer, in heißem löslicher sind.

Wird sie mit Natrium und kochendem Amylalkohol behandelt, so eht sie in die isomere Dimethyl-2,2-cyklopenten-5-dicarbonsäure-1,3 Formel II) über. Diese kristallisiert in gut ausgebildeten, anscheinend riklinen Tafeln vom Schmp. 203 bis 205°. Mit Bromwasserstoff-Eis-ssig bildet sie β-Bromapocamphersäure.

Sulfocamphylsäure, $C_9H_{14}SO_5 + 3H_2O$, mit der S. 567 er-ähnten Sulfocampholencarbonsäure homolog, ist eine ungesättigte weibasische Säure, welche durch Einwirkung von konzentrierter chwefelsäure auf die Camphersäure entsteht:

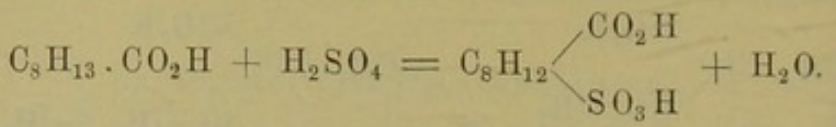


Diese Zersetzung wurde zuerst von Walter[3]) beobachtet, und die äure später von anderen Forschern[4]) untersucht. Perkin jun.[5]) nterwarf sie einer besonders eingehenden Untersuchung. Sie kristal-siert aus Wasser in glänzenden Prismen. Beim Erhitzen zerfällt sie Isolauronolsäure und Schwefelsäure:

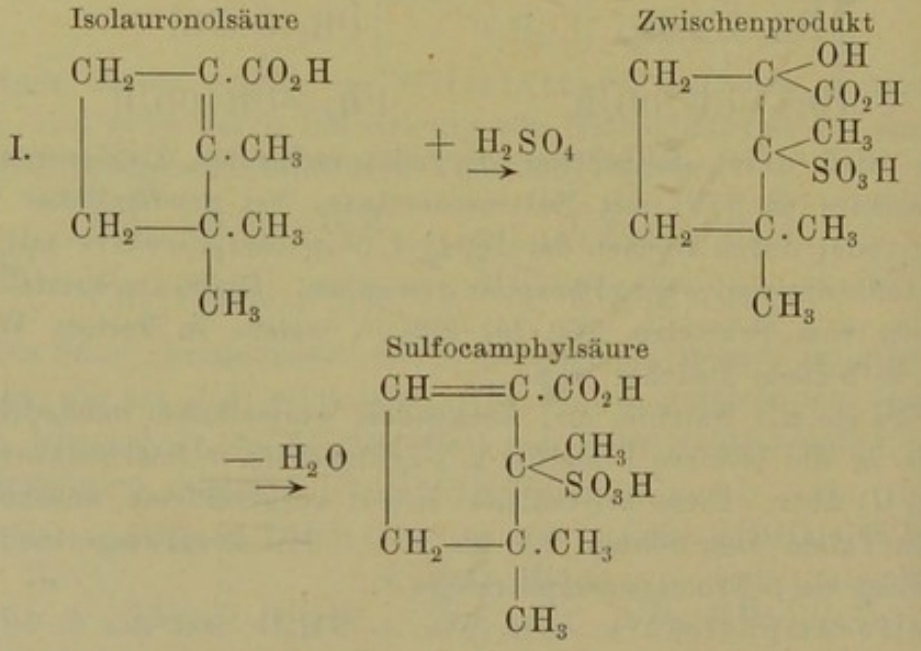
$$C_9H_{14}SO_5 + H_2O = C_8H_{13}.CO_2H + H_2SO_4.$$

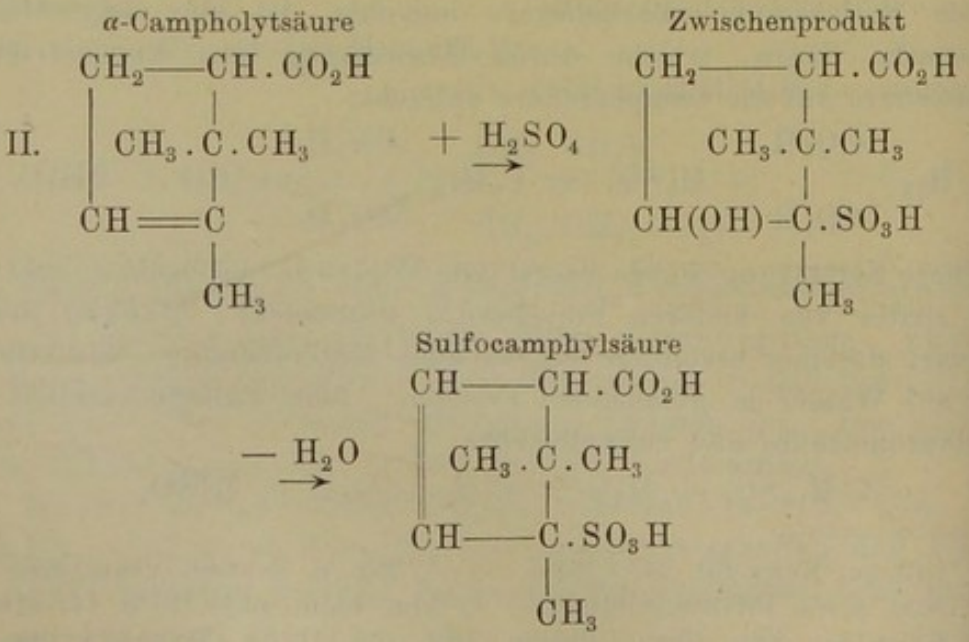
[1]) Chem. News 60, 266 (1889). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 473 (1901), sowie Privatmitteilung. — [3]) Ann. chim. phys. [3] 9, 177 (1843). — [4]) Kachler, Ann. Chem. Pharm. 169, 178 (1873); Damsky, Ber. d. eutsch. chem. Ges. 20, 2959 (1887); Königs, ibid. 26, 812 (1893); 27, 3466 1894). — [5]) Journ. Chem. Soc. 73, 796 (1898).

Umgekehrt entsteht die Sulfocamphylsäure aus Isolauronolsäure und konzentrierter Schwefelsäure bei 75°:



Daher ist ihre Konstitution mit der der Isolauronolsäure eng verbunden. Da aber, wie Walker und Cormack[1]) gezeigt haben, die letztere Säure nicht nur leicht aus der α-Campholytsäure durch Einwirkung verdünnter Säuren entsteht, sondern auch unschwer in α-Campholytsäure umwandelbar ist, so kommen unserer Ansicht nach für die Sulfocamphylsäure folgende zwei Strukturmöglichkeiten in Betracht, welche aus den folgenden Formeln hervorgehen:





[1]) Journ. Chem. Soc. **77**, 374 (1900).

Die nach dem Schema II. verlaufenden Umsetzungen stehen mit r Bildung der Sulfocamphylsäure aus der Camphersäure besser im nklang, indem der eintretende Sulfonsäurerest dabei die Stelle des als hlendioxyd bzw. Ameisensäure entweichenden Carboxyles direkt ein-hmen würde.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Sulfo-mphylsäure entstehen gleichzeitig der neutrale und der saure Ester. ner schmilzt bei 72°, dieser bei 140°.

Das Chlorid, $C_8H_{12}(CO_2H).SO_2Cl$, wird durch Einwirkung von hosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der Säure gewonnen. Es istallisiert aus Äther und schmilzt bei 168°, wobei es in Schwefel-oxyd und Chlordihydro-β-camphylsäure zerfällt:

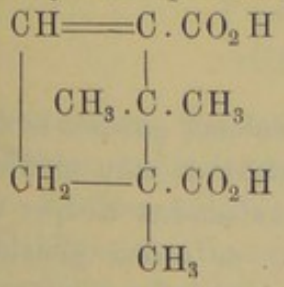
$$C_8H_{12}\begin{cases}CO_2H\\SO_2Cl\end{cases} = C_8H_{12}Cl.CO_2H + SO_2.$$

Das Bromid, $C_8H_{12}(CO_2H).SO_2Br$, schmilzt bei 150° unter einer nalog verlaufenden Zersetzung (Perkin jun.):

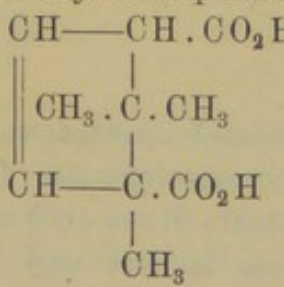
$$C_8H_{12}\begin{cases}CO_2H\\SO_2Br\end{cases} = C_8H_{12}Br.CO_2H + SO_2.$$

Von der Camphersäure leiten sich zwei um zwei Wasserstoffatome rmere Säuren der Formel $C_{10}H_{14}O_4$ ab, welche Dehydrocampher-äuren genannt worden sind. Sie sind von Bredt, Houben und evy[1]) dargestellt worden und haben wahrscheinlich die Konstitution:

Dehydrocamphersäure

I.


Isodehydrocamphersäure

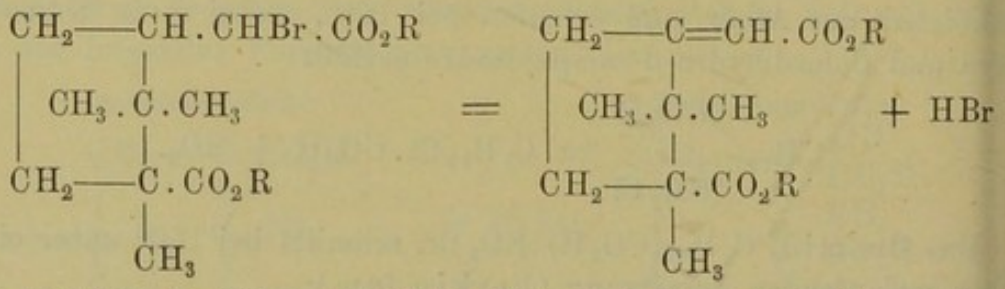
II.


Die Dehydrocamphersäure, welche danach Trimethyl-2, 2, 3-klopenten-5-dicarbonsäure-1, 3 darstellt, entsteht durch Ver-ifen ihres Diphenylesters, welcher durch Einwirkung von Chinolin auf n Diphenylester der α-Chlorcamphersäure erhalten wird. Sie schmilzt i 202 bis 203° und liefert bei der Oxydation Camphoronsäure, was r ihre Konstitution aufklärend ist. Eigentümlicherweise geht sie cht in ein Anhydrid über. Wird sie trocken destilliert, so entsteht, ben allo-Campholytsäure (S. 562), das Anhydrid der Isodehydro-mphersäure, welches bei 182 bis 183° schmilzt. Die daraus haltene Isodehydrocamphersäure schmilzt bei 178 bis 179°.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1286 (1902).

Eine optisch inaktive, racemische Dehydrocamphersäure von obig Formel I. oder II. hat Komppa[1]) als Zwischenprodukt bei sein Synthese der Camphersäure (S. 209) gewonnen. Sie bildet aus heiß alkoholhaltigem Wasser dicke, sternförmig gruppierte Prismen, die 221 bis 223° schmelzen. Durch Addition von Bromwasserstoff entst β-Bromcamphersäure, woraus dann die Camphersäure bei der Reduktio hervorgeht.

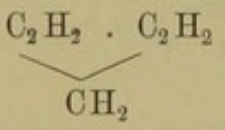
Dehydrohomocamphersäure, $C_{11}H_{16}O_4$, entsteht nach Lap worth[2]) durch Bromwasserstoffabspaltung vermittelst Chinolin aus d Ester der α-Bromhomocamphersäure:



Die aus dem zunächst gebildeten Ester erhaltene freie Säure krista siert aus Ameisensäure in vierseitigen Platten, welche bei 190 bis 19 schmelzen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert Camphononsäure (S. 208) und Oxalsäure.

B. Cyklopentadiën und Derivate.

Cyklopentadiën, C_5H_6. Von theoretischen Gesichtspunkten leitet, haben Krämer und Spilker[3]) 1890 das Vorkommen ei Substanz



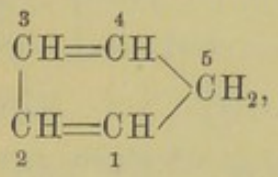
in dem Steinkohlenteer vorausgesehen, mit welcher gewisse kompliziert Kohlenwasserstoffe des Teers genetisch verknüpft sein müßten. Sc früher hatte Roscoe[4]) einen bei 33° schmelzenden Körper $C_{10}H_{12}$ dem Teer isoliert und näher untersucht; er nahm gleichfalls ei Kohlenwasserstoff C_5H_6 als wahrscheinliche Ursubstanz dafür an. Die Kohlenwasserstoff fanden dann Étard und Lambert[5]) in den Kond sationsprodukten des Ölgases auf und beschrieben ihn unter dem Na Pyreopentylen, doch gelang es ihnen nicht, denselben in rei Zustande zu isolieren.

In einer späteren Arbeit[6]) von 1896 gingen nun Krämer Spilker von den durch längeres Stehen veränderten Vorläufen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4334 (1903). — [2]) Journ. Chem. **77**, 1053 (1900). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3283 (1890). — [4]) Chem. Pharm. **232**, 348 (1886); Journ. Chem. Soc. **47**, 669 (1885). [5]) Compt. rend. **112**, 945 (1891). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, (1896).

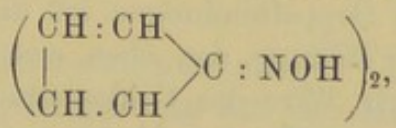
Steinkohlenteerdestillate aus und isolierten daraus eine ziemlich einheitlich siedende Fraktion von 160 bis 175°. Durch Erhitzen unter Benutzung eines Destillieraufsatzes erhielten sie aus diesem polymeren Körper $C_{10}H_{12}$ den monomolekularen Kohlenwasserstoff C_5H_6 in reinem Zustande.

Dieses Cyklopentadiën, von der Konstitution



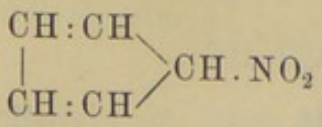
siedet bei 41° und zeigt das spez. Gew. $D_{15}^{15} = 0{,}815$, $D^{18{,}6}_{4} = 0{,}80475$. Es ist ein leicht veränderlicher Körper, welcher sich binnen kurzem zu Dicyklopentadiën polymerisiert. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken explosionsartig unter Verkohlung bzw. Verbrennung ein, verdünnte Säuren und Ätzlaugen verharzen es. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt einen Silberspiegel. Chlor, Brom, Salzsäure, Bromwasserstoff usw. werden addiert, so daß schrittweise erst die eine, dann die zweite Doppelbindung an der Reaktion teilnimmt. Die entstandenen Additionsprodukte sind schon früher erwähnt (S. 474 und 541). Das Lichtbrechungsvermögen zeigt ebenfalls zwei Äthylenbindungen an. In verdünnter Benzollösung verbindet sich Cyklopentadiën mit fein granuliertem Kalium zu einer Kaliumverbindung, die sich an der Luft in wenigen Augenblicken entzündet[1]).

Durch Einwirkung von Äthylnitrit auf Cyklopentadiën in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht das Bis-Isonitrosocyklopentadiën,



welches, aus heißem Wasser kristallisiert, als in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver vom Schmelzp. 185 bis 186° abgeschieden wird. Es wird beim Kochen mit Wasser teilweise zersetzt, ist in Natronlauge löslich und bildet ein Benzoylderivat $(C_5H_4NO.CO.C_6H_5)_2$, welches bei 208 bis 209° schmilzt.

Äthylnitrat und Natriumäthylat wirken auf Cyklopentadiën in absolut-alkoholischer Lösung ein, unter Bildung des gelb gefärbten Natriumsalzes von Nitrocyklopentadiën,

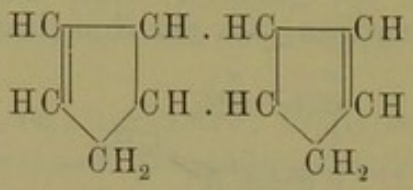


welches, wie auch die daraus ölig ausgefällte freie Nitroverbindung, unbeständig ist. Letztere kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure in alka-

[1]) Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 68 (1901).

lischer Lösung tief violett, in stark schwefelsaurer Lösung tief orang (Thiele[1]).

Wie erwähnt, erleidet das Cyklopentadiën spontan und leicht ein Polymerisierung zu Dicyklopentadiën, C_5H_{12}, welchem Krämer un Spilker die Konstitution

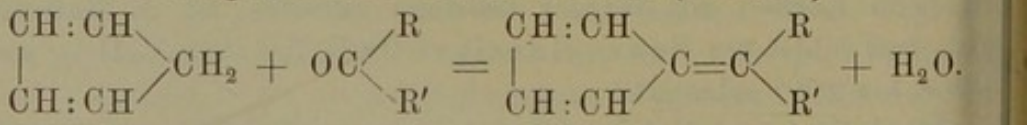


erteilten, was dem Brechungsvermögen des Körpers entspricht. I erstarrt bei 32,5° und siedet unter teilweisem Übergang in Cyklopent diën bei etwa 170°; das spez. Gew. ist $D_4^{34} = 0{,}9766$. Von Halogen werden zwei Mole addiert, die Produkte sind jedoch nur wenig haltba

Das Nitrosochlorid, $C_{10}H_{12}(NO) . Cl$ bzw. $C_{10}H_{12}Cl(N_2O$ $. C_{10}H_{12}Cl$, durch Einwirkung von Amylnitrit und alkoholischer Sal säure auf den Kohlenwasserstoff dargestellt, ist ein weißes, schw lösliches, kristallinisches Pulver, welches bei 182° schmilzt. Wie d Nitrosochloride einiger Terpene reagiert es leicht mit Piperidin un anderen Basen unter Bildung von Nitrolaminen.

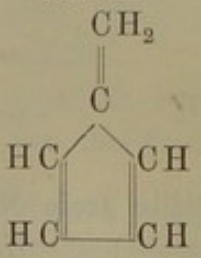
Das Nitrosat entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure die Chloroformlösung des Cyklopentadiëns. Es bildet glasglänzen Prismen, die gegen 155° schmelzen.

Fulvene. Das Cyklopentadiën hat chromogenen Charakter (v S. 322). Es bildet mit Diazobenzol in alkalischer Lösung intensiv g färbte Körper, welche indes leicht verharzen. Wegen der benachbart Anordnung der beiden Doppelbindungen ist die Methylengruppe se reaktionsfähig, wie die Bildung der oben erwähnten Isonitroso- u Nitroverbindungen zeigt. Wird das Cyklopentadiën mit Aldehyden u Ketonen in Gegenwart von Natriumäthylat kondensiert, so entsteh Verbindungen des folgenden Typus, welche sich von dem in rein Zustande nicht dargestellten Fulven herleiten (Thiele[1]):

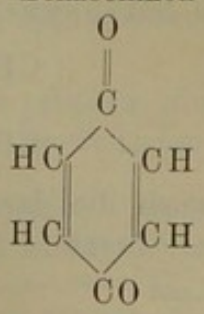


Die Fulvene haben die gleiche Atomanordnung wie das Ben chinon:

Fulven



Benzochinon



[1]) Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 669 (1900).

und zeigen eine intensiv orangerote bis blutrote Farbe (daher der Name), obwohl sie Kohlenwasserstoffe sind.

Das Kondensationsprodukt mit Formaldehyd ist ein gelbes Öl von eigentümlichem Geruch, welches zersetzlich ist und leicht Sauerstoff aus der Luft absorbiert. Es stellt wohl das Fulven selbst vor.

Phenylfulven, $C_5H_4:CH.C_6H_5$, aus Benzaldehyd und Cyklopentadiën, bildet dunkelgelbe Blättchen, die bei etwa 31° schmelzen.

Beständiger sind die Kondensationsprodukte mit den Ketonen:

Dimethylfulven, $C_5H_4:C<^{CH_3}_{CH_3}$, welches aus Aceton entsteht, ist ein leuchtend orange gefärbtes Öl von etwas stechendem Geruch, der an Hydrobenzole erinnert. Der Siedepunkt liegt unter 11 mm Druck bei 46°. Mit Brom tritt der Körper momentan zu einem farblosen Bromid zusammen. Aus der Luft wird Sauerstoff unter Harzbildung schnell aufgenommen (Thiele). Dabei entsteht ein festes Diperoxyd, $C_8H_{10}O_4$, welches bei 130° lebhaft verpufft [1]).

Methylphenylfulven, $C_5H_4:C<^{CH_3}_{C_6H_5}$, vermittelst Acetophenon erhalten, ist ein Öl von der Farbe einer Chromsäurelösung, von eigentümlichem an Azobenzol erinnernden Geruch. Es destilliert selbst im Vakuum nur teilweise bei der Temperatur 130,5° (Druck 10,5 mm) unzersetzt über.

Diphenylfulven, $C_5H_4:C(C_6H_5)_2$, mit Benzophenon darstellbar, kristallisiert aus Petroläther in tief roten Prismen bzw. dicken Tafeln vom Schmelzp. 82°, welche schwach nach Azobenzol riechen. Es ist das beständigste Fulvenderivat und wird vom Luftsauerstoff träger angegriffen.

Methyl-4-äthyl-2-cyklopentadiën, $C_5H_4(CH_3)(C_2H_5)$, bildet sich durch Kohlendioxydabspaltung aus der Methyl-4-äthyl-2-cyklopentadiën-carbon-1-propionsäure-2 (siehe unten). Es ist ein leicht zersetzliches Öl, welches bei 135° siedet. Bei dem Siedepunkte wird es teilweise zu Polymeren kondensiert (Duden und Freydag [2]).

Carbonsäuren des Cyklopentadiëns.

Cyklopentadiën-5-oxalester, von der Konstitution

$$\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}\!\!>\!CH.CO.CO.OC_2H_5 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}CH:CH\\|\\CH:CH\end{matrix}\!\!>\!C:C(OH).CO.OC_2H_5$$

entsteht als Natriumverbindung in Form tiefroter Nadeln, wenn ein Gemisch von Cyklopentadiën und Oxalester in eine absolut-alkoholische

[1]) Engler und Frankenstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2933 (1901). — [2]) Ibid. 36, 950 (1903).

Lösung von Natriumäthylat eingetragen wird. Die freie Verbindung ist ein Öl, welches in Sodalösung löslich ist. Die Lösung kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure tief violett, in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure tief orange (Thiele[1]).

Wird Kohlendioxyd über die Kaliumverbindung des Cyklopentadiëns (S. 575) geleitet, so entsteht das Kaliumsalz der Bis-Cyklopentadiëncarbonsäure, $(C_5H_5.CO_2H)_2$, welche über den Methylester gereinigt aus siedendem Wasser oder heißem Eisessig in weißen Tafeln oder kurzen Prismen vom Schmelzp. 210° kristallisiert.

Der Dimethylester, $(C_5H_5.CO_2.CH_3)_2$, aus der Rohsäure mittels Methylalkohol und wenig konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, bildet aus Ligroin weiße Nadeln, die bei 85° schmelzen. Der Ester nimmt zwei Mole Brom auf, unter Bildung eines weißen Tetrabromides $C_{14}H_{16}O_4Br_4$, welches sich von 140° an schwärzt und bei 180 bis 185° unscharf schmilzt (Thiele[2]).

Wie Duden und Freydag[3]) gefunden haben, kondensieren sich zwei Mole Lävulinsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat in folgender Weise:

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2R$$

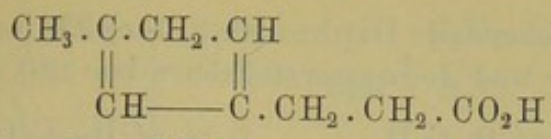
$$CH_3\text{——}CO.CH_2.CH_2.CO_2R$$

$$= \begin{matrix} CH_3.C.CH_2.C.CO_2R \\ \| \qquad \| \\ CH\text{——}C.CH_2.CH_2.CO_2R \end{matrix} + 2\,H_2O,$$

wobei zugleich die Estergruppen verseift werden. Die entstandene Methyl-4-cyklopentadiën-carbon-1-propionsäure-2, $C_{10}H_{12}O$, kristallisiert aus Methylalkohol oder Eisessig in kleinen, gekreuzt zusammenliegenden Prismen, welche bei 218° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Sie ist gegen die meisten Oxydationsmittel, wie Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung, konzentrierte Salpetersäure und alkalische Kaliumpermanganatlösung, sehr empfindlich. Kocht man die heiße wässerige Lösung mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so färbt sie sich gelbgrün und scheidet, unter Verbreitung eines widerlichen, an höhere Fettsäuren erinnernden Geruches, eine ölige Säure ab. Unter Atmosphärendruck destilliert, verliert die Säure zwei Mole Kohlendioxyd, unter Bildung des oben erwähnten Methyl-4-äthyl-2-cyklopentadiëns. Beim Erhitzen im Vakuum auf 220° spaltet sie Kohlensäure ab, unter Bildung von Methyl-4-cyklopentadiënpropionsäure-2:

---

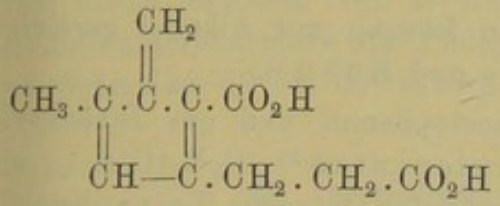
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 671 (1900). — [2]) Ibid. **34**, 68 (1901). — [3]) Ibid. **36**, 944 (1903).



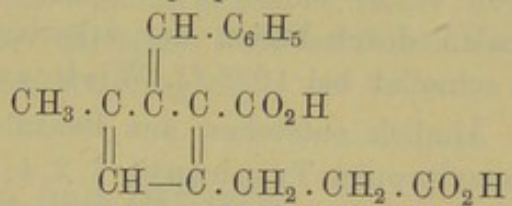
welche unbeständige lange Nadeln vom Schmelzp. 64 bis 65° darstellt.

Wie Cyklopentadiën kondensiert sich Methylcyklopentadiëncarbonpropionsäure mit Formaldehyd und Benzaldehyd zu den Fulvenverbindungen:

Methyl-4-methylen-5-fulvencarbon-1-propionsäure-2



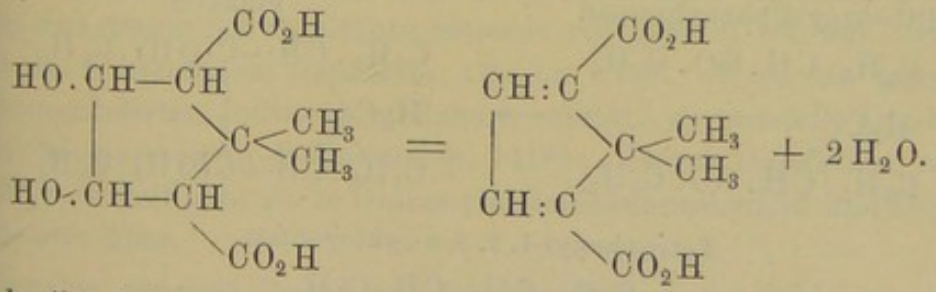
Methyl-4-benzal-5-fulvencarbon-1-propionsäure-2



Ebenso tritt die Säure mit Benzoldiazononiumsalzen zu einem unbeständigen, bordeauxroten Azokörper zusammen.

Weit beständiger und zu Kondensationen ungeeignet sind diejenigen Derivate des Cyklopentadiëns, worin die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe mit Methyl besetzt sind. Folgende Dicarbonsäure dieser Zusammensetzung ist von Komppa als Zwischenstufe bei der Synthese der Apocamphersäure (S. 156) und der Camphersäure (S. 209) erhalten worden.

Dimethyl-5, 5-cyklopentadiën-1, 3-dicarbonsäure-1, 4, $C_9H_{10}O_4$, bildet sich durch Destillation von der Dioxyapocamphersäure oder wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure kocht[1]):



Sie schmilzt bei 242 bis 243° und kristallisiert aus siedendem Wasser in federförmig gruppierten Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser sowie in Alkohol leichter löslich sind.

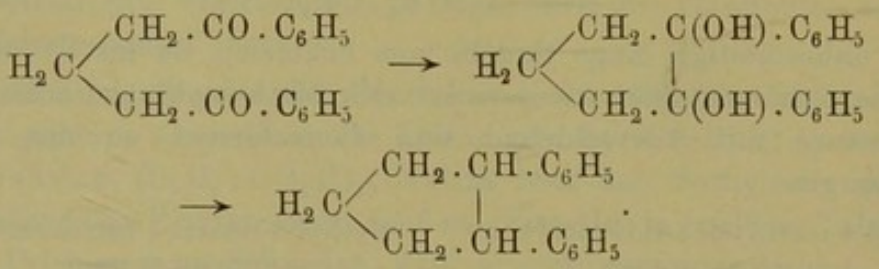
C. Arylderivate der Pentamethylenreihe.

A. Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsprodukte.

Diphenyl-1, 2-cyklopentan, $C_5H_8(C_6H_5)_2$, entsteht durch Behandlung des aus Dibenzoylpropan bei der Einwirkung von Natrium

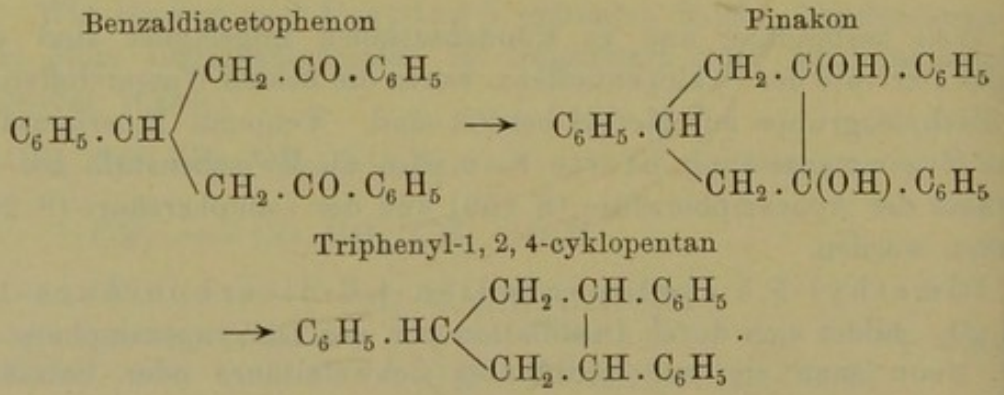
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2472 (1901), sowie Privatmitteilung.

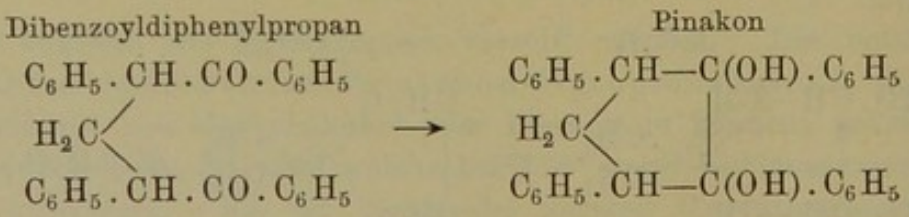
und Wasser entstehenden Diphenyl-1,2-cyklopentandiols-1,2, mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure bei 150 bis 160°:

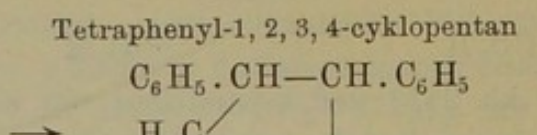


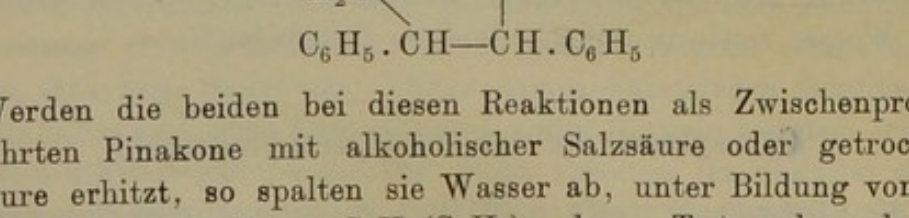
Es wird durch Fällen der ätherischen Lösung mit Alkohol gereinigt und schmilzt bei 108° (J. Wislicenus und Kühn[1]).

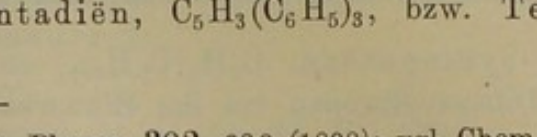
Ähnlich entstehen aus Benzaldiacetophenon und aus Dibenzoyldiphenylpropan Triphenyl-1,2,4-cyklopentan[2]), $C_5H_7(C_6H_5)_3$, als gelbliches, bei 285° (Druck 500 mm) siedendes Öl, sowie Tetraphenyl-1,2,3,4-cyklopentan[3]), $C_5H_6(C_6H_5)_4$, welches in glänzenden, bei 81° schmelzenden Nadeln kristallisiert:

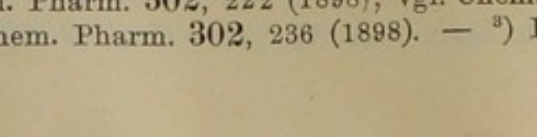








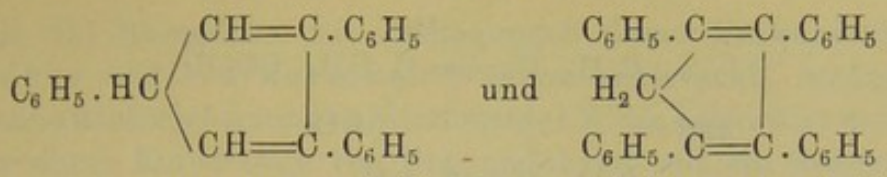




Werden die beiden bei diesen Reaktionen als Zwischenprodukte angeführten Pinakone mit alkoholischer Salzsäure oder getrockneter Oxalsäure erhitzt, so spalten sie Wasser ab, unter Bildung von Triphenylcyklopentadiën, $C_5H_3(C_6H_5)_3$, bzw. Tetraphenylcyklopentadiën:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 222 (1898); vgl. Chem. Centralbl. **1896**, II 172. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 236 (1898). — [3]) Ibid. **302**, 229 (1898).



Ersteres schmilzt bei 149°, letzteres bei 177°.

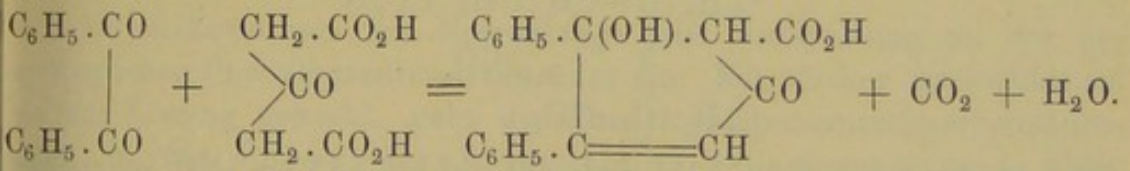
In analoger Weise hat Abell[1]) einige methylierte Phenylcyklopentane und -cyklopentadiëne dargestellt.

Methyl-1-diphenyl-4,5-cyklopentan, $(C_6H_5)_2C_5H_7.CH_3$, entsteht durch Erhitzen von α-Anhydrobenzillävulinsäure (siehe unten) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Es bildet Rosetten feiner Nadeln vom Schmelzp. 62 bis 63° (Japp und Murray[2]).

B. Carbonsäuren und Derivate.

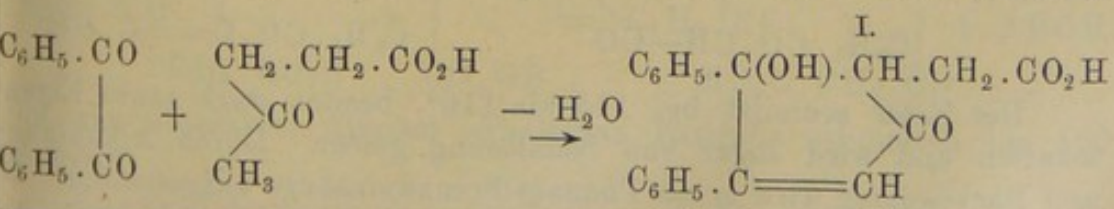
1. Monocarbonsäuren.

Diphenyl-4,5-oxy-5-cyklopenten-3-on-2-carbonsäure-1 oder Anhydracetonbenzilcarbonsäure, $(C_6H_5)_2.C_5H_2(OH)O.CO_2H$, bildet sich durch Erwärmen von Benzil und Acetondicarbonsäure mit alkoholischer Kalilauge (Japp und Lander[3]):



Sie kristallisiert wasserfrei aus heißem Wasser oder verdünnter Essigsäure in dicken Tafeln, mit 1 Mol. Kristallwasser in dünnen Tafeln, welche von wenig Schwefelsäure intensiv rot gefärbt werden. Schmelzpunkt in wasserfreiem Zustande 167 bis 168°. Wird sie kurze Zeit mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so entsteht Diphenyl-4,5-cyklopentenon-2 (Schmelzp. 110°). Durch Oxydation mit Natriumhypobromit geht sie in Diphenylmaleïnsäureanhydrid und Diphenylfumarsäure über.

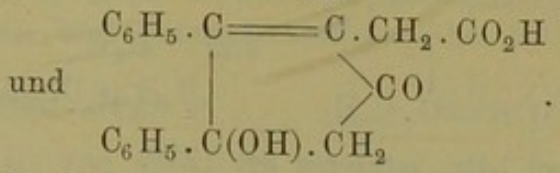
Analog reagiert Benzil mit Lävulinsäure unter Bildung von zwei strukturisomeren Säuren, der Diphenyl-4,5-oxy-5-cyklopenten-3-on-2-essigsäure-1 (Formel I.) und Diphenyl-4,5-oxy-4-cyklopenten-5-on-2-essigsäure-1 (Formel II.) (Japp und Murray[2]):



---

[1]) Proc. chem. Soc. **19**, 18 (1903); Chem. Centralbl. **1903**, I, 568. — [2]) Journ. chem. Soc. **71**, 144 (1897). — [3]) Ibid. **71**, 139 (1897).

II.



und

Erstere ist als β-, letztere als α-Anhydrobenzillävulinsäure bezeichnet worden.

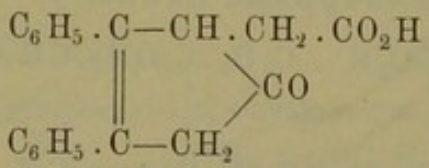
Die α-Säure (Formel II.) kristallisiert in farblosen Nadeln, welche bei 178 bis 179° schmelzen. Mit Hydroxylamin entsteht ein Oxim (Schmelzp. 122 bis 123°), nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{16}O_4 + H_2N.OH + H_2 = C_{19}H_{18}O_3(NOH) + H_2O.$$

Die β-Säure (Formel I.) existiert nur in Form ihres Laktons, $C_{19}H_{14}O_3$, welches bei 151 bis 152° schmilzt.

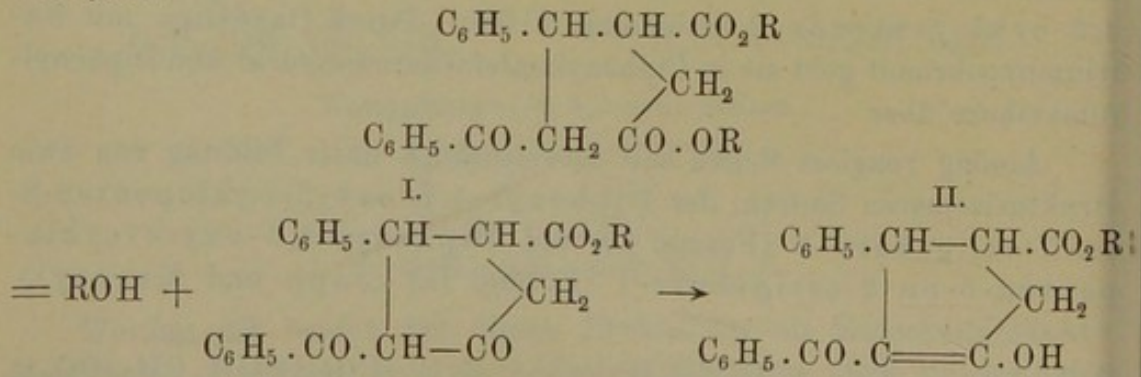
Beide Säuren gehen beim kurzen Kochen mit Jodwasserstoffsäure, unter Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff, in Diphenyl-4,5-cyklopenten-4-on-2-essigsäure-1 über, wobei zugleich die doppelte Bindung eine andere Stelle einnimmt, da die Säure zu Diphenylfumarsäure und -maleïnsäureanhydrid oxydiert wird.

Letztere hat die Konstitution:



Sie schmilzt bei 126 bis 127° und gibt ein bei 183 bis 184° schmelzendes Oxim, $C_{19}H_{17}NO_3$.

Benzoyl-2-phenyl-3-cyklopentanon-1-carbonsäure-4-methylester erhielten Stobbe und Murray[1]) durch innere Kondensation von γ-Phenacyl-γ-phenylbrenzweinsäureester vermittelst Natriummethylat:

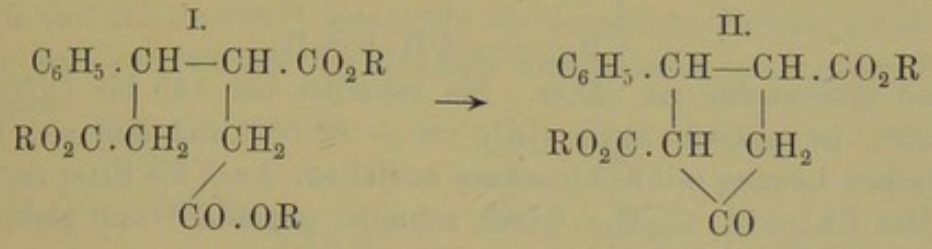


Der Ester schmilzt bei 115 bis 116°, besitzt stark saure Eigenschaften und wird sogar von Sodalösung gelöst. Durch Alkalilauge und Barytwasser wird er zu Phenacylbrenzweinsäure aufgespalten. In festem Zustande besitzt er die Ketoform (I.), welche in Lösung in die

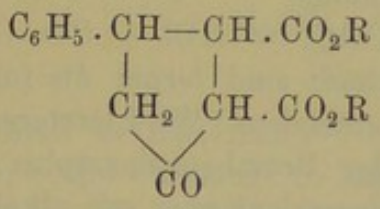
[1]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 111 (1901).

Enolform (II.) übergeht. Die Bedingungen dieser Umwandlung sind von Stobbe und Werdermann[1]) genau untersucht, wodurch die Tautomerisationserscheinung in interessanter Weise beleuchtet worden ist.

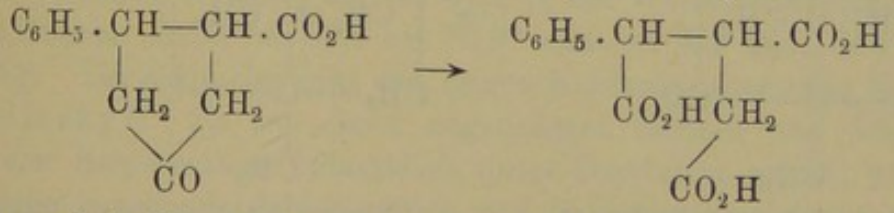
Der durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemenge von Bernsteinsäureester und Zimtsäureester entstehende β-Phenylbutan-$\alpha\gamma\delta$-tricarbonsäureester (I.) geht, in der ätherischen Lösung mit Natriummethylat behandelt, in den Methylester einer Phenylcyklopentanondicarbonsäure über, welcher entweder nach Formel II. oder III. konstituiert ist und bei 94° schmilzt (Stobbe und Fischer[2]):



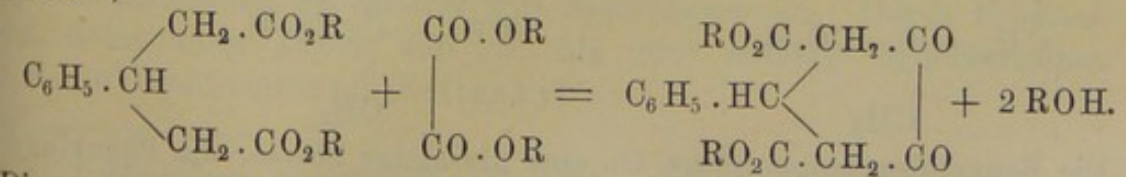
oder



Durch Erwärmen mit Natronlauge tritt Aufspaltung zu der ursprünglichen Phenylbutantricarbonsäure ein. Mit starker Schwefelsäure bis zur Lösung gekocht, geht der Phenylcyklopentanondicarbonsäureester in die Phenyl-3-cyklopentanon-1-carbonsäure-4 über, welche bei 117 bis 118° schmilzt und die folgende Konstitution hat, da sie von Salpetersäure zu α-Phenyltricarballylsäure oxydiert wird.



Phenyl-4-diketo-1,2-cyklopentandicarbonsäure-3,5-diäthylester bildet sich durch Kondensation von β-Phenylglutarsäureester mit Oxalester in Gegenwart von Natriumalkoholat (Dieckmann[3]):



Die aus absolutem Alkohol erhaltenen Kristalle schmelzen bei 160 bis 161°.

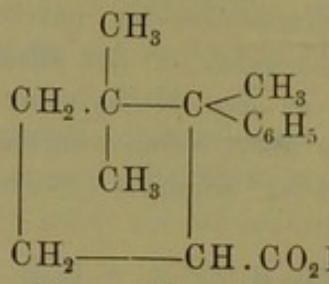
Phenyldihydroisolauronolsäure, $C_6H_5 \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2H$,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **326**, 347 (1903). — [2]) Ibid. **315**, 219, 232, 239 (1901). — [3]) Ber. d. deutsch. chem Ges. **32**, 1932 (1899).

entsteht nach Burcker[1]), neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid und Benzol:

$$C_{10}H_{14}O_3 + C_6H_6 = C_{15}H_{20}O_2 + CO.$$

Blanc[2]) legte ihr die Konstitution



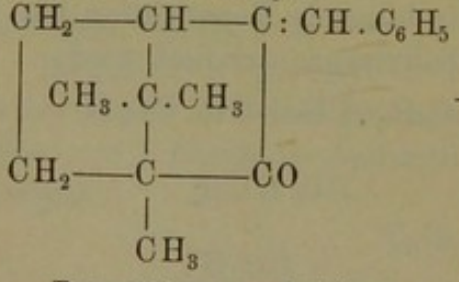
bei und untersuchte sie näher. Sie schmilzt bei 135 bis 137°, siedet bei 320°, ist optisch aktiv ($[\alpha]_D = +6^0\ 56'$) und läßt sich aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure ausfällen. Auch die Ester sind aktiv.

Das Chlorid, $C_{14}H_{19}.COCl$, schmilzt gegen 60° und zersetzt sich bei 140° nach der Gleichung:

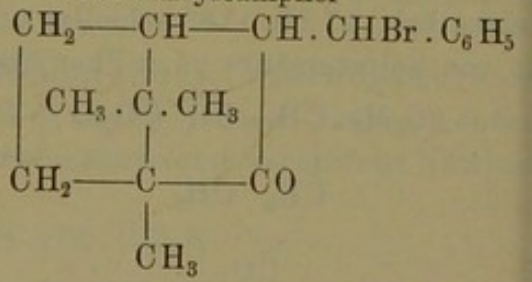
$$C_{14}H_{19}.COCl = HCl + CO + C_{14}H_{18}.$$

Mit Campher verwandt sind ferner die folgenden Körper, welche aus Benzylidencampher entstehen. Wird letzterer oder sein Bromwasserstoffadditionsprodukt, der Brombenzylcampher, mit Bromwasserstoff-Eisessig, oder der Brombenzylcampher mit alkoholischer Kalilauge oder alkoholischem Ammoniak erhitzt, so entstehen gleichzeitig Benzylidencampholsäure und Phenyloxyhomocampholsäure (Haller und Minguin[3]):

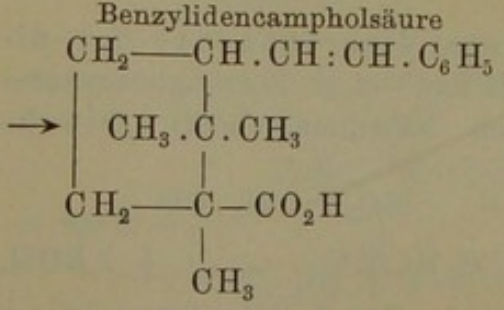
Benzylidencampher



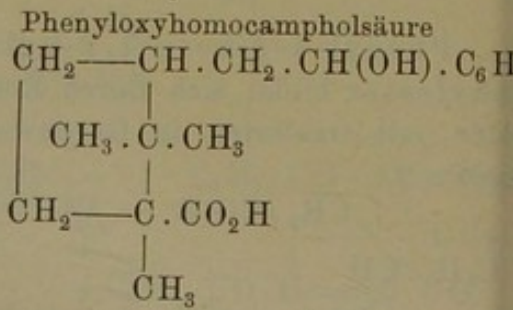
Brombenzylcampher



Benzylidencampholsäure



Phenyloxyhomocampholsäure



Die Benzylidencampholsäure ist eine glasartige Masse, die Phenyloxyhomocampholsäure schmilzt bei 217°. Bromwasserstoff-Eisessig wirkt auf letztere ein, unter Bildung von Phenylbromhomocampholsäure, $HO_2C.C_8H_{14}.CH_2.CHBr.CO_2H$, welche den Schmelzp. 135° aufweist.

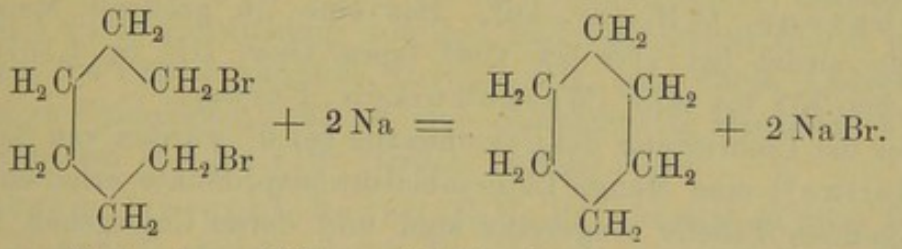
[1]) Bull. soc. chim. [3] **13**, 901 (1895). — [2]) Ibid. [3] **21**, 837 (1899). — [3]) Compt. rend. **130**, 1362 (1900); **133**, 79 (1901).

4. Gruppe des Cyklohexans oder Hexamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Der Stammkohlenwasserstoff, das Cyklohexan oder Hexamethylen, C_6H_{12}, welcher auch Naphten genannt worden ist, wurde, wie schon vorher (S. 56) angegeben, zuerst von Baeyer[1]) aus dem Cyklohexandion-1,4 bzw. Cyklohexandiol-1,4 (Chinit) synthetisch dargestellt. Perkin und Haworth[2]) gelangten zu demselben Körper durch Einwirkung von Natrium auf die siedende alkoholische Lösung des Bromcyklohexans:



In reinem Zustande erhielt es Zelinsky[3]) aus dem Jodcyklohexan durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung.

Das Cyklohexan ist der Hauptbestandteil der um 80° siedenden Fraktion des kaukasischen Petroläthers, worin es zuerst von Markownikow[4]) isoliert und später in fast reinem Zustande dargestellt wurde[5]). Außerdem ist es von Fortey[6]) in galizischem und amerikanischem Erdöl aufgefunden worden. Sabatier und Senderens stellten es durch Leiten der mit Wasserstoff beladenen Benzoldämpfe über fein verteiltes Nickel[7]) dar; es wird in der Weise leicht dargestellt.

Cyklohexan siedet bei 80,8 bis 80,9° und hat das spez. Gew. $D_4^{19.5} = 0{,}7788$. Der Schmelzpunkt des reinen Kohlenwasserstoffes liegt bei 6,4° (Zelinsky[8]). Es hat einen angenehmen Geruch und wird von wasserfreier Salpetersäure allmählich unter Oxydation gelöst, während gewöhnliche rauchende Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure in der Kälte gar nicht einwirken. Von konzentrierter Salpetersäure (1,42) wird es zu Adipinsäure oxydiert[9]), verdünnte (1,075) liefert die Nitroverbindung $C_6H_{11}.NO_2$. Gegen Halogene ist es bei gewöhnlicher Temperatur indifferent, bei höherer tritt Substitution ein. Durch Erhitzen mit Brom unter Druck auf 150 bis 200° entsteht symmetrisches 1,2,4,5-Tetrabrombenzol (Zelinsky).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **278**, 111 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 216 (1894). — [3]) Ibid. **28**, 780, 1022 (1895); **34**, 2799 (1901). — [4]) Ibid. **28**, 577 (1895). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **301**, 154; **302**, 1 (1898). — [6]) Chem. Centralbl. **1897**, II, 540; **1898**, I, 1294; Journ. Chem. Soc. **73**, 932 (1899). — [7]) Compt. rend. **132**, 210, 1254 (1901). — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2802 (1901). — [9]) Markownikow, Ann. Chem. Pharm. **302**, 34 (1898); Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1771 (1899).

Das aus dem Petroläther durch fraktionierte Destillation erhaltene Cyklohexan enthält noch Verunreinigungen, ist aber zu den meisten präparativen Zwecken anwendbar. Da konzentrierte Salpetersäure die meisten Verunreinigungen des rohen Petroleumcyklohexans (Siedep. 80 bis 82°) leichter angreift als das Cyklohexan selbst, so läßt sich aus den öligen Rückständen bei der Adipinsäuredarstellung (S. 108) nach vollendeter Oxydation ein ziemlich reiner Kohlenwasserstoff gewinnen[1].

Bei der Einwirkung von trockenem Chlor unter Erwärmen oder feuchtem Chlor in der Kälte (vgl. S. 398) entsteht hauptsächlich Monochlorcyklohexan, $C_6H_{11}Cl$, eine stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 141,3 bis 141,6° (Druck 768 mm) siedet und das spez. Gew. $D_{15}^{15} = 0{,}9800$ zeigt (Fortey[2]). Nebenbei treten zwei Dichlorcyklohexane, $C_6H_{10}Cl_2$, auf. Das eine, in größerer Menge entstehende siedet bei 193 bis 194° (spez. Gew. $D_{15}^{15} = 1{,}1678$), das zweite bei 201 bis 202° (Markownikow, Fortey).

Bei der Chlorierung des Cyklohexans bei 0° wurden von Sabatier und Mailhe[3]) eine Menge Chlorsubstitutionsprodukte erhalten, die in der folgenden Tabelle eingereiht sind und deren Chlorgehalt mit der Zeit der Einwirkung wächst. Die Gegenwart von Chlorjod oder Antimonchlorid ist dabei ohne Nutzen, Aluminiumchlorid wirkt sogar schädlich.

	Siedepunkt (50 mm Druck)	Siedepunkt (gew. Druck)	D_0^0	Schmelzpunkt
1. Monochlorcyklohexan	—	141,6—142,6°	1,0161	—
2. Dichlorcyklohexan	105,5—106,5°	—	1,2056	—
Dichlorcyklohexan	106,5—107,5	189—191 (unter Zers.)	1,2060	—
3. Dichlor-1,2(?)-cyklohexan .	112,5—113,5	196 (unter Zers.)	1,2222	—
4. Trichlor-1,3,5(?)-cyklohexan	150,2—152,5	233 (unter Zers.)	1,5103	66°
5. „	139,5—141,5	222—224 (unter Zers.)	1,3535	—
6. „	142,5—145,5	226—228 (unter Zers.)	1,3611	—
7. Tetrachlorcyklohexan	—	—	1,6404	173
8. Tetrachlorcyklohexan . . .	170,5—172,5	—	1,5674	—
9. Hexachlorcyklohexan	—	—	—	130

Das Monochlorcyklohexan (1.) liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Cyklohexen (Siedep. 83 bis 84°), das Dichlorcyklohexan (2.) ein Chlorcyklohexen (Siedep. 143°). Aus dem Trichlorcyklohexan (4.)

[1]) Aschan, Privatmitteilung. — [2]) Journ. Chem. Soc. **73**, 932 (1898). — [3]) Compt. rend. **137**, 240 (1904); Bull. soc. chim. [3] **29**, 974 (1904).

entsteht mit Kali und etwas Alkohol bei 100° Benzol, aus dem Tetrachlorcyklohexan (7.) Monochlorbenzol. Die durch längere Einwirkung im Sonnenlicht erhaltenen zähflüssigen Chlorierungsprodukte gehen bei 25 mm Druck in mehrere zwischen 175 und 190° siedende Fraktionen über, aus welchen das unter (9.) genannte Hexachlorcyklohexan beim Abkühlen herauskristallisiert.

Monobromcyklohexan, $C_6H_{11}Br$, siedet bei 162 bis 163° und hat das spez. Gew. $D_{15}^{15} = 1{,}3290$.

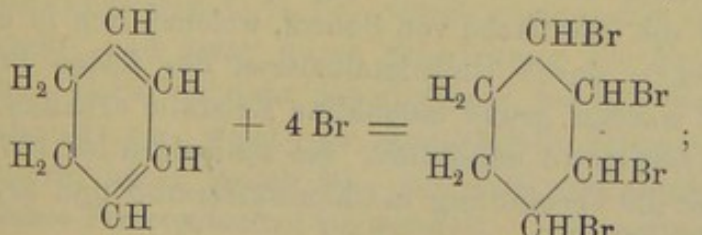
Dibrom-1,2-cyklohexan, $C_6H_{10}Br_2$, wird durch Addition von Brom an Tetrahydrobenzol erhalten. Es bildet ein schweres Öl vom Siedep. 145 bis 146° (Druck 100 mm) (Fortey).

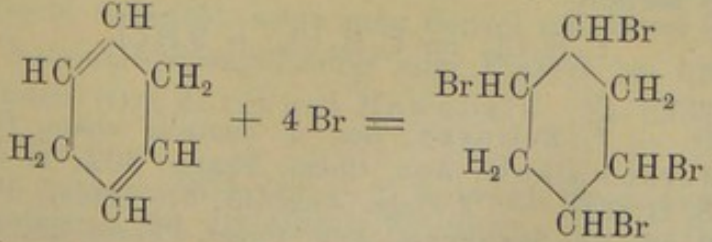
Das Chlor-1-jod-2-cyklohexan, $C_6H_{10}ClJ$, entsteht nach Brunel[1]) durch Einwirkung von Jod und Quecksilberchlorid auf das Jodhydrin des Cyklohexandiols, $C_6H_{10}J.OH$, oder durch Addition von Chlorjod an Cyklohexen. Es ist eine campherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 117 bis 118° (Druck 14 mm) siedet.

Dibrom-1,4-cyklohexan, $C_6H_{10}Br_2$, kommt in zwei Formen vor (v. Baeyer[2]), welche durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf die stereomeren Chinite (Cyklohexandiole-1,4) entstehen. Die trans-Verbindung ist fest und scheidet sich aus Äther in Kristallen vom Schmelzp. 113° ab. Die cis-Verbindung ist flüssig. Nach v. Baeyers Annahme kämen diesen Dibromiden folgende Konfigurationen zu (Br = X):

$$\underbrace{1.\ \frac{X}{X};\ \frac{X}{X}}_{\text{trans-}};\quad 2.\ \underset{\text{cis-}}{\frac{XX}{}}.$$

Für das Tetrabromcyklohexan, $C_6H_8Br_4$, welches durch Addition von Brom an Dihydrobenzol entsteht, kommen zwei Strukturformeln in Betracht, je nach der Konstitution des Dihydrobenzols:

I. 

II. 

[1]) Compt. rend. **135**, 1055 (1902). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 278, 94 (1894).

Fortey stellte aus dem von ihm aus Dichlorcyklohexan durc Destillation mit Chinolin erhaltenen Dihydrobenzol ein Tetrabrom cyklohexan vom Schmelzp. 184° dar. Denselben Körper erhie v. Baeyer schon früher aus seinem aus Dibrom-1,4-cyklohexan da gestellten Dihydrobenzol.

Jodcyklohexan, $C_6H_{11}J$, wurde zuerst von Baeyer[1]) durc Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Cyklohexanol da gestellt. Von dem Chlorcyklohexan ausgehend, kann man es durc Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1,96) im Rohr auf 145° erhalte doch ist hierbei die Ausbeute schlecht. Es ist ölig und siedet b gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei etwa 180°, unte 10 mm Druck bei 68,5 bis 69°[2]). Das spezifische Gewicht beträ bei 15° 1,626[3]).

Dijod-1,4-cyklohexan, $C_6H_{10}J_2$, wird bei der Einwirkung vo rauchender Jodwasserstoffsäure auf Chinit im Rohr gewonnen. W die Dibromverbindung (siehe oben), kommt es in zwei Stereomeren vo in der festen trans-Form vom Schmelzp. 144 bis 145° und d flüssigen cis-Form (v. Baeyer).

Zu den Halogensubstitutionsprodukten des Cyklohexans gehöre ferner die Hexachlor- und Hexabromadditionsprodukte des Benzo bzw. deren Halogenderivate, welche schon seit längerer Zeit bekannt sin

Benzolhexachlorid oder Hexachlor-1,2,3,4,5,6-cyklo hexan, $C_6H_6Cl_6$, wurde schon 1835 von Mitscherlich[4]) erhalten, inde er Benzol in großen, mit Chlor gefüllten Flaschen dem Sonnenlichte au setzte. Nach Lesimple[5]) und Heys[6]) entsteht es auch durch Ei leiten von Chlor in siedendes Benzol. Dabei sollen[7]), neben Su stitutionsprodukten, zunächst Benzoldichlorid, $C_6H_6Cl_2$, und Benzo tetrachlorid, $C_6H_6Cl_4$, entstehen; Additionsprodukte wurden ferner g bildet, wenn Benzol mit Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt wird[8]

Zur Bereitung des Hexachlorcyklohexans leitet man im Sonne licht Chlor auf die Oberfläche von Benzol, welches sich in einem große Kolben befindet[9]); durch Umkristallisieren des festen Produktes a heißem Benzol werden große monokline Kristalle erhalten, welche d α-Benzolhexachlorid darstellen. Sie schmelzen bei 157° und siede bei 288°, wobei die Verbindung in Chlorwasserstoff und asymmetrisch Trichlorbenzol zerfällt:

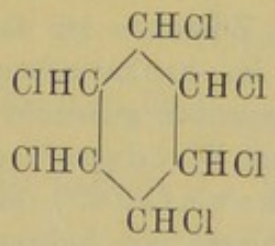
$$C_6H_6Cl_6 = C_6H_3Cl_3 + 3\,HCl.$$

---

[1]) Loc. cit. — [2]) Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 28 (1901). — [3]) Markownikow, Ann. Chem. Pharm. **302**, 12 (1898); Che Centralbl. **1898**, II, 578. — [4]) Pogg. Ann. **35**, 370 (1835); Peligot, An chim. phys. [2] **56**, 66; Laurent, Ann. Chem. Pharm. **23**, 68 (1837). [5]) Ibid. **137**, 123 (1866). — [6]) Zeitschr. f. Chem. **1871**, 293. — [7]) Mülle Jahresber. **1862**, 414. — [8]) Jungfleisch, ibid. **1868**, 355. — [9]) Lee und Everhart, Amer. Chem. Journ. **2**, 205 (1881).

Alkoholisches Kali bildet glatt dasselbe Trichlorbenzol. Zink entzieht dem α-Benzolhexachlorid in alkoholischer Lösung sämtliches Chlor und regeneriert daraus Benzol (Zinin[1]).

Das β-Benzolhexachlorid, ein Stereomeres der α-Verbindung[2]), entsteht neben dieser, wenn Chlor in siedendes Benzol im Sonnenlicht eingeleitet wird (Meunier[3]), oder indem Chlor durch Natronlauge, welche mit Benzol überschichtet ist, geleitet wird (Mattews[4]). Man trennt die in regulären Oktaëdern, Tetraëdern oder Würfeln kristallisierende β-Verbindung entweder durch 30stündiges Kochen der Rohverbindung mit starker Kaliumcyanidlösung, welche die α-Verbindung in Trichlorbenzol zerlegt, während jene unverändert bleibt, oder aber durch Destillation im Dampfstrome, wobei nur die α-Verbindung übergeht (Mattews). β-Benzolhexachlorid, welches durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wird, schmilzt bei 300° und sublimiert bei 310°. Von alkoholischem Kali wird es in asymmetrisches Trichlorbenzol zerlegt. Daraus geht hervor, daß die beiden Benzolhexachloride stereomer sind und die Konstitution



haben.

Auch das Heptachlor-1,1,2,3,4,5,6-cyklohexan, $C_6H_5Cl_7$, kommt in zwei stereomeren Formen vor. Mattews[5]) stellte sie in derselben Weise wie die isomeren Benzolhexachloride aus Chlorbenzol dar und trennte sie durch Wasserdampfdestillation voneinander. Die flüchtige α-Verbindung schmilzt bei 146°, die nicht flüchtige β-Verbindung bei 260°. Beide gehen durch Überhitzung oder Behandeln mit alkoholischem Kali in 1,3,4,5-Tetrachlorbenzol über.

Benzolhexabromid, $C_6H_6Br_6$, wurde auch zuerst von Mitscherlich[6]) dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Brom auf Benzol im Sonnenlicht. Dabei entsteht die niedriger, bei 212 bis 215° schmelzende α-Verbindung, welche in rhombischen Prismen kristallisiert und in Chloroform leicht löslich ist. Sie wird von alkoholischem Kali in asymmetrisches Tribrombenzol verwandelt. Die zweite oder β-Modifikation entsteht nebenbei, wenn man Benzol mit Brom in Gegenwart einer 1 proz. Natriumhydroxydlösung oder Wasser bei niedriger Temperatur behandelt (Orndorff und Howells[7]). Es bildet monokline,

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. **1871**, 284. — [2]) Friedel, Chem. Centralbl. **1891**, I, 661. — [3]) Compt. rend. **98**, 436 (1884); vgl. Schüpphaus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2256 (1884). — [4]) Chem. Centralbl. **1891**, I, 661. — [5]) Ibid. **1892**, I, 315. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **16**, 173 (1835). — [7]) Chem. Centralbl. **1896**, I, 1163.

bei 253° schmelzende Prismen, welche in siedendem Chloroform schwer löslich sind.

Methylcyklohexan, $C_6H_{11}.CH_3$, erhielten Zelinsky und Generosow[1]) aus α-Methylpimelinsäure, und zwar über das zugehörige cyklische Keton und den entsprechenden Alkohol. Dieser wurde durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1,96) auf 230° in den Kohlenwasserstoff verwandelt. Da letzterer durch Jodwasserstoffsäure eine Isomerisierung zu Dimethylcyklopentan erfährt, wird er besser und in reinerem Zustande durch Reduktion des Methyljodcyklohexans mit Zinkstaub und Eisessig (Knövenagel und Tübben[2]) oder beim Kochen des Methyl-1-brom-3-cyklohexans mit Zinkstaub und Alkohol (Markownikow[3]) dargestellt. Erwähnenswert sind ferner die Synthesen des Methylcyklohexans aus Chlorcyklohexan und Zinkmethyl (Kursanow[4]), aus Toluol durch katalytische Hydrierung mittels fein verteiltem Nickel (Sabatier und Senderens[5]), sowie aus Hexahydro-o-toluylsäure, beim Erhitzen mit Chlorzink (Einhorn[6]).

In nicht völlig reinem Zustande ist das Methylcyklohexan schon 1885 von Milkowsky[7]) im kaukasischen Petroläther aufgefunden worden. Mit Dimethylcyklopentan gemischt kommt es wahrscheinlich auch in dem Hexahydrotoluol Wredens[8]) vor, sowie in dem Kohlenwasserstoff, welchen Markownikow[9]) aus Suberylalkohol (Cycloheptenol) bei stärkerem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhielt.

Methylcyklohexan ist eine wasserhelle, ligroinähnlich riechende Flüssigkeit, welches bei 103° (korr.), bei 100,2° unter 751 mm Druck siedet und das spez. Gew. $D_4^{18,5} = 0{,}7662$ (Knövenagel und Tübben) besitzt; Markownikow[3]) gibt $D_0^0 = 0{,}7859$ und $D_0^{20} = 0{,}7697$ an. Gegen Reagenzien verhält es sich wie die Homologen. Brom und Aluminiumchlorid führen es in das bei 282 bis 283° schmelzende Pentabromtoluol über, wodurch selbst die kleinsten Mengen desselben identifiziert werden können (Zelinsky und Generosow). Von rauchender, stickoxydfreier Salpetersäure wird es erst nach längerem Stehen gelöst. Über seine Isomerisation zu Dimethylcyklopentan vgl. S. 237.

Durch Einwirkung von Chlor auf rohes Methylcyklohexan des Erdöls (Heptanaphten) erhielt Milkowsky[10]) das Heptanaphtenchlorid, $C_7H_{13}Cl$, eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 157 bis 159° und spez. Gew. 0,9769 bei 0°, 0,9589 bei 20°. Wie Spindler[11])

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 729 (1896); vgl. Zelinsky, ibid. **30**, 1537 (1897). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **297**, 159 (1897). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1023 (1903). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2972 (1899). — [5]) Compt. rend. **132**, 210, 1254 (1901). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 161 (1898). — [7]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **17**, 37 (1885). — [8]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 179 (1877). — [9]) Journ. prakt. Chem. [2] **46**, 104 (1892); **49**, 430 (1894); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1216 (1897). — [10]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **17**, 37 (1885). — [11]) Ibid. **23**, 40 (1891).

gezeigt hat, ist letzteres kein einheitliches Produkt, da es sich in drei Hauptfraktionen, 150 bis 155°, 155 bis 157° und 157 bis 159°, zerlegen läßt.

Nach Markownikow[1]), welcher einige von den in der folgenden Tabelle verzeichneten Verbindungen von neuem dargestellt und ihnen etwas andere Konstanten beigibt, treten die aus aktivem Methyl-1-cyklohexanol-3 dargestellten 3-Halogenderivate in zwei stereoisomeren Modifikationen auf, von denen die eine unbeständiger ist.

In folgender Tabelle seien die aus synthetischem Material dargestellten Halogensubstitutionsprodukte des Methylcyklohexans angeführt:

Name	Formel	Siedepunkt	Spez. Gewicht
Methyl-1-chlor-1-cyklohexan[2])	$CH_3 . C_6H_{10}Cl$	53—55° (Druck 40 mm) 148—151° (ohne Zersetz.)	—
Methyl-1-chlor-3-cyklohexan[3])	$CH_3 . C_6H_{10}Cl$	56—57° (Druck 10 mm)	$D_4^{15} = 0{,}9706$
Methyl-1-dichlor-3,3-cyklohexan[4])	$CH_3 . C_6H_9Cl_2$	unbeständig	—
Methyl-1-brom-3-cyklohexan[5])	$CH_3 . C_6H_{10}Br$	70—71° (Druck 10 mm)	$D_4^{15} = 1{,}2543$
Methyl-1-brom-3-cyklohexan, aktives[6])	$CH_3 . C_6H_{10}Br$	62° (Druck 8 mm)	$D_4^{19} = 1{,}2789$; $\alpha_D = +5°45'$ (in 2 dcm-Rohr)
Methyl-1-dibromcyklohexan[7])	$CH_3 . C_6H_9Br_2$	117—118° (Druck 20 mm)	$D_4^{15} = 1{,}5176$
Methyl-1-jod-3-cyklohexan[8])	$CH_3 . C_6H_{10}J$	82—83° (Druck 10 mm)	$D_4^{15} = 1{,}5516$

Dimethylcyklohexane, $C_6H_{10}(CH_3)_2$.

Als gem- oder Dimethyl-1,1-cyklohexan betrachten Zelinsky und Lepeschkin[9]) das Dihydro-Isolaurolen, C_8H_{16},

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1023 (1903). — [2]) Markownikow und Tscherdyntzew, ibid. **32**, 202 (1900); Chem. Centralbl. **1900**, II, 630. — [3]) Knövenagel, Ann. Chem. Pharm. **297**, 153 (1897). — [4]) Klages, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2568 (1899). — [5]) Knövenagel, Ann. Chem. Pharm. **297**, 153 (1897); Kondakow und Schindelmeiser, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 482, 576 (1900). — [6]) Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1534 (1897). — [7]) Knövenagel, Ann. Chem. Pharm. **297**, 159 (1897). — [8]) Wallach, ibid. **289**, 343 (1896); Knövenagel, ibid. **297**, 154 (1897); Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1534 (1897). — [9]) Ann. Chem. Pharm. **319**, 303 (1901); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 549 (1902).

welches durch Hydrierung des aus Isolauronolsäure durch Kohlendioxydabspaltung erhaltenen Isolaurolens entsteht. Dihydroisolaurolen bildet eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 114° siedet, das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}7728$ besitzt und optisch inaktiv ist.

Dimethyl-1, 2-cyklohexan, $C_6H_{10}(CH_3)_2$, erhielten Sabatier und Senderens[1]) aus o-Xylol nach ihrer mehrmals erwähnten Methode als campherartig riechende, bei 126° (korr.) siedende Flüssigkeit $D_4^0 = 0{,}8008$.

Dimethyl-1,3-cyklohexan wurde in rohem Zustande zuerst von Beilstein und Kurbatow[2]), später von Markownikow und Oglobin[3]) aus kaukasischem Petroleum abgeschieden und Oktonaphten genannt. Unrein entsteht es ferner durch Erhitzen von m-Xylol, von Camphersäure (Wreden[4]) und von Heptanaphtensäure (Aschan[5]) mit Jodwasserstoffsäure. Synthetisch stellte Zelinsky[6]) den Körper aus dem Dimethyl-1,3-cyklohexanon-2 nach dem Verfahren 2c (S. 391) dar, Knövenagel[7]) aus Dimethyl-1, 3-jod-5-cyklohexan durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, Sabatier und Senderens[8]) durch katalytische Hydrierung des m-Xylols mit molekularem Nickel.

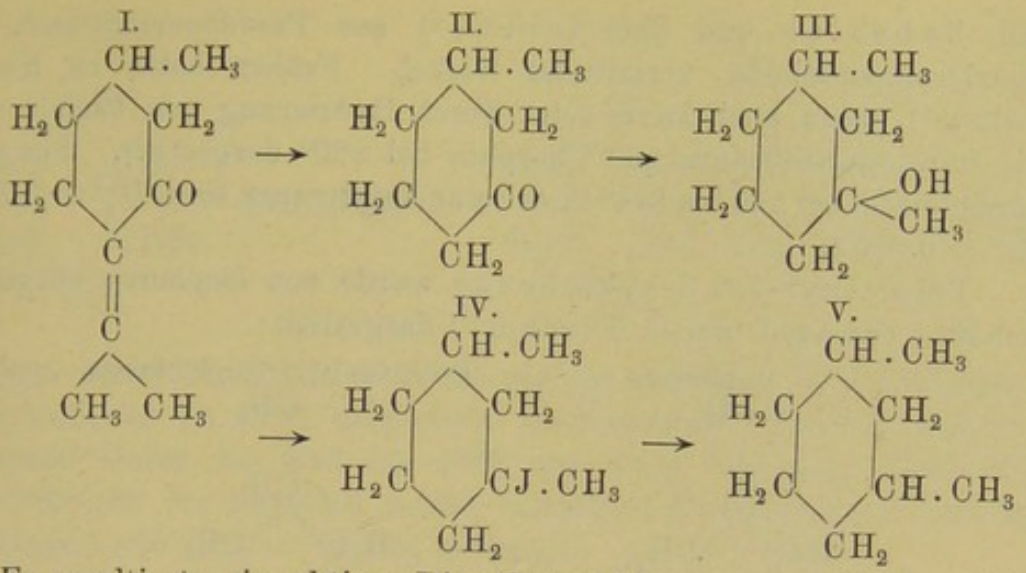
Der Kohlenwasserstoff ist eine ligroinartig riechende Flüssigkeit, welche bei 120° (Druck 744 mm) siedet und das spez. Gew. $D_4^{18} = 1{,}7736$ besitzt. Beim Erhitzen mit Salpeter-Schwefelsäure bildet sich symmetrisches Trinitro-m-xylol vom Schmelzp. 175°, wodurch es erkannt werden kann.

Durch Einwirkung von rauchender Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5 entstehen Dimethyl-1,3-brom-5- und Dimethyl-1,3-jod-5-cyklohexan, $(CH_3)_2C_6H_9Br$ und $(CH_3)_2C_6H_9J$, welche bei 67 bis 69° (Druck 6 mm) bzw. 92 bis 93° (Druck 10 mm) sieden. Ersteres zeigt $D_4^{15} = 1{,}2037$, letzteres $D_4^{15} = 1{,}439$ (Knövenagel).

Ein optisch-aktives Dimethyl-1,3-cyklohexan wurde von Zelinsky[9]) in folgender Weise dargestellt. Er baute aus dem aus aktivem Pulegon (I.) erhaltenen Methyl-2-cyklohexanon-3 (II.) vermittelst Magnesiummethyljodid das Dimethyl-1,3-cyklohexanol-3 (III.) auf und führte dieses über das bei 84° siedende 3-jodid (IV.) in gewöhnlicher Weise in den Kohlenwasserstoff (V.) über:

---

[1]) Compt. rend. **132**, 210, 1254 (1901). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1820 (1880). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 329 (1883). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 156 (1877); vgl. Ballo, ibid. **197**, 322 (1879); Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 923 (1892); Balbiano und Angeloni, Chem. Centralbl. **1904**, II, 955. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2710 (1891). — [6]) Ibid. **28**, 781 (1895). — [7]) Ann. Chem. Pharm. **297**, 167 (1898). — [8]) Loc. cit. — [9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2680 (1902).



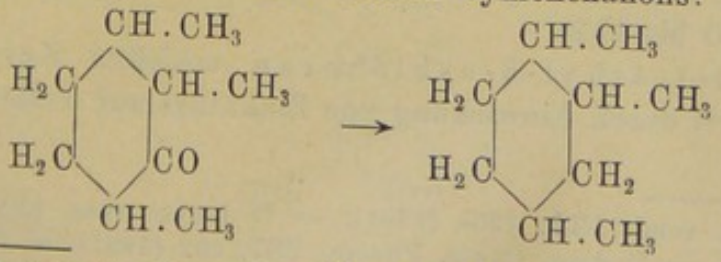
Es resultierte ein aktives Dimethylcyklohexan vom Siedep. 119,5 bis 120° (Druck 739 mm) und spez. Gew. $D_4^{26} = 0{,}7661$; $[\alpha]_D$ wurde zu + 0,69 gefunden.

Dimethyl-1,4-cyklohexan, das vierte Isomere, wurde aus dem Dimethyl-1,4-cyklohexandiol-2,5 (Dimethylchinit) durch Überführung in das Dibromid, $(CH_3)_2 . C_6H_8Br_2$ (cis-Modifikation flüssig, trans-Modifikation fest; Schmelzp. 93 bis 94°) und Reduktion derselben vermittelst Zinkpalladiums dargestellt (Zelinsky und Naumow[1]). Ferner entsteht es durch Hydrierung von p-Xylol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (Sabatier und Senderens[2]). Es stellt eine fenchelartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 120° (korr.) und spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}7690$, $D_4^0 = 0{,}7866$ dar. Brom und Aluminiumbromid führen es in Tetrabrom-p-xylol vom Schmelzp. 252 bis 253° über, wodurch es erkannt werden kann.

Anhangsweise sei hier das Äthylcyklohexan, $C_6H_{11} . C_2H_5$, kurz erwähnt. Es entsteht aus Zinkäthyl auf Chlorcyklohexan (Kursanow[3]), sowie aus Äthylbenzol (Sabatier und Senderens). Letzere geben den Siedep. 130° (korr.) und das spez. Gew. $D_4^0 = 0{,}8025$ an.

Trimethylcyklohexane, $C_6H_9(CH_3)_3$ und Isomeren.

Trimethyl-1, 2, 4-cyklohexan, Hexahydropseudocumol, erhielten Zelinsky und Reformatzky[4]) durch Umwandlung des aus $\alpha\beta\varepsilon$-Trimethylpimelinsäure entstehenden Cyklohexanons:

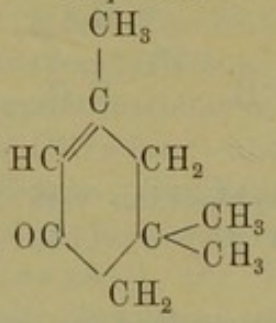


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3206 (1898). — [2]) Compt. rend. **132**, 1254 (1901). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2973 (1899). — [4]) Ibid. **28**, 2943 (1895); **29**, 214 (1896).

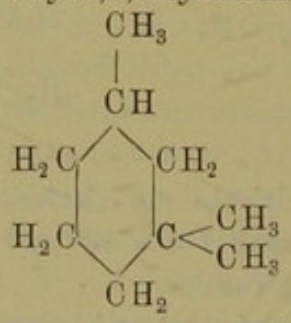
und Sabatier und Senderens[1]) aus Pseudocumol nach der Hydrierungsmethode vermittelst Nickel. Früher hatte es Konowalow[2]), wenn auch kaum rein, durch Hydrierung von Pseudocumol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 280° dargestellt. Der reine Körper siedet bei 143 bis 144° (korr.) und hat das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}7807$, $D_4^0 = 0{,}8052$.

Trimethyl-1,3,3-cyklohexan wurde von Isophoron ausgehend von Knövenagel und C. Fischer[3]) dargestellt:

Isophoron



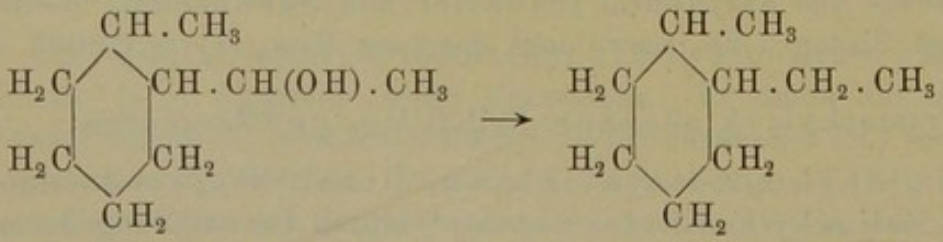
Trimethyl-1,3,3-cyklohexan



Es siedet bei 137 bis 138° und besitzt das spez. Gew. $D_4^{15} = 0{,}7848$.

Trimethyl-1,3,5-cyklohexan, Hexahydromesitylen, wurde zuerst von Baeyer[4]) in unreinem Zustande durch Erhitzen von Mesitylen mit Jodphosphonium dargestellt; durch die angewandte hohe Temperatur war wahrscheinlich eine partielle Isomerisation eingetreten. Derselbe Kohlenwasserstoff soll, neben Pseudocumol und Hexahydropseudocumol (?), bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Campholsäure entstehen (Guerbet[5]). Rein wurde das Trimethylen-1,3-5-cyklohexan von Sabatier und Senderens[6]) dargestellt. Der Siedepunkt wurde von letzteren zu 137 bis 139° (korr.), das spez. Gew. zu $D_4^0 = 0{,}7884$ gefunden.

Methyl-1-äthyl-2-cyklohexan entsteht nach Perkin jun. und Kipping[7]) durch Reduktion von Methyl-1-hexamethylenmethylcarbinol:

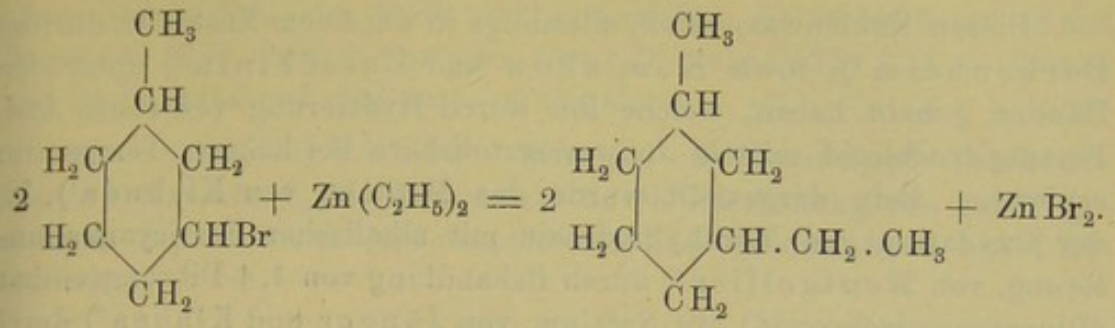


Die erhaltene, leicht bewegliche, nach Petroläther riechende Flüssigkeit siedet bei 150 bis 152°.

Methyl-1-äthyl-3-cyklohexan erhielten Zelinsky und Oberländer[8]) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf 1-Methyl-3-bromcyklohexan:

---

[1]) Compt. rend. **132**, 1254 (1901). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **19**, 255 (1887). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **297**, 202 (1897). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **155**, 273 (1870). — [5]) Ann. chim. phys. [7] **4**, 296 (1895). — [6]) Loc. cit. — [7]) Journ. Chem. Soc. **57**, 13 (1890). — [8]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 496 (1899).

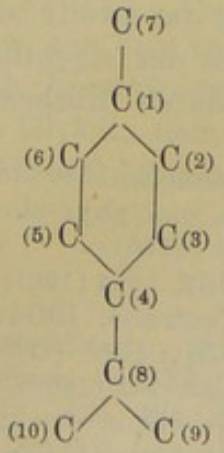


Eine aktive Modifikation wurde wie das homologe aktive Dimethyl-1,3-cyklohexan (S. 593) dargestellt (Zelinsky[1]). Ersterer Kohlenwasserstoff siedet bei 149 bis 150° und zeigt das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}7989^0$ (?); für letzteren wurden dieselben Konstanten zu 148 bis 149° (korr.) und $D_4^{17} = 0{,}7896$ gefunden.

Normal-Propylcyklohexan oder Hexahydrocumol, $C_6H_{11}.C_3H_7$, wurde von Kursanow[2]) durch Einwirkung von Zinkpropyljodid auf Chlorcyklohexan erhalten. Sabatier und Senderens stellten es aus Propylbenzol dar. Es siedet bei 153 bis 154° (korr.) und zeigt das spez. Gew. $D_4^0 = 0{,}8091$.

p-Menthan, $C_{10}H_{20}$, und Halogenderivate.

Dieser wichtige Kohlenwasserstoff, seiner Zusammensetzung nach das Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexan oder Hexahydrocymol, bildet die gesättigte Stammsubstanz vieler monocyklischer Terpene und Campherarten, wie der Limonene (des Dipentens), des Terpinens, Terpinolens, Menthols usw. Dem entsprechend ist demselben von Baeyer[3]) der Name Terpan, von Wagner[4]) die Bezeichnung Menthan gegeben worden; wir ziehen die letztere vor. Die Nomenklatur seiner Derivate wird durch das folgende vom Ersteren gegebene Schema erläutert:

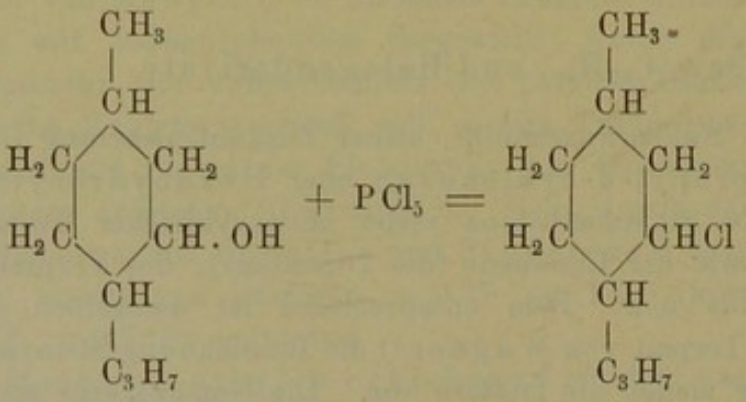


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2680 (1902). — [2]) Ibid. **34**, 2035 (1901); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 161 (1899). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 436 (1894). — [4]) Ibid. **27**, 1636 (1894).

Diesen Kohlenwasserstoff, allerdings in unreinem Zustande, dürften Berkenheim[1]), sowie Kondakow und Lutschinin[2]) unter den Händen gehabt haben, welche ihn durch Hydrierung von Pinen bzw. Pinenhydrochlorid mittels Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur erhielten. Rein dargestellt wurde das Menthan von Kishner[3]), bei der Oxydation von Menthylhydrazin mit alkalischer Ferricyankaliumlösung, von Montgolfier[4]) durch Behandlung von 1,4-Dibrommenthan (Dipentenhydrobromid) mit Natrium, von Jünger und Klages[5]) durch Einwirkung von Natrium und siedendem Alkohol auf Menthylchlorid (3-Chlormenthan), sowie von Sabatier und Senderens[6]) durch Hydrierung von Cymol, Limonen und Terpinen mittels Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel.

p-Menthan siedet bei 179 bis 181° und besitzt das spez. Gew. D_4^0 = 0,8132. Es ist gegen Brom, rauchende Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure indifferent. Durch verdünnte Salpetersäure (1,075) wird es im Rohr zu verschiedenen Mononitroderivaten[7]) nitriert.

Menthylchlorid oder Methyl-1-isopropyl-4-chlor-3-cyklohexan, $C_{10}H_{19}Cl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthol (Walter[8]):



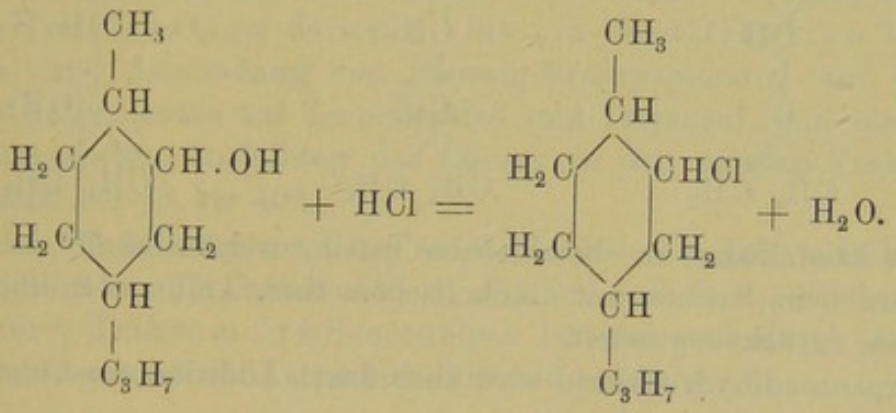
oder von konzentrierter Salzsäure bei 100°[9]). Das Produkt ist indes nicht einheitlich, sondern besteht wenigstens aus zwei Isomeren[10]), von denen das eine sekundär, das zweite tertiär und unter Umlagerung entstanden ist. Jenes, welches das eigentliche Menthylchlorid darstellt, wurde von Kursanow[11]) durch Kochen des rohen Produktes mit

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 686 (1892). — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] **60**, 257 (1899). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 872, 1039 (1899). — [4]) Ann. chim. phys. [5] **19**, 158 (1880). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 317 (1896). — [6]) Compt. rend. **132**, 1254 (1901). — [7]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 237 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, I, 1517; vgl. Konowalow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 1027 (1899); Chem. Centralbl. **1900**, I, 975. — [8]) Ann. Chem. Pharm. **32**, 292 (1839). — [9]) Ibid. **120**, 351 (1861). — [10]) Slavinski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 118 (1897); Chem. Centralbl. **1897**, I, 1058; Kondakow und Lutschinin, Journ. prakt. Chem. [2] **60**, 257 (1899); vgl. Berkenheim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 686 (1892); Kondakow, ibid. **28**, 1618 (1895). — [11]) Ann. Chem. Pharm. **318**, 327 (1901); vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 686 (1892); Jünger und Klages, ibid. **29**, 314 (1896).

alkoholischem Kali oder Anilin rein dargestellt. Es siedet unter 38 mm Druck bei 114°, besitzt das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9535$; $D_0^{20} = 0{,}9411$ und ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -50^0 56'$.

Carvomenthylchlorid, Methyl-1-isopropyl-4-chlor-2-cyklohexan, $C_{10}H_{19}Cl$, entsteht durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Salzsäure auf Carvomenthol bei 160° (Kondakow und Lutschinin[1]):



Es riecht nach Menthylchlorid, siedet unter 9 mm Druck bei 82 bis 85°, zeigt das spez. Gew. $D_4^{21} = 0{,}9450$ und ist inaktiv. Klages und Kraith[2]), welche dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvomenthol erhielten, geben den Siedepunkt zu 85° bei 20 mm Druck an.

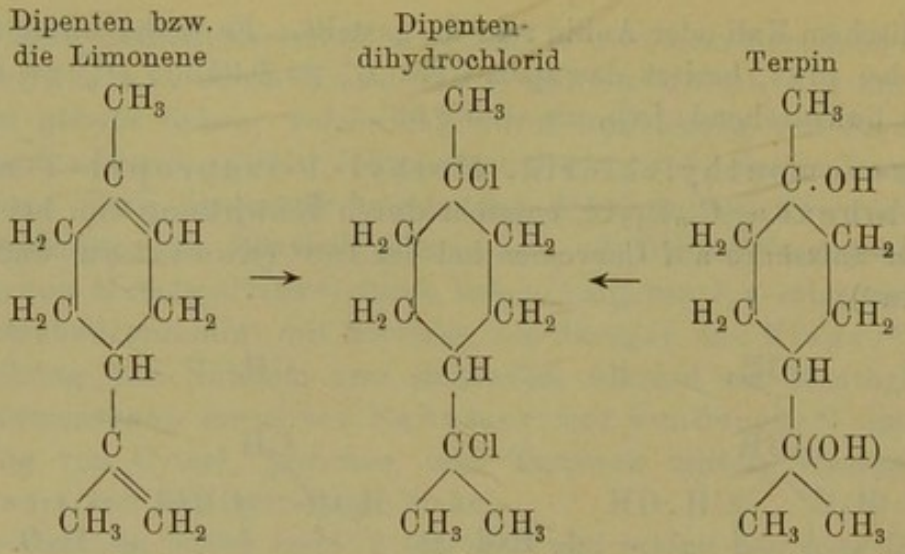
Methyl-1-isopropyl-4-dichlor-3,3-cyklohexan, $C_{10}H_{18}Cl_2$, stellt das sogenannte Menthonchlorid dar, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthon entsteht (Berkenheim[3]) und eine ölige Flüssigkeit darstellt.

Mit dieser Verbindung isomer sind die Dihydrochloradditionsprodukte der Terpene:

Dipentendihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, entsteht sowohl aus dem inaktiven Dipenten wie aus den beiden Limonenen (Limonendihydrochloride) durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure, sowie aus dem zugehörigen Glykol, dem Terpin, durch Austausch der Hydroxylgruppen gegen Chlor[4]) (bezüglich der Konstitution, vgl. S. 118 und 120):

---

[1]) Kondakow und Lutschinin, Journ. prakt. Chem. [2] **60**, 257 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2551 (1899). — [3]) Ibid. **25**, 686 (1892); Jünger und Klages, ibid. **29**, 314 (1896). — [4]) Schweitzer, Ann. Chem. Pharm. **40**, 333 (1841); List, ibid. **67**, 370 (1848); Deville, ibid. **71**, 351 (1849); Berthelot, Jahresber. **1852**, 622; Tilden, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1131 (1879); Bouchardat und Voiry, Ann. chim. phys. [6] **16**, 259 (1889); Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 18 (1887).



Es kristallisiert in rhombischen Tafeln, welche bei 50° schmelzen, und wird beim Kochen mit alkoholischem Kali, Anilin oder Chinolin in Dipenten zurückverwandelt.

Dipentendihydrochlorid wird auch durch Addition von Chlorwasserstoff an Terpinolen gebildet [1]).

Diese höher schmelzende Verbindung gehört nach v. Baeyer [2]) der trans-Reihe an. Das entsprechende cis-Dipentendihydrochlorid schmilzt bei etwa 25° und entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die gut gekühlte Lösung des Cineols in Eisessig.

Durch Einleiten von Chlor in die Lösung des Dipentendihydrochlorids in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, Trichlormenthan, $C_{10}H_{17}Cl_3$, und Tetrachlormenthan, $C_{10}H_{16}Cl_4$ [3]), welche bei 87 bzw. 108° schmelzen.

p-Menthylbromid oder Methyl-1-isopropyl-4-brom-3-cyklohexan, $C_{10}H_{19}Br$, entsteht sowohl durch Addition von Bromwasserstoff an Menthen, $C_{10}H_{16}$, als auch aus Menthol vermittelst Phosphorpentabromid [4]). In Anbetracht der Nichteinheitlichkeit des Menthylchlorids (siehe oben), dürfte das erhaltene, bei 100 bis 103° (Druck 13 mm) siedende Produkt kaum rein sein.

Ein tertiäres Menthylbromid, Methyl-1-isopropyl-4-brom-4-cyklohexan, $C_{10}H_{19}Br$, wurde von Tschugaeff [5]) durch Addition von Bromwasserstoff an reines Menthen erhalten. Es siedet unter 15 mm Druck bei 110 bis 111°.

Carvomenthylbromid, $C_{10}H_{19}Br$, welches das Methyl-1-isopropyl-4-brom-2-cyklohexan darstellt, entsteht aus dem Alkohol Carvomenthol durch Erhitzen mit höchst konzentrierter Bromwasser-

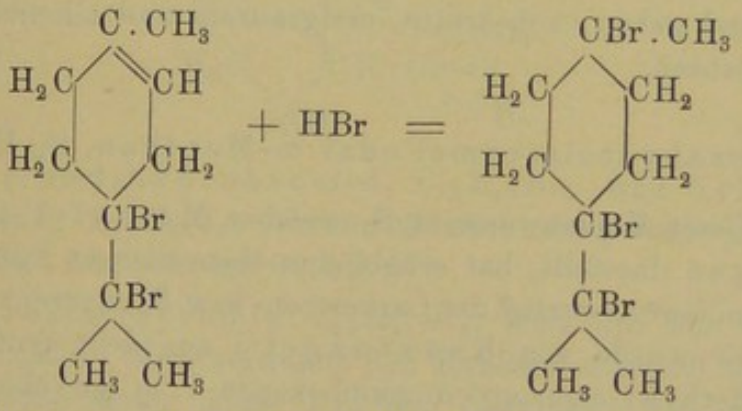
---

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 24 (1887). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2863 (1893). — [3]) Wallach und Hesse, Ann. Chem. Pharm. **270**, 196 (1892). — [4]) Kondakow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1620 (1895). — [5]) Chem. Centralbl. **1904**, I, 1347.

stoffsäure auf 150°. Es siedet unter 10 mm Druck bei 95 bis 99° und riecht wie Menthylbromid (Kondakow und Lutschinin[1]).

Dipentendihydrobromid, $C_{10}H_{18}Br_2$, tritt wie das Dihydrochlorid in zwei Modifikationen auf. Oppenheim[2]), der es zuerst durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Terpin darstellte, erhielt ein bei 42° schmelzendes Gemenge der beiden Stereomeren. Wallach[3]) bekam aus Bromwasserstoff und Dipenten, bzw. Limonen und Terpin eine bei 64° schmelzende Verbindung, welche nach v. Baeyer[4]) die trans-Modifikation darstellt. Die cis-Modifikation entsteht daneben unter Anwendung von Eisessig-Bromwasserstoff auf die genannten Körper sowie auf Terpinhydrat und Terpineol, und bleibt bei der fraktionierten Ausfällung der Lösung in den letzten Fraktionen. Sie schmilzt bei 38 bis 40°.

Durch Einwirkung von Brom auf das in Eisessig gelöste Dihydrobromid wird ein Tribromid[5]), $C_{10}H_{17}Br_3$, erhalten, welches nach v. Baeyer[5]) Tribrom-1,4,8-menthan ist und auch durch Addition von Bromwasserstoff an Terpinolendibromid entsteht:



Es kristallisiert aus Essigäther auf Zusatz von Methylalkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 110°. Durch weitere Einwirkung von Brom geht es in

Dipententetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, über. Dieses entsteht außerdem durch Addition von Brom an Dipenten, sowie durch Zusammenbringen gleicher Teile der beiden Limonentetrabromide (Wallach und Braß[7]). Dieser Verbindung kommt deshalb historisches Interesse zu, weil ihre Entdeckung der Ausgangspunkt zu den Arbeiten Wallachs in der Terpenreihe geworden ist. Sie kristallisiert aus Essigäther in charakteristischen, schilfartig gestreiften, rhombischen Kristallen, welche bei 125 bis 126° schmelzen, und ist inaktiv.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **60**, 257 (1899). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **129**, 152 (1864). — [3]) Ibid. **239**, 13 (1887). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2863 (1893). — [5]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **264**, 25 (1891). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 450 (1894). — [7]) Ann. Chem. Pharm. **225**, 305 (1884); **227**, 279 (1885); **246**, 226 (1888); vgl. auch Renard, Ann. chim. phys. [6] **1**, 223 (1884).

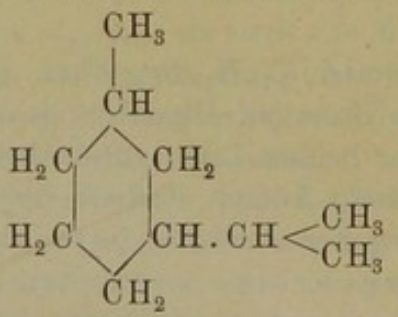
Die damit stereomeren Limonentetrabromide sind dagegen aktiv. Sie entstehen aus den beiden Limonenen durch Addition von Brom, kristallisieren in rhombisch-hemiëdrischen Kristallen vom Schmelzp. 104 bis 105°[1]).

Menthyljodid, $C_{10}H_{19}J$, ist ein schweres Liquidum, welches aus Menthol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhalten wird und leicht zersetzlich ist[2]).

Dijod-1,8-menthan oder Dipentendihydrojodid, $C_{10}H_{18}J_2$, entsteht leicht durch Einleiten von Jodwasserstoff in gut gekühltes Cineol, durch Schütteln von Terpinhydrat mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure, sowie bei der Addition von Jodwasserstoff an Pinen, an die Limonene und Dipenten (Wallach[3]). Die dabei erhaltene Substanz stellt die trans-Verbindung dar; sie kristallisiert aus Petroläther in rhombischen Prismen (Schmelzp. 77°), manchmal auch in monoklinen Nadeln (Schmelzp. 78 bis 79°). Die cis-Verbindung entsteht in kleiner Menge, neben letzterer, bei der Einwirkung von Phosphortrijodid auf Terpin. Sie ist löslicher und schmilzt unter 50°. Beide sind leicht zersetzlich und geben, mit Anilin, essigsaurem und alkoholischem Kali gekocht, Dipenten.

Hexahydroisocymol oder m-Menthan, $C_{10}H_{20}$.

Auch dieser Kohlenwasserstoff, welcher Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexan darstellt, hat erhebliches theoretisches Interesse, da er den Stammkohlenwasserstoff der Carvestren- bzw. Sylvestrenverbindungen darstellt. Er wurde von Knövenagel[4]) aus dem synthetisch hergestellten Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexenon-5 in gewöhnlicher Weise erhalten. Der Siedepunkt liegt bei 167 bis 168° und das spezifische Gewicht beträgt $D_4^{14} = 0{,}8033$. Die Konstitution ist die folgende:



Methyl-1-isopropyl-3-chlor-5-cyklohexan, $C_{10}H_{19}Cl$, entsteht aus dem entsprechenden Alkohol vermittelst Salzsäure. Es siedet

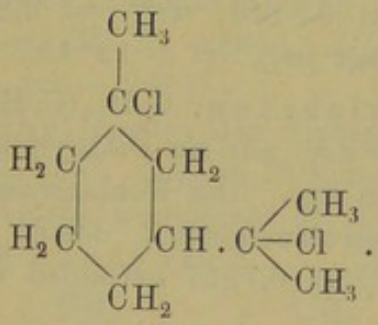
---

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **227**, 280 (1885); **239**, 3 (1887); **264**, 12 (1891); v. Baeyer und Villiger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 448 (1894). — [2]) Oppenheim, Ann. Chem. Pharm. **130**, 176 (1864). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **225**, 300 (1884); **230**, 249 (1885); **239**, 13 (1887); **252**, 128 (1889); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 3072 (1893). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **297**, 174 (1897).

unter 12 mm Druck bei 94 bis 96° und hat das spez. Gew. $D_4^{14} = 0{,}9720$ (Knövenagel).

Unter den Dihalogenderivaten sind die durch Addition von 2 Molen Halogenwasserstoff an Sylvestren und Carvestren entstehenden Produkte wichtig.

Sylvestrendihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die rohe, mit dem gleichen Äthervolumen verdünnte Sylvestrenfraktion erhalten, dient zur Abscheidung des reinen Sylvestrens, da es durch Kochen mit Anilin oder Natriumacetat und Eisessig wieder in die Komponenten zerfällt[1]). Es kristallisiert in großen, glasglänzenden, bei 72° schmelzenden Blättern und ist optisch aktiv: $[\alpha]_D = +18{,}99$. Nach der heutigen Ansicht über die Konstitution des Sylvestrens hat das Dihydrochlorid die Struktur:



Sylvestrendihydrobromid, $C_{10}H_{18}Br_2$, und Sylvestrendihydrojodid, $C_{10}H_{18}J_2$, werden ähnlich dargestellt[2]). Ersteres schmilzt bei 72°, letzteres bei 66 bis 67°.

Sylvestrentetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, wird nur aus dem reinen Sylvestren erhalten. Man verdünnt den Kohlenwasserstoff mit Eisessig, läßt das Halogen unter guter Kühlung einwirken und scheidet das Produkt durch Wasserzusatz ab. Die erstarrte Verbindung kristallisiert aus Essigäther oder Äther, schmilzt bei 136° und ist rechtsdrehend. Nebenbei entstehen bei der Bromierung ölige Isomeren.

Carvestrenhydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, aus Carvestren und Chlorwasserstoff dargestellt, bildet lange Prismen, welche bei 52,5° schmelzen und inaktiv sind. Das Dihydrobromid, $C_{10}H_{18}Br_2$, schmilzt bei 48 bis 50° (v. Baeyer[3]).

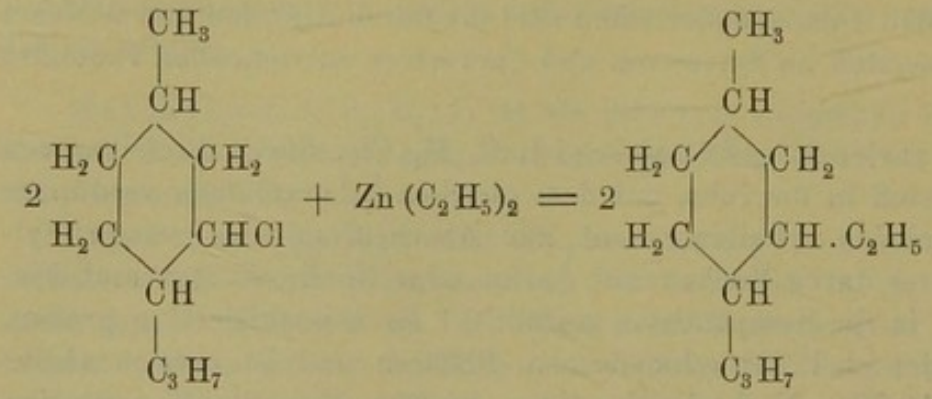
Höhere Homologen des Cyklohexans.

Ein Homologe des Menthans, das Äthyl-3-menthan, sei hier erwähnt, da es deshalb von Interesse ist, weil es der zuerst dargestellte optisch aktive gesättigte Kohlenwasserstoff der alicyklischen Reihe

---

[1]) Atterberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1202 (1877); Wallach, Ann. Chem. Pharm. **230**, 240, 247 (1887); **239**, 24 (1887); **247**, 197 (1888); **252**, 149 (1889). — [2]) Wallach und Conrady, ibid. **252**, 150 (1889). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1919, 3485, 3490 (1894).

ist. Kursanow[1]) erhielt es durch Einwirkung von Zinkäthyl auf l-Menthylchlorid:

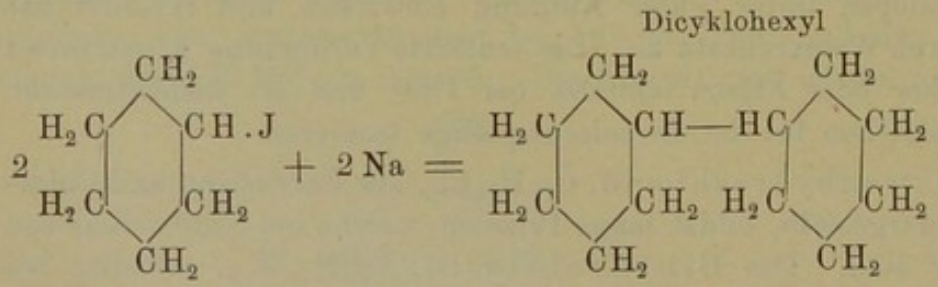


Es siedet bei 207 bis 208° (bei 736 mm Druck) und hat die Dichte $D_0^0 = 0{,}8275$; $D_0^{20} = 0{,}8146$; $D_{20}^{22} = 0{,}8159$. Das spezifische Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = -12^0\,15'$.

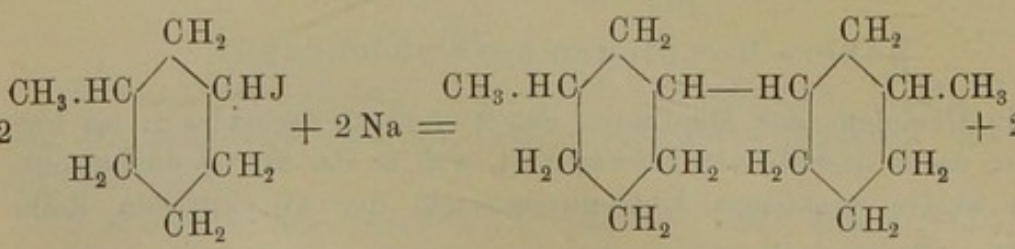
Diäthyl-1,3-cyklohexan, $C_6H_{10}(C_2H_5)_2$, stellten Zelinsky und Rudewitsch[2]) aus dem aus $\alpha\alpha$-Diäthylpimelinsäure entstehenden Diäthyl-1,3-cyklohexanon dar. Der Kohlenwasserstoff ist eine wasserhelle Flüssigkeit von Petroleumgeruch, dessen Siedepunkt zu 169 bis 171° und spez. Gew. D_4^{22} zu 0,7957 gefunden wurde.

Dicyklohexyl und Dimethyl-1,1-dicyklohexyl-3,3.

Diese beiden Kohlenwasserstoffe erhielt Kursanow[3]) durch Einwirkung von Natrium auf Jodcyklohexan bzw. Methyl-1-jod-3-cyklohexan:



Dimethyl-1, 1-dicyklohexyl-3, 3



[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 289 (1901). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1343 (1895). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 221 (1902).

Dicyklohexyl, $C_{12}H_{22}$, ist ein dickflüssiges Öl mit schwachem Geruch vom Siedep. 234 bis 236°; spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}8777$; $D_0^{20} = 0{,}8644$. Es erstarrt in der Kältemischung zu einer kristallinischen Masse. Von Salpetersäure und alkoholischer Kaliumpermanganatlösung wird es nicht angegriffen.

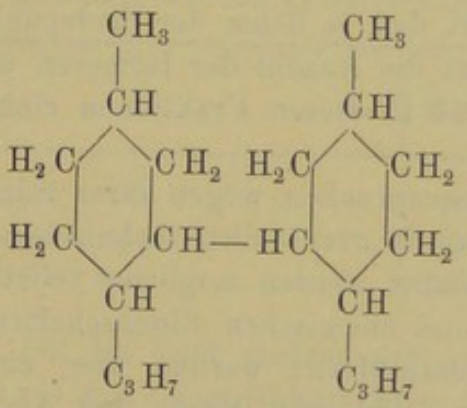
Dimethyl-1,1-dicyklohexyl-3,3, $C_{14}H_{26}$, siedet bei 264° und hat die Dichte $D_0^0 = 0{,}8924$, $D_0^{20} = 0{,}8789$, $D_{20}^{20} = 0{,}8803$. Da es aus aktivem Material hergestellt wurde, so dreht es das polarisierte Licht: $[\alpha]_D = -3^0\,44'$.

Zu dieser Reihe gehört auch das Dimenthyl, $C_{20}H_{38}$. Bei der Einwirkung von Natrium auf das Menthylchlorid von gewöhnlichem Menthol entstehen zwei Verbindungen dieser Zusammensetzung, eine feste und eine flüssige, welche wahrscheinlich stereoisomer sind.

Flüssiges Dimenthyl siedet bei 195 bis 197° (Druck 30 mm) und zeigt das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}8911$, $D_{20}^{20} = 0{,}8925$, sowie das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -28^0\,1'$.

Das feste Dimenthyl besitzt den Siedep. 185 bis 186° (21 mm) und schmilzt bei 105,5 bis 106°. $[\alpha]_D$ in 19,4 proz. Lösung ist $-51^0\,18'$.

Die Konstitution, welche wenigstens für das feste Dimenthyl feststeht, ist die folgende (Kursanow[1]):



Anhang: **Höhere Naphtene.**

Markownikow und Oglobin[2]) gaben, wie im allgemeinen Teile (S. 99 ff.) angegeben wurde, den in dem kaukasischen Erdöl vorkommenden gesättigten Kohlenwasserstoffen der alicyklischen Reihe den Namen **Naphtene.** Daß diese Körper keine reine und einheitliche Substanzen darstellten, ging daraus hervor, daß verschiedene Forscher nicht dieselben physikalischen Konstanten für die aus verschiedenem Material dargestellten Fraktionen erhalten konnten. Dies wurde zur Gewißheit, nachdem Zelinsky, Kishner, Markownikow, Aschan und andere zeigten, daß schon unter den einfacheren Naphtenen Repräsentanten von wenigstens zwei Kohlenwasserstofftypen, nämlich Cyklopentanen und Cyklohexanen, sicher vorhanden sind.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 289 (1901). — [2]) Ibid. **15**, 331 (1883).

Die Bezeichnung „Naphtene“ darf daher nur als Sammelname für die natürlich vorkommenden alicyklischen Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} gebraucht werden, sowie für diejenigen unreinen Fraktionen aus Petroleum, welche in ihrer Zusammensetzung bekannt sind, aber deren Konstitution nicht feststeht, oder welche nicht einheitlich sind. Markownikow hat zwar später den Sinn dieser Benennung dahin abgeändert, daß das Cyklohexan Naphten par excellence, und seine Homologen Methyl-, Dimethylnaphten usw. genannt worden sind. Dies ist aus verschiedenen Gründen zu verwerfen: Erstens im Interesse einer einheitlichen Nomenklatur; zweitens weil es zu Mißverständnissen führt, indem z. B. das natürlich vorkommende Naphten Methylcyklopentan daher kein „Naphten“ im letzteren Sinne wäre; drittens ist von Markownikow die Bezeichnung „Naphten“ für diejenigen höheren Kohlenwasserstoffe aus der Naphta beibehalten worden, deren Konstitution noch unbekannt ist.

Wie aus dem Vorigen hervorgeht, sind einige der einfachsten Naphtene als Cyklopentane und Cyklohexane erkannt worden und dementsprechend in das System eingereiht. Das Hexanaphten und Heptanaphten Markownikows und Oglobins ist z. B. als Methylcyklopentan bzw. Methylcyklohexan erkannt worden. Es darf aber kaum hervorgehoben werden, daß, je höher der Siedepunkt dieser Fraktionen liegt, um so größer ist die Anzahl der Isomeren und desto kleiner die Wahrscheinlichkeit, daß in diesen Fraktionen einheitliche Körper vorliegen.

Die Naphtene beanspruchen wegen ihres reichlichen Vorkommens und ihrer in der Zukunft eventuellen technischen Verwendbarkeit besonderes Interesse. Daher werden möglichst vollständige Angaben über ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften gegeben. Um das Material nicht zu zersplittern, werden hier auch die den höheren Naphtenen zugehörigen Chloride, Nitro- und Amidoverbindungen, die aus den Chloriden erhaltenen Naphtenalkohole und ungesättigten Naphtylene, C_nH_{2n-2}, behandelt, doch heben wir nochmals hervor, daß die von verschiedenen Autoren mitgeteilten Angaben über die physikalischen Eigenschaften fast immer auseinander gehen — ein Beweis für die Unreinheit des angewandten Materials.

Die Reindarstellung der technischen Naphtene nach den Angaben Markownikows[1]) wurde schon früher (S. 392) angeführt. Hier sei nur nochmals erwähnt, daß die Kohlenwasserstoffe der Cyklopentanreihe gegen konzentrierte Salpetersäure wenig beständig sind und davon leicht gelöst werden; dadurch kann unter Umständen die Trennung der Cyklohexane von den ersteren bewirkt werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **301**, 154 (1898); Chem. Revue **1899**, 39, 58; vgl. Wischin, Die Naphtene (Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig) 1901 S. 35.

Unter den niederen Naphtenen wurden schon früher folgende erwähnt: Cyklopentan, C_5H_{10} (S. 470); Methylcyklopentan, $CH_3.C_5H_9$ (S. 471); Dimethylcyklopentan, $(CH_3)_2C_5H_8$ (S. 473); Cyklohexan, C_6H_{12} (S. 585); Methylcyklohexan, $CH_3.C_6H_{11}$ (S. 590); Dimethyl-1,3-cyklohexan, $(CH_3)_2C_6H_{10}$ (S. 592). Von diesen Verbindungen ist in den letzteren Publikationen Markownikows Cyklohexan schlechtweg Naphten genannt, Methylcyklopentan Isonaphten, Methylcyklohexan Heptanaphten und Dimethyl-1,3-cyklohexan als Oktonaphten bezeichnet, was zur weiteren Namenverwirrung beigetragen hat.

Das Oktonaphten des Erdöls, C_8H_{16}, wurde zuerst von Beilstein und Kurbatow[1]), später von Markownikow und Oglobin[2]) aus kaukasischer Naphta aus Balachany, sowie von Jakowkin[3]) aus dem Erdöl von Bibi-Eibat isoliert und näher untersucht. Es siedet bei 119° und zeigt das spez. Gew. 0,7714 (0°) und 0,7582 (17°). Daß der Kohlenwasserstoff nicht rein ist, zeigt doch das niedrige spezifische Gewicht.

Beim Chlorieren des Oktonaphtens entstehen gleichzeitig zwei Monochloride, $C_8H_{15}Cl$, und ein Dichlorid, $C_8H_{14}Cl_2$, welche durch Fraktionieren getrennt werden (Jakowkin).

	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
α-Oktonaphtenchlorid	173—176°	$D_{20}^{20} = 0{,}9374$
β-Oktonaphtenchlorid	169—172	„ $= 0{,}9230$
Oktonaphtendichlorid	225—235	—

Ein drittes, bei 167 bis 168° siedendes Monochlorid, $C_8H_{15}Cl$, erhielt Schukowsky[4]) aus einem Oktonaphten des Petroleums. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig auf 200° wurden daraus erhalten ein Oktonaphtylen, C_8H_{14}, vom Siedep. 117 bis 121°, sowie der bei 195 bis 200° siedende Essigsäureester eines Oktonaphtenalkohols; der Siedepunkt des Alkohols 182,5 bis 184,5°; spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}8920$; $D_0^{20} = 0{,}8790$.

α- und β-Oktonaphtenchlorid geben beim Erhitzen mit Calciumjodid die entsprechenden Jodide, $C_8H_{15}J$. Daß β-Jodid setzt sich mit essigsaurem Silber zu einem Essigsäureester, $C_8H_{15}.O.C_2H_3O$, um, welcher bei 196 bis 200° siedet. Aus dem α-Jodid wird dagegen mit feuchtem Silberoxyd ein Alkohol erhalten, welcher sekundär ist, da er durch Oxydation ein Keton liefert (Putochin[5]).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1820 (1880). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 237, 307 (1883). — [3]) Ibid. **16**, 294 (1884). — [4]) Ibid. **24**, 201 (1892); Chem. Centralbl. **1893**, I, 392. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **16**, 295 (1884).

Isooktonaphten, C_8H_{16}, wurde von Putochin aus den Zwischenfraktionen des Okto- und Nononaphtens isoliert und später von Pautinsky[1]) näher untersucht. Es siedet bei 122 bis 123° und zeigt das spez. Gew. 0,7835 (0°); 0,7681 (20°). Bei der Chlorierung entstehen zwei Isooktonaphtenchloride, $C_8H_{15}Cl$, mit folgenden Eigenschaften:

α-Verbindung: Siedep. 176 bis 179°; spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9680$; $D_{20}^{20} = 0{,}9578$.

β-Verbindung: Siedep. 179 bis 182°; spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9734$; $D_{20}^{20} = 0{,}9579$.

Nononaphten, C_9H_{18}, wurde von Markownikow und Oglobin[2]) in kaukasischer Naphta und von M. Konowalow[3]) sowohl aus dem Erdöl von Balachany wie aus Bibi-Eibat isoliert und von letzterem näher untersucht[4]). Es siedet bei 135 bis 137° und zeigt das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}7681$; $D_{20}^{20} = 0{,}7694$.

Bei der Einwirkung von Chlor auf diesen Kohlenwasserstoff entstehen mehrere Monochloride, $C_9H_{17}Cl$, mit folgenden Eigenschaften:

		Spez. Gewicht
1.	Fraktion 182 bis 184° . .	$D_0^{20} = 0{,}9288$;
2.	„ 185 „ 188° . .	„ $= 0{,}9375$; $D_{20}^{20} = 0{,}9389$
3.	„ 191 „ 194° . .	„ $= 0{,}9454$.

Von diesen wurde die Fraktion 2. in weitaus größter Menge erhalten.

Durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf das bei 185 bis 188° siedende Chlorid entstand ein bei 108 bis 110° unter 20 mm Druck siedendes Nononaphtenjodid, $C_9H_{17}J$, welches, mit essigsaurem Silber in Eisessig erhitzt, in den Essigester des Nononaphtenalkohols verwandelt wurde (Konowalow[4]). Letzterer hatte die Zusammensetzung $C_9H_{17}.O.C_2H_3O$ und siedete bei 208,5°. Durch Kochen mit methylalkoholischem Kali entstand daraus ferner der Nononaphtenalkohol, $C_9H_{17}.OH$, welcher bei 189 bis 192° kochte und das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9111$; $D_{20}^{20} = 0{,}8972$ zeigte.

Essigsaures Silber wirkt auf das Nononaphtenchlorid vom Siedep. 182 bis 184° ein, unter Bildung des Nononaphtylens, C_9H_{16}, vom Siedep. 135 bis 137°. Eine niedere Fraktion, welche ein isomeres Nononaphtylen enthält, siedet bei 131 bis 133°.

Nitroprodukte des Nononaphtens werden bei der Einwirkung von stark verdünnter Salpetersäure ($D = 1{,}075$) auf den Kohlenwasserstoff bei einer 115° nicht übersteigenden Temperatur erhalten. Es ent-

---

[1]) Dissertation, Moskau 1886. — [2]) loc. cit. — [3]) Dissertation, Moskau (Twer 1889). — [4]) loc. cit. und Journ. russ. phys.-chem. Ges. **22**, 4, 118 (1890); **23**, 446 (1891); **25**, 389, 422 (1893).

stehen zwei Mononitrononononaphtene, $C_9H_{17}.NO_2$, ein sekundäres zu etwa 20 Proz. und ein tertiäres zu 62 Proz. Sie werden vermittelst Alkalien getrennt (vgl. S. 402), worin dieses unlöslich ist, während jenes in Lösung geht (Konowalow[1]).

Das sekundäre Nitrononononaphten ist eine scharf riechende Flüssigkeit, welche bei 224 bis 226° siedet und das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9947$; $D_0^{50} = 0{,}9754$ zeigt. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht, neben kleinen Mengen eines Nononaphtenketons (siehe unten), das sekundäre Nononaphtenamin, $C_9H_{17}.NH_2$, eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 175,5 bis 177,5° (Druck 752 mm) und dem spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}8434$; $D_{20}^{20} = 0{,}8270$. Es ist stark alkalisch, zieht Kohlensäure aus der Luft an und vereinigt sich energisch mit Säuren zu Salzen, welche mit Ausnahme des oxalsauren und pikrinsauren nicht kristallisieren.

Das Nononaphtenketon, $C_9H_{16}O$, entsteht als Nebenprodukt der Reduktion des Nitrononononaphtens. Es ist eine pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche unter 746 mm Druck bei 180 bis 182° siedet: spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}8903$; $D_{20}^{22} = 0{,}8747$. Das bei 220 bis 225° unter partieller Zersetzung siedende Oxim, $C_9H_{16}:NOH$, ist ölig.

Tertiäres Nitrononononaphten, $C_9H_{17}.NO_2$, siedet unter Atmosphärendruck unter deutlicher Zersetzung bei 220 bis 226° ($D_0^0 = 0{,}9919$; $D_0^{20} = 0{,}9766$) und gibt die Liebermannsche Reaktion. Das daraus vermittelst Zinn und Salzsäure erhaltene tertiäre Nononaphtenamin, $C_9H_{17}.NH_2$, siedet bei 173 bis 175° (Druck 751 mm); $D_0^0 = 0{,}8485$; $D_0^{20} = 0{,}8329$. Die Salze sind wenig charakteristisch.

Konowalow hält das bei 135 bis 137° siedende Nononaphten für Trimethyl-1,2,4-cyklohexan, da er durch Erhitzen von Pseudocumol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen Kohlenwasserstoff erhielt, welcher mit Nononaphten identisch zu sein scheint. Da indes in anderen Fällen eine Isomerisation bei der Anwendung dieses Reagenzes nachgewiesen worden ist (vgl. S. 237 ff.), so ist diese Ansicht durch neue Versuche zu bestätigen.

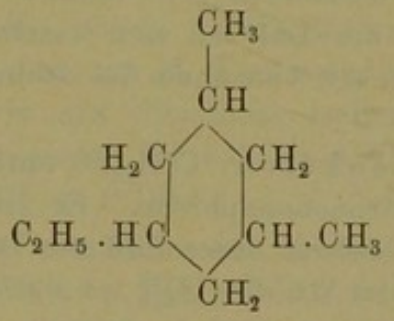
Die Dekanaphtene, $C_{10}H_{20}$, des kaukasischen Petroleums sieden bei 165 bis 175°. Der Kohlenwasserstoff, welchen Markownikow und Oglobin in dem bei 160 bis 162° siedenden Teile des kaukasischen Petroleums auffanden, hatte das spez. Gew. 0,795 (0°) bzw. 0,783 (15°) und wurde α-Dekanaphten genannt. In einer späteren Mitteilung zeigte Subkow[2]), daß diesem Dekanaphten der Siedep. 162 bis 164° zukommt. Beim Chlorieren wird ein Monochlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, vom Siedep. 206 bis 209° und spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9335$; $D_0^{20} = 0{,}9186$,

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 389 (1893); Chem. Centralbl. **1893**, II, 858. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 382 (1893); Chem. Centralbl. **1893**, II, 857.

in Gegenwart von Wasser außerdem ein Dichlorid und ein Trichlorid erhalten. Beim Erhitzen des Monochlorids mit essigsaurem Natrium auf 210° entsteht neben dem Naphtylen, $C_{10}H_{18}$, ein bei 224 bis 230° siedender Essigester des Dekanaphtenalkohols ($D_0^0 = 0{,}9269$). Der entsprechende Alkohol, $C_{10}H_{19}OH$, siedet bei etwa 215° und hat das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}8856$. Das erwähnte Naphtylen ließ sich in zwei Fraktionen teilen, welche bei 159 bis 162° ($D_0^0 = 0{,}8116$) bzw. 162 bis 165° ($D_0^0 = 0{,}8175$) siedeten.

β-Dekanaphten, $C_{10}H_{20}$, wurde von Rudewitsch[1]) aus dem russischen Petroleum abgeschieden und für Dimethyl-1,3-äthyl-5-cyklohexan



gehalten (Markownikow), was der Bestätigung bedarf. Es siedet bei 168,5 bis 170° und zeigt das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}7929$.

Feuchte Chlorierung liefert, außer Polysubstitutionsprodukten, zwei Monochloride, $C_{10}H_{19}Cl$, welche bei 213 bis 216° bzw. 216 bis 219° sieden. Die spezifischen Gewichte betragen bei ersterem $D_0^0 = 0{,}9612$ und $D_0^{20} = 0{,}9464$, bei letzterem $D_0^0 = 0{,}9637$. Aus den höher chlorierten Produkten ließ sich ein Dichlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, darstellen, welches bei 164 bis 167° unter 60 mm Druck siedet, spez. Gew. $D_0^0 = 1{,}1022$; $D_0^{20} = 1{,}0865$. Durch Einwirkung von Chinolin ging letzteres in einen den Terpenen isomeren Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, über, welcher bei 173 bis 177° siedet und sich an der Luft oxydiert.

Das bei 213 bis 215° siedende Monochlorid liefert, mit Natriumacetat und Eisessig bei 250° behandelt oder mit Chinolin gekocht, zwei Dekanaphtylene, $C_{10}H_{18}$, welche bei 167,5 bis 169 und 169 bis 171° sieden. Nebenbei wird nach ersterem Verfahren der fruchtartig riechende Essigsäureester des entsprechenden Alkohols vom Siedep. 236 bis 239° gebildet. Bei der Hydrolyse geht es in einen Dekanaphtenalkohol, $C_{10}H_{19}.OH$, über, eine bei —18° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, welche bei 223,5 bis 225,5° siedet und das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9064$ und $D_0^{20} = 0{,}8932$ besitzt. Er ist sekundär und läßt sich dementsprechend zu einem Keton oxydieren.

Verdünnte Salpetersäure (Dichte 1,075) wirkt bei 125° auf das β-Dekanaphten ein, unter Bildung zweier Nitrodekanaphtene

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 385 (1893); **30**, 586 (1898); Chem. Centralbl. **1893**, II, 857; **1899**, I, 176.

$C_{10}H_{19}.NO_2$, ein tertiäres und ein sekundäres, welche sich mit Zinn und Salzsäure in je zwei Amine, $C_{10}H_{19}.NH_2$ und zwei Ketone, $C_{10}H_{18}O$, verwandeln. Ferner gehen die Amine mit salpetriger Säure in die entsprechenden Naphtenole, $C_{10}H_{19}.OH$, über. Diese Verbindungen besitzen folgende physikalische Konstanten:

	Siedepunkt	Druck mm	D_0^0	D_0^{20}
Tertiäres Nitronaphten	146—148°	(40)	0,9977	0,9831
Sekundäres Nitronaphten . . .	148—150	(40)	0,9931	0,9778
Tertiäres Amin	199—201	754	0,8675	0,85305
Sekundäres Amin	202—204	754	0,8683	0,8550
Keton (aus tert. Nitronaphten) .	200—210	gewöhnl.	—	—
Keton (aus sek. Nitronaphten) .	200—215	„	—	—
Tertiäres Naphtenol	167,5—171	„	0,8316	—
Sekundäres Naphtenol	204—206	„	—	—

Von den höheren Naphtenen haben Markownikow und Oglobin[1]) folgende isoliert:

	Siedepunkt	Spezifisches Gewicht
Endekanaphten, $C_{11}H_{22}$	179—181°	(0°) 0,8119
Dodekanaphten, $C_{12}H_{24}$	196,9—197°	(14°) 0,8055
Tetradekanaphten, $C_{14}H_{28}$	240—241°	(0°) 0,8390
Pentadekanaphten, $C_{15}H_{30}$	246—248°	(20°) 0,8294

2. Nitroderivate.

Außer den unter den Naphtenen genannten Nitroverbindungen sind folgende aus der Cyklohexanreihe bekannt.

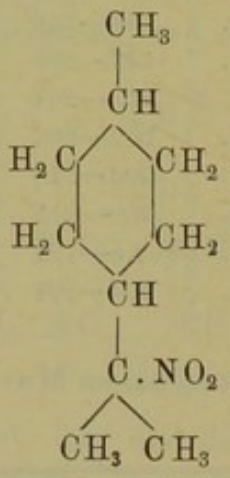
Nitrocyklohexan, $C_6H_{11}.NO_2$, wird durch Einwirkung von kalter konzentrierter Salpetersäure (D 1,515) auf Cyklohexan, besser beim Erwärmen auf 50° erhalten. Zu seiner Darstellung eignet sich am besten 10stündiges Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure (D 1,075) unter Druck auf 115 bis 120°. Es ist eine bei 205,5 bis 206° (Druck 768 mm) oder 109° (Druck 40 mm) siedende, gelbliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,0759 (0°) bzw. 1,0605 bei 20° (Markownikow[2]).

Methyl-1-nitro-1-cyklohexan, $CH_3.C_6H_{10}.NO_2$, durch Nitrierung des Methylcyklohexans erhalten, ist eine wie Terpentin

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **15**, 335 (1883); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1877 (1883). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 15 (1898).

riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einer glasigen Masse erstarrt. Siedep. 109 bis 110° bei 40 mm Druck; $D_0^0 = 1{,}0367$; $D_0^{20} = 1{,}025$ (Markownikow und Tscherdynzew[1]).

Menthan wird von verdünnter Salpetersäure (D 1,075) sowohl in geschlossenen, wie auch in offenen Gefäßen leicht nitriert. Es entstehen zwei Nitromenthane[2]), $C_{10}H_{19}.NO_2$, ein tertiäres und ein sekundäres, das tertiäre auch hier in überwiegender Menge (71 Proz.). Ersteres siedet bei 135 bis 136°, besitzt das spez. Gew. $D_0^{22} = 0{,}9871$ und hat die Konstitution:



3. Aminoderivate.

a) Monamine.

Aminocyklohexan, $C_6H_{11}.NH_2$, entsteht durch Reduktion des Cyklohexanonoxims (v. Baeyer[3]) oder der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinkstaub (Markownikow[4]). Es ist eine nach Ammoniak riechende, an der Luft wegen Kohlensäureanziehung rauchende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die bei 133 bis 134° siedet; spez. Gew. 0,8648 bei 20°. Es löst sich nur wenig in Wasser. Denselben Körper erhielten Sabatier und Senderens[5]), neben Dicyklohexylamin und Cyklohexylanilin (siehe unten), durch Leiten von Wasserstoff und Anilindämpfen über auf 170° erhitzten Nickelschwamm.

Das Hydrochlorid, $C_6H_{13}N.HCl$, kristallisiert aus der konzentrierten wässerigen Lösung in langen Nadeln, aus der alkoholischen fällt Äther perlmutterglänzende mikroskopische Nadeln vom Schmelzp. 206 bis 208,5°. Das Chloroplatinat, $(C_6H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert aus heißem Wasser in orangegelben Blättern. Das Chloroaurat, $C_6H_{13}N.HAuCl_4$, ist in Wasser

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 302 (1900); Chem. Centralbl. **1900** II, 630. — [2]) Konowalow, Chem. Centralbl. **1900**, I, 975; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 1027 (1899); **36**, 237 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, 1516. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **278**, 103 (1894). — [4]) Ibid. **302**, (1898); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1225 (1897). — [5]) Compt. rend. **138**, 457 (1904).

Alkohol und Äther leicht löslich. Man erhält es aus Wasser in gelben Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 190 bis 191° schmelzen.

Das Nitrat, $C_6H_{13}N.HNO_3$, bildet aus heißem Wasser Nadeln, das Sulfat, $(C_6H_{13}N)_2H_2SO_4$, dünne Blättchen.

Die Acetylverbindung, $C_6H_{11}.NH.CO.CH_3$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln.

Die Benzoylverbindung, $C_6H_{11}.NH.CO.C_6H_5$, vermittelst Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt, bildet farblose, in Wasser unlösliche Nadeln vom Schmelzp. 147°.

Der Phenylharnstoff, $C_6H_{11}.NH.CO.C_6H_5$, schmilzt bei 180°, der Phenylthioharnstoff, $C_6H_{11}.NH.CS.C_6H_5$, bei 147 bis 148°.

Durch Leiten der Dämpfe von Mono- und Dialkylanilinen mit Wasserstoff über erhitzten Nickelschwamm bei 160 bis 180° haben Sabatier und Senderens[1]) folgende sekundäre und tertiäre Derivate des Aminocyklohexans dargestellt:

	Siedepunkt (korr.) Grad	D_0^0
Cyklohexylmethylamin, $C_6H_{11}.NH.CH_3$.	gegen 145	—
Cyklohexyldimethylamin, $C_6H_{11}.N(CH_3)_2$	165	0,876
Cyklohexyläthylamin, $C_6H_{11}.NH.C_2H_5$.	164	0,868
Cyklohexyldiäthylamin, $C_6H_{11}.N(C_2H_5)_2$.	193	0,872

Dieselben Forscher erhielten, wie oben erwähnt, bei der analogen Behandlung von Anilin sowie Diphenylamin[2]), außer dem normalen Produkt, $C_6H_{11}.NH_2$, folgende zwei Basen:

Dicyklohexylamin, $C_6H_{11}.NH.C_6H_{11}$, ist eine Flüssigkeit von etwas betäubendem Geruch, die bei niedrigerer Temperatur zu prismatischen Kristallen erstarrt, gegen 20° schmilzt und ein festes Carbonat bildet. Der Siedepunkt liegt unter 30 mm Druck bei 145°, bei gewöhnlichem Druck siedet der Körper bei 250° unter geringer Zersetzung in Wasserstoff und

Cyklohexylanilin, $C_6H_{11}.NH.C_6H_5$, ein bei 171° (Druck 30 mm) siedendes Öl vom spez. Gew. $D_0^0 = 1{,}016$ und schwachem Geruch, welches beim Abkühlen erstarrt und kein festes Carbonat bildet. Seine sauren Lösungen geben mit Chromsäure, Salpetersäure und Jodsäure charakteristische Färbungen.

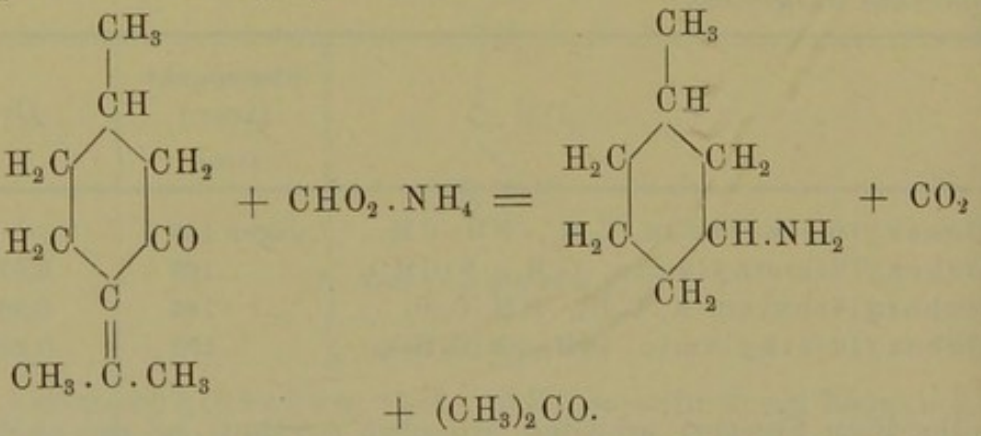
Theoretisch interessant ist die beim Sieden der obigen Basen unter gewöhnlichem Luftdruck unter Wasserabspaltung erfolgende Dehydrierung, welche ihrer Bildung aus Diphenylamin und Wasserstoff entspricht; parallel mit der Anhäufung von Wasserstoff nehmen dabei die basischen Eigenschaften zu:

[1]) Compt. rend. **138**, 1257 (1904). — [2]) Ibid. **138**, 457 (1904).

Dicyklohexylamin		Cyklohexylanilin		Diphenylamin
	$-6H$		$-6H$	
$C_6H_{11}.NH.C_6H_{11}$	$\rightleftarrows$	$C_6H_{11}.NH.C_6H_5$	$\rightleftarrows$	$C_6H_5.NH.C_6H_5$
	$+6H$		$+6H$	
bläut Lackmus; bildet beständige Salze		bläut Lackmus; bildet beständige Salze		bläut nicht Lackmus; bildet unbeständige Salze.

Methyl-1-amino-1-cyklohexan, $CH_3.C_6H_{10}.NH_2$, aus der Nitroverbindung durch Reduktion erhalten, siedet bei 141° und raucht nicht an der Luft. Das Hydrochlorid, $C_7H_{15}N.HCl$, schmilzt bei 256 bis 257° und bildet ein in ziegelroten Oktaëdern kristallisierendes Chloroplatinat (Markownikow und Tscherdyntzew[1]).

Methyl-1-amino-3-cyklohexan, $CH_3.C_6H_{10}.NH_2$, entsteht aus Pulegon beim Erhitzen mit Ammoniumformiat, wobei die Isopropenyl-gruppe als Aceton abgespalten wird:



$$+ (CH_3)_2CO.$$

Dementsprechend wird es auch aus dem Oxim des Methyl-1-cyklohexanons, welches bei der hydrolytischen Spaltung des Pulegons neben Aceton entsteht, durch Reduktion erhalten. Der Siedepunkt liegt bei 151°; das Hydrochlorid, $C_7H_{15}N.HCl$, schmilzt bei 174 bis 176°, der Harnstoff bei 178° (Wallach[2]). Auch aus m-Toluidin nach der Nickelmethode[3]) ist die Base erhalten worden.

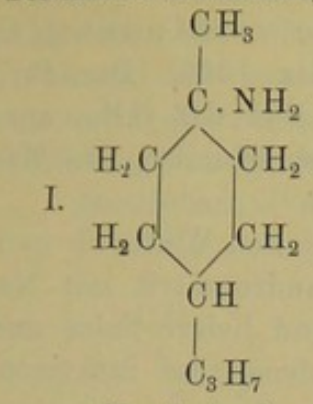
Mit den oben genannten Basen isomer ist das Aminomethylcyklohexan, $C_6H_{11}.CH_2.NH_2$, welches durch Reduktion des Nitrils der Cyklohexancarbonsäure entsteht (Demjanow[4]). Es ist eine sirupöse Flüssigkeit, welche bei 163° (Druck 740 mm) siedet und das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}8738$, $D_0^0 = 0{,}8896$ zeigt. Es zieht aus der Luft Kohlensäure an unter Bildung eines Carbonats. Die Verwandlung der Base in Cycloheptanol (Suberylalkohol) wurde schon S. 240 erwähnt.

Aus Menthan oder Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexan leiten sich folgende vier Monoaminoderivate, $C_{10}H_{19}.NH_2$, ab (vgl. über eine fünfte isomere Base S. 617):

---

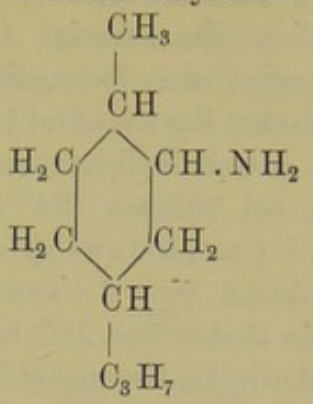
[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 302 (1900). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **272**, 122 (1892); **289**, 340 (1896). — [3]) Sabatier und Senderens, Compt. rend. **138**, 1257 (1904). — [4]) Chem. Centralbl. 1904 I, 1214.

Tertiäres Carvomenthylamin



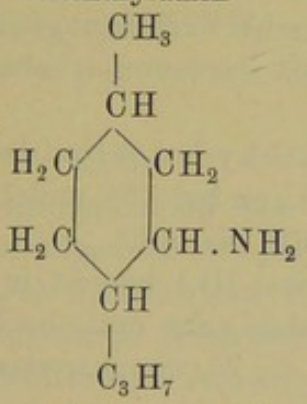
I.

Carvomenthylamin



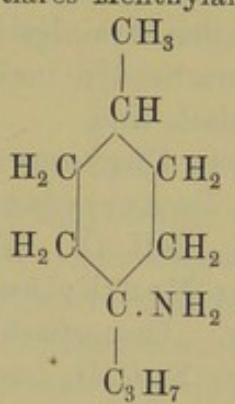
II.

Menthylamin



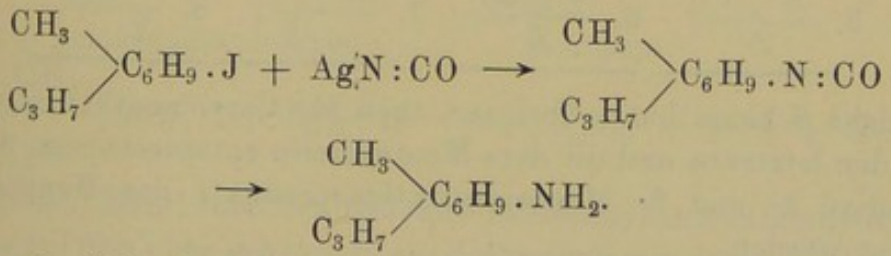
III.

Tertiäres Menthylamin



IV.

Tertiäres Carvomenthylamin oder Amino-1-menthan (Formel I.) erhielt v. Baeyer[1]) durch Einwirkung von Silbercyanat auf Brom-1- bzw. Jod-1-menthan und Verseifen des gebildeten Isocyanats:



Das in Äther lösliche Hydrochlorid der Base, $C_{10}H_{21}N.HCl$, gibt mit Goldchlorid eine ölige Fällung, welche bald in großen schimmernden Blättchen kristallisiert.

Die Benzoylverbindung, $C_{10}H_{19}.NH.COC_6H_5$, schmilzt bei 110°, der Phenylthioharnstoff, $C_{10}H_{19}.NH.CS.C_6H_5$, bei 128°.

Carvomenthylamin oder Amino-2-menthan (Formel II.) wird auch als Tetrahydrocarvylamin bezeichnet. Es kommt in einer inaktiven und zwei aktiven Formen vor.

i-Carvomenthylamin entsteht durch Reduktion von Carvomenthonoxim mit Natrium und Alkohol als eine bei 211 bis 212° siedende Flüssigkeit, welche durch Anziehung von Kohlensäure der Luft zu einer festen Masse erstarrt. Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{21}N.HCl$,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2271, 2562 (1893).

schmilzt bei 221 bis 222° und destilliert bei höherer Temperatur ohne wesentliche Zersetzung. Die Acetylverbindung, $C_{10}H_{19}.NH.CO.CH_3$, zeigt den Schmelzp. 124 bis 125°. Der für die Base charakteristische Harnstoff, $C_{10}H_{19}.NH.CO.NH_2$, aus dem salzsauren Salz mittels Kaliumcyanat bereitet, schmilzt, aus Methylalkohol kristallisiert, bei 193 bis 194° (Wallach[1]).

d- und l-Carvomenthylamin erhielten Wallach und Herbig[2] durch Reduktion von d- bzw. l-Phellandrennitrit mit Natrium und Alkohol. Sie sieden bei 210 bis 212° und liefern Salze und Derivate, deren physikalische Eigenschaften von denen der inaktiven Basen abweichen. Sie liefern Carvomenthole bzw. Carvomenthone usw., welche zu gleichen Teilen vereinigt in racemische Verbindungen übergehen, die mit den entsprechenden inaktiven, aus Carvenon erhaltenen hydrierten Körpern identisch sind.

Die aktiven Carvomenthylaminhydrochloride schmelzen bei 199 bis 204°, die Acetylverbindungen bei 158 und 159°, die Harnstoffe, $C_{10}H_{19}.NH.CO.NH_2$, bei 201 bis 203°.

Auch das Menthylamin (Formel III.) kommt in aktiven Modifikationen vor. Theoretisch lassen sich acht optische Isomere voraussehen ($CH_3 = X$; $C_3H_7 = Y$; $NH_2 = Z$), die paarweise racemisierbar sind:

$$\underbrace{1.\ \frac{XZY}{\quad};\quad 2.\ \frac{YZX}{\quad};}\qquad \underbrace{3.\ \frac{ZY}{X};\quad 4.\ \frac{YZ}{X};}$$

$$\underbrace{5.\ \frac{X\ \ Y}{Z};\quad 6.\ \frac{Y\ \ X}{Z};}\qquad \underbrace{7.\ \frac{XZ}{Y};\quad 8.\ \frac{ZX}{Y}.}$$

Das gleiche Schema kann übrigens auch für Carvomenthylamin, sowie für die den letzteren und die dem Menthylamin entsprechenden Alkohole und andere 2- und 3- Monosubstitutionsprodukte des Menthans angewendet werden.

Von Menthylamin wurden zunächst seitens Wallachs und Kuthes nur zwei aktive Modifikationen erhalten, welche durch Erhitzen von gewöhnlichem l-Menthon mit Ammoniumformiat in Form ihrer Formylderivate entstehen:

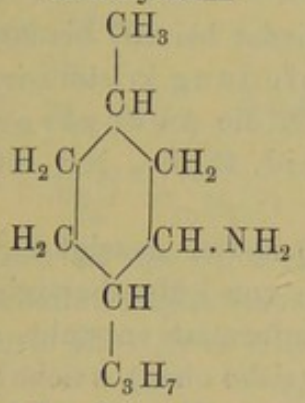
$$\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C_6H_8O + CHO_2.NH_4 = \begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C_6H_9.NH.CHO + H_2O.$$

Die weiterhin durch Abspaltung der Formylgruppe erhaltenen Menthylamine, welche L-Menthylamin und D-Menthylamin genannt worden sind, stellen optische Antipoden nicht dar, da sie ein verschiedenes Drehungsvermögen aufweisen. Außerdem verhalten sie

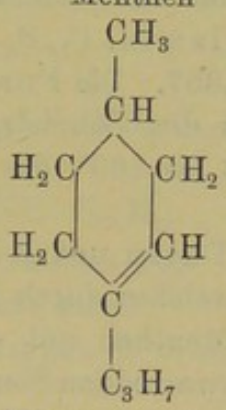
[1]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 137 (1893). — [2]) Ibid. **287**, 378 (1895). [3]) Ibid. **276**, 296, 324 (1893); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3992 (1891) **25**, 3313 (1892).

sich, wie Wallach und D. F. Werner [1]) gezeigt haben, gegen salpetrige Säure verschieden. Aus L-Menthylamin entsteht nämlich gewöhnliches l-Menthol, während aus dem D-Menthylamin die Aminogruppe mit dem benachbarten tertiär gebundenen Wasserstoffatom als Ammoniak heraustritt, unter Bildung von Menthen:

Menthylamin

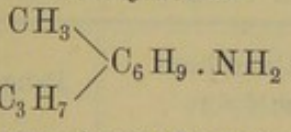


Menthen

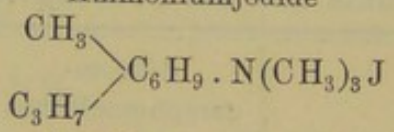


Eine für die Konfiguration der beiden Menthylamine wichtige Beobachtung ist die folgende. Wallach und Werner zeigten, daß die aus den Basen durch Einwirkung von Methyljodid entstehenden Methylammoniumjodide durch Silberhydroxyd in Ammoniumbasen übergehen, welche beim Erhitzen in Trimethylamin, Wasser und Menthene zerlegt werden:

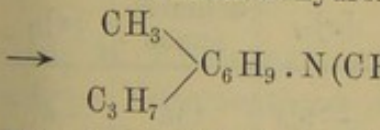
Menthylamine



Ammoniumjodide



Ammoniumhydroxyde



Menthene

$$\rightarrow C_{10}H_{18} + H_2O + N(CH_3)_3.$$

Von diesen Menthenen ist das aus D-Menthylammoniumhydroxyd erhaltene mit dem oben genannten aus d-Menthylamin vermittelst salpetriger Säure entstehenden identisch, das aus L-Menthylammoniumhydroxyd damit nicht identisch. Da die Entstehung der doppelten Bindung im Menthen, wie aus der obigen Konstitutionsformel hervorgeht, die Asymmetrie an den daran beteiligten Kohlenstoffatomen zerstört, so scheint daraus hervorzugehen, daß die Isomerie der beiden Menthylamine auf einer verschiedenen Lage der Methylgruppe in bezug auf die Ringebene des Cyklohexankernes beruht. Daher käme dem einen Menthylamin z. B. die oben angegebene Konfiguration 5., dem anderen die Konfiguration 8. zu.

L-Menthylamin, $C_{10}H_{19}.NH_2$, entsteht, außer nach der oben angegebenen Methode, durch Reduktion von l-Menthonoxim mit Natrium und Alkohol (Andres und Andrejew [2]). Es ist ein unangenehm

[1]) Ann. Chem. Pharm. 300, 278 (1898). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 618 (1892).

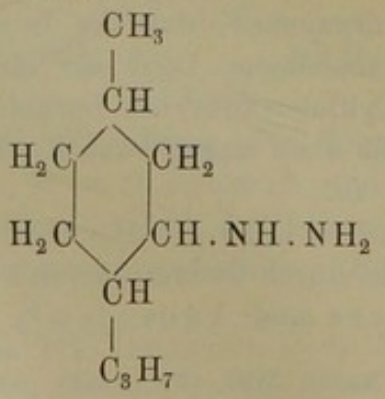
riechendes, bei 209 bis 210° siedendes Öl, welches schnell Kohlensäure aus der Luft anzieht; $[\alpha]_D = -38{,}07°$; $D = 0{,}860$. Die Formylverbindung, $C_{10}H_{19}.NH.CHO$, schmilzt bei 102 bis 103°, die Acetylverbindung, $C_{10}H_{19}.NH.C_2H_3O$, bei 145°. Das L-Menthylcarbamid, $C_{10}H_{19}.NH.CO.NH_2$, wird in Kristallen erhalten, welche bei 134 bis 136° schmelzen.

D-Menthylamin, $C_{10}H_{19}.NH_2$, siedet bei 207 bis 208° und zeigt das spez. Gew. 0,857. Die Formylverbindung kristallisiert besonders schön und zeigt den Schmelzp. 117,5°, die Acetylverbindung schmilzt bei 168 bis 169°, das Carbamid, $C_{10}H_{19}.NH.CO.NH_2$, bei 155 bis 156°.

Wie indes Tutin und Kipping[1]) später gezeigt haben, ist das l-Menthylamin, welches durch Reduktion von l-Menthonoxim oder beim Erhitzen von l-Menthon mit Ammoniumformiat entsteht, ein Gemisch von vier der zu erwartenden Stereomeren (siehe oben), welche l-Menthylamin, neo-l-Menthylamin, Iso-l-menthylamin und neo-Iso-l-menthylamin genannt wurden. Durch Kristallisation der Hydrochloride oder d-Bromcamphersulfonate wurde das l-Menthylamin leicht rein gewonnen. Das hinterbleibende Basengemisch wurde fernerhin in die Benzoylderivate verwandelt, die durch fraktionierte Kristallisation aus verdünntem Alkohol getrennt wurden. Folgende Tabelle zeigt die Schmelzpunkte und das Drehungsvermögen einiger Derivate der Basen:

	d-Brom-camphersulfonat		d-Campher-sulfonat		Benzoylderivat	
	Schmelz-punkt	$[\alpha]_D$	Schmelz-punkt	$[\alpha]_D$	Schmelz-punkt	$[\alpha]_D$
l-Menthylamin . .	226°	+ 43,2	158°	— 5,3	156°	— 61,9
neo-l-Menthylamin	70—75°	—	188	+ 11,8	128	— 17,4
Iso-l-menthylamin	166°	+ 65	177	+ 21,7	121	+ 22,7
neo-Iso-l-menthyl-amin	—	—	—	—	104	— 3,8

Mit Menthylamin verwandt ist das Menthylhydrazin, $C_{10}H_{19}.NH.NH_2$, von der Konstitution:



[1]) Journ. Chem. Soc. 85, 65 (1904).

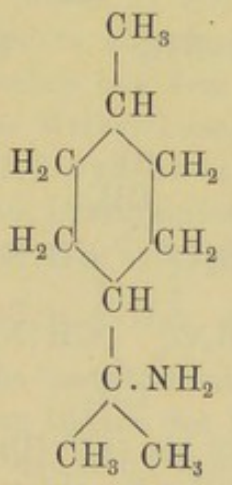
Diesen Körper stellte Kishner[1]) aus Menthylamin in der Weise dar, daß er die beiden Aminowasserstoffatome mit Brom substituierte und das Produkt (I.) mit Silberoxyd unter Verkettung zweier Moleküle des Bromamins in Menthonmenthylhydrazin (II.) überführte, welches bei 92 bis 93° schmilzt. Beim Kochen desselben mit verdünnter Salzsäure entsteht dann, neben Menthan (vgl. S. 392), Menthon (III.) und Menthylhydrazin (IV.):

$$\underset{\text{I.}}{2\,C_{10}H_{19}.NBr_2} \xrightarrow{Ag_2O} \underset{\text{II.}}{C_{10}H_{18}:N.NH.C_{10}H_{19}}$$

$$\xrightarrow{H_2O} \underset{\text{III.}}{C_{10}H_{18}O} + \underset{\text{IV.}}{H_2N.NH.C_{10}H_{19}}.$$

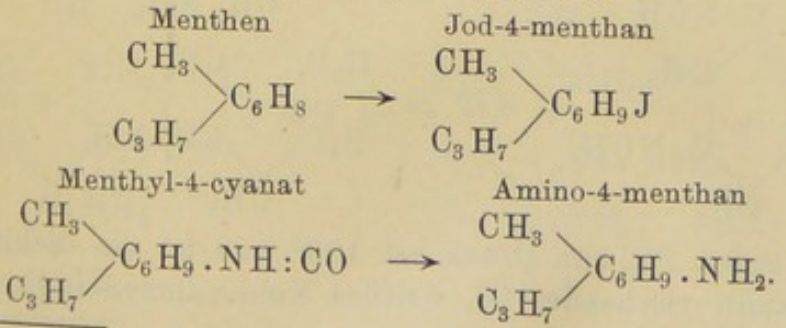
Menthylhydrazin ist ein Öl, welches bei 240 bis 242° siedet und das chemische Verhalten aliphatischer Hydrazine zeigt.

Ein weiteres tertiäres Amin, das Amino-8-menthan, von der Formel:



erhielt M. Konowalow[2]) durch Reduktion des S. 610 erwähnten tertiären Nitromenthans mit Zinn und Salzsäure. Es siedet unter 750 mm Druck bei 199 bis 200°; $D_0^{20} = 0{,}8451$.

Tertiäres Menthylamin (Formel IV, S. 613), das vierte Isomere, welches Amino-4-menthan darstellt, entsteht durch Einwirkung von Silbercyanat auf die tertiären Halogenverbindungen des Menthans, die durch Anlagerung von Brom- und Jodwasserstoff an Menthen erhalten werden, und Verseifen des Cyanats (v. Baeyer[3]):



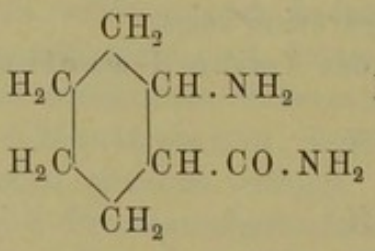
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 424 (1895); **64**, 113 (1901). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 237 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, I, 1517. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2270, 2562 (1893).

Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{21}N.HCl$, ist in Äther löslich und schmilzt bei etwa 205°; die Benzoylverbindung, $C_{10}H_{19}.NH.CO.C_6H_5$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 154,5°.

b) Diamine.

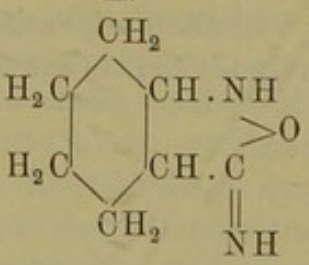
Diamino-1,2-cyklohexan, $C_6H_{10}(NH_2)_2$, wird nach Einhorn und Bull[1]) durch Einwirkung von unterbromigsaurem Kali auf das Amid der Hexahydroanthranilsäure (I.) erhalten. Die dabei als Zwischenprodukt entstehende Verbindung $C_7H_{12}N_2O$ (II.) geht beim Erwärmen mit Säuren unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das Diamin (III.) über:

I.

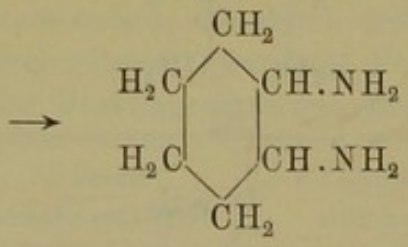


HOBr →

II.

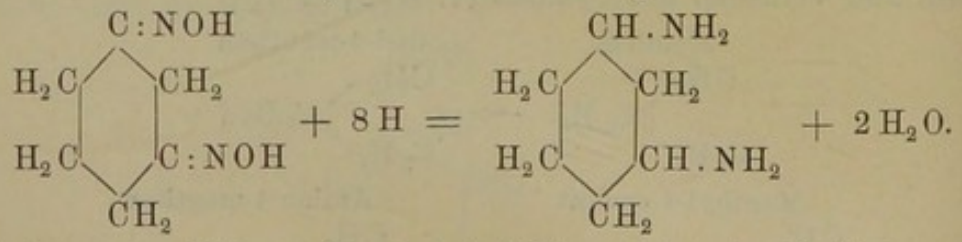


III.



Die Base siedet bei 183 bis 185° (Druck 720 mm) und erstarrt in einer Kältemischung. Das Dihydrochlorid, $C_6H_{14}N_2.2HCl$, schmilzt über 280°, die Diacetylverbindung, $C_6H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$, bei 260 bis 261°. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die ätherische Lösung der Base entsteht das Carbamat, $C_6H_{10}\begin{matrix}NH_3.O\\|\\NH.CO\end{matrix}$.

Diamino-1,3-cyklohexan, $C_6H_{10}(NH_2)_2$, ist von Merling[2]) durch Reduktion von Dihydroresorcindioxim gewonnen:



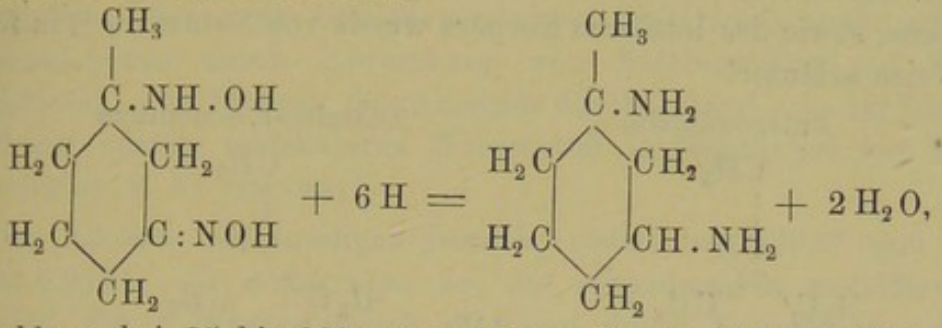
Es siedet unter 752 mm Druck bei 193° und ist ein dickliches, nach Äthylendiamin riechendes Öl, welches Kohlendioxyd begierig anzieht

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 964 (1896); Ann. Chem. Pharm. **295**, 209 (1897). — [2]) Ibid. **278**, 36 (1894).

Das dritte isomere, Diamino-1,4-cyklohexan, $C_6H_{10}(NH_2)_2$, erhielten v. Baeyer und Noyes[1]) durch Reduktion von Cyklohexandion-1,4-dioxim mit Alkohol und Natrium. Es ist ein Öl von ammoniakalischem Geruch.

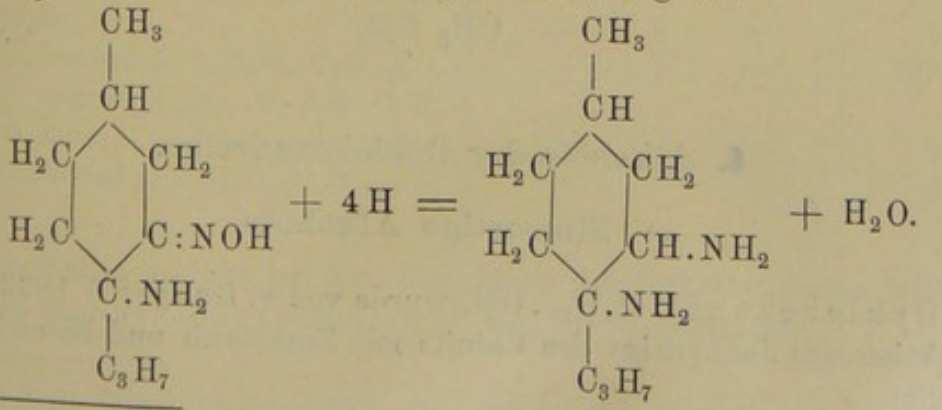
Methyl-1-diamino-1,3-cyklohexan, $CH_3.C_6H_9(NH_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von Natrium und Alkohol auf das Oxaminooxim des Methylcyklohexenons:



als farblose, bei 85 bis 89° unter 17 mm Druck siedende Flüssigkeit, welche aus der Luft Kohlensäure absorbiert (Harries[2]).

In gleicher Weise entstehen aus dem Oxaminooxim des Dimethyl-1,5-cyklohexenons-3 und des Methyl-1-isopropyl-5-cyklohexenons-3 das Dimethyl-1,5-diamino-1,3-cyklohexan, $(CH_3)_2C_6H_8(NH_2)_2$, ein bei 103 bis 105° unter 27 mm Druck siedendes Öl[2]), sowie das Methyl-1-isopropyl-5-diamino-1,3-cyklohexan oder Diamino-1,3-m-menthan, $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!>\!C_6H_8(NH_2)_2$, als farblose, schwach basisch riechende Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 13 mm bei 115 bis 117° siedet. Das aus dem Dioxim des 1,1-Dimethyldihydroresorcins entstehende Dimethyl-1-1-diamino-3,5-cyklohexan ist ein bei 103 bis 105° (Druck 9 bis 10 mm) siedendes, schwerflüssiges Öl (Harries und Antoni[3]).

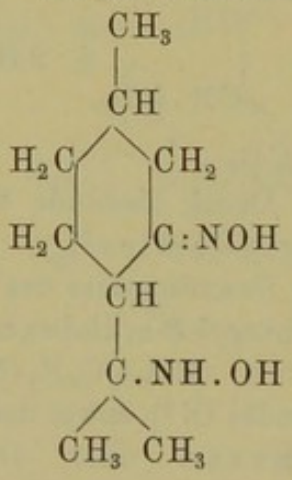
Aus Amino-4-menthonoxim erhielten ferner Konowalow und Ischewsky[4]) ein Diamino-3,4-menthan, $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!>\!C_6H_8(NH_2)_2$, als wasserlösliche, bei 240 bis 243° siedende Flüssigkeit:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2171 (1889). — [2]) Ibid. **34**, 302 (1901); **35**, 1172 (1902). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **328**, 88 (1903). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1480 (1898).

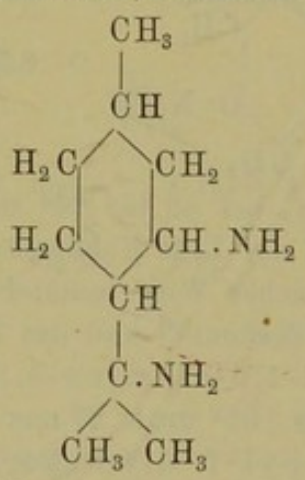
Diamino-3, 8-menthan, $C_{10}H_{18}(NH_2)_2$, entsteht durch Reduktion von Pulegondioxim mit Natrium und Alkohol, als bei 118 bis 121° unter 10 mm Druck siedendes Öl, welches das spez. Gew. 0,956 bei 20° besitzt. Die Base gibt einen Thioharnstoff vom Schmelzp. 157°. Wird ihr salzsaures Salz destilliert, so wird unter Ammoniakabspaltung eine neue Base, $C_{10}H_{19}N$, erhalten, welche bei 65° (Druck 15 mm) siedet und ein bei 130° schmelzendes Pikrat gibt. Die Bildung des Diaminomenthans, sowie des letzteren Körpers wurde von Semmler [1]) in folgender Weise erläutert:

Pulegondioxim

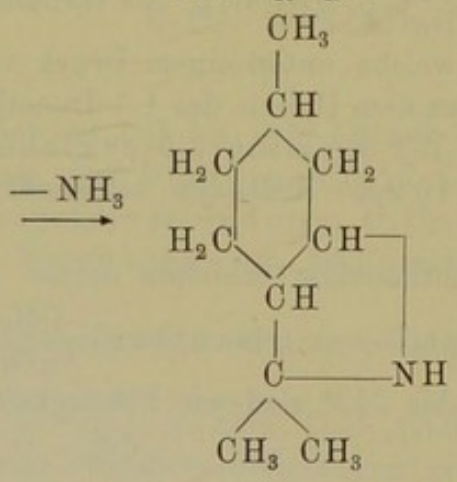


6 H →

Diamino-3, 8-menthan



Base $C_{10}H_{19}N$



$-NH_3$ →

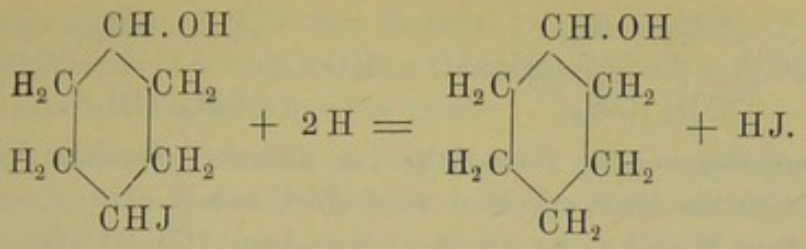
4. Alkohole der Cyklohexanreihe.

a) Einwertige Alkohole.

Cyklohexanol, $C_6H_{11}.OH$, wurde von v. Baeyer [2]) 1893 durch Reduktion des Jodhydrins des Chinits mit Zinkstaub und Eisessig dargestellt:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 148 (1905). — [2]) Ibid. **26**, 229 (1893); Ann. Chem. Pharm. **278**, 88 (1894).



Später erhielt es Markownikow[1]) bei der Reduktion der ätheralkoholischen Lösung des Cyklohexanons mit Natrium[2]), sowie aus dem Aminocyklohexan durch Einwirkung von Natriumnitrit auf dessen Hydrochlorid. Die Bildung des Alkohols durch katalytische Hydrierung von Phenol mittels molekularen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel wurde früher S. 81 erwähnt[3]).

Der Alkohol hat fuseligen Geruch, siedet bei 160,9° und zeigt $D_{14}^{22} = 0{,}9471$. Er erstarrt zu bei 25° schmelzenden nadelförmigen Kristallen, die in Wasser löslich sind und durch Kaliumcarbonat aus der wässerigen Lösung ausgesalzt werden. Salpetersäure oxydiert ihn zu Adipinsäure, Chromsäure zu Cyklohexanon.

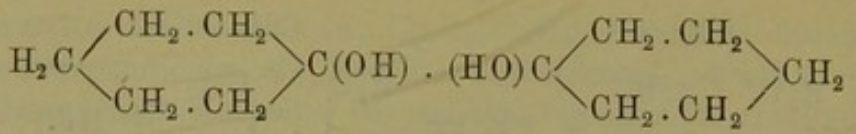
Der Essigester, $C_6H_{11}.O.CO.CH_3$, ist ein bei 175 bis 177° siedendes, farbloses Öl. Mit Phenylcyanat entsteht aus dem Alkohol das Urethan, $C_6H_{11}.O.CO.NH_2$, welches in bei 80 bis 81° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

Außerdem hat Brunel[4]) folgende Derivate des Cyklohexanols dargestellt:

	Siedepunkt Grad	Spez. Gew. bei 0 Grad	Schmelzpunkt Grad
Methyläther, $C_6H_{11}.O.CH_3$	135,5	0,902	—
Äthyläther, $C_6H_{11}.O.C_2H_5$	149,5	0,891	—
Formiat, $C_6H_{11}.O.CHO$	162,5	1,010	—
Benzoat, $C_6H_{11}.O.C_7H_5O$	192—193	1,068	—
Succinat, saures, $C_6H_{11}O.CO.C_2H_4.CO_2H$	—	—	44
Succinat, neutrales, $C_4H_4O_4(C_6H_{11})_2$.	—	—	Sirup
Phtalat, saures, $C_6H_{11}.O.CO.C_6H_4.CO_2H$	—	—	99
Phtalat, neutrales, $C_6H_4O_4(C_6H_{11})_2$.	—	—	66

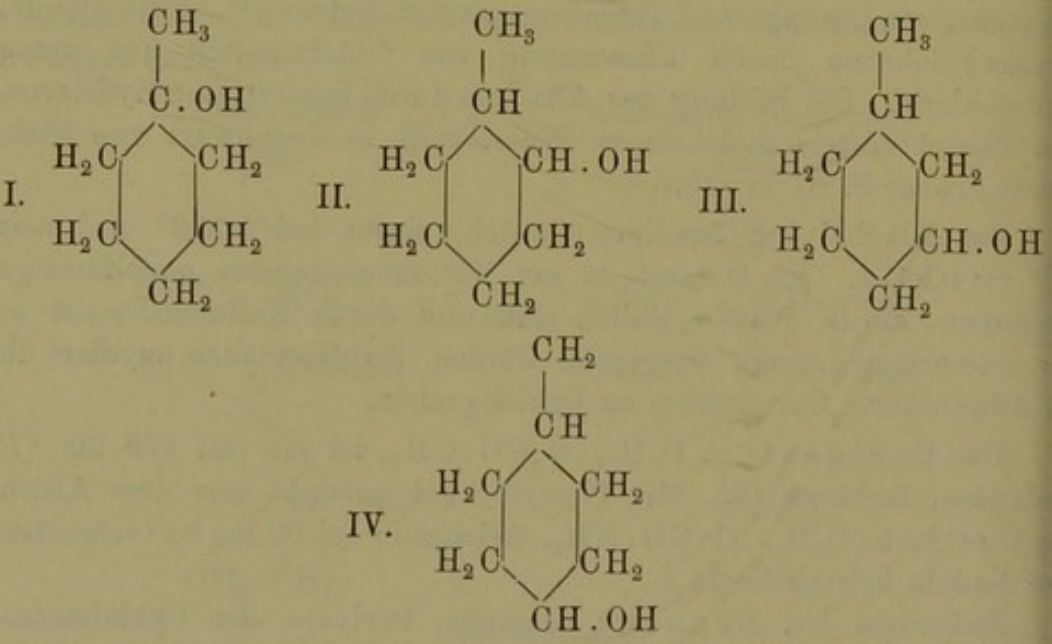
Als Nebenprodukt bei der Reduktion des Cyklohexanons tritt das Pinakon Bis-cyklohexyldiol-1,1′, von der Konstitution

[1]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 20 (1898). — [2]) Vgl. auch Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2800 (1901). — [3]) Vgl. auch Hollemann, van der Laan und Slijper, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1243. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **33**, 271 (1905).

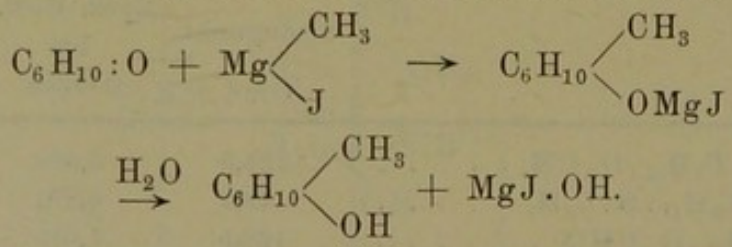


auf, welches aus heißem Petroläther in dünnen, weichen Nadeln vom Schmelzp. 129 bis 130° erhalten wird (Zelinsky).

Von den Methylcyklohexanolen, $CH_3.C_6H_{10}.OH$, sind sämtliche vier bekannt:



Methyl-1-cyklohexanol-1 (Formel I.) wird aus dem Cyklohexanon nach der Grignardschen Reaktion gebildet (Zelinsky[1]):



Es siedet bei 156 bis 158°, schmilzt bei 12° und zeigt das spez. Gew. $D_4^{26} = 0{,}9194$.

Ähnlich entstehen aus Methyl-1-cyklohexanon-3 mit Methyl- und Äthyljodid Homologe des Methylcyklohexanols[2]).

Methyl-1-cyklohexanol-2 (Formel II.), aus dem entsprechenden Keton mit Natrium (S. 408) dargestellt[3]), besitzt den Siedep. 16[illegible] bis 169° und das spez. Gew. $D_4^{17} = 0{,}9225$. Außerdem wurde der Alkohol, wie auch die beiden folgenden Methylcyklohexanole, von Sabatier und Mailhe[4]) nach der Nickelmethode aus den entsprechen[illegible]

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2880 (1901); vgl. Markownikow und Tscherdynzew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 302 (1900); Chem. Centralbl. **1900**, II, 630. — [2]) Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2877 (1901); **35**, 2677 (1902). — [3]) Zelinsky und Generosow, ibid. **29**, 73[illegible] (1896). — [4]) Compt. rend. **140**, 350 (1905).

den Kresolen erhalten. Für das Methyl-1-cyklohexanol-2 wurde der Siedep. 165° (Druck 745 mm) und das Volumgewicht D_0^0 0,9452 gefunden. Das Phenylurethan schmilzt bei 105°.

Methyl-1-cyklohexanol-3 (Formel III.), wird ebenfalls aus dem entsprechenden Keton erhalten[1]). Da letzteres aus dem Pulegon dargestellt wird (S. 751) und optisch aktiv ist, dreht auch der Alkohol das polarisierte Licht, und zwar im 1 dcm-Rohr — 3° 40′. Der Siedepunkt liegt bei 175 bis 176°; das spez. Gew. beträgt D_4^{21} = 0,9137.

Der Körper entsteht auch durch gleichzeitige Reduktion und Hydrierung des Methyl-1-cyklohexen-1-ons-3 (Knövenagel[2]), und zwar sind zwei racemische Formen, welche der folgenden Konfiguration entsprechen (X = CH_3; Y = OH), zu erwarten:

$$\underbrace{1.\ \frac{X}{Y};\quad \frac{X}{Y}.}_{\text{trans-Form}} \qquad \underbrace{2.\ \frac{X\,Y}{};\quad \frac{Y\,X}{}.}_{\text{cis-Form}}$$

Behandelt man das genannte Keton mit Natrium und Alkohol, so entsteht die trans-Form. Wird diese mit Jodwasserstoff behandelt, so geht sie zum großen Teil in die cis-Form über. Beide sieden bei 174 bis 175°. Aus m-Kresol erhielten Sabatier und Mailhe das Methyl-1-cyklohexanol-3 als bei 172,5° siedende Flüssigkeit (Druck 745 mm) vom spez. Gew. D_0^0 = 0,9336; das Phenylurethan schmilzt bei 96°.

In ähnlicher Weise hat Knövenagel Stereoisomerie auch bei einigen anderen Homologen des Cyklohexanols nachgewiesen.

Methyl-1-cyklohexanol-4 (Formel IV.), aus p-Kresol, ist eine etwas dickliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 172,5 bis 173° (Druck 745 mm) und spez. Gew. D_0^0 = 0,9328. Das Phenylurethan schmilzt bei 125° (Sabatier und Mailhe).

Nachstehend werden die physikalischen Konstanten einiger höher homologen Cyklohexanole aufgezählt:

Dimethyl-1,3-cyklohexanol-2, $(CH_3)_2C_6H_9.OH$; Siedep. 174,5° (Druck 755 mm).

Dimethyl-1,3-cyklohexanol-3[3]), $(CH_3)_2C_6H_9.OH$; Siedep. 67 bis 68° (Druck 16 mm); spez. Gew. 0,8983 (23°); Schmelzp. der aktiven Verbindung 71 bis 72°.

---

[1]) Zelinsky, ibid. **30**, 1532 (1897); **35**, 2488 (1902); Wallach, Ann. Chem. Pharm. **289**, 342 (1896); Kondakow und Schindelmeiser, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 477 (1900); Markownikow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 303 (1900). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 141 (1896); **297**, 150 (1897). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2880 (1901); **35**, 2680 (1902).

Dimethyl-1,3-cyklohexanol-5: trans-Verbindung; Siedep. 187 bis 187,5°; spez. Gew. 0,9019 (16,5°). cis-Verbindung; Siedep. 187 bis 187,5°; spez. Gew. 0,9109 (21°)[1]).

Trimethyl-1,1,3-cyklohexanol-5 oder Dihydroisophorol $(CH_3)_3C_6H_8.OH$. trans-Verbindung: Siedep. 196°; Schmelzp. 34,5°; spez. Gew. 0,8778 (40°). cis-Verbindung: 202 bis 204°; spez. Gew. 0,8906 (40°)[1]).

Trimethyl-1,1,3-cyklohexanol-4, Dihydropulegenol; Siedep. 77 bis 78° (Druck 15 mm)[2]).

Trimethyl-1,2,4-cyklohexanol-3; Siedep. 193 bis 195° (Druck 747 mm); spez. Gew. 0,9119 (17°)[3]).

Methyl-1-äthyl-3-cyklohexanol-3, $CH_3.C_6H_9(OH).C_2H_5$; Siedep. 80 bis 81° (Druck 16 mm); spez. Gew. $D_4^{26} = 0{,}8995$[4]).

Methyl-1-ätholyl-2′-cyklohexan, $CH_3.C_6H_{10}.CH(OH).CH_3$; Siedep. 195 bis 200°[5]).

Diäthyl-1,3-cyklohexanol-2, $(C_2H_5)_2.C_6H_9.OH$. α-Verbindung, Siedep. 209 bis 211°. β-Verbindung, Schmelp. 77 bis 78°[6]).

Methyl-1-propyl-3-cyklohexanol-3, $CH_3.C_6H_9(OH).C_3H_7$; Siedep. 94 bis 96° (Druck 18 mm); spez. Gew. $D_4^{24} = 0{,}8903$[4]).

Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexanol-5, $(CH_3)(C_3H_7).C_6H_9.OH$; trans-Verbindung: Siedep. 227 bis 228°; spez. Gew. 0,8989 (22°); cis-Verbindung: Siedep. 226 bis 227°; spez. Gew. 0,9020 (21,5°)[1]).

Außerdem haben Sabatier und Mailhe[7]) mittels der Grignardschen Reaktion aus Cyklohexanon eine Reihe 1-alkylierter bzw. arylierter Cyklohexanole dargestellt, die in der folgenden Tabelle (S. 625) verzeichnet sind. Diese Alkohole spalten sämtlich Wasser leicht ab, unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, in denen aber die Lage der doppelten Bindung nicht festgestellt worden ist. 1,4-Homologen des Cyklohexanols wurden ferner von Haller[8]) erhalten.

Der unten genannte (s. nebenstehende Tabelle) Cyklohexylcarbinol, $C_6H_{11}.CH_2.OH$, entsteht auch durch Reduktion von Cyklohexancarbonsäureester mit Natrium und Alkohol (Bouveault und Blanc; vgl. S. 409) und siedet unter 11 mm Druck bei 82°. Sein in weißen Nadeln kristallisierendes Phenylurethan, $C_6H_{11}.CH_2.O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 82°.

---

[1]) Knövenagel, Ann. Chem. Pharm. **297**, 113 (1897); **303**, 259 (1899). — Wallach, ibid. **324**, 112 (1902). — [2]) Ibid. **324**, 97, 112 (1902); Chem. Centralbl. **1902**, I, 1295. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2945 (1895). — [4]) Ibid. **34**, 2881 (1901). — [5]) Journ. Chem. Soc. **57**, 21 (1890). — [6]) Ber. deutsch. chem. Ges. **28**, 1342 (1895). — [7]) Compt. rend. **138**, 1321 (1904); **139**, 343 (1904). — [8]) Chem. Centralbl. **1905**, I, 872, 1099. — [9]) Compt. rend. **137**, 60 (1903); Bull. soc. chim. [3] **31**, 748 (1904).

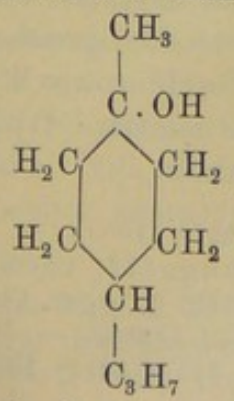
	Siedepunkt bei 20 mm Druck	D_0^0	Schmelzpunkt
Methyl-1-cyklohexanol-1	68° (bei 760 mm 155°)	0,953	12°
Äthyl-1-cyklohexanol-1	76° (bei 760 mm 166°)	—	33°
Propyl-1-cyklohexanol-1	85° (bei 760 mm 180°)	0,945	—
Isobutyl-1-cyklohexanol-1	102°	—	—
Isoamyl-1-cyklohexanol-1	115	0,917	—
Phenyl-1-cyklohexanol-1	153	—	61°
p-Kresyl-1-cyklohexanol	151	0,995	etwa 0°
Benzyl-1-cyklohexanol-1	160	—	33°
Cyklohexyl-1-cyklohexanol-1	148	—	51°
Cyklohexylcarbinol, $C_6H_{11}.CH_2.OH$	181° (Druck 755 mm)	0,944	—
Cyklohexylmethylcarbinol, $C_6H_{11}.CH(OH).CH_3$	189° (Druck 755 mm)	0,9456	—
Cyklohexylisobutylcarbinol, $C_6H_{11}.CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$	123°	0,916	—
Cyklohexyldimethylcarbinol, $C_6H_{11}.C(OH)(CH_3)_2$	96	0,938	—
Cyklohexylphenylcarbinol, $C_6H_{11}.CH(OH).C_6H_5$	168	—	41°
Cyklohexylphenylmethylcarbinol, $C_6H_{11}.C(OH)(CH_3)(C_6H_5)$ . . .	168	1,043	—
Dicyklohexylcarbinol, $C_6H_{11}.CH(OH).C_6H_{11}$	166	—	63°

p-Menthol und Isomere.

Von dem an dem Ringkern hydroxylierten p-Menthan oder Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexan sind alle vier Isomeren bekannt, nämlich:

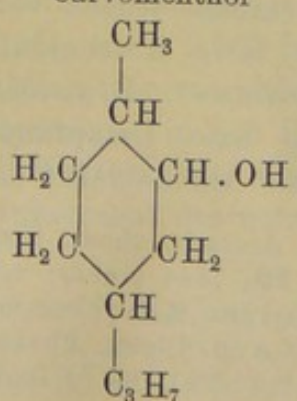
Tertiäres Carvomenthol

I.



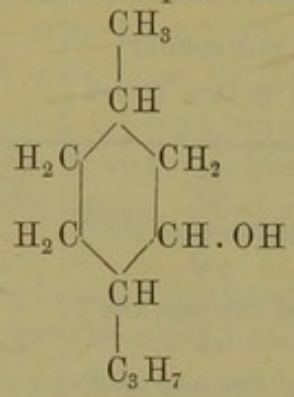
Carvomenthol

II.



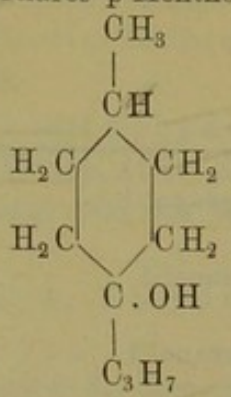
Gewöhnliches p-Menthol

III.



Tertiäres p-Menthol

IV.



Sie entsprechen den vier p-Menthylaminen (S. 613), mit denen sie genetisch verknüpft sind.

Tertiäres Carvomenthol oder p-Menthanol-1, $C_{10}H_{19}.OH$, wird aus dem von Carvomenthol entstehenden Carvomenthen durch Addition von Jodwasserstoff erhalten, indem das gebildete Jod-1-menthan vermittelst Silberacetat zum Teil in das entsprechende Acetat, $C_{10}H_{19}O.C_2H_3O$, übergeht, welches beim Verseifen tertiäres Carvomenthol liefert. Letzteres siedet unter 17 mm Druck bei 96 bis 100° und verhält sich gegen Chromsäure wie ein tertiärer Alkohol (v. Baeyer[1]).

Ähnlich entsteht aus dem von gewöhnlichem p-Menthon gebildeten p-Menthen oder Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexen-3 das tertiäre p-Menthol oder p-Menthanol-4 (Formel IV.), welches auch durch Erhitzen von Menthen mit Trichloressigsäure und Verseifen des gewonnenen Esters erhalten wird[2]). Es riecht schwach pfefferminzartig und siedet bei 20 mm Druck bei 97 bis 101° (v. Baeyer).

Gewöhnliches Menthol oder p-Menthol (Formel III.) ist, neben Menthen, Menthon und Terpenen, der kristallinische Bestandteil des Pfefferminzöles, welches aus *Mentha piperita* gewonnen wird. Seit Mitte des 18. Jahrhunderts wurde die Pflanze im südlichen England zur Gewinnung des in der Medizin und Parfümerie geschätzten ätherischen Öles angebaut. Später verbreitete sich die Kultur der Pflanze auch in anderen Teilen von Europa, sowie in Amerika. Schon 1771 wurde in dem Öle Kristalle von Menthol beobachtet (Gaubius[3]). Noch reicher an diesem Bestandteil ist das Pfefferminzöl aus China und Japan, welches häufig eine von Kohlenwasserstoffen durchtränkte Kristallmasse darstellt. Es stammt jedoch von *Mentha arvensis, var. piperascens* (*glabrata*. Die feste Abscheidung wurde für gewöhnlichen Campher gehalten, bis Dumas[4]), Blanchet und Sell[5]) sowie Walter[6]) ihre Zusammensetzung bzw. Dampfdichte bestimmten. Oppenheim[7]) erkannte 1861 die Alkoholnatur des Menthols.

---

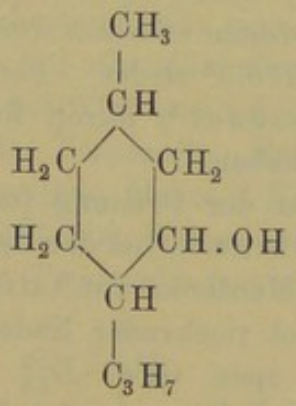
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2270 (1903). — [2]) Reychler und Masson, ibid. **29**, 1844 (1896); vgl. Tschugaeff, Chem. Centralbl. **1905** I, 1347. — [3]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. organ. Chem. **2**, 1194 (1888 bis 1889). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **6**, 252 (1833). — [5]) Ibid. **6**, 293. — [6]) Ibid. **32**, 288 (1839). — [7]) Ibid. **120**, 350 (1861); **130**, 176 (1864).

Die Konstitution des Menthols ist mit der des Menthons (S. 657) eng verknüpft, zu welchem es den zugehörigen sekundären Alkohol darstellt; es wird sowohl aus jenem durch Reduktion der wässerig-ätherischen Lösung gewonnen, wodurch die Ausbeute an Menthol aus dem Pfefferminzöl wesentlich erhöht wird, wie auch durch Oxydation vermittelst Chromsäure darin zurückverwandelt (Beckmann[1]). Auch durch die Geschwindigkeit der Esterbildung wird Menthol als sekundärer Alkohol erkannt (Menschutkin[2]).

Diejenigen Umwandlungen des Menthons, welche für seine Konstitutionsbestimmung wichtig sind, werden später S. 661 ausführlich behandelt (vgl. auch S. 663). Über die totale Synthese des Menthols durch Reduktion von synthetischem Menthon vgl. unter letzterem (Haller und Martine[3]).

Menthol kristallisiert in durchsichtigen glänzenden Säulen von erfrischendem Pfefferminzgeruch, und schmilzt bei 42°. Der Siedepunkt liegt bei 212°, das spezifische Gewicht beträgt bei 15° 0,890. Es ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -59° 6'$.

Vom Menthol sind, seiner Konstitution



nach, acht aktive Formen zu erwarten ($CH_3 = X$; $OH = Y$; $C_3H_7 = Z$):

$$\underbrace{1.\ \frac{XYZ}{};\quad 2.\ \frac{ZYX}{}}_{};\quad \underbrace{3.\ \frac{YZ}{X};\quad 4.\ \frac{ZY}{X}}_{};$$

$$\underbrace{5.\ \frac{X\ Z}{Y};\quad 6.\ \frac{Z\ X}{Y}}_{};\quad \underbrace{7.\ \frac{XY}{Z};\quad 8.\ \frac{YX}{Z}}_{}.$$

Von diesen sind zwei, nämlich das natürliche Menthol und ein d-Menthol mit schwacher Rechtsdrehung ($[\alpha]_D = +2{,}03$; Schmelzp. 78 bis 81°), von Beckmann durch Reduktion der zugehörigen Menthone (S. 660) und Überführen der Mentholgemische in den Benzoësäureester dargestellt worden (vgl. auch das d-Menthol von Kondakow und Bachtschiew weiter unten)[4]. In Anbetracht der nahen Beziehungen

[1]) Ann. Chem. Pharm. **250**, 325 (1889); **262**, 30 (1891); **289**, 367 (1896). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **13**, 59 (1881). — [3]) Compt. rend. **140**, 130 (1905). — [4]) Journ. prakt. Chem. [2] **55**, 14 (1897).

des Menthols zu den Terpenen, bieten Versuche in dieser Richtung erhebliches Interesse, und es ist zu hoffen, daß es gelingen wird, die vier Menthole darzustellen, welche von den beiden Menthonen herleitbar sind und je einem der vier obigen Paare von Stereomeren angehören. Durch ihre nähere Untersuchung würde sich vielleicht die wichtige Frage entscheiden lassen, ob in dem gewöhnlichen Menthol Methyl und Isopropyl in cis- oder trans-Stellung vorhanden sind. Wegen der leicht eintretenden Umlagerung der Menthone ineinander und der Schwierigkeit, die Menthole zu trennen, ist dies allerdings keine leichte Aufgabe.

Bei der Reduktion des in Äther aufgelösten Menthons mit Natrium entsteht als Nebenprodukt das Pinakon, $C_{20}H_{38}O_2$, welches bei 94° schmilzt.

Durch Verseifen des Phenylurethans (siehe unten) des gewöhnlichen Menthols mit Natriumalkoholat bei 150 bis 160° erhielt Beckmann ein inaktives Menthol, welches bei 49 bis 51° schmilzt. Zwei inaktive Menthole, Thymomenthol und β-Thymomenthol, sind ferner von Brunel[1]) durch Hydrierung des Thymols vermittelst Wasserstoff und Nickelschwamm erhalten worden; ersteres ist ein sirupförmiges Öl, welches bei 215,5° siedet. Ferner mag erwähnt werden, daß Beckmann und Pleißner[2]) durch Reduktion von Pulegon ein aktives Menthol erhalten haben.

Ein d-Menthol von der Drehung $[\alpha]_D = +\ 32°\,37'$ erhielten Kondakow und Bachtschiew[3]), bei der Reduktion des in den Buccoblättern vorkommenden l-Menthons mit Natrium und Methylalkohol, in Form dünner nach Menthol riechender Nädelchen, welche bei 38,5 bis 39° schmelzen und das spez. Gew. $D_{32}^{32} = 0{,}9006$ zeigten. Das Benzoat, $C_{10}H_{19}.O.CO.C_6H_5$, schmilzt bei 86°. Ob diesem Menthol die Konstitution des gewöhnlichen p-Menthols zukommt, ist nicht erwiesen.

Ester des Menthols entstehen leicht durch Einwirkung von Säureanhydriden oder den freien Säuren (Arth[4]); Rupe[5]); Hartvall[6]). Von denselben seien folgende erwähnt:

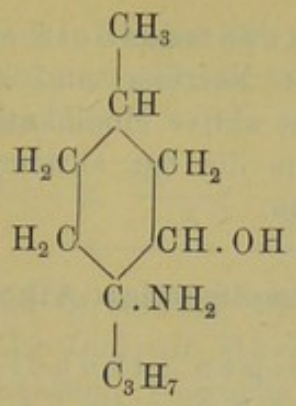
Der Essigsäureester, $C_{10}H_{19}.O.C_2H_3O$, ist eine zähe, bei 224° siedende Flüssigkeit.

Das Phenylurethan, $C_{10}H_{19}.O.CO.NH.C_6H_5$, aus Menthol mit Phenylisocyanat gewonnen, bildet seideglänzende, bei 111° schmelzende Nadeln[7]).

Amino-4-menthol-3, $C_{10}H_{18}(NH_2).OH$, von der Konstitution

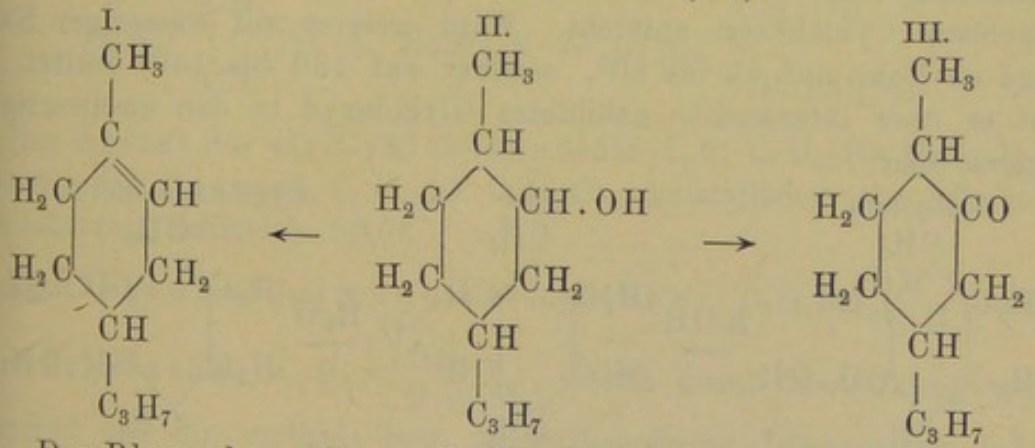
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **33**, 269, 500 (1905). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **262**, 1 (1891). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **63**, 49 (1901). — [4]) Ann. chim. phys. [6] **7**, 433 (1886). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **327**, 157 (1903). — [6]) Dissertation, Helsingfors (1904). — [7]) Leuckart, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 115 (1887).



bildet sich durch Reduktion des Amino-4-menthons-3 vermittelst Natrium und Alkohol als dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit von Spermageruch und dem Siedep. 147 bis 150° (Druck 20 mm). Aminomenthonoxim liefert ähnlich Diamino-3,4-menthan, $C_{10}H_{18}(NH_2)_2$, welches flüssig ist und bei 240 bis 243° siedet (Konowalow und Ischewsky[1]).

Carvomenthol oder p-Menthanol-2, $C_{10}H_{19}.OH$ (Formel II, S. 625), wurde gleichzeitig von v. Baeyer[2]), Wallach[3]) und Semmler[4]), und zwar durch indirekte oder direkte Reduktion des Dihydrocarveols, Carvenons bzw. Carvotanacetons (vgl. weiter unter Carvomenthon) erhalten. Am besten stellt man es nach Wallach durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Carvenons dar. Carvomenthol siedet bei 220° und hat das spez. Gew. 0,90 bei 23°. Der Geruch gleicht dem des Terpineols. Bei sehr niedriger Temperatur erstarrt es zu einer glasartigen Masse. Kaliumbisulfat entzieht dem Carvomenthol (II.) beim Erwärmen Wasser und bildet Carvomenthen (I.); Chromsäure oxydiert es zu Tetrahydrocarvon (III.):



Das Phenylurethan, $C_{10}H_{19}.O.CO.NH.C_6H_5$, kristallisiert aus Äther-Ligroin in verfilzten, bei 74 bis 75° schmelzenden Nadeln.

Ein inaktives Carvomenthol ist ferner von Brunel[5]) durch Hydrierung von Carvacrol nach der Methode von Sabatier und Senderens dargestellt und als Hexahydrocarvacrol beschrieben worden. Es siedet bei 219 bis 221,5°.

---

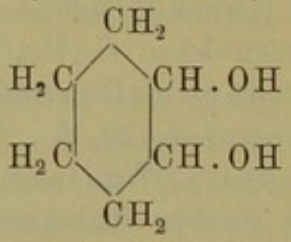
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1480 (1898). — [2]) Ibid. **26**, 822 (1893). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 130 (1893). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 895 (1894). — [5]) Bull. soc. chim. [3] **33**, 269 (1905).

Optisch aktive Carvomenthole entstehen durch Reduktion von Phellandrennitrit mit Natrium und Alkohol (Wallach und Herbig[1]). Es sollten acht aktive Modifikationen entstehen, die durch dieselben Formelbilder, wie die der aktiven Menthole (S. 627), veranschaulicht werden können.

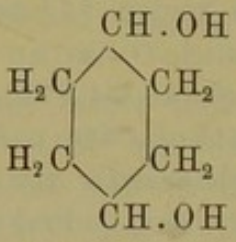
b) Zweiwertige Alkohole.

Von den zweiwertigen Alkoholen des Cyklohexans, $C_6H_{10}(OH)_2$, sind nur die 1,2- und die 1,4-Verbindung bekannt:

Cyklohexandiol-1, 2



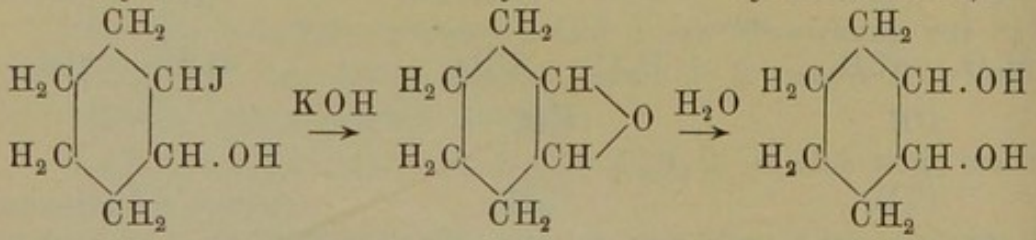
Cyklohexandiol-1, 4
Chinit



Cyklohexandiol-1,2 entsteht durch Oxydation des Cyklohexens nach der Methode von Wagner, vermittelst verdünnter Kaliumpermanganatlösung[2]). Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwieriger in Äther und bildet rhombische Tafeln, welche bei 99 bis 100° schmelzen und bei 225° sieden.

Eine damit isomere Verbindung erhielt Brunel[3]), von dem o-Cyklohexandioljodhydrin, $C_6H_{10}J.OH$, ausgehend, welches durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd unter Kühlung auf in Äther aufgelöstes Cyklohexen entsteht. Wird ersteres mit wässeriger Kalilauge im Rohr auf 75 bis 80°, nachher auf 130 bis 140° erhitzt, so geht es über intermediär gebildetes Glykoloxyd in den zweiwertigen Alkohol über:

Jodhydrin — Oxyd — Cyklohexandiol-1, 2



Dieses Cyklohexandiol-1,2 besitzt andere Eigenschaften als das obige von Markownikow. Es kristallisiert aus einer Mischung von Alkohol und Benzol in orthorhombischen Tafeln, welche bei 104° schmelzen und bei 236° sieden; der Geschmack ist anfangs schwach süß, dann bitter.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **287**, 371 (1895). — [2]) Markownikow, ibid. **302**, 21 (1898). — [3]) Compt. rend. **135**, 1055 (1902); **136**, 383 (1903); **137**, 62 (1903); vgl. über Ester von o-Cyklohexandioljodhydrin Bull. soc. chim. [3] **33**, 382 (1905).

Da keine Umlagerung des Ringes bei der Bildung der beiden Isomeren anzunehmen ist (siehe unten), so stellen sie wohl die beiden vorauszusehenden Stereomeren dar:

$$1.\ \frac{X\,X}{\quad};\quad 2.\ \frac{X}{X};\ \frac{X}{X},$$

und zwar hat die Brunelsche Verbindung die cis-Form 1., da sie aus dem Oxyd entstanden ist. Das Diol von Markownikow würde dann die racemische Form 2. darstellen. Folgende Derivate der cis-Form sind von Brunel beschrieben worden:

Das erwähnte Jodhydrin kristallisiert in farblosen, lichtbeständigen orthorhombischen Prismen, welche bei 41,5 bis 42° schmelzen und im Vakuum sublimieren.

Das Oxyd, $C_6H_{10}O$, entsteht durch Einwirkung von gepulvertem Kali auf die ätherische Lösung des Jodhydrins. Es stellt eine leicht bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von starkem Geruch und brennendem Geschmack dar, welche bei 131,5° siedet und das spez. Gew. 0,975 bei 15° hat. Mit Wasserstoff über feinverteiltes Nickel geleitet, geht es in Cyklohexanol über, woraus hervorgeht, daß es sowie der Glykol den Sechsring enthalten. Bei 110 bis 115° nimmt das Oxyd Wasser leicht auf und geht in den Glykol über. Von Natriumbisulfitlösung wird das Oxyd zu dem Natriumsalze des Monosulfitesters aufgespalten, welches aus Wasser in farblosen Blättern kristallisiert:

$$C_4H_8\begin{cases}CH\\ |\\ CH\end{cases}O + NaSO_3H = C_4H_8\begin{cases}CH.OH\\ |\\ CH.SO_3Na\end{cases}.$$

Das Acetat des cis-Cyklohexandiols-1, 2, $C_6H_{10}(O.C_2H_3O)_2$, ist flüssig, das Benzoat, $C_6H_{10}(O.C_7H_5O)_2$, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 93,5°.

Cyklohexandiolmonomethyläther, $C_6H_{10}\begin{cases}OH\\ OCH_3\end{cases}$, und -monoäthyläther, $C_6H_{10}\begin{cases}OH\\ O.C_2H_5\end{cases}$, welche durch Einwirkung von Silberoxyd auf die methyl- bzw. äthylalkoholische Lösung des Jodhydrins entstehen, sieden bei 184 bis 185° bzw. 195°.

Cyklohexandiol-1, 4, $C_6H_{10}(OH)_2$, erhielt von seinem Entdecker, v. Baeyer[1]), den Namen Chinit, um einerseits seine Beziehungen zum Chinon, Cyklohexadiën-2, 5-dion-1, 4, andererseits zu dem gesättigten alicyklischen Alkohol Inosit hervortreten zu lassen. Es wurde bei der

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1037 (1892); **26**, 229 (1893). Ann. Chem. Pharm. **278**, 88 (1894).

Einwirkung von Natriumamalgam auf die durch Einleitung von Kohlendioxyd neutralisierte Lösung des entsprechenden Ketons, des 1, 4-Diketohexamethylens, gewonnen, und zwar entstehen dabei die beiden stereomeren Formen:

$$\text{trans-Form} \qquad \text{cis-Form}$$
$$1.\ \frac{X}{X}; \qquad 2.\ \frac{X_2}{\quad},$$

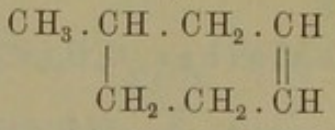
gleichzeitig. Zu ihrer Unterscheidung führt man sie entweder in die gut kristallisierten Diacetylderivate, $C_6H_{10}(O.C_2H_3O)_2$, über, von denen die trans-Verbindung bei 102 bis 103°, die cis-Verbindung bei 34 bis 36° schmilzt (v. Baeyer), oder man kristallisiert die Chinite aus siedendem Aceton, woraus beim Erkalten zuerst die reine trans-Form vollständig, und erst danach langsamer die cis-Form abgeschieden wird (Willstätter und Lessing[1]).

Die trans-Form kristallisiert aus heißem Aceton in annähernd rechteckigen Tafeln vom Schmelzp. 139°, die cis-Form, welche auch in kaltem Aceton leicht löslich ist, bildet bei 102° schmelzende Prismen und läßt sich im Vakuum sublimieren. Beide Modifikationen gehen, beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60 Proz., in das Phenylcyklohexan über, welches bei etwa 230 bis 233° siedet und gesättigten Charakter zeigt:

$$2\,C_6H_{10}(OH)_2 = C_6H_{11}.C_6H_5 + 4\,H_2O.$$

Durch Addition von unterchloriger Säure an Methyl-1-cyklohexen-3 (I.) erhielten Markownikow und Stadnikow[2]) ein Chlorhydrin, $CH_3.C_6H_9Cl(OH)$ (Siedep. 205 bis 206° unter Zersetzung), welches mit Kaliumhydroxyd ein Oxyd (II.) liefert, das bei 146° (Druck 735 mm) siedet. Daraus entsteht beim Erhitzen mit Wasser Methyl-1-cyklohexandiol-3, 4, eine bei 134° (Druck 18 mm) siedende sirupöse Flüssigkeit (III.):

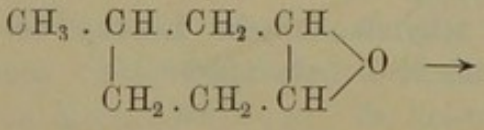
I.



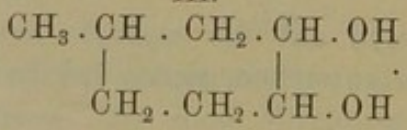
Chlorhydrin

$$\rightarrow\ CH_3.C_6H_9Cl(OH)$$

II.



III.

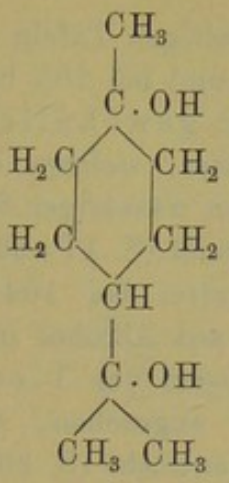


Unter den höher molekularen Cyklohexandiolen seien folgende erwähnt.

Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, hat die Konstitution eines p-Menthandiols-1, 8:

---

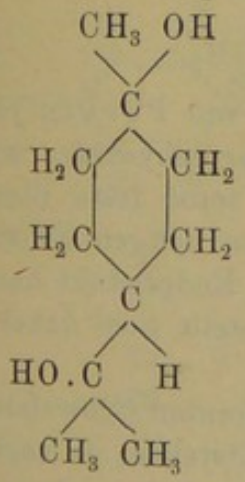
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 507 (1901). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 389 (1903); **36**, 485 (1904).



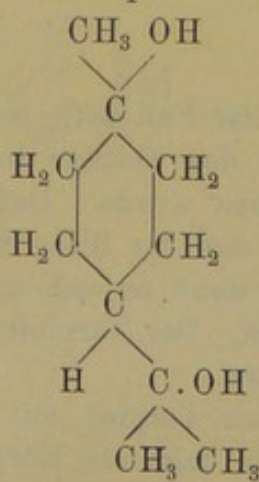
Wir verweisen betreffs der Theorie und Geschichte dieser für die Chemie der Terpene wichtigen Verbindung auf den allgemeinen Teil des Werkes (S. 115 ff.), wo auch die verschiedenen Bildungsmethoden desselben erörtert worden sind [1]).

Das Terpin kommt seiner Struktur nach in zwei stereomeren, inaktiven Formen vor, je nachdem die Methyl- und die Isopropylgruppe in der cis- oder in der trans-Lage vorhanden sind. Beide sind von v. Baeyer [2]) dargestellt worden. Da das längst bekannte Terpin (Schmelzp. 102 bis 105°) einem Oxyd entspricht, nämlich dem Cineol (siehe unten), so bezeichnete er es als die cis-Verbindung, während das zweite (vom Schmelzp. 156 bis 158°) als trans-Verbindung aufgefaßt wurde. Danach kommen den beiden Terpinen, welchen je zwei Reihen von Dihalogenverbindungen entsprechen (S. 598 ff.), folgende räumlich gedachte Formeln zu:

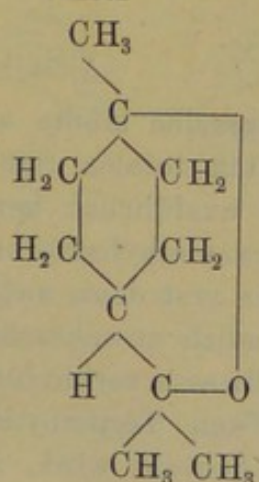
trans-Terpin



cis-Terpin



Cineol



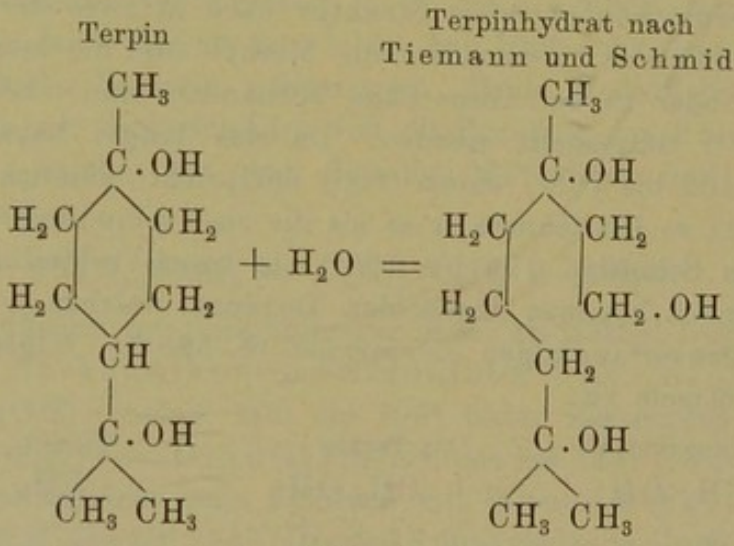
Die trans-Verbindung kristallisiert wasserfrei und besitzt ein großes Kristallisationsvermögen. Sie ist in Alkohol leicht, in Wasser, Äther und Essigester schwer löslich und kristallisiert aus letzterem in

---

[1]) Ein Verzeichnis der vielen über Terpin ausgeführten Untersuchungen findet sich bei Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, Bd. II, S. 910. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2865 (1893).

kurzen Prismen und rechtsseitigen Tafeln von starkem Glasglanz, die bei 156 bis 158° schmelzen und bei 263 bis 265° sieden.

Die cis-Verbindung, gewöhnliches Terpin, wird erhalten durch Erhitzen ihres Hydrates, welches durch Wasseraufnahme, am besten durch Einwirkung von wässeriger Salpetersäure (1,255), aus in Alkohol aufgelöstem Terpentinöl (S. 11 und 115) entsteht; es siedet bei 258,5° und schmilzt wasserfrei bei 104 bis 105°. Das Terpinhydrat, $C_{10}H_{22}O_3$, welches aus Alkohol in schön ausgebildeten monoklinen Säulen kristallisiert, wird von Tiemann und Schmidt[1]) als ein Alkohol der Fettreihe angesehen, da es aus dem olefinischen tertiären Alkohole Linalool entsteht (S. 230). Da aber das cis-Terpin wieder Wasser begierig anzieht und in Terpinhydrat zurückverwandelt wird, so käme man zu dem unannehmbaren Fall, daß der Sechsring in dieser Verbindung schon durch Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur aufgespalten würde:



Dasselbe müßte auch der Fall sein bei der von Perkin jun.[2]) bewirkten totalen Synthese des Terpins bzw. Terpinhydrats, welche S. 124 ausführlich besprochen wurde. Daß die sonst feste Bindung des Hexamethylenkernes in den für diese Synthese nötigen Zwischengliedern erst dann aufgeht, wenn es sich um das Endprodukt handelt, ist ziemlich unwahrscheinlich. Das Terpinhydrat stellt wohl daher eine Kristallwasserverbindung dar.

Wenn Terpinhydrat (cis-Terpin) mit verdünnter Schwefelsäure (2:1) gekocht wird, können folgende Körper entstehen, je nachdem 1. ein Molekül, oder 2. zwei Moleküle Wasser abgespalten werden (siehe S. 635).

Cineol, $C_{10}H_{18}O$, stellt das innere Oxyd des cis-Terpins dar[3]) und hat die a. f. S. angeführte Konstitution. Dementsprechend geht es,

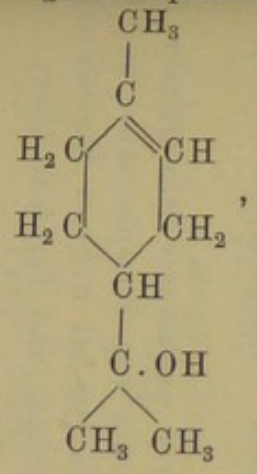
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1782 (1895). — [2]) Journ. Chem. Soc. **85**, 654 (1904). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2866 (1893).

Terpin

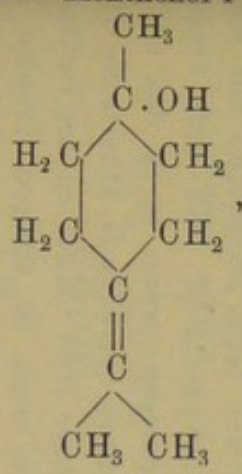
1. $C_{10}H_{18}(OH)_2 - H_2O \rightarrow$

gew. Terpineol



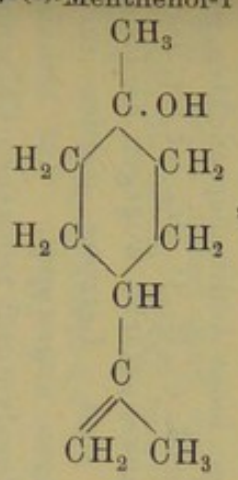
,

$\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1



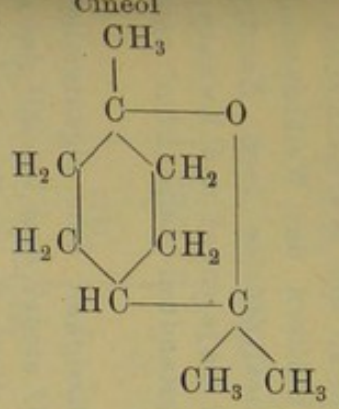
,

$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-1



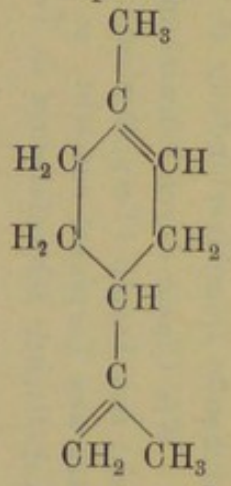
,

Cineol

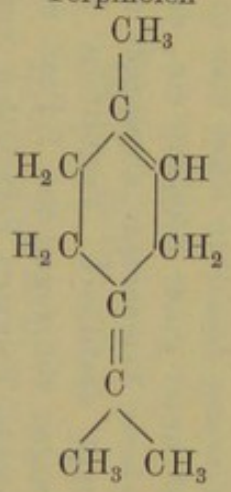


2. $C_{10}H_{18}(OH)_2 - 2H_2O \rightarrow$

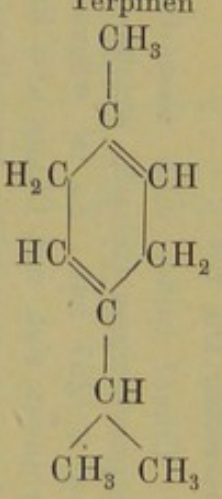
Dipenten



Terpinolen



Terpinen



(?)

mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt, in cis-Dipentendihydrobro über. Es ist seit langer Zeit als Bestandteil des Wurmsamenöls (a *Semen cynae*), des Cajeputöls (aus den Blättern des Weißbaumhol *Melaleuca leucadendron*) sowie des Eucalyptusöls (von *Eucalyp globulus*) bekannt und wurde daher auch Cajeputol und Eucalyp genannt. Außerdem kommt es als Bestandteil zahlreicher ande ätherischer Öle vor [1]).

Cineol bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von eigentümlich campherartigem Geruch, welche bei 177° siedet und bei 20° das sp Gew. 0,9267 hat. Es ist wegen molekularer Symmetrie inaktiv u verbindet sich mit Chlor- und Bromwasserstoff, sowie mit Brom u Jod zu eigentümlichen, kristallinischen, losen Additionsprodukten, wel wieder leicht zerfallen [2]). Das Bromid, $C_{10}H_{18}O.Br_2$, ist rot, das w beständigere Jodid, $C_{10}H_{18}O.J_2$, dunkel gefärbt, wogegen die Halog wasserstoffverbindungen ungefärbt sind. Letztere werden zur A scheidung des Cineols aus Gemengen angewandt. Zur technisch Isolierung desselben leitet man in Eucalyptusöl trockenen Chlorwass stoff unter guter Kühlung ein, das ausfallende Kristallmagma wird niederer Temperatur abgepreßt und der feste Rückstand mit Wass dampf destilliert. Vermittelst Bromwasserstoff läßt sich Cineol Mengen von sogar nur 1 Proz. nachweisen, wenn es in das mit di gleichen Volumen Petroläther verdünnte betreffende ätherische Öl e geleitet wird. Auch mit Phosphorsäure tritt Cineol zu der Verbindu $C_{10}H_{18}O.H_3PO_4$ zusammen [3]). Löst man in einigen Tropfen ei cineolhaltigen Öles unter gelindem Erwärmen etwas Jodol auf, scheidet sich bald die aus gleichen Molekülen der Komponen bestehende Doppelverbindung ab [4]).

Wie Cineol durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (si oben) aus Terpin (Terpinhydrat), sowie von Phosphorsäure und Ox säure aus Terpineol entsteht, so geht es bei weiterer Einwirkung v alkoholischer Schwefelsäure in Terpinolen und Terpinen über:

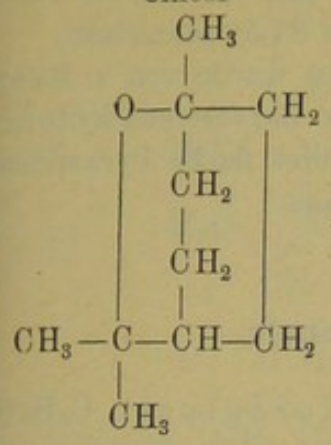
Terpin		Cineol		Terpinolen und Terpinen
$C_{10}H_{20}(OH)_2$	$\xrightarrow{-H_2O}$	$C_{10}H_{18}O$	$\xrightarrow{-H_2O}$	$C_{10}H_{16}$.

Wird Cineol in der Wärme mit Kaliumpermanganat behandelt, entsteht die Cineolsäure, $C_{10}H_{16}O_5$ (Wallach und Gildemeiste eine zweibasische, aliphatische Oxydsäure, nach der Gleichung:

---

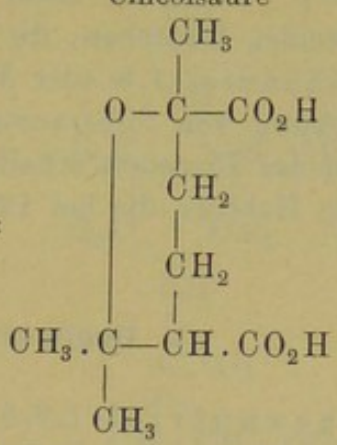
[1]) Vgl. Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. (1899). — [2]) Wallach und Braß, Ann. Chem. Pharm. **225**, 297 (1884). [3]) Scammel, D. R.-P. Nr. 80118. — [4]) Hirschsohn, Pharm. Zeitschr Rußland **32**, 49, 67 (1893). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **246**, 268 (1888).

Cineol



$+ 5\,O =$

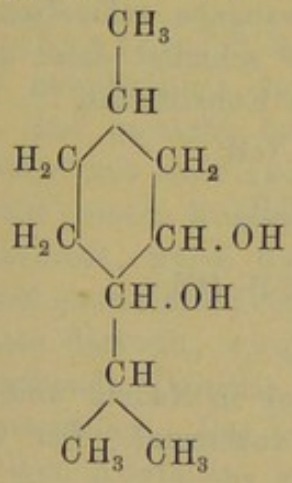
Cineolsäure



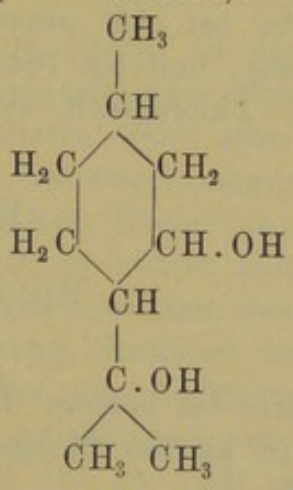
$+ H_2O.$

Mit Terpin isomer sind die folgenden drei Verbindungen, unter denen sich die beiden ersten aus p-Menthan, die dritte aus m-Menthan herleiten:

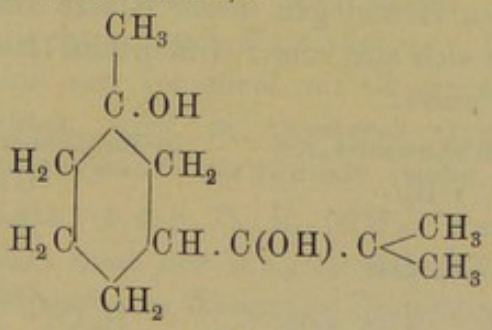
p-Menthandiol-3, 4



p-Menthandiol-3, 8



m-Menthandiol-1, 8



p-Menthandiol-3,4 wurde aus Menthen-3 durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (Wagner[1]) neben einem flüssigen Isomeren erhalten. Es kristallisiert in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 76,5 bis 77°.

p-Menthandiol-3,8 entsteht bei der Behandlung von Citronellal mit verdünnter Schwefelsäure (Barbier und Leser[2]), sowie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das S. 620 erwähnte Diamino-

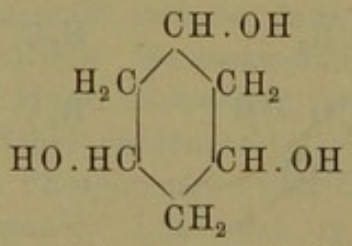
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1640 (1894); vgl. Tolloczko, ibid. **28**, Ref., 926 (1895). — [2]) Compt. rend. **124**, 1308 (1897).

3,8-menthan[1]). Es siedet unter 10 mm Druck bei 144 bis 145° u erstarrt zu weißen Blättchen, die bei 81 bis 81,5° schmelzen.

m-Menthandiol-1,8 oder Metaterpin wurde von v. Baeye durch Einwirkung von Silberacetat auf das Carvestrendihydrobron und Verseifen des Diacetats erhalten. Es bildet flache Pyramiden v quadratischem Habitus, die bei 127° schmelzen.

c) Dreiwertige Alkohole.

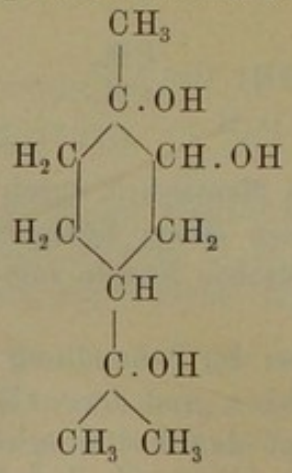
Cyklohexantriol-1,3,5 oder Phloroglucit, $C_6H_9(OH$ wurde von W. Wislicenus[3]) durch Einwirkung von Natriumamalg auf die wässerige Lösung des Phloroglucins, unter Neutralisation Alkalis mit Schwefelsäure gewonnen. Es kristallisiert aus Wasser o verdünntem Alkohol mit zwei Molen Wasser in würfelähnlichen Rhomb ëdern, welche bei 115° unter Wasserabgabe schmelzen. Die Ma erstarrt wieder, und bei 184 bis 185° schmilzt dann die wasserfr Verbindung. Phloroglucit, welches die Konstitution



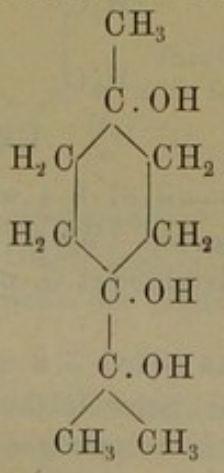
hat, sublimiert bei höherer Temperatur in Nadeln und destilliert etwa 300° in kleinen Mengen fast unzersetzt. Der Geschmack schwach süß.

Von den höheren Homologen dieser Klasse von Verbindungen si vier bekannt, welche sich alle vom 1,4-Menthan (Hexahydro-p-cymol) folgender Weise herleiten:

p-Menthantriol-1, 2, 8

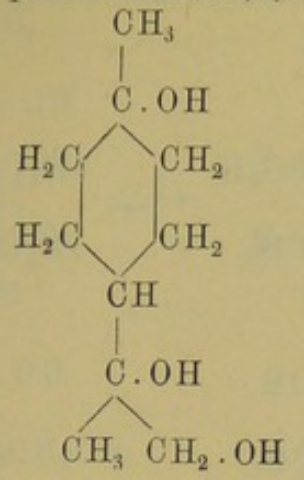


p-Menthantriol-1, 4, 8

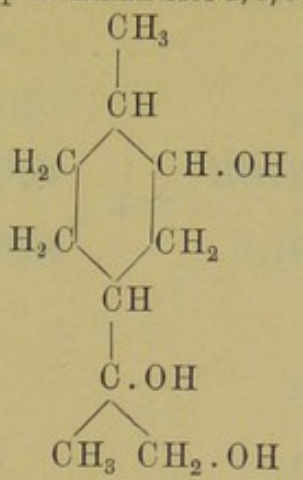


[1]) Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 148 (1905). — [2]) Ib **27**, 3490 (1894). — [3]) Ibid. **27**, 357 (1894).

p-Menthantriol-1, 8, 9



p-Menthantriol-2, 8, 9



Sie entstehen sämtlich durch vorsichtige Oxydation der entsprechenden ungesättigten, einwertigen Alkohole mit Kaliumpermanganat:

$$C_{10}H_{17}.OH + H_2O + O = C_{10}H_{17}(OH)_3.$$

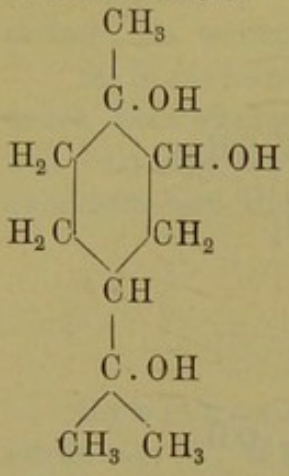
p-Menthantriol-1,2,8[1], $C_{10}H_{17}(OH)_3$, ist das Oxydationsprodukt des gewöhnlichen festen Terpineols oder Menthen-1-ols-8 (Wallach), und entsteht fast quantitativ, wenn man verflüssigtes Terpineol (105 g) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (150 g) in Wasser (6 Liter) unter Kühlung mit kaltem Wasser an der Schüttelmaschine behandelt, wobei die Reaktion in kurzer Zeit beendet ist. Der mit Alkohol extrahierte Trockenrückstand, welcher eine kristallinisch erstarrte Masse darstellt, wird im Vakuum destilliert und das unter 11 mm übergehende Destillat mit Äther zur Auflösung einer Verunreinigung verrieben. Das Ungelöste kristallisiert aus Alkoholäther in durchsichtigen Kristallen, welche bei 121 bis 122° schmelzen und unter geringer Zersetzung oberhalb 300° sieden. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in ein Ketolakton, $C_{10}H_{16}O_3$, über[2], welches auch durch Oxydation von Terpineol mit Chromsäure und Eisessig entsteht. Das Ketolakton wird bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat in Terpenylsäure verwandelt (siehe die Formeln S. 640).

p-Menthantriol-1,4,8, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, wurde durch Oxydation des Menthen-4(8)-ols-1 nach der Wagnerschen Methode (v. Baeyer[3]) erhalten. Es kristallisiert aus Wasser in Nadeln, welche 1 Mol. Wasser enthalten und wasserfrei bei 110 bis 112° schmelzen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein bei 175° siedender Kohlenwasserstoff, anscheinend Cymol.

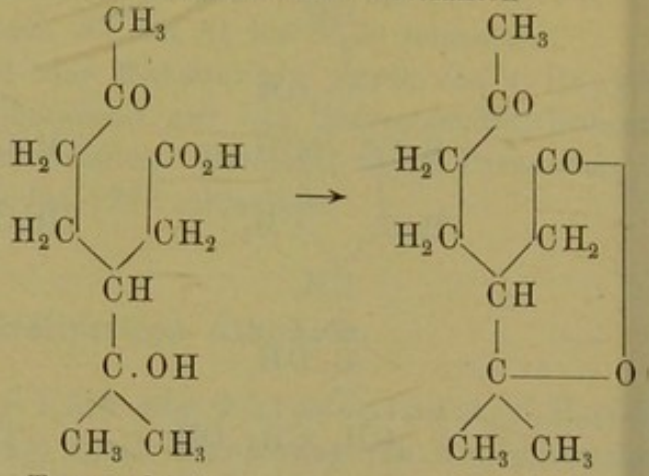
---

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **275**, 150 (1893); **277**, 110 (1893); **291**, 342 (1896); v. Baeyer und Villiger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3633 (1899); Ginzberg, ibid. **29**, 1198 (1896); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 249 (1897). — [2]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **275**, 153 (1893); **291**, 342 (1896); Tiemann und Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1778; Tiemann und Schmidt, loc. cit. S. 1781 (1895). — [3]) Ibid. **28**, 2296 (1895).

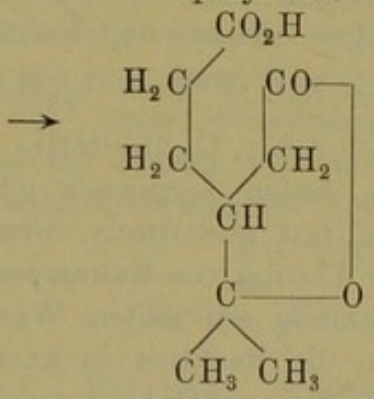
Menthantriol-1, 2, 8



Ketonsäure bzw. Ketolakton



Terpenylsäure

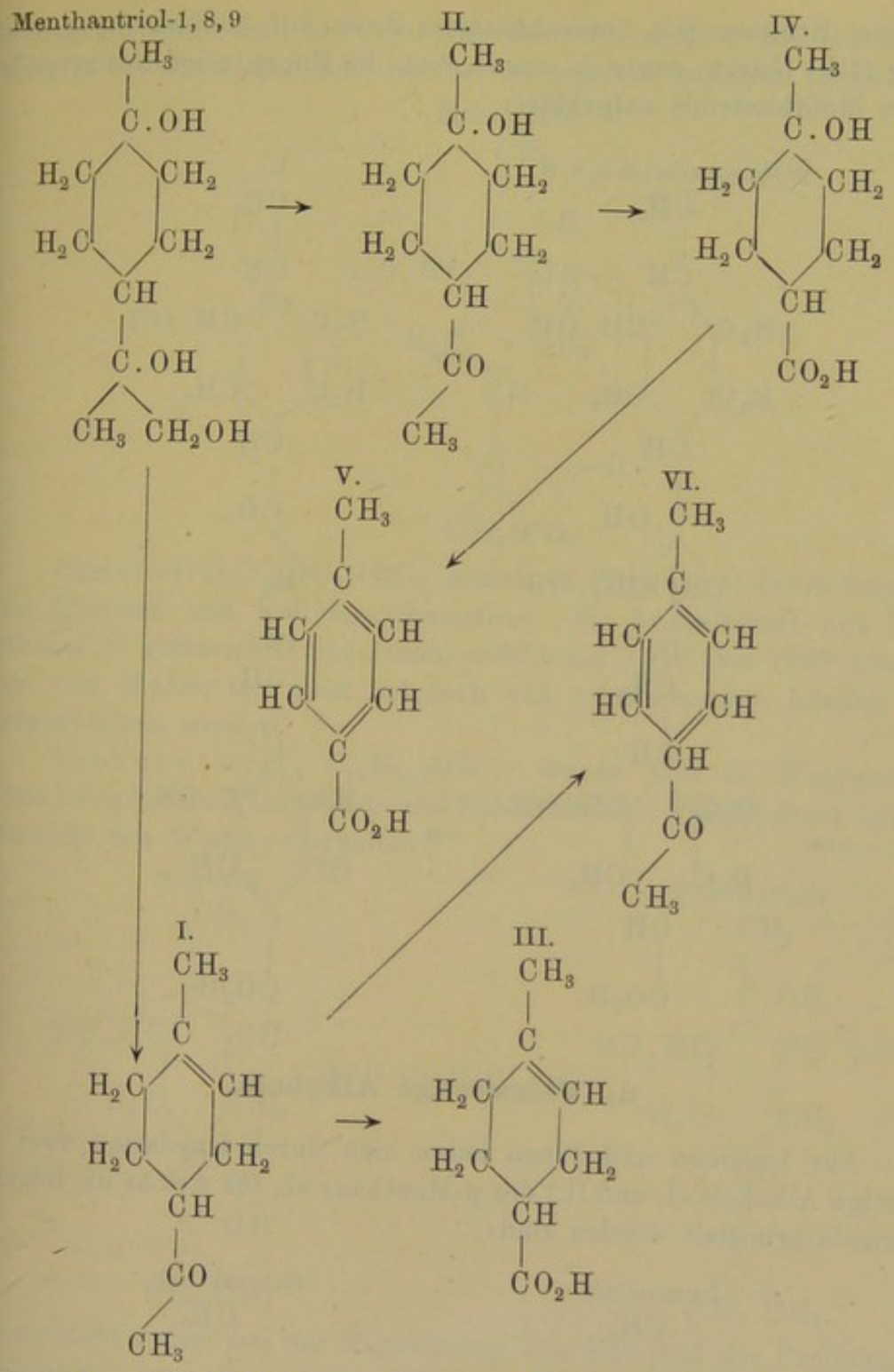


p-Menthantriol-1,8,9 entsteht durch Oxydation des in der flüssigen, durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Terpineols, des Menthen-8(9)-ols-1 (Schmelzp. 32 bis 33°), mit Kaliumpermanganat (Stephan und Helle[1]). Die aus Benzol kristallisierte Verbindung bildet kleine, bei 118,5° schmelzende Prismen, welche in Wasser, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich sind und etwas bitter schmecken. Bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung entstehen nebenbei p-Methyltetrahydroacetophenon (I.) $C_9H_{14}O$, und p-Methyl-p-oxyhexahydroacetophenon (II.), $C_9H_{16}O_2$, welch vermittelst Brom und Natronlauge leicht in Tetrahydro-p-toluylsäure (III.) bzw. Hexahydro-p-oxy-p-toluylsäure (IV.) übergehen. Die Konstitution der letzteren wird dadurch bewiesen, daß sie beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure p-Toluylsäure (V.) liefert. Das p-Methyltetrahydroacetophenon geht durch dasselbe Reagens in p-Methylacetophenon (VI.) über (siehe S. 641).

Durch diese Umwandlungen ist die Konstitution des ursprünglichen Menthantriols-1, 8, 9 sichergestellt.

p-Menthantriol-2,8,9, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, wurde zuerst von Wallach[2]) durch Oxydation des Dihydrocarveols (Menthen-8(9)-ols-2) e

[1]) Schimmel u. Co., Aprilber. 1901; Chem. Centralbl. **1901**, I, 100 Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2147 (1902); Wallach, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1294. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 155 (1893); **277**, 151 (1893); **279**, 386 (1894).

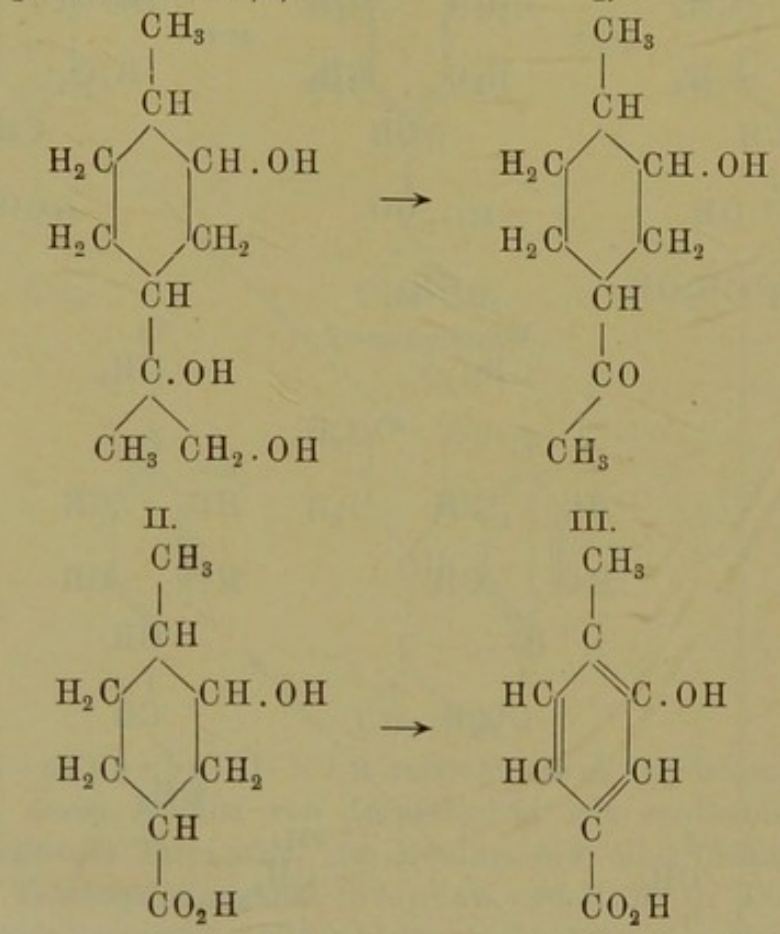


halten und von Tiemann und Semmler[1]) näher untersucht. Es ist ein sirupartiges, im Vakuum unzersetzt siedendes Öl. Bei der Oxydation mit stark verdünnter Chromsäurelösung geht es in einen Ketonalkohol, Methyl-1-äthylon-4-cyklohexanol-2 (I.), $C_9H_{16}O_2$, über (s. S. 642), der durch Natriumhypobromit in Methyl-1-cyklohexanol-2-carbonsäure-4 (II.) verwandelt wird. Die Konstitution der letzteren geht daraus hervor, daß

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2141 (1895); vgl. G. Wagner, ibid. **27**, 1653, 2270 (1894).

sie beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 190° m-Oxy-p-toluylsäure (III.) liefert; zugleich wurde auch die Konstitution des ursprünglichen Menthantriols aufgeklärt:

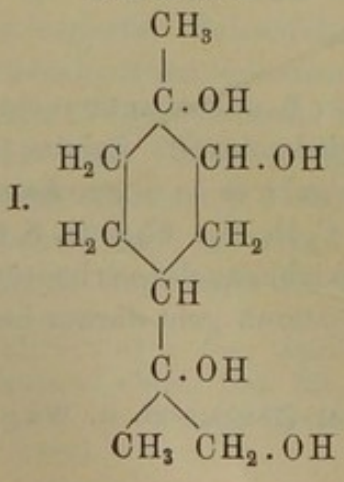
p-Menthantriol-2, 8, 9



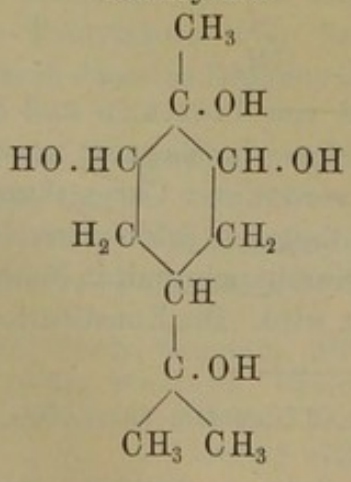
d) Vierwertige Alkohole.

Aus Limonen und Pinen leiten sich durch Oxydation zwei vierwertige Alkohole (I. und II.) des p-Menthans ab, für welche die folgenden Formeln ermittelt worden sind:

Limonetrit



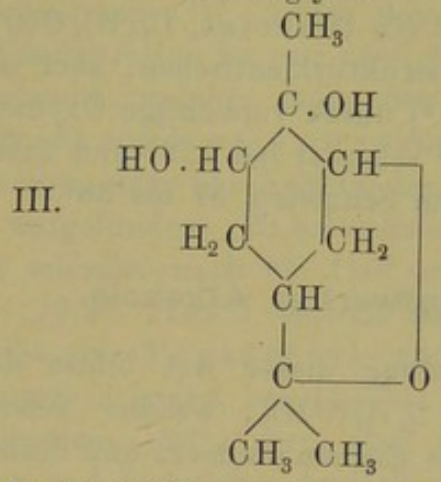
Sobrerythrit



Außerdem kennt man das Oxyd (III.) des vierwertigen, mit dem Sobrerythrit stereomeren Alkohols, welcher Pinolglykol genannt worden ist:

Pinolglykol

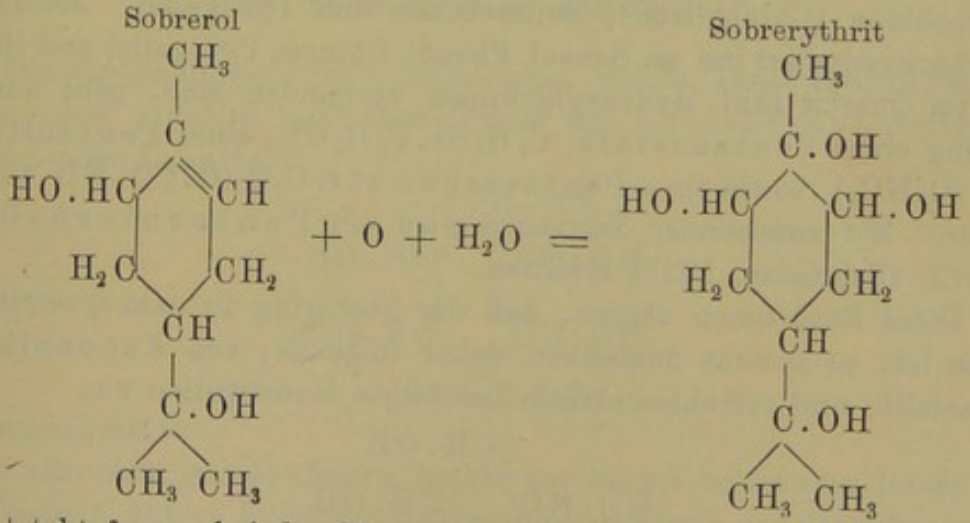
III.



Limonetrit, $C_{10}H_{16}(OH)_4$, erhielt G. Wagner[1]) durch Oxydation von Limonen mit Kaliumpermanganat. Es kristallisiert aus heißem Alkohol in glänzenden Nädelchen, welche bei 191,5 bis 192° schmelzen und von Wasser zu einer schwach süß schmeckenden Lösung leicht aufgenommen werden.

Sobrerythrit, $C_{10}H_{16}(OH)_4$, wurde von G. Wagner und Ginzberg[2]) durch Oxydation des Sobrerols oder Pinolhydrats nach der Methode von Wagner erhalten:

Sobrerol + O + H_2O = Sobrerythrit



Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Kali auf die Produkte der Anlagerung von unterchloriger Säure an Pinen[3]). Sobrerythrit scheidet sich aus absolutem Alkohol in stark hygroskopischen Kristallen ab und schmilzt bei 155,5 bis 156°. Von Kaliumpermanganat wird es zu Essigsäure, Terpenylsäure und wenig Terebinsäure oxydiert.

Pinolglykol, $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, dessen Formel und Beziehungen zum Sobrerythrit oben erwähnt worden sind, wurde von Wallach und

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2315 (1890). — [2]) Ibid. **27**, 1648 (1894); **29**, 1195 (1896). — [3]) Wagner und Slawinski, ibid. **32**, 2064 (1899).

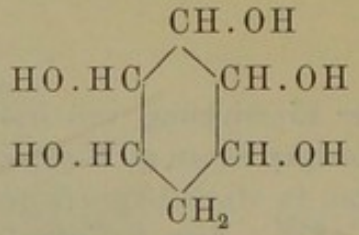
Frühstück[1]) aus Pinoldibromid durch Einwirkung von Bleihydroxyd oder von Zinkstaub und Essigsäure, in letzterem Falle als Acetat, gewonnen. Es kristallisiert aus Wasser in derben Kristallen vom Schmelzp. 125° und bildet ein Diacetat, $C_{10}H_{16}O(O.C_2H_3O)_2$, welches bei 97° schmilzt. Einen strukturidentischen, aber stereomeren Pinolglykol erhielt Wagner[2]) durch vorsichtige Oxydation des Pinols mit Kaliumpermanganat. Er schmilzt bei 129° und bildet mit Essigsäureanhydrid ein Diacetat vom Schmelzp. 37 bis 38°.

e) Fünfwertige Alkohole.

Die einzige Verbindung dieser Art bildet der Quercit oder Cyklohexanpentol, $C_6H_7(OH)_5$, welcher schon im Jahre 1849 von Braconnot[3]) in den Eicheln entdeckt und deshalb Eichelzucker genannt wurde. Er kristallisiert in großen monoklinen Prismen vom Schmelzp. 234° und schmeckt rein süß. Er ist rechtsdrehend und stellt daher d-Quercit dar; $[\alpha]_D$ beträgt bei 16° in wässeriger Lösung + 24° 16′.

Die Struktur des Quercits als alicyklische Verbindung wurde von Prunier[4]) festgestellt. Er läßt sich in verschiedener Weise in Derivate des Benzols überführen. Beim Erhitzen im Vakuum auf 240° oder beim Schmelzen mit Kali spaltet er Wasser ab und liefert nebeneinander Hydrochinon (Chinhydron), Benzochinon und Pyrogallol. Jodwasserstoffsäure reduziert ihn zu Benzol, Phenol, Chinon, Pyrogallol und Hexan. Daß im Quercit fünf Hydroxylgruppen vorhanden sind, geht aus der Bildung eines Pentaacetats, $C_6H_7(O.C_2H_3O)_5$, eines Pentanitrats, $C_6H_7(O.NO_2)_5$, sowie eines Pentacarbamats, $C_6H_7(O.CO.NH.C_6H_5)_5$, hervor. Mit rauchender Salzsäure wird ein Pentachlorhydrin, $C_6H_7Cl_5$ (Schmelzp. 102°), erhalten.

Diese Reaktionen zeigen, daß der Sechsring in dem Quercit enthalten ist, es kommt demselben daher folgende, von Kanonnikow[5]) aufgestellte und refraktometrisch bestätigte Konstitution zu:



Daß in dem Körper eine Methylengruppe in der Tat vorhanden ist, zeigt die Bildung der Malonsäure bei der Oxydation mit Kalium-

---

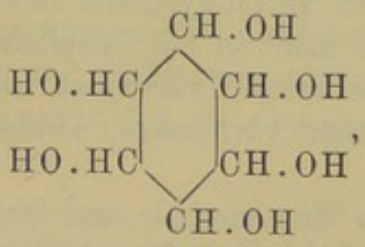
[1]) Ann. Chem. Pharm. **268**, 223 (1892); Wallach, ibid. **259**, 311 (1890); **281**, 148 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1645 (1894); vgl. auch Wagner und Slawinski, ibid. **32**, 2066 (1899). — [3]) Ann. chim. phys. [3] **27**, 392 (1849). — [4]) Ibid. [5] **15**, 1 (1878). — [5]) Beilsteins Handb., 2. Aufl., I, S. 284.

permanganat. Salpetersäure erzeugt Schleimsäure und Trioxyglutarsäure (Kiliani[1]).

Die Formel des Quercits läßt 4 inaktive und 12 aktive Modifikationen derselben voraussehen[2]). Außer dem gewöhnlichen d-Quercit von unbekannter Konfiguration ist nur noch ein konfigurationsisomerer l-Quercit bekannt, welcher indes den optischen Antipoden zu jenem nicht darstellt. Er wurde von Power und Tutin[3]) in den Blättern von *Gymnema sylvestre*, einer zur Familie der *Asclepiadaceen* gehörigen tropischen Pflanze aufgefunden. Er kristallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Kristallwasser und schmilzt nach bei 110° erfolgter Entwässerung bei 174°. $[\alpha]_D = -73{,}9°$. Der l-Quercit hat die Zusammensetzung $C_6H_7(OH)_5$ und gibt eine Pentacetyl- und eine Pentabenzoylverbindung. Erstere schmilzt bei 124 bis 125°, letztere ist amorph und zeigt den Schmelzp. 133°, wird aber aus einem Gemisch von Alkohol, Petroläther und Essigäther kristallinisch mit 1 Mol. Kristallalkohol erhalten und schmilzt, nach dem Trocknen bei 100°, bei 148°. Mit Kaliumpermanganat entsteht auch in diesem Falle Malonsäure. Durch Behandlung des l-Quercits mit Natriumhypobromit und Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Produkt wird ein Bisphenylhydrazon von der Zusammensetzung eines Diketotrioxycyklohexans, $C_6H_5(OH)_3(N_2H.C_6H_5)_2$, erhalten.

f) Sechswertige Alkohole.

Die Verbindungen des Cyklohexans, welche sechs Hydroxyle enthalten, sind sämtlich nach dem Typus des Cyklohexanhexols-1,2,3,4,5,6 oder Inosits,



zusammengesetzt.

Außer dem gewöhnlichen inaktiven, längst bekannten Inosit sind zwei optisch aktive Formen, die racemische Form des letzteren sowie ein synthetisch dargestellter Inosit, die Phenose, erhalten worden.

i-Inosit, $C_6H_6(OH)_6$, (vgl. S. 341 ff.[4]) ist ein weit verbreitetes Erzeugnis sowohl des Pflanzen- wie des Tierreiches. Er kommt im Muskelfleisch (Scherer, 1850[5]), im Herzmuskel, Lunge, Leber, Niere

[1]) Kiliani und Scheibler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 518 (1889); Kiliani und Schäfer, ibid. **29**, 1762 (1896). — [2]) Aschan, ibid. **35**, 3393 (1902). — [3]) Chem. Centralbl. **1904**, I, 1604; Journ. Chem. Soc. **85**, 624 (1904). — [4]) Eine ausführliche Literaturzusammenstellung über diese Verbindung findet sich bei Harries, im Lehrb. d. organischen Chemie von Meyer-Jakobson II, S. 807 (1902). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **73**, 322 (1850).

und Milz der Ochsen, im Gehirn des Menschen, im Pankreas, in der Schilddrüse und in pathologischen Exsudaten vor. Als vegetabilisches Erzeugnis wurde er 1856 von Wohl[1]) in den grünen Schnittbohnen (*Phaseolus vulgaris*) aufgefunden; er kommt auch in den Samen und Blättern vieler anderer Pflanzen und Pilze vor.

Der gewöhnliche Inosit, welcher auch Phaseomannit und Dambose genannt worden ist, kristallisiert aus seinen wässerigen Lösungen entweder mit zwei Molen Kristallwasser in großen sechsseitigen Kristallen, oder wasserfrei in Drusen feiner Nadeln, und zwar je nachdem die Abscheidung unter- oder oberhalb 50° stattfindet. Er schmilzt wasserfrei bei 225°, destilliert im Vakuum unzersetzt und schmeckt rein süß. Die Lösungen sind inaktiv und werden auch von Organismen nicht aktiviert, weshalb dieser Inosit eine der sieben inaktiven Modifikationen darstellt; über die Stereochemie des Inosits vgl. sonst S. 341 ff. und 351.

i-Inosit verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin[2]), gärt nicht durch Hefe und reduziert nicht Fehlings Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Daraus geht hervor, daß er keine Aldehyd- oder Ketongruppe enthält. Die Bildung eines Hexaacetats, $C_6H_6(O.C_2H_3O)_6$ (Schmelzp. 212°) und eines Hexanitrats, $C_6H_6(O.NO_2)_6$, zeigt dagegen das Vorkommen von sechs Hydroxylen an.

Daß er daher, seiner gesättigten Natur nach, alicyklisch gebaut ist und zwar den Sechsring enthält (Maquenne[3]), wird durch seine Übergänge in Derivate des Benzols bewiesen. Er wird von Jodwasserstoffsäure in Benzol, Phenol und Trijodphenol verwandelt; mit Phosphorpentachlorid entstehen Benzochinon und Derivate desselben, und Salpetersäure oxydiert ihn zu Tetraoxychinon bzw. Rhodizonsäure (S. 16). Durch Reduktion geht er nicht in ein Cyklohexanpentol (Quercit) über, ein Beweis, daß von den sechs Hydroxylen zwei an einem und demselben Kohlenstoffatom nicht vorhanden, sondern daß sie auf die sechs Ringatome verteilt sind.

i-Inosit ist auch als Monomethyl- und Dimethyläther in der Natur aufgefunden worden, und zwar als Bornesit, $C_6H_6(OH)_5.OCH_3$, im Borneokautschuk, und als Dambonit, $C_6H_6(OH)_4(O.CH_3)_2$, im Gabonkautschuk. Beide gehen mit Jodwasserstoffsäure in die inaktive Mutterverbindung über.

d-Inosit kommt nur in Form seines Monomethyläthers, $C_6H_6(OH)_5.O.CH_3$, vor, welcher Pinit genannt worden ist. Letzterer wurde von Berthelot[4]) in dem Harze von *Pinus Lambertina* entdeckt, welche in Kalifornien einheimisch ist, und wurde später auch im Cambialsaft der Nadelhölzer[5]) aufgefunden. Ferner kommt er in den

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **101**, 50 (1856). — [2]) E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 582 (1884). — [3]) Ann. chim. phys. [6] **12**, 570 (1887); Compt. rend. **104**, 297, 1719 (1887). — [4]) Ann. chim. phys. [3] **46**, 76 (1856). — [5]) Tiemann und Haarmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 609 (1874).

Sennesblättern (Sennit[1]), in dem eingetrockneten Saft gewisser Lianen von Madagaskar (Matizit[2]) sowie in anderen Pflanzen vor. Pinit schmilzt bei 186°, wird von Wasser zu einer stark süßen Lösung aufgenommen und zeigt die Drehung $[\alpha]_D = +65{,}7$.

Durch Jodwasserstoff wird Pinit zu dem d-Inosit[3]) entmethyliert. Letzterer kristallisiert aus kaltem Wasser wasserfrei in Oktaëdern, aus heißem mit zwei Molen Kristallwasser in Prismen und schmilzt bei 246 bis 247°. $[\alpha]_D = +68{,}4$. Das Hexabenzoat, $C_6H_6(O.C_7H_5O)_6$, schmilzt bei 253°.

Den optisch isomeren l-Inosit[4]) stellte Tanret aus seinem Methyläther, $C_6H_6(OH)_5.OCH_3$, dem in der Quebrachorinde vorfindlichen Quebrachit, dar. Letzterer ist der optische Antipode des Pinits, welchem er, bis auf die Linksdrehung, gänzlich gleicht (Schmelzp. 186°).

Der l-Inosit entsteht aus dem Quebrachit vermittelst Jodwasserstoffsäure. Er schmeckt stark süß, schmilzt wasserfrei bei 246 bis 247°, wie d-Inosit, und zeigt eine Drehung von $[\alpha]_D = -65°$. Das Hexabenzoat zeigt den Schmelzp. 252°.

r-Inosit wird durch Zusammenmischung gleicher Teile des Komponenten erhalten und scheidet sich aus kaltem Wasser in wasserfreien Kristallen vom Schmelzp. 253° aus. Sein Hexabenzoat zeigt dagegen einen niedrigeren Schmelzp. (217°), wie die aktiven Bestandteile.

Die Phenose, $C_6H_6(OH)_6$ (vgl. S. 17), welche von Carius durch Einwirkung von Soda auf das Produkt der Addition von unterchloriger Säure an das Benzol[5]) erhalten worden ist, ist eine amorphe, zerfließliche Substanz, welche süß schmeckt und die Fehlingsche Lösung reduziert. Nach v. Baeyer[6]) wäre sie ihren Eigenschaften nach kein, oder wenigstens ein sehr verunreinigtes Cyklohexanhexanol.

Harries[7]) vermutet, daß noch einige andere, zuckerartige Körper, wie der Scyllit[8]) und Quercinit[9]), mit dem Inosit im verwandtschaftlichen Zusammenhang stehen.

5. Gesättigte Ketone der Cyklohexanreihe.

Wie in der Cyklopentanreihe, sind die Ringketone der Cyklohexankohlenwasserstoffe reichlich vertreten, da sie wichtige Zwischenprodukte

---

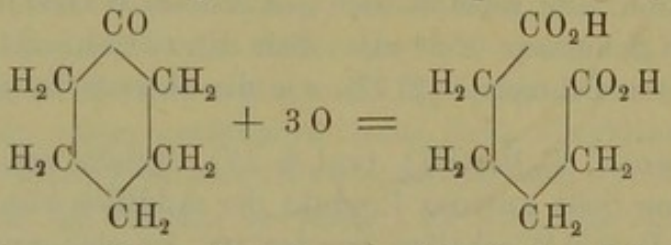
[1]) Dragendorff und Kubly, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 411. — [2]) Girard, Compt. rend. **110**, 84 (1890). — [3]) Maquenne und Tanret, ibid. **110**, 86 (1890); Combes, ibid. **110**, 46; Berthelot, ibid. **110**, 1244; Maquenne, Ann. chim. phys [6] **22**, 264 (1891); Wiley, Chem. Centralbl. **1892**, I, 137. — [4]) Compt. rend. **109**, 908 (1889); Maquenne und Tanret, ibid. **110**, 86; Berthelot, ibid. **110**, 1244 (1890). — [5]) Carius, Ann. Chem. Pharm. **136**, 323 (1866). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1038 (1892). — [7]) Lehrbuch der organischen Chemie von Meyer-Jakobson **2** (I), 810. — [8]) Städeler und Frerichs, Jahresb. **1858**, 550. — [9]) Vincent und Delachanal, Compt. rend. **104**, 1885 (1887); Friedel, ibid. **105**, 95 (1887).

bei der Synthese vieler anderer Verbindungen, besonders der Kohlenwasserstoffe und der Alkohole, sind und aus den entsprechenden Pimelinsäuren durch die Ringketonsynthese (S. 93) leicht erhältlich sind.

a) Monoketone.

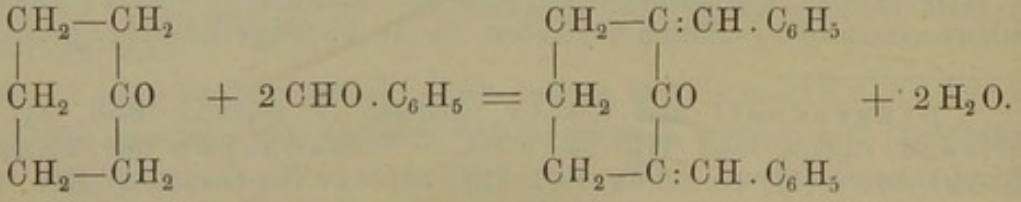
Cyklohexanon, $C_6H_{10}O$, wurde von J. Wislicenus und Mager[1]) durch Destillation von pimelinsaurem Calcium gewonnen und fast gleichzeitig von v. Baeyer[2]) bei der Oxydation des synthetisch dargestellten Cyklohexanols erhalten. Ferner entsteht es durch Reduktion von Phenol mit Wechselströmen (Drechsel[3]), als Nebenprodukt bei der Reduktion des Nitrocyklohexans mit Zinkstaub und Essigsäure (Markownikow[4]), sowie durch die Nickelmethode (S. 81), nach welcher es zur Zeit fabrikatorisch dargestellt wird. Neben anderen cyklischen Ketonen findet es sich im Holzöl (Looft[5]).

Das Keton stellt ein erfrischend pfefferminzartig riechendes, leichtflüssiges, in Wasser ziemlich lösliches Öl dar, welches bei 155,4° siedet und das spez. Gew. $D_4^{22} = 0{,}9471$ zeigt. Seine Konstitution geht daraus hervor, daß es von Salpetersäure zu Adipinsäure oxydiert wird:



Von Natrium wird es in wässerig-ätherischer Lösung zu Cyklohexanol reduziert. Mit Natriumbisulfitlösung entsteht eine gut kristallisierende Verbindung, $C_6H_{10}O.NaHSO_3$. Das Oxim, $C_6H_{10}:NOH$, hat den Schmelzp. 88°, das Phenylhydrazon, $C_6H_{10}:N_2H.C_6H_5$, schmilzt bei 74 bis 77°.

Ein weiteres Charakteristikum für seine Ketonnatur, und speziell für die in ihm vorhandene Gruppe $—CH_2.CO.CH_2—$ ist die Dibenzalverbindung, welche durch Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natronlauge oder Natriumäthylat entsteht (Vorländer und Hobohm[6]):

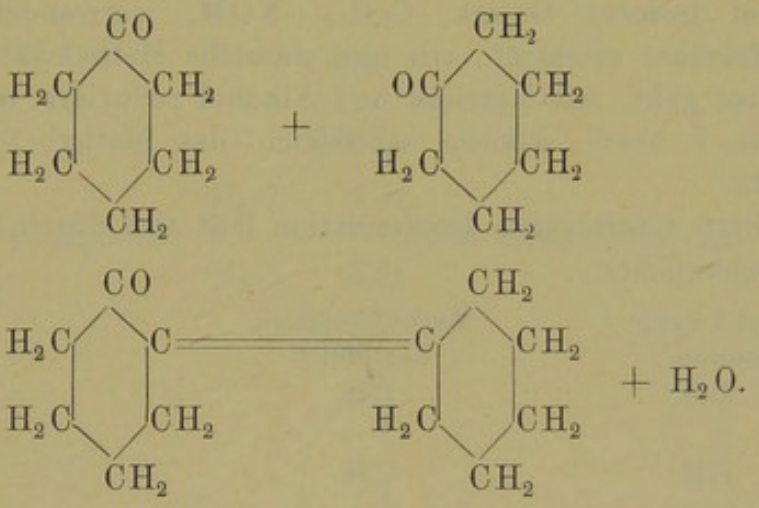


---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 361 (1893); vgl. Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1022 (1895); **34**, 2800 (1901). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **278**, 88 (1894); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 229 (1893). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **38**, 65 (1888). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 18 (1898). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1544 (1894). — [6]) Ibid. **29**, 1840 (1896); Petrenko-Kritschenko und Arzibascheff, ibid. **29**, 2052 (1896).

Durch diese Reaktion ist der Nachweis des Cyklohexanons in Gemengen mit anderen Körpern möglich.

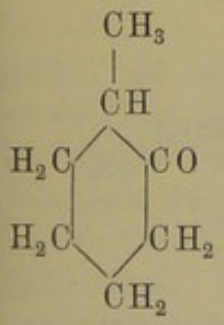
Bei der Kondensation zweier Moleküle des Cyklohexanons mit Natriumäthylat entsteht das Dicyklohexenhexanon, $C_{12}H_{18}O$ (Wallach[1]):



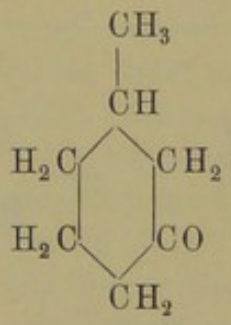
Es stellt ein schweres Öl dar; sein Oxim schmilzt bei 146 bis 148°.

Von den theoretisch möglichen Methylcyklohexanonen sind sämtliche bekannt:

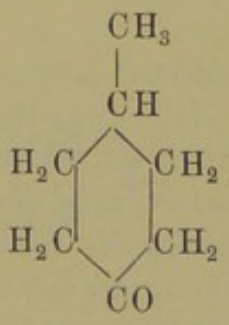
Methyl-1-cyklohexanon-2



Methyl-1-cyklohexanon-3



Methyl-1-cyklohexanon-3



Methyl-1-cyklohexanon-2, $CH_3.C_6H_9O$, entsteht aus der α-Methylpimelinsäure in gewöhnlicher Weise (Zelinsky und Generosow[2]), durch Oxydation des entsprechenden Cyklohexanols, sowie durch Überleiten der Dämpfe desselben über 300° heißes Kupfer (Sabatier und Mailhe[3]). Es ist eine Flüssigkeit von erfrischendem Geruch, welche bei 162 bis 163° siedet; spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}9246$; $D_0^0 = 0{,}9441$.

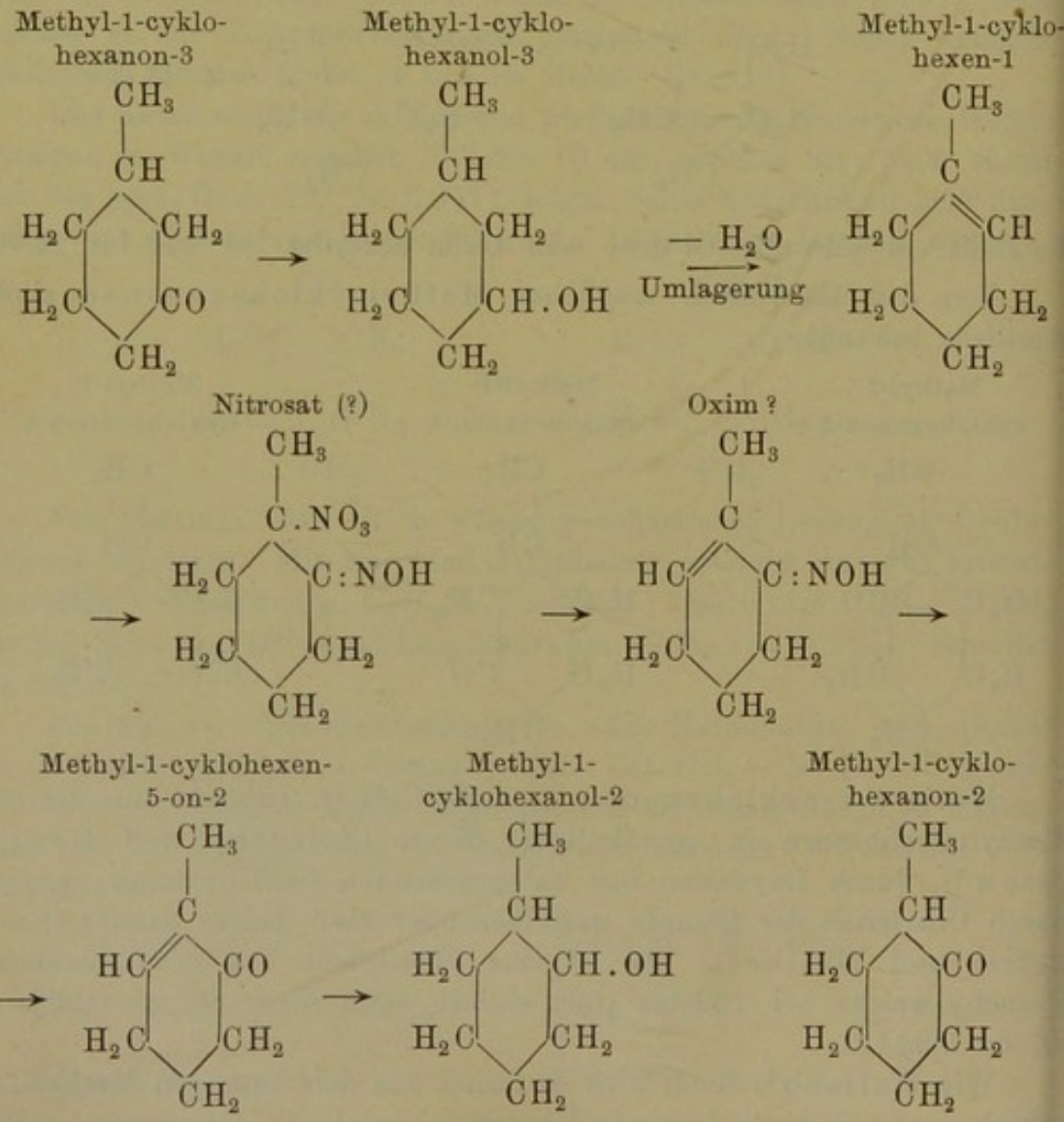
Wie Wallach[4]) fand, wird es ferner aus dem isomeren Methyl-1-cyklohexanon-3 durch folgende Übergänge gebildet. Den ersten stellt

---

[1]) Chem. Centralbl. **1897**, I, 322. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 729 (1896). — [3]) Compt. rend. **136**, 983 (1903); **140**, 350 (1905). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2822 (1902); Ann. Chem. Pharm. **329**, 368 1904).

die Überführung des aus letzterem entstehenden Methyl-1-cyklohexanols mit Zinkchlorid oder Phosphorpentoxyd in Methyl-1-cyklohexen-1 dar, welches unter Isomerisation gebildet wird. Das von diesem Kohlenwasserstoff mit Amylnitrit und konzentrierter Salpetersäure erhältliche Nitrosat, $C_7H_{12}N_2O_4$, läßt sich beim Erwärmen mit Natriummethylat in zwei isomere Oxime, $C_7H_{10}:NOH$, verwandeln, welche, mit Schwefelsäure erwärmt, ein und dasselbe Methylcyklohexenon liefern. Letzteres geht, mit Natrium und Alkohol reduziert, in Methyl-1-cyklohexanol-2 über, woraus schließlich das Methyl-1-cyklohexanon-2 entsteht.

Diese interessante Isomerisation läßt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

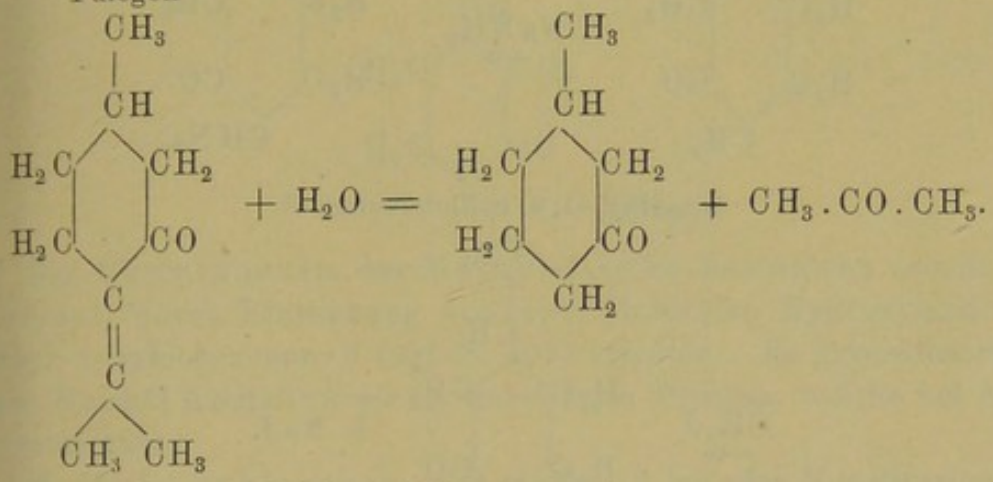


Methyl-1-cyklohexanon-3, $CH_3.C_6H_9O$, wurde zuerst von Wallach[1]) durch Erhitzen von Pulegon mit wasserfreier Ameisensäure am Rückflußkühler oder mit Wasser im Autoklaven auf 250° erhalten.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 289, 337 (1896).

Nach Zelinsky[1]) erfolgt die Spaltung leichter beim Eintragen von Pulegon (50 g) in eine noch heiße Mischung von konzentrierter Schwefelsäure (50 g) und wenig Wasser (10 g), und Verdünnen der Mischung mit Wasser nach höchstens einer Minute. Die Reaktion findet statt nach der Gleichung:

Pulegon



Das erhaltene Methylcyklohexanon ist, wie das natürlich vorkommende Ausgangsmaterial, optisch aktiv und stellt die d-Form dar, welche einer der beiden möglichen Spiegelbildisomeren (O = XX; CH_3 = Y):

$$1.\ \underline{\frac{X\ Y}{X}};\qquad 2.\ \underline{\frac{Y\ X}{X}}$$

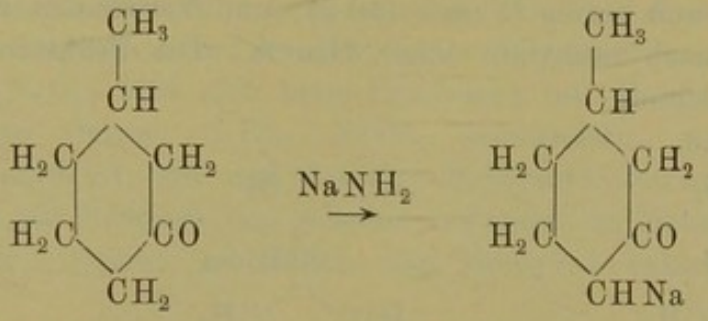
entspricht. Es siedet bei 168 bis 169° und hat das spez. Gewicht $D_4^{18} = 0{,}9111$; $[\alpha]_D = +\ 12{,}50$ (Zelinsky). Das Oxim, $C_7H_{12}{:}NOH$, schmilzt bei 42 bis 43°, das Semicarbazon bei 180 bis 181°.

Das Oxim liefert, wie Wallach[2]) fand, zwei Benzoylderivate, $C_7H_{12}{:}NO.CO.C_6H_5$, welche bei 96 bis 97° bzw. 82 bis 83° schmelzen und aktiv sind. Die Isomerie desselben ist stereochemischer Art und beruht auf einer syn- bzw. anti-Stellung der Gruppe $-O.CO.C_6H_5$ zur doppelten Oximbindung, im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Anschauung. Mittels Chlor- oder Bromwasserstoff lassen sich, in Analogie mit dem Cyklohexan, zwei Moleküle des Methylcyklohexanons zu einem Bis-methylcyklohexen-methylcyklohexanon, $C_{14}H_{22}O$, unter Wasserabspaltung kondensieren (Wallach[3]).

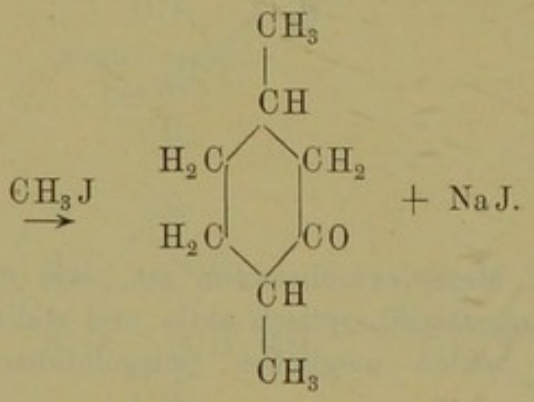
Mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat kondensiert sich das Methylcyklohexanon sowohl zu einer Monobenzalverbindung, $C_7H_{12}{:}CH.C_6H_5$ (Schmelzp. 59°), wie auch zu einer Dibenzalverbindung, $C_7H_{10}(:CH.C_6H_5)_2$. Letztere ist intensiv gelb gefärbt und schmilzt bei 126 bis 128°. Durch Einwirkung von Natriumamid ent-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1532 (1897). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 332, 337 (1904). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1595, 2955 (1896); Chem. Centralbl. 1897, I, 322.

steht eine Natriumverbindung, woraus vermittelst Alkyljodiden oder -bromiden 4-Alkylverbindungen erhalten werden (Haller[1]), z. B.:



Dimethyl-1, 4-cyklohexanon-3



Da diese Ketone durch Reduktion in die entsprechenden Cyklohexanole übergehen, ist dadurch eine allgemeine Methode zur Darstellung sowohl 4-homologer Ketone wie auch 4-homologer Alkohole der Cyklohexanolreihe geschaffen.

Die racemische Form des Methyl-1-cyklohexanons-3 entsteht durch trockene Destillation des Calciumsalzes der β-Methylpimelinsäure (Einhorn[2]), sowie aus dem entsprechenden Methylcyklohexanol durch Oxydation (Knoevenagel und Tübben[3]). Es siedet bei 169 bis 170° und besitzt das spez. Gew. $D_4^{19,3} = 0{,}9213$. Sein Semicarbazon schmilzt bei 180 bis 181°, die Dibenzalverbindung bei 121 bis 122° (Einhorn). Es sind, wie wir bemerken, nicht unbeträchtliche Verschiedenheiten zwischen den von Einhorn und Knoevenagel ermittelten physikalischen Konstanten vorhanden.

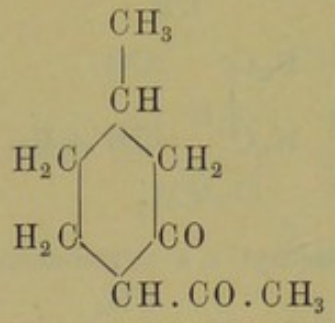
Bei der Oxydation mit Salpetersäure (1,40) entstehen nebeneinander α- und β-Methyladipinsäure[4]).

Unter den Derivaten des Methyl-1-cyklohexanons-3 seien folgende kurz erwähnt.

---

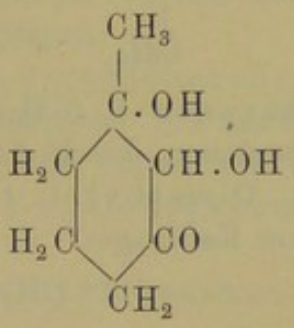
[1]) Compt. rend. **140**, 127 (1905). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **295**, 1 (1897). — [3]) Ibid. **297**, 154 (1897); Sabatier und Mailhe, Compt. rend. **140**, 350 (1905). — [4]) Markownikow, Ber. d. deutsch chem. Ges. 3 1908 (1900); Chem. Centralbl. **1903**, II, 287, 289; vgl. dagegen Bouveault u. Tétry, Bull. soc. chim. [3] **25**, 441 (1901); Speransky, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1221.

Aceto-4-methyl-1-cyklohexanon, eine ölige Verbindung (Siedepunkt 122° bei 14 mm), entsteht durch Kondensation von Methylcyklohexanon und Essigester vermittelst Natrium (Leser[1]), und hat die Konstitution:



Das Oxaminooxim des Methyl-1-cyklohexanons wurde von Harries[2]) durch Einwirkung von zwei Molekülen Hydroxylamin auf Methyl-1-cyklohexenon-3 (vgl. S. 405) erhalten. Es kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser in vierseitigen Prismen, welche bei 83 bis 84° schmelzen.

Methyl-1-cyklohexanon-3-diol-1, 2 von der Konstitution



entsteht durch vorsichtige Oxydation des Methyl-1-cyklohexen-1-ons-3, sowie des in Aceton gelösten Dihydrotoluols in Acetonlösung mit Permanganat. Es bildet dicke, schiefe Würfel, welche bei 52° schmelzen, und reduziert Silbernitrat und Fehlingsche Lösung in der Kälte. Das Phenylhydrazon, $C_7H_{12}O_2 : N_2H.C_6H_5$, schmilzt nach vorherigem Sintern bei 143° (Harries[3]), das Osazon, $C_{19}H_{20}N_4$, bildet goldgelbe, bei 128° schmelzende Blätter.

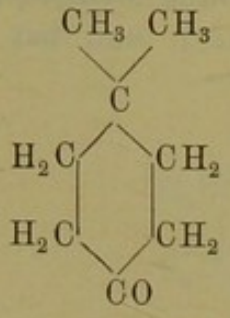
Methyl-1-cyklohexanon-4, $CH_3.C_6H_9O$, wurde von Einhorn[4]) aus der γ-Methylpimelinsäure nach der allgemeinen Methode, sowie durch Oxydation des entsprechenden Alkohols[5]) erhalten. Es stellt ein farbloses, bei 169,5° siedendes Öl vom spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}9332$ dar. Sein Semicarbazon bildet aus Methylalkohol Prismen, welche bei 197° schmelzen.

Dimethylcyklohexanone. Wir beginnen wieder mit der Angabe der Konstitution für die bisher dargestellten Ketone dieses Typus:

---

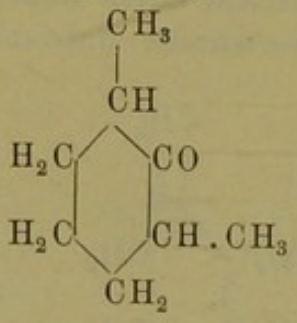
[1]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 370 (1900); **25**, 196 (1901). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1383 (1898); **34**, 302 (1901). — [3]) Ibid. **35**, 1167, 1176 (1902). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **295**, 173 (1897). — [5]) Compt. rend. **140**, 450 (1905).

Dimethyl-1, 1-cyklohexanon-4



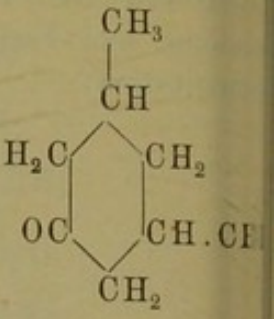
I.

Dimethyl-1, 3-cyklohexanon-2



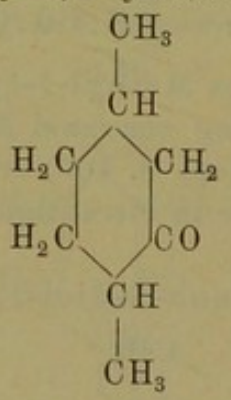
II.

Dimethyl-1, 3-cyklohexanon-5



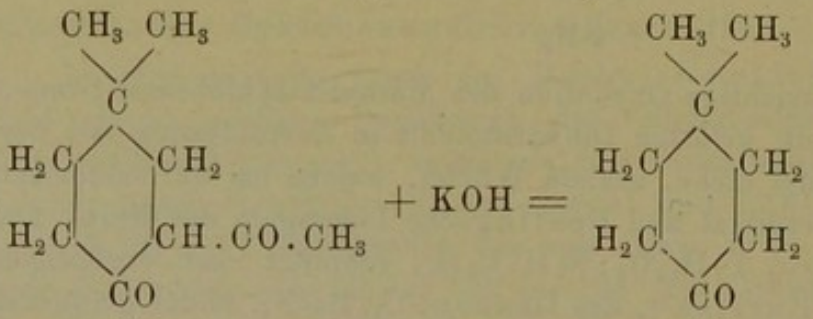
III.

Dimethyl-1, 4-cyklohexanon-3



IV.

Dimethyl-1, 1-cyklohexanon-4, $(CH_3)_2C_6H_8O$, erhielt Leser[1] aus dem aus Acetylmethylheptenon durch Kondensation mit 80 proz. Schwefelsäure entstehenden Dimethyl-1, 1-acetyl-3-cyklohexanon-4 durch Einwirkung von Kalilauge:



Es siedet bei 173 bis 174° und gibt ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 198°.

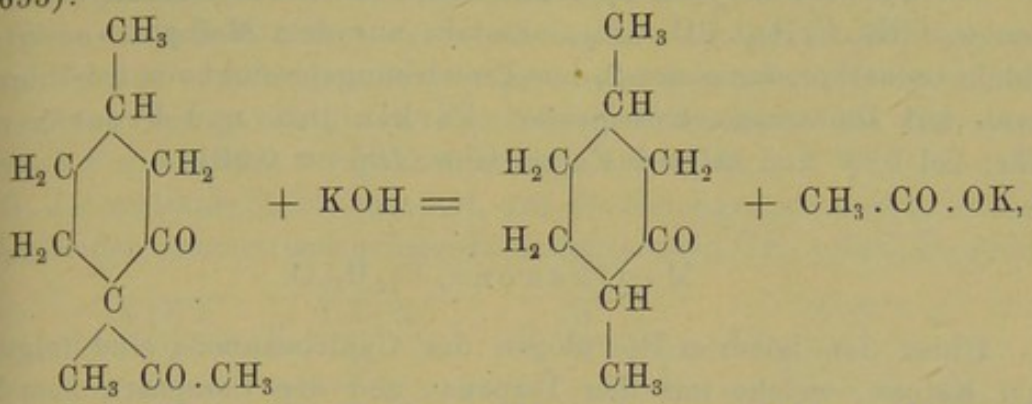
Dimethyl-1, 3-cyklohexanon-2 (Formel II.), aus $\alpha\alpha$-Dimethylpimelinsäure [2]), siedet bei 174 bis 176°, sein Oxim zeigt den Schmelzpunkt 119°.

Dimethyl-1, 3-cyklohexanon-5 (Formel III.), welches durch Oxydation des entsprechenden Cyklohexanols entsteht [3]), ist ein menthonartig riechendes Öl, welches bei 181 bis 182° siedet: $D_4^{17} = 0{,}899$

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 546 (1899). — [2]) Kipping, Chem. Centralbl. **1895**, I, 829; **1897**, I, 33, 371; Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 780 (1895); **30**, 1541 (1897). — [3]) Knoevenagel u. Garvey, Ann. Chem. Pharm. **297**, 163 (1897).

Dimethyl-1, 4-cyklohexanon-3 (Formel IV.), wird durch Spaltung seiner 4-Acetylverbindung mit Alkalien erhalten[1]) (vergleiche S. 653):



sowie nach der S. 652 erwähnten Methode von Haller. Dieses Dimethylcyklohexanon stellt ein pfefferminzartig riechendes Öl dar, welches bei 172 bis 174° siedet. Es hat ein spez. Gew. von $D^{13} = 0{,}9083$ und ist optisch aktiv: $[\alpha]_D = 11{,}6$.

Außer den genannten sind mehrere höher methylierte Cyklohexanone bekannt (vgl. auch S. 652 und Haller[2]), unter denen folgende kurz erwähnt werden mögen:

Trimethyl-1, 3, 3-cyklohexanon-5, Dihydroisacetophoron[3]); wasserhelle Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch, welche bei 188,5 bis 189,5° siedet. Spez. Gew. $D^{15}_4 = 0{,}8923$.

Trimethyl-1, 3, 3-cyklohexanon-6[4]). Siedepunkt 191°; $D^{19} = 0{,}902$.

Trimethyl-1, 3, 4-cyklohexanon-2[5]). Siedepunkt 190 bis 191°; $D^{18}_4 = 0{,}9129$.

Trimethyl-1, 4, 4-cyklohexanon-3 oder Pulenon[6]). Siedepunkt 183°; $D^{21} = 0{,}8955$. Das Oxim schmilzt bei 96 bis 97°.

Trimethylcyklohexanon (aus Geraniolen[7]). Siedepunkt 191°; spez. Gew. = 0,9.

Diäthyl-1, 3-cyklohexanon-2. Siedepunkt 205 bis 207°; $D^{20}_0 = 0{,}9067$[8]).

Mit den Trimethylcyklohexanonen isomer sind folgende Körper, welche die Ketogruppe in der Seitenkette enthalten:

Hexahydropropiophenon, $C_6H_{11}.CO.CH_2.CH_3$, wurde von Scharvin[9]) aus Hexahydrobenzoylchlorid und Zinkäthyl erhalten und stellt eine angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche bei 195° siedet.

---

[1]) Leser, Bull. soc. chim. [3] **25**, 196 (1901). — [2]) Compt. rend. **140**, 127 (1905). — [3]) Knoevenagel und Tübben, Ann. Chem. Pharm. **297**, 199 (1897); vgl. Wallach, ibid. **324**, 112 (1902). — [4]) Wallach, ibid. **324**, 97 (1902). — [5]) Zelinsky u. Reformatzky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2945 (1895). — [6]) Wallach u. Kempe, Ann. Chem. Pharm. **329**, 82 (1903); vgl. ibid. **289**, 355 (1896); **300**, 264 (1898). — [7]) Wallach u. Scheunert, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1295. — [8]) Zelinsky u. Rudewitsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1343 (1895). — [9]) Ibid. **30**, 2864 (1897).

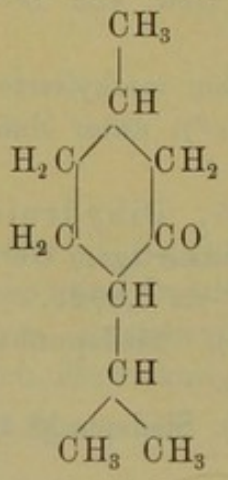
Mit Natriumbisulfit verbindet es sich nicht. Sein Oxim, $C_9H_{17}NO$, schmilzt bei 72 bis 73°.

Methyl-1-acetyl-2-cyklohexan oder o-Methylhexahydroacetophenon, $CH_3.C_6H_{10}.CO.CH_3$, entsteht aus dem Methyl-1-acetyl-2-cyklohexancarbonsäureester-2, dem Einwirkungsprodukt von 1,5-Dibromhexan auf Dinatriumacetessigester (Perkin jun. und Freer[1]). Es siedet bei 222° und zeigt das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}9014$.

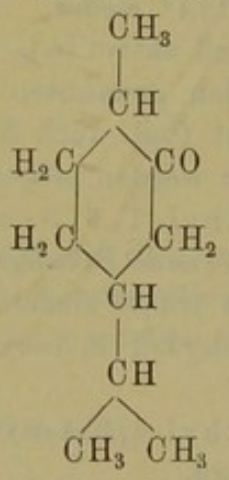
Menthanone, $C_{10}H_{18}O$.

Unter den höheren Homologen des Cyklohexanons sind folgende zwei Ketone, welche mit den Terpenen und den Camphern zum Teil nahe verwandt sind, von speziellem Interesse:

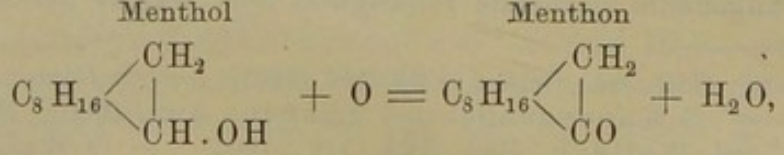
Gewöhnliches Menthon



Carvomenthon



Gewöhnliches Menthon, p-Menthanon-3, $C_{10}H_{18}O$, wurde zuerst von Moriya[2]) (1881) durch Oxydation von natürlichem Menthol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure im Rohr bei 120° erhalten; das Produkt war inaktiv. Atkinson und Yoshida[3]) fanden, daß wenn Menthol wiederholt mit Chromsäuremischung bei 135° behandelt wird, ein stark rechtsdrehendes Menthon entsteht; sie glaubten daher daß das Produkt von Moriya infolge eines Gehaltes von unverändertem linksdrehendem Menthol inaktiv gewesen sei. Die ausführlichen Untersuchungen E. Beckmanns[4]) (1889) ergaben aber nicht nur eine bequeme Darstellung für das Menthon von Menthol ausgehend:



---

[1]) Journ. Chem. Soc. **53**, 214 (1888). — [2]) Ibid. **39**, 77 (1881). — [3]) Ibid. **41**, 50 (1882). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **250**, 325 (1889); Beckmann u. Mehrländer, ibid. **289**, 362 (1896); Journ. prakt. Chem. [2] **55**, 14 (1897).

sondern führten auch zur Entdeckung zweier aktiver Menthone, welche mit einer Leichtigkeit ineinander übergeführt werden, die früher nur bei den stereomeren Stickstoffderivaten beobachtet worden war.

Wie schon S. 351 hervorgehoben, lassen sich für das Menthon vier aktive Formen voraussehen, welche paarweise zusammengehören. Unter Anwendung der gewöhnlichen Symbole (S. 347) lassen sie sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen (X = CH_3; Y = C_3H_7; ZZ = O; der vertikale Strich bedeutet, daß die Ketongruppe unsymmetrisch zu den beiden symmetrisch gelegenen Substituenten CH_3 und C_3H_7 steht):

$$1.\ \frac{X|ZY}{|Z};\quad 2.\ \frac{YZ|X}{Z|};\qquad 3.\ \frac{X|Z}{|ZY};\quad 4.\ \frac{Z|X}{YZ|}.$$

In den Formen 1. und 2. befinden sich Methyl und Isopropyl in der cis-Stellung, in 3. und 4. in der trans-Stellung zur Ringebene.

Obwohl Beckmanns links- und rechts-Menthon in den physikalischen Eigenschaften einander ziemlich gleich sind:

	Siedepunkt Grad	Spezifisches Gewicht
Links-Menthon	208	0,894
Rechts-Menthon	208	0,900

und sogar ein fast gleich großes, entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen, so sind sie jedoch nicht optische Antipoden. Dies ergibt sich aus folgender Zusammenstellung der Daten für ihre Oxime, $C_{10}H_{18}$:NOH:

Links-Menthonoxim:	Rechts-Menthonoxim:
Fest: Schmp. 59°	Flüssig:
$[\alpha]_D$ = — 40,75 bis — 42,51	$[\alpha]_D$ = — 4,85 bis — 6,67
Hydrochlorid: Schmp. 118 bis 119°	Hydrochlorid: Schmp. 95 bis 100°
„ $[\alpha]_D$ = — 61,16.	„ $[\alpha]_D$ = — 24,83.

Folglich ist das eine Menthon eine cis-, das andere eine trans-Verbindung, oder wenn dem einen z. B. die Konfiguration 1. zukommt, so hat das andere die Konfiguration 3. oder 4. In bezug auf die verschiedene geometrische Konfiguration bezeichnen wir das links-Menthon von Beckmann als l-Menthon, das rechts-Menthon als d-Isomenthon. Doch stellt letzteres keine ganz einheitliche Verbindung, sondern eine Mischung von ersterem mit dem in reinem Zustande noch nicht isolierten d-Isomenthon dar (vgl. S. 659).

Menthon, ob als l-Menthon oder d-Isomenthon, bleibt wegen der leichten Umwandlungsfähigkeit der beiden Formen ineinander unent-

schieden, kommt auch natürlich vor. Es ist von Power und Kleber[1] zu 12,3 Proz. in amerikanischem, von Andres und Andrejeff[2] in russischem Pfefferminzöl aufgefunden worden. Nach Kondakow und Bachtschiew[3] kommt es ferner in dem ätherischen Öle der Buccoblätter (von *Barosma betulina* und *serratifolia*) vor.

l-Menthon wurde von Beckmann nach folgendem Verfahren erhalten:

In eine Lösung von 60 g (1 Mol.) Kaliumbichromat und 50 (2,5 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure in 300 g Wasser, welche auf etwa 30° erwärmt ist, werden auf einmal 45 g kristallisiertes Menthol eingeführt. Dieses färbt sich infolge der Bildung einer Chromverbindung sofort oberflächlich tiefschwarz. Schüttelt man nunmehr fleißig um, so nimmt die Flüssigkeit eine tief dunkelbraune Farbe an, indem sie sich freiwillig erwärmt. Unter vorübergehendem Erweichen geht das Menthol vollkommen in eine kleinkristallinische, schwarze Chromverbindung über. Erst wenn die Temperatur über 53° steigt, was in der Regel ohne Wärmezufuhr von außen nach etwa 30 Min. erreicht wird, zerschüttelt sich plötzlich die Chromverbindung zu einer braunen Masse, die unter Abscheidung von Menthon zerfließt. Arbeitet man im großen, so ist durch Kühlung dafür zu sorgen, daß die Temperatur nicht über 55° steigt. Die nach dem Erkalten verbleibende, dunkel gefärbte Ölschicht wird in wenig Äther aufgenommen und zur Entfernung von Chromverbindungen successive mit Wasser und Natronlauge gewaschen. Das Menthon wird in Partien von 10 bis 20 g rasch mit Wasserdampf destilliert, nach dem Abheben mit Natriumsulfat getrocknet und rektifiziert.

Das l-Menthon ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von zartem Pfefferminzgeruch und bitterem, aber, vom Menthol abweichend, nicht kühlendem Geschmack. Es erstarrt auch im Kältegemisch nicht. Das aus dem Semicarbazon (Schmelzp. 184°) regenerierte l-Menthon siedet bei 208° und hat das spez. Gewicht 0,894[4]. Das aus reinem Menthol von Beckmann dargestellte l-Menthon zeigte ein spez. Drehungsvermögen, welches von $[\alpha]_D$ — 24,78° bis $[\alpha]_D$ = — 28,18° variierte. Durch Einwirkung von Natriumamid entsteht die Natriumverbindung des Menthons (Haller[5]):

$$C_8H_{16}\begin{cases}CH_2\\ |\\ CO\end{cases} + NaNH_2 = C_8H_{16}\begin{cases}CHNa\\ |\\ CO\end{cases} + NH_3.$$

Die Invertierung des l-Menthons zu d-Isomenthon (s. unten) findet nach Beckmann schon beim Aufbewahren, schneller bei Ein-

---

[1]) Arch. f. Pharm. **232**, 639 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2[5] Ref. 610 (1895). — [2]) Ibid. **25**, 617 (1892). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] 6[5] 49 (1901). — [4]) Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1955 (1895). [5]) Compt. rend. **138**, 1139 (1904); **140**, 127 (1905).

wirkung von verdünnter Schwefelsäure statt und ist von der Temperatur, Zeit und Konzentration der Säure abhängig. Trockener Chlorwasserstoff, Essigsäure, heiße Natronlauge, kaltes Natriumalkoholat und sogar siedendes Wasser bewirken dieselbe auch. Dies ist sehr bemerkenswert, weil sterische Umlagerungen in der alicyklischen Reihe an einem Kohlenstoffatom sonst nur in der Nähe von Carboxylgruppen bei erhöhter Temperatur oder bei der Substitution mit Halogenen an demselben stattfinden. Auch die entgegengesetzte Umwandlung von d-Isomenthon in l-Menthon ist durchführbar. Der Angriff findet wohl an dem die Isopropylgruppe tragenden Kohlenstoffatom statt und beruht wahrscheinlich auf der Nachbarschaft der Ketogruppe, welche enolisiert werden kann (Kipping), wodurch die gegenseitige Umwandlung der beiden geometrischen Isomeren möglich wird. Interessant ist, daß, während stärker konzentrierte Schwefelsäure (10 Tle. Säure auf 1 Tl. Wasser) eine vollständigere Verwandlung von l-Menthon in d-Isomenthon bewirkt, bei verdünnter Schwefelsäure früher ein Gleichgewichtszustand eintritt, welcher bei einer Rechtsdrehung von etwa + 8° erreicht ist. Auf denselben Betrag der Rotation, welcher einem bestimmten Mischungsverhältnis der Komponenten entspricht, sinkt nun auch schließlich die Rechtsdrehung des d-Isomenthons, wenn es mit demselben Agens behandelt wird. Zahlenmäßige Bestimmungen über die Beziehungen zwischen Zeit, Temperatur, Konzentration usw. liegen bisher nicht vor, beanspruchen aber für das Studium der Dynamik der stereomeren Umwandlungen überhaupt ein nicht unerhebliches Interesse, besonders da sie so leicht und sogar bei gewöhnlicher Temperatur verfolgt werden können.

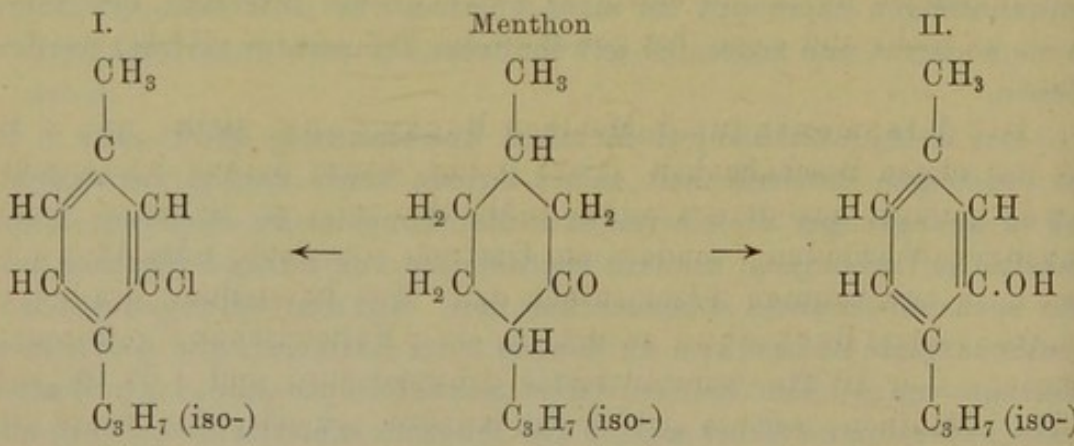
Das d-Isomenthon, d-Menthon Beckmanns, stellt, was z. B. aus der öligen Beschaffenheit seines Oxims, sowie daraus hervorgeht, daß es gelingt, aus diesem reines l-Menthonoxim zu isolieren, keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von wenig l-Menthon mit dem noch unbekannten d-Isomenthon dar. Zur Darstellung des d-Isomenthons setzte Beckmann zu dem in einer Kältemischung gefrorenen Gemenge von 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser 2 Tle. l-Menthon, welches sich in der langsam schmelzenden Säure allmählich zu einer gelblichen Flüssigkeit auflöste. Nach vollständigem Auftauen erhöht man die Temperatur vorsichtig auf etwa 30° und gießt langsam auf viel Eis. Ehe noch alles Eis geschmolzen ist, wird das Menthon in Äther aufgenommen, mit Soda gewaschen, mit Wasserdampf rasch übergetrieben und mit Natriumsulfat getrocknet. Es siedet bei 208° und hat das spez. Gew. 0,9.

Durch Reduktion des Pulegonhydrobromids erhielten Beckmann und Pleißner[1]) ein Menthon, welches, mit Natrium- und Alkohol

[1]) Ann. Chem. Pharm. 262, 21 (1891).

behandelt, das gewöhnliche l-Menthol lieferte (vgl. S. 628). Jenes Menthon wurde von Martine einer genauen Untersuchung unterzogen[1]) und von ihm als P-Menthon bezeichnet. Es siedet unter 16 mm Druck bei 94 bis 95°; $D^{14} = 0{,}9178$; $[\alpha]_D = -22{,}29$. Es zeigte sich mit dem l-Menthon nicht völlig identisch, indem mehrere Derivate desselben Verschiedenheiten aufwiesen. Sein Oxim schmilzt z. B. bei 88 bis 89° (das Oxim des l-Menthons schmilzt nach Martine bei 60 bis 61°, vgl. S. 657). Dagegen waren die Derivate des aus P-Menthon erhaltenen Menthylamins mit denen aus l-Menthon identisch. Die Isomerieart bei dem letzteren im Vergleich mit P-Menthon blieb unaufgeklärt.

Die Konstitution bzw. Synthese des Menthons und die Umwandlungen desselben. Der Übergang des Menthons in Derivate des p-Cymols deutet schon auf seine Natur als Cyklohexanderivat hin. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid[2]) gibt es nämlich Dichlortetrahydrocymol, welches, mit Brom und Chinolin successive behandelt, m-Chlorcymol (I.) liefert (Jünger und Klages[3]). Desgleichen wird es durch Bromieren in Chloroformlösung in ein festes (wahrscheinlich 1, 4-) Dibrommenthon verwandelt, woraus durch Erhitzen mit Chinolin Thymol (II.) erhalten wird (Beckmann und Eichelberg[4]); außerdem geht es bei erschöpfendem Bromieren in Tetrabromthymol und, nach Reduktion dieser Verbindung, in Thymol über (v. Baeyer und Seuffert[5]):

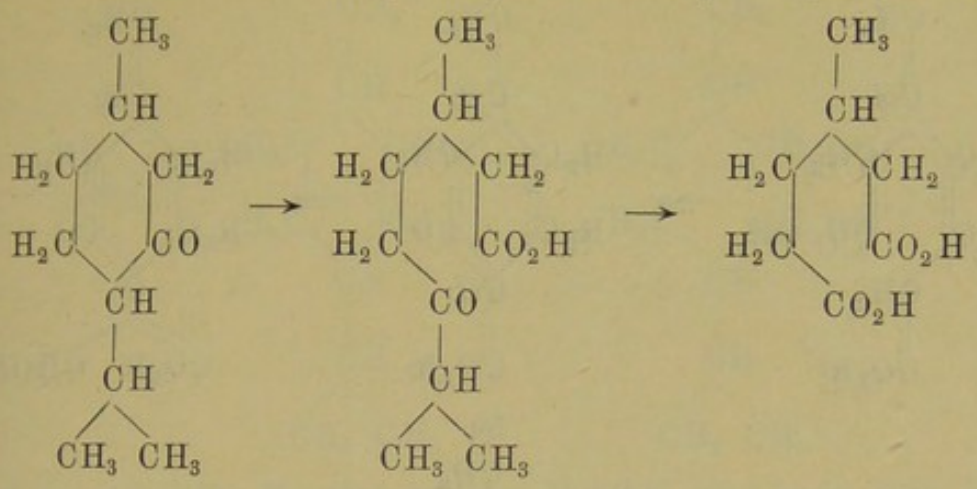


Da das Menthon ferner nach Manasse und Rupe[6]) durch Kaliumpermanganat zu β-Methyladipinsäure oxydiert wird, wobei eine aliphatische Ketonsäure, die Oxymenthylsäure[7]), als Zwischenprodukt entsteht:

---

[1]) Ann. chim. phys. [8] 3, 49 (1904); Chem. Centralbl. 1904, II, 1045. — [2]) Berkenheim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 694 (1892). — [3]) Ibid. 29, 314 (1896). — [4]) Ibid. 29, 418 (1896). — [5]) Ibid. 34, 42 (1901). — [6]) Ibid. 27, 1820 (1894); vgl. Markownikow, Chem. Centralbl. 1903, II, 288. — [7]) Arth, Ann. chim. phys. [6] 7, 433 (1886); Beckmann und Mehrländer, Ann. Chem. Pharm. 289, 367 (1896).

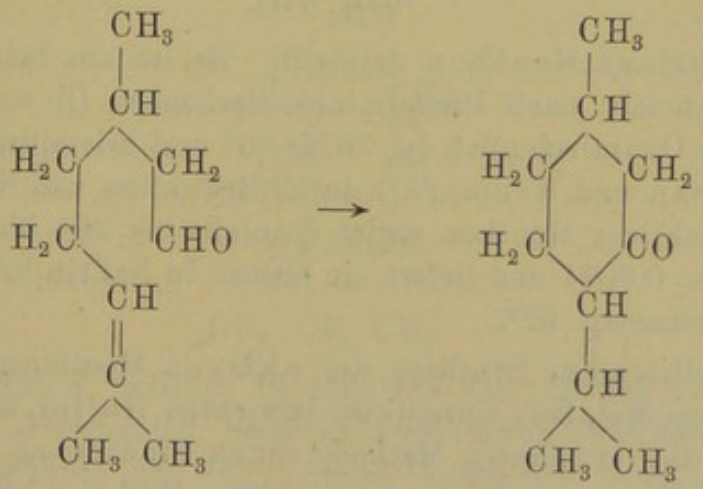
Menthon Oxymenthylsäure β-Methyladipinsäure



so ist in dem Menthon einerseits der hydrierte Sechsring, andererseits das Hydrocymolskelett und die benachbarte Stellung der Ketogruppe zum Isopropyl vorhanden, mithin ist seine oben angegebene Konstitution vollständig bewiesen worden.

Menthon entsteht synthetisch aus l-Rhodinal, und zwar durch Behandlung des Oxims desselben mit Essigsäureanhydrid (Barbier und Bouveault[1]):

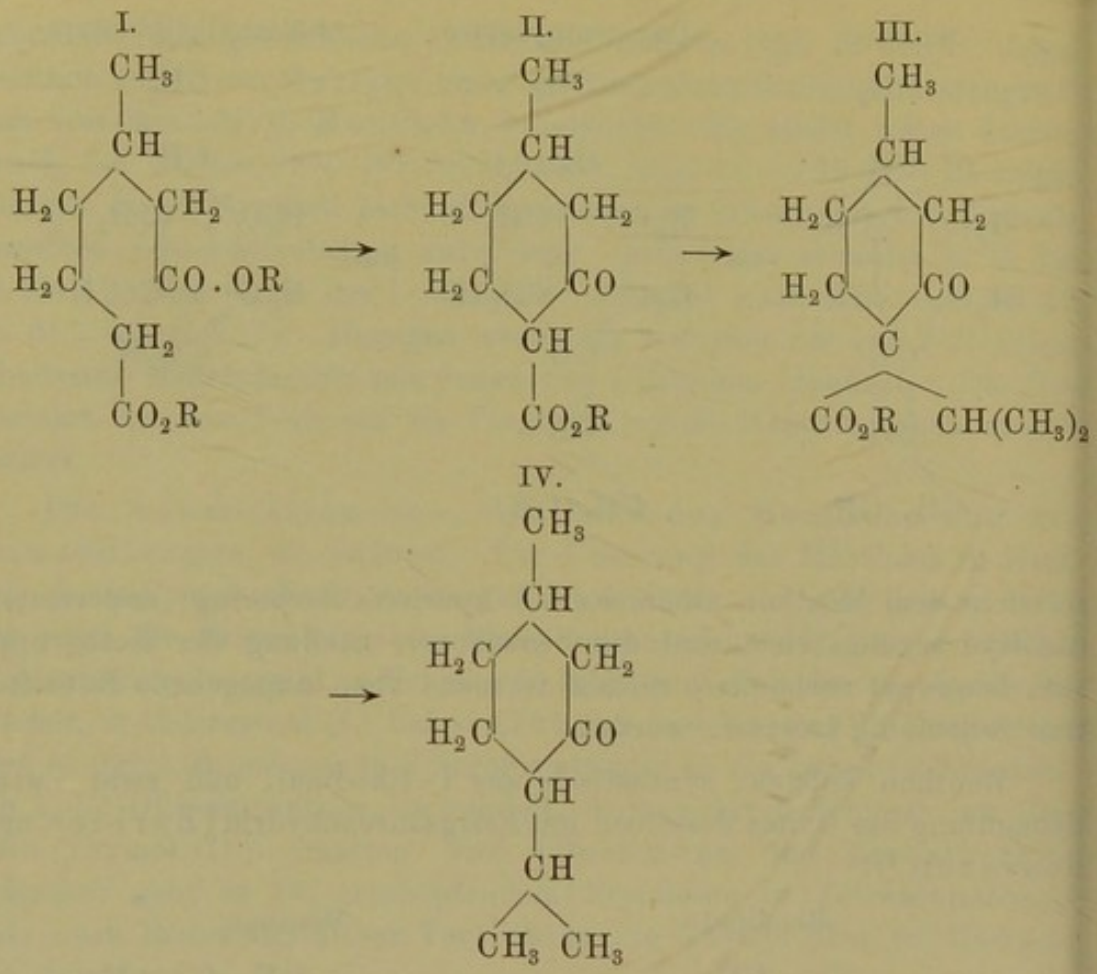
Rhodinal Menthon



Die vollständige Synthese des Menthons, welches dabei natürlich inaktiv erhalten wurde, bewirkten Einhorn und Klages[2]) in folgender Weise. Aus dem vermittelst Natriumäthylat aus β-Methylpimelinsäureester (I.) entstehenden Methyl-1-cyklohexanon-3-carbonsäureester-4 (II.) ließ sich die Isopropylgruppe in die Stellung 4. vermittelst Isopropyljodid und Natriumäthylat einführen. Der entstandene Ester (III.) ergab nach Verseifung und Kohlendioxydabspaltung ein Keton (IV.):

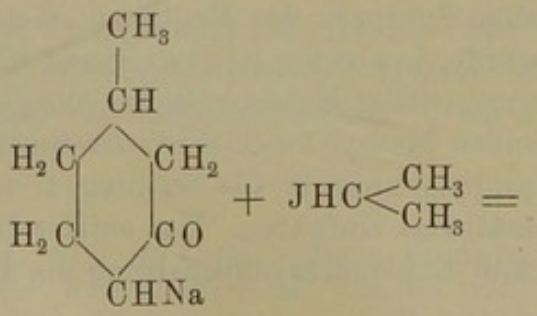
---

[1]) Compt. rend. **122**, 737 (1896); Bouveault, Bull. soc. chim. [3] **23**, 458 (1900). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3793 (1901).

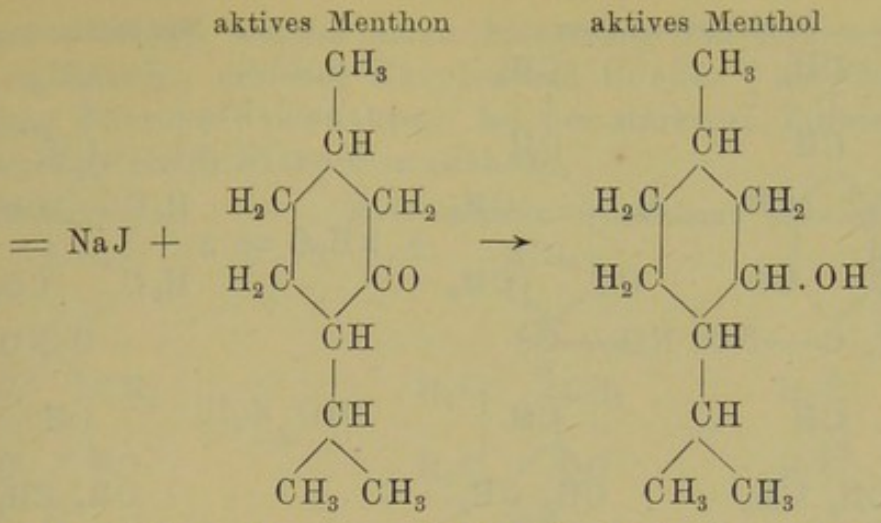


welches inaktives Menthon darstellt. Es ist ein bei 204 bis 206° siedendes, intensiv nach Pfefferminze riechendes Öl vom spez. Gew. 0,8969. Das Oxim schmilzt dei 78 bis 80° und kristallisiert in Nadeln. Ein von Urban und Kremers[1]) durch Reduktion von Nitrosomenthon erhaltenes inaktives Menthon siedet ebenfalls bei 204 bis 206°, besitzt das spez. Gew. 0,9071 und liefert ein ebenso in Nadeln kristallisierendes Oxim vom Schmelzp. 82°.

Eine vollständige Synthese des aktiven Menthons, welche auch die des aktiven Menthols einschließt, bewirkten Haller und Martine[2]) nach der S. 652 erwähnten Methode durch Einwirkung von Isopropyljodid auf die Natriumverbindung des aktiven Methyl-1-cyklohexanons-3:

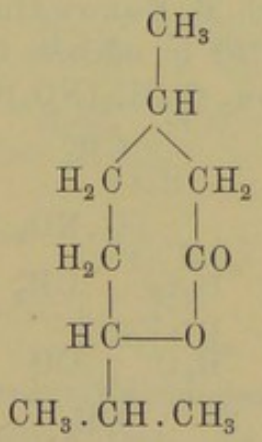


[1]) Americ. chem. Journ. **16**, 395 (1894); Chem. Centralbl. **1894**, II, 239. — [2]) Compt. rend. **140**, 130 (1905).



Sowohl das erhaltene Menthon wie das Menthol glichen in jeder Hinsicht den natürlich vorkommenden Verbindungen.

Der Übergang des Menthonoxims in das Isoxim, welches ein Lactam einer aliphatischen Aminosäure darstellt, sowie in Menthonitril wurde schon im allgemeinen Teil, S. 245 und 248, berührt. Bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat (Caros Reagenz) entsteht das ε-Lacton der 2, 6-Dimethyloktan-3-olsäure (Baeyer und Villiger[1]):



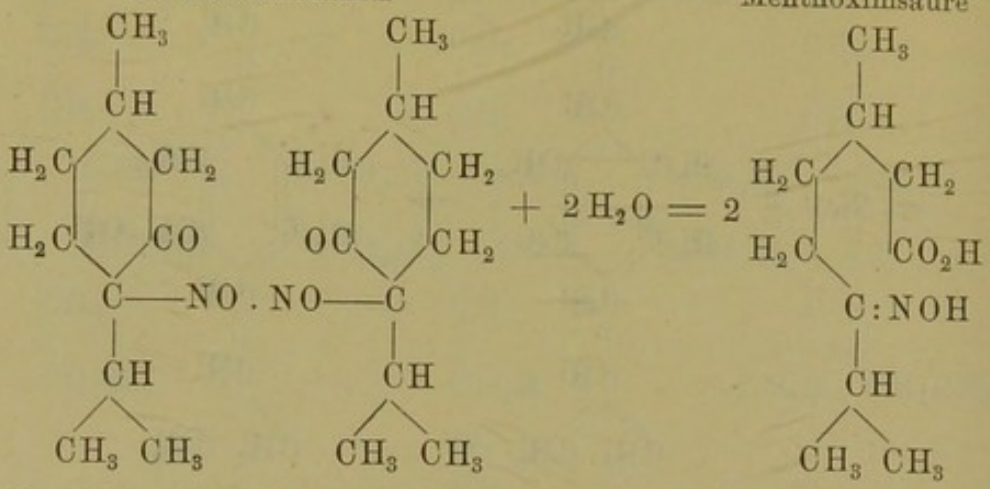
Dasselbe Keton, welches bei 128 bis 130° (Druck 17 mm) siedet und bei 8 bis 10° schmilzt, entsteht auch durch Destillation der aus der Oxymenthylsäure (S. 661) durch Reduktion erhaltenen freien 2, 6-Dimethyloktan-3-olsäure, und wird von Alkalien wieder zu dieser hydrolysiert[2]).

Bei der Einwirkung von Amylnitrit und konzentrierter Salzsäure, oder besser Acetylchlorid auf gut gekühltes Menthon, entstehen nebeneinander Bisnitrosomenthon und Menthoximsäure, das Oxim der oben erwähnten Oxymenthylsäure (v. Baeyer und Manasse[3]); die letztere ist ein Produkt der hydrolytischen Spaltung des ersteren:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 3625 (1899). — [2]) v. Baeyer und Seuffert, ibid. 32, 3620 (1899). — [3]) Ibid. 27, 1912 (1894); v. Baeyer, ibid. 28, 652, 1586 (1895).

Bisnitrosomenthon Menthoximsäure

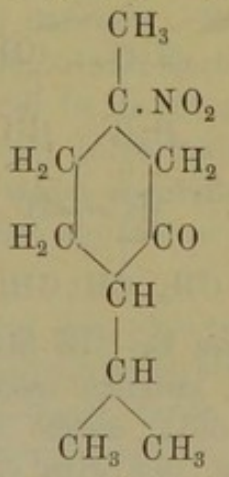


Das Bisnitrosomenthon, $C_{20}H_{34}N_2O_4$, welches glänzende, bei 112,5° schmelzende Nadeln bildet, erleidet durch alkoholische Salzsäure eine Spaltung in das ölige 4-Chlormenthon und die Menthon-4-bisnitrosylsäure:

$$(C_{10}H_{17}O.NO)_2 + HCl = C_{10}H_{17}ClO + C_{10}H_{17}(N_2O_2H)O.$$

Die Menthoximsäure, welche zuerst durch Oximierung von Oxymenthylsäure erhalten wurde[1]), schmilzt bei 103°[2]).

Menthon läßt sich nach M. Konowalow[3]) unter Anwendung verdünnter Salpetersäure (1,075) in offenem Gefäße nitrieren. Das entstehende Nitro-1-menthon, $C_{10}H_{17}(NO_2)O$, hat die Konstitution



und ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche bei 135 bis 140° (Druck 15 mm) siedet. Bei der Reduktion geht es in Amino-1-menthon über, eine bei 235 bis 237° siedende Flüssigkeit.

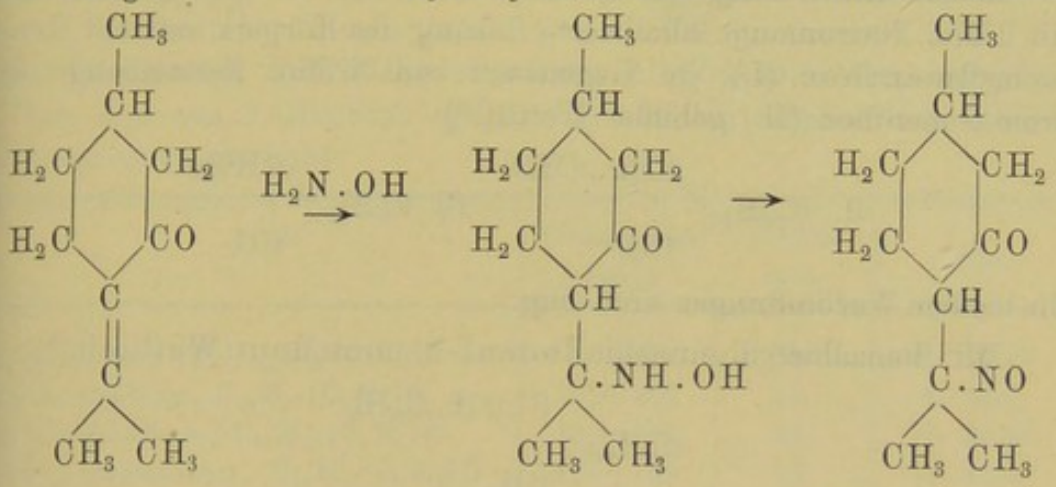
Durch gelinde Oxydation des sogenannten Pulegonoxims oder Hydroxylamino-8-menthons[4]) (lange, bei 157° schmelzende Nadeln;

---

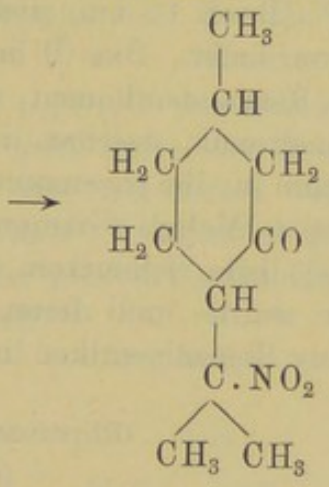
[1]) Beckmann u. Mehrländer, Ann. Chem. Pharm. **289**, 367 (1896). — [2]) v. Baeyer u. Oehler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 27 (1896). — [3]) Compt. rend. **121**, 652 (1895); Konowalow und Ischewsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1478 (1898). — [4]) Beckmann und Pleißner, Ann. Chem. Pharm. **262**, 1 (1891).

$[\alpha]_D = -83{,}44$), welches durch Anlagerung von Hydroxylamin an Pulegon entsteht, erhielten Harries und Roeder[1]) mit Chromsäuremischung Nitroso-8-menthon, bei der stärkeren Einwirkung der Salpetersäure (1,16) Nitro-8-menthon:

Pulegon → Hydroxylamino-8-menthon → Nitroso-8-menthon



Nitro-8-menthon



Wie andere wahre Nitrosoverbindungen ist das Nitrosomenthon in festem Zustande ein farbloser Körper. Es schmilzt bei 96° zu einer blauen Flüssigkeit und ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

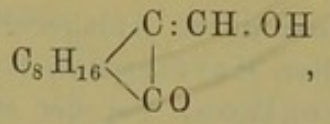
Nitro-8-menthon, $C_{10}H_{17}(NO_2)O$, bildet weiße, bei 80° schmelzende, leicht lösliche Nadeln.

Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht Hydroxylamino-8-menthon in Amino-8-menthon, $C_{10}H_{17}(NH_2)O$, über[2]), eine Flüssigkeit von aminartigem Geruch und bitterem Geschmack, dessen Benzoylderivat, $C_{10}H_{17}(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)O$, bei 100,5 bis 101° schmilzt.

Als Keton mit benachbarter CH_2-Gruppe bildet Menthon eine 2-Oxymethylenverbindung,

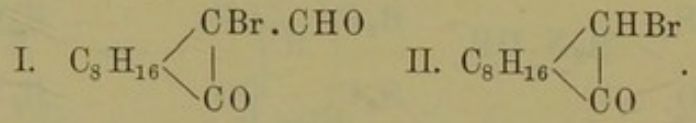
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3364 (1899). — [2]) Beckmann und Pleißner, Ann. Chem. Pharm. **262**, 1 (1891).



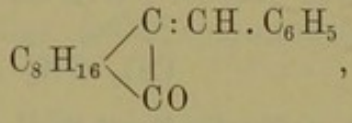
welche flüssig ist und bei 121° (Druck 12 bis 13 mm) siedet (Claisen[1]).

Durch Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf die methylalkoholische, mit 1 Mol. Natronlauge alkalisierte Lösung des Körpers entsteht Brom-formylmenthon (I.); in Gegenwart von 3 Mol. Natronlauge wird Brom-2-menthon (II.) gebildet (Brühl[2]):

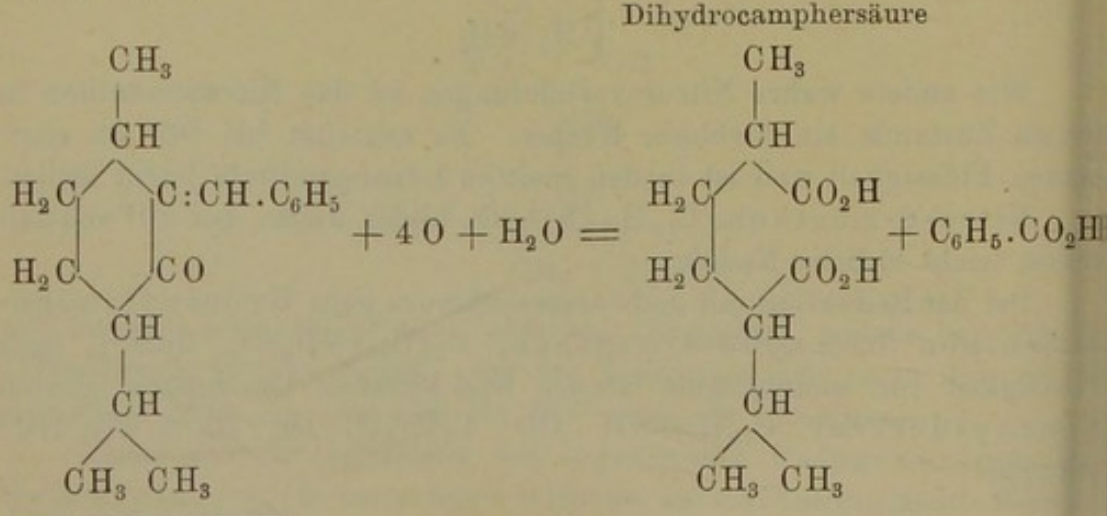


Die beiden Verbindungen sind ölig.

Mit Benzaldehyd entsteht Benzal-2-menthon (Wallach[3]),

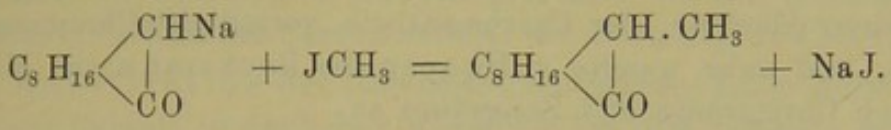


ein dickes, bei 188 bis 189° (Druck 12 mm) siedendes Öl, welches sich leicht mit Chlorwasserstoff verbindet. Das Öl besteht nach Martine[4] aus zwei stereomeren festen Benzalmenthonen, welche bei 51 bzw. 47° schmelzen. Das höher schmelzende, welches in größerer Menge entsteht, geht bei der Oxydation in die sogenannte Dihydrocamphersäure, $C_{10}H_{18}O_4$, über, eine α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure, welche von Croßley und Perkin[5]) beim Schmelzen von Camphersäure mit Kaliumhydroxyd dargestellt wurde und deren Konstitution dadurch bewiesen wurde, daß sie aus Benzalmenthon in folgender Weise entstehen muß:



[1]) Ann. Chem. Pharm. **281**, 394 (1894); vgl. Farbw. Meister, Lucius u. Brüning, Chem. Centralbl. **1901**, II, 196; **1902**, I, 385. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2176 (1904). — [3]) Ibid. **29**, 1599; Ann. Chem. Pharm. **305**, 261 (1899); Haller, Compt. rend. **130**, 688 (1900); Martine, ibid. **133**, 41 (1901). — [4]) Ibid. **133**, 41 (1901); **134**, 1437 (1902); Ann. Chim. Phys. [8] **3**, 49 (1904). — [5]) Journ. Chem. Soc. **73**, 1 (1898).

Homologe des Menthons entstehen nach Haller[1]) durch Einwirkung von Alkylbromiden bzw. -jodiden auf das vermittelst Natriumamid dargestellte Mentholnatrium (S. 658), z. B.:



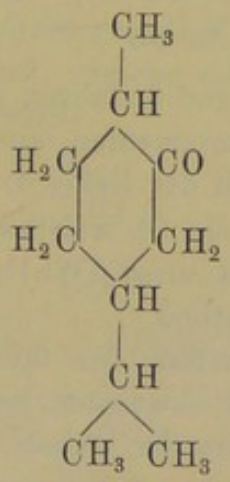
Bei der Einwirkung von Aldehyden werden Alkylidenmenthone gebildet.

Von den aus l-Menthon ($[\alpha]_D = -26{,}18$) dargestellten Alkylmenthonen seien erwähnt:

	Siedepunkt Grad	Druck mm	$[\alpha]_D$
Methylmenthon, $C_{10}H_{17}(CH_3)O$ . .	96—97	13	+ 20,18
Äthylmenthon, $C_{10}H_{17}(C_2H_5)O$ . .	101—102	13	+ 38,0
Propylmenthon, $C_{10}H_{17}(C_3H_7)O$.	128—132	19	+ 39,20
Isobutylmenthon, $C_{10}H_{17}(C_4H_9)O$	124—128	10	+ 45,0
Isoamylmenthon, $C_{10}H_{17}(C_5H_{11})O$	138—143	10	+ 31,48
Allylmenthon, $C_{10}H_{17}(C_3H_5)O$ . .	134—137	20	+ 25,42

p-Menthanon-2, $C_{10}H_{18}O$, das zweite mögliche Strukturisomere des Menthons (S. 656), geht unter den Namen Carvomenthon bzw. Tetrahydrocarvon. Wir verdanken unsere Kenntnisse darüber v. Baeyer[2]) und Wallach[3]), welche es fast gleichzeitig entdeckten. In der Natur ist es bisher nicht aufgefunden worden.

Seiner Struktur nach



könnte Carvomenthon in vier optisch isomeren Modifikationen auftreten, welche sich durch dieselben schematischen Formeln (S. 657) wie die Menthone veranschaulichen lassen. Von diesen Modifikationen

[1]) Compt. rend. **138**, 1139 (1904); vgl. **140**, 127 (1905). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 822 (1893); ibid. **28**, 1588 (1895); v. Baeyer und Oehler, ibid. **29**, 27 (1896). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 133 (1893); **286**, 102, 107 (1895); **305**, 266 (1899); **312**, 302 (1900); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1961 (1895).

sind zwei aktive Spiegelbildisomere und die zugehörige racemische Ver bindung dargestellt worden, wie aus den unten angeführten Bildungsreihen hervorgeht. Am leichtesten werden sie durch Oxydation der zugehörigen sekundären Alkohole, der Carvomenthole, vermittelst Chromsäure dar gestellt, und zwar wandte v. Baeyer die Beckmannsche Mischung Wallach Chromsäure und Essigsäure an.

Der besseren Übersicht wegen seien hier die verschiedenen Re aktionsreihen angeführt, welche aus den natürlich vorkommende Körpern zu Carvomenthol und ferner zu Carvomenthon führen. Dabe wurde 1. von Baeyer das Carvon, 2. von Wallach Terpineol (Schmp 35°), 3. von Semmler[1]) und Wallach Carvotanaceton und 4. vo Wallach und Herbich[2]) Phellandren als Ausgangsmaterial angewandt

1. Carvon $C_{10}H_{14}O$ → Dihydrocarveol $C_{10}H_{17}.OH$ → Hydrojodid des Dihydrocarveolacetats $C_{10}H_{18}J(O.C_2H_3O)$ → Carvomentho $C_{10}H_{19}.OH$ → Carvomenthon $C_{10}H_{18}O$

2. Terpineol $C_{10}H_{17}.OH$ → Trioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{17}(OH)_3$ → Carvenon $C_{10}H_{16}O$ → Carvomentho $C_{10}H_{19}.OH$ → Carvomenthon $C_{10}H_{18}O$

3. Thujon $C_{10}H_{16}O$ → Carvotanaceton $C_{10}H_{16}O$ → Carvomenthol $C_{10}H_{19}.OH$ → Carvomentho $C_{10}H_{18}O$

4. Phellandren $C_{10}H_{16}$ → Phellandrennitrosit $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_2$ → Carvomenthon $C_{10}H_{18}O$

Die Reaktionsreihen 2. und 3. führen zum inaktiven Carvomenthon 1. und 4. zu den aktiven Komponenten, und zwar lassen sich die beide optisch aktiven Formen nach der Reihe 4. erhalten.

Das Carvomenthon ist ein Öl, welches bei 220 bis 221° siedet un das spez. Gew. $D^{20} = 0{,}904$ zeigt (Wallach). Der Geruch erinner mehr an Carvon als an Menthon.

Während die Eigenschaften der flüssigen inaktiven und aktive Formen weniger voneinander abweichen, zeigt sich ein deutlicher Unter schied in den Schmelzpunkten der Oxime und Semicarbazone:

Das Oxim des racemischen Carvomenthons schmilzt bei 105°, di Oxime der aktiven Carvomenthone bei 97 bis 99°; letztere zeigen da entgegengesetzte Drehungsvermögen wie das Phellandren, woraus si sich herleiten.

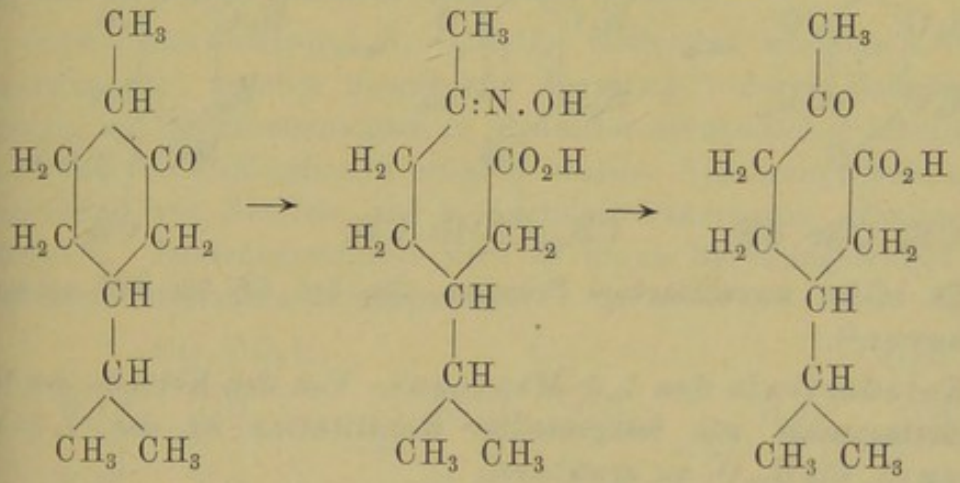
Aus dem inaktiven Carvomenthon leiten sich zwei Semicarb azone her, von denen die α-Verbindung bei 174°, die β-Verbindun

---

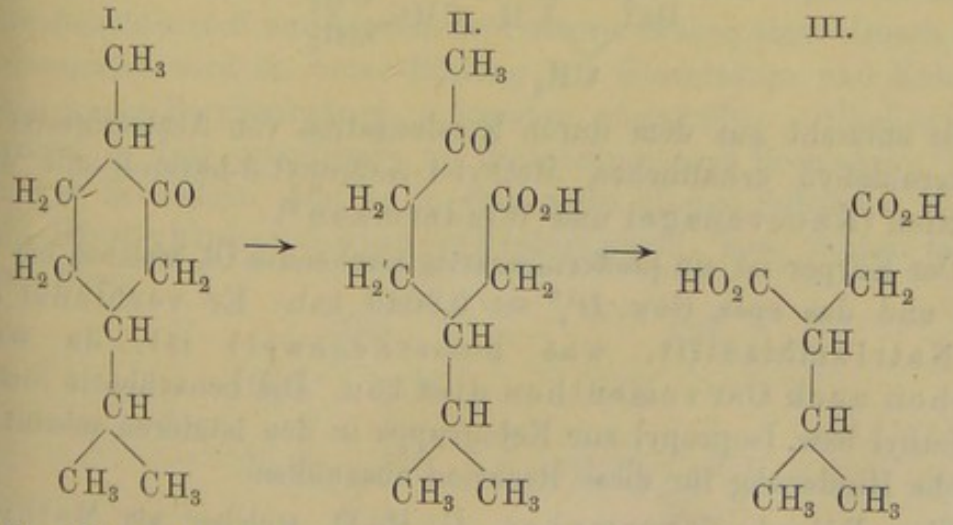
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 895 (1904). — [2]) Wallach un Herbig, Ann. Chem. Pharm. **287**, 377 (1895).

anscharf bei 135 bis 140° schmilzt. Von den aktiven Modifikationen ist nur ein einziges Semicarbazon vom Schmelzp. 185 bis 187° erhalten worden (Wallach). v. Baeyer gibt doch für das Semicarbazon des aus Carvon erhaltenen Carvomenthons den Schmelzp. 194 bis 195° an.

Die Konstitution des Carvomenthons wurde, außer durch seine Bildung aus Carvon, in ähnlicher Weise wie bei dem Menthon bewiesen v. Baeyer und Oehler[1]). Bei der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure entstehen gleichzeitig Bis-1-nitrosocarvomenthon, $C_{10}H_{17}O$ $N_2O_2 . C_{10}H_{17}O$, und das Oxim der der Oxymenthylsäure (S. 663) entsprechenden Isopropyl-5-heptanon-2-säure-7; bei der Bildung des letzteren findet eine Aufspaltung des Sechsringes statt:



Die aus dem Oxim durch Hydrolyse entstehende Ketonsäure (II.) wird direkt aus Carvomenthon (I.) bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat gebildet. Sie geht bei weiterer Oxydation in Isopropylbernsteinsäure (III.) über, welche auch aus Carvomenthon mit Kaliumpermanganat erhalten wird:



Das Bis-nitrosocarvomenthon erleidet ferner durch alkoholische Salzsäure eine ähnliche Spaltung wie die entsprechende Verbindung des

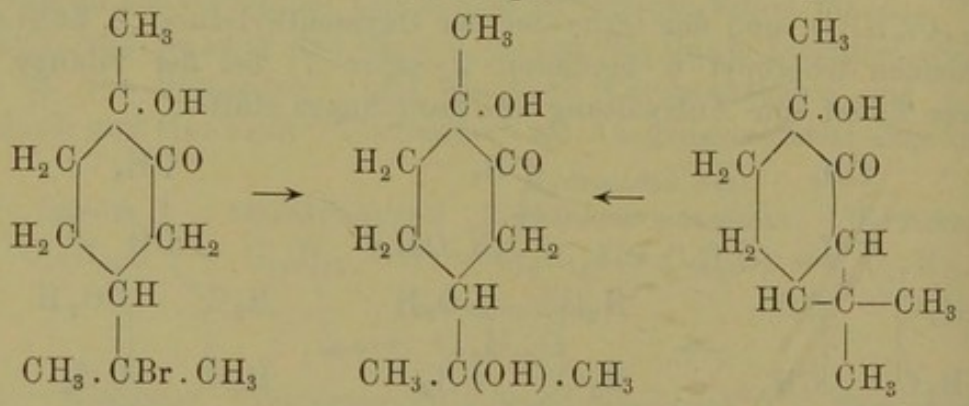
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 30 (1896).

Menthons (S. 664). Hier treten Carvomenthonbisnitrosylsäure und Chlor-1-carvomenthon auf:

$$C_{10}H_{17}O.N_2O_2.C_{10}H_{17}O + HCl = C_{10}H_{17}O.N_2O_2H + C_{10}H_{17}ClO$$

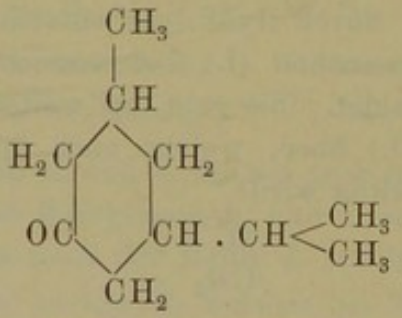
Ein 1, 8-Dioxyderivat des Carvomenthons stellt das Ketoterpin $C_{10}H_{18}O_3$, dar, welches entweder aus dem 1, 8-Oxybromcarvomenthon (I.) oder dem Oxycaron (II.) durch Hydrolyse entsteht:

I. Ketoterpin II.



Es bildet wavellitartige Prismen, die bei 78 bis 80° schmelzen (v. Baeyer[1]).

Ketoderivate des 1, 3-Menthans. Von den Ketonen des Hexahydrometacymols mit festgestellter Konstitution ist das 1, 3-Menthanon-5, $C_{10}H_{18}O$, zu erwähnen:



Es entsteht aus dem durch Kondensation von Acetessigester und Isobutyraldehyd erhältlichen Methyl-1-isopropyl-3-hexen-6-on-5 durch Reduktion (Knoevenagel und Wiedermann[2]).

Der Körper ist ein pfefferminzartig riechendes Öl, welches bei 22[illegible] siedet und das spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}9040$ hat. Er verbindet sich mit Natriumbisulfit, was bemerkenswert ist, da weder Menthon noch Carvomenthon dies tun. Die benachbarte Stellung von Methyl bzw. Isopropyl zur Ketogruppe in den letzteren scheint eine sterische Hinderung für diese Reaktion auszuüben.

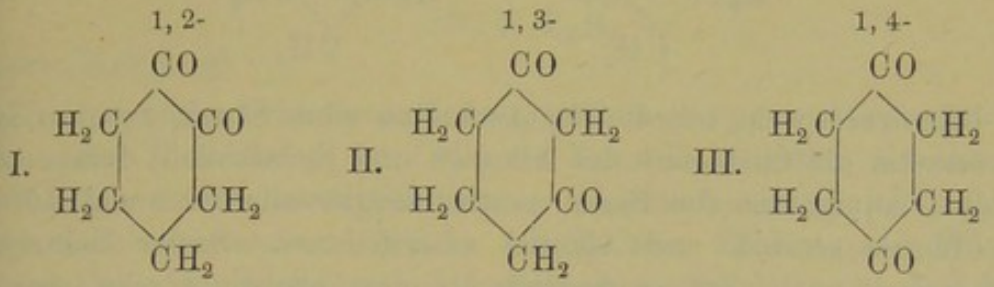
Über Dihydroisocampher, $C_{10}H_{16}O$, welcher als Methyl-isopropyl-3-cyklohexanon-6 angesprochen ist, vgl. S. 749.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3214 (1898). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **297**, 113 (1897).

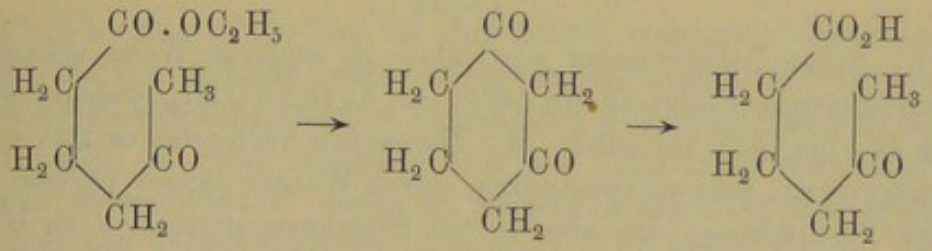
b) Diketone.

Von den drei Diketocyklohexanen:

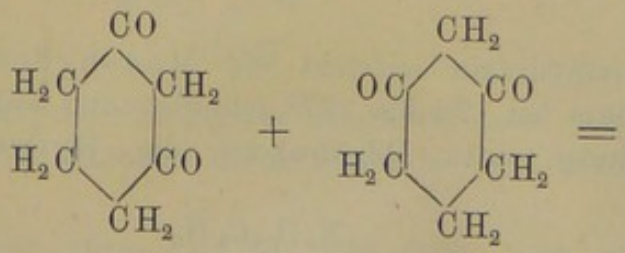


sind nur die beiden letzteren dargestellt worden.

Cyklohexandion-1, 3, $C_6H_8O_2$, stellt das wichtige Dihydroresorcin dar, welches zuerst von Merling[1]) durch Reduktion von Resorcin mit Natriumamalgam in siedender alkoholischer Lösung unter Einleitung von Kohlendioxyd erhalten wurde. Synthetisch wird es durch Einwirkung von Natrium auf γ-Acetobuttersäureester erhalten (Vorländer[2]). Dementsprechend wird es durch Baryumhydroxyd zurück zu γ-Acetobuttersäure aufgespalten:

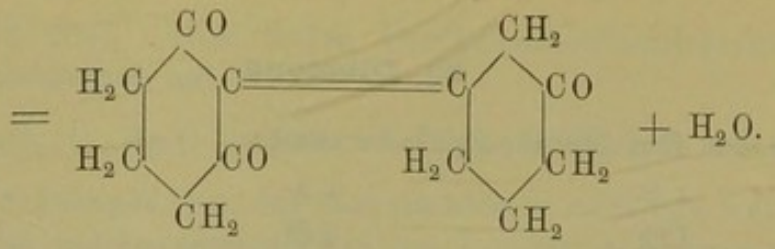


Dihydroresorcin kristallisiert aus Benzol, Toluol und Essigester in Prismen, welche bei 104 bis 106° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in wasserfreiem Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin sehr schwer löslich sind. Durch Kaliumpermanganat wird es, unter Bildung von Glutarsäure und Kohlensäure neben wenig Bernsteinsäure, momentan angegriffen. Alkalihypobromit oxydiert es fast quantitativ zu Glutarsäure und Bromoform[3]). Beim längeren Schmelzen geht es in eine gelbe glasige Substanz, $C_{12}H_{14}O_3$, wohl Bis-Cyklohexandion-cyklohexanon, bzw. dessen tautomere Form über:

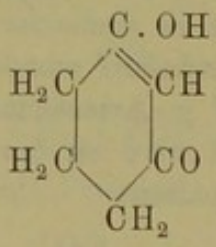


---

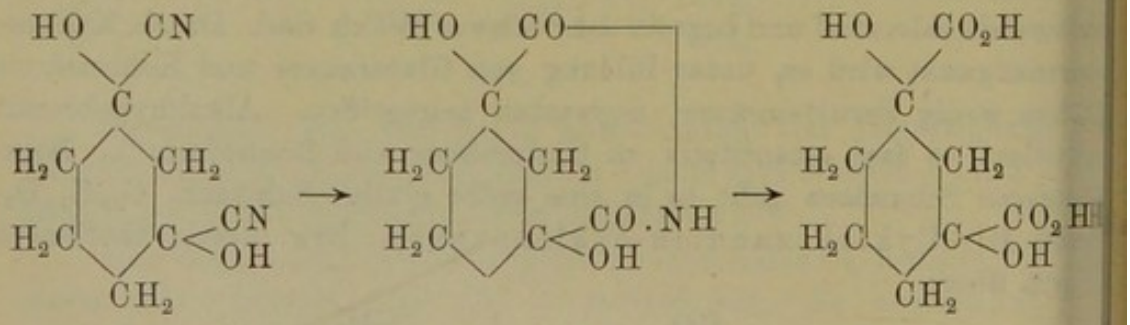
[1]) Ann. Chem. Pharm. **278**, 28 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2348 (1895); Ann. Chem. Pharm. **294**, 269 (1897). — [3]) Vorländer und Kohlmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1878 (1899).



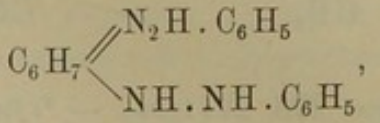
Dihydroresorcin hat die Eigenschaften einer Säure, reagiert sauer und zersetzt die Carbonate der Alkalien und Erdalkalien; ferner bildet es mit 1 Äquivalent von Basen neutral reagierende Salze und läßt sich mit Chlorwasserstoff und Alkohol esterifizieren. Seiner elektrischen Leitfähigkeit nach wird es ebenfalls als eine, allerdings schwache, einbasische Säure charakterisiert (Vorländer und Schilling[1]). Die sauere Natur wurde von Merling dadurch erklärt, daß Dihydroresorcin vornehmlich nach seiner Enolform



reagiert. Seine Diketonnatur wird aber in anderer Weise erkenntlich. Mit Hydroxylamin bildet es ein Dioxim, $C_6H_8(NOH)_2$, welches wasserfrei bei 154 bis 157° schmilzt. Mit Blausäure verbindet es sich zu dem Dicyanhydrin, eine unbeständige, durch Wasser wieder partiell dissoziierbare Verbindung, die aber durch Salzsäure successive zu Dioxy-1,3-cyklohexan-1,3-dicarbonsäureimid (Schmelzp. 272 bis 273°) und der entsprechenden freien Dioxy-1,3-cyklohexan-1,3-dicarbonsäure (Schmelzp. 217 bis 218°) verseift wird:



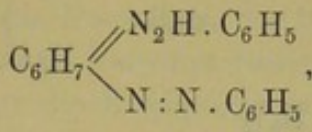
Mit Phenylhydrazin entsteht ein Monohydrazon, $C_6H_8(N_2H.C_6H_5)O$, welches bei 176 bis 177° schmilzt und wohl unter vorübergehender Bildung eines Dihydrazons die Hydrazin-hydrazonverbindung,



---

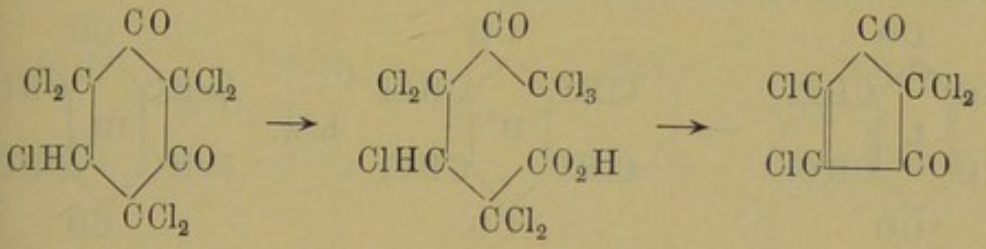
[1]) Ann. Chem. Pharm. **308**, 184 (1899).

liefert. Durch überschüssiges Hydrazin wird letztere zu der in granatroten Prismen kristallisierenden Hydrazonazoverbindung,



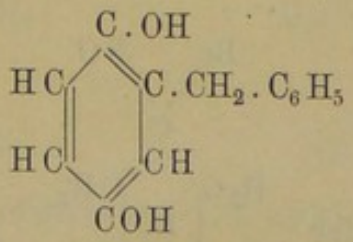
oxydiert (Merling).

Ein Derivat des Cyklohexandions-1, 3 ist das Heptachlorresorcin, welches durch Einwirkung von Chlor auf Resorcin entsteht. Es schmilzt bei 50° und erleidet durch Chlorwasser eine Aufspaltung in Trichloracetylpentachlorbuttersäure, welche wieder beim Erhitzen mit Wasser zu Tetrachlorcyklopentendion-1, 3 kondensiert wird (Zincke und Rabinowitsch[1]):



Über die Bildung homologer Hydroresorcine vgl. S. 89 und 415.

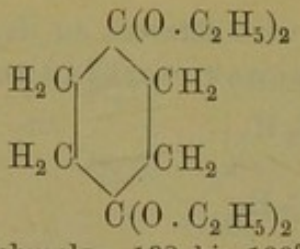
Cyklohexandion-1, 4 ist das früher mehrmals erwähnte, von Baeyer[2]) für synthetische Zwecke angewandte, zuerst von Herrmann[3]) aus Succinylobernsteinsäureester dargestellte p-Diketohexamethylen. Es entsteht leicht in guter Ausbeute bei der Verseifung des Esters mit verdünnter Schwefelsäure, sowie in kleiner Menge bei der trockenen Destillation von bernsteinsaurem Calcium[4]). Es bildet schöne, bei 78° schmelzende Kristalle und verbindet sich mit Natriumbisulfit. Mit Hydroxylamin entsteht das Dioxim, $C_6H_8(NOH)_2$, welches bei 192° schmilzt. Das durch Addition von Blausäure erhaltene Dicyanhydrin, $C_6H_8(OH)_2(CN)_2$, schmilzt bei 180°. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Cyklohexandion in Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht unter Umlagerung Benzyl-2-hydrochinon-1, 4[5]):



Durch Erhitzen von Succinylobernsteinsäureester mit Äthyl- und Methylalkohol auf 200° entstehen die Acetale des Cyklohexandions-1, 4[6]):

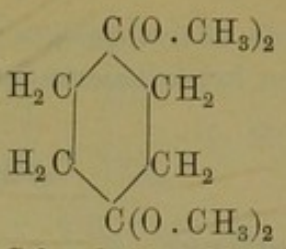
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3766 (1890); **24**, 912 (1891). — [2]) v. Baeyer u. Noyes, ibid. **22**, 2170 (1889); v. Baeyer, ibid. **25**, 1037 (1892); Ann. Chem. Pharm. **278**, 91 (1893). — [3]) Ibid. **211**, 311 (1882). — [4]) Feist, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 738 (1895). — [5]) Stollé und Möring, ibid. **37**, 3486 (1904). — [6]) Stollé, ibid. **34**, 1344 (1901).



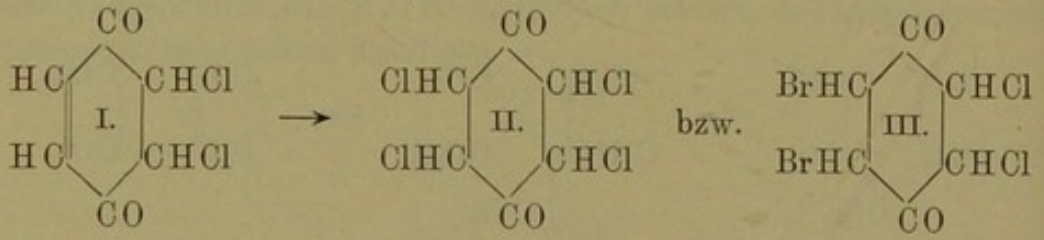
Schmelzp. 132 bis 133°

und



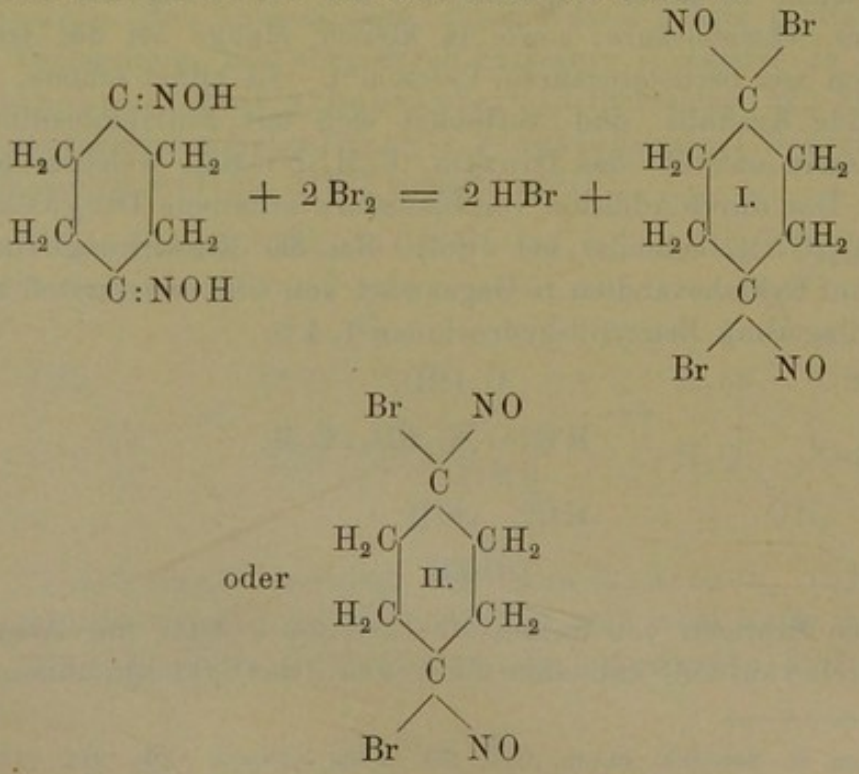
Schmelzp. 80 bis 81°

Bei der Addition von Chlor an Chinon bildet sich zunächst das bei 143° schmelzende, unzersetzt destillierende Chinondichlorid (I.), welches bei weiterer Einwirkung von Chlor bzw. Brom in Chinontetrachlorid oder Tetrachlor-2, 3, 5, 6-cyklohexandion-1, 4 (II.) bzw. Chinondichloriddibromid oder Dichlor-2, 3-dibrom-5, 6-cyklohexandion-1, 4 (III.) übergeht:



Die Tetrachlorverbindung sublimiert ohne zu schmelzen, die Dichlordibromverbindung schmilzt bei 195° (Nef[1]).

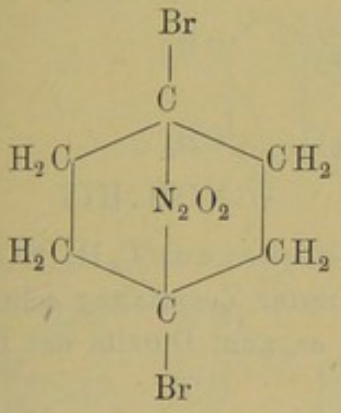
Durch Einwirkung von Brom und Chlor auf das Dioxim des p-Diketohexamethylens erhielten Piloty und Steinbock[2]) Dibrom- bzw. Dichlordinitrosoderivate des letzteren nach der Formel:



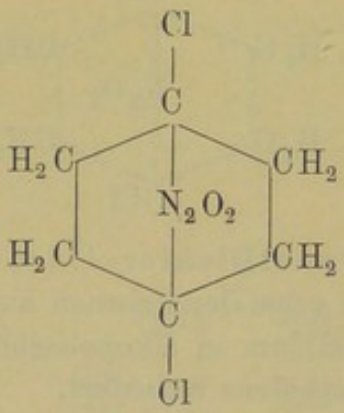
welche als wahre Nitrosoverbindungen blau gefärbt sind.

[1]) Chem. Centralbl. 1891, II, 424. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 3101 (1902); vgl. v. Baeyer, ibid. 28, 651 (1895).

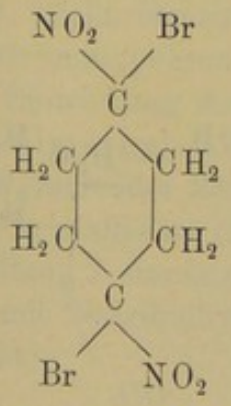
Wie die Formeln I. und II. veranschaulichen, ist hierbei Gelegenheit zur Bildung von geometrisch isomeren Körpern vorhanden; die Formel I stellt die cis-, die Formel II. die trans-Verbindung dar. In der Tat konnten die genannten Forscher feststellen, daß zwei Stereomere gebildet werden, und sogar die Konfiguration derselben feststellen. Die eine geht gleich nach dem Entstehen in die farblose bis-Nitrosylverbindung über, welche den bis-Nitrosoverbindungen der Terpene und Analogen (vgl. z. B. S. 664) entspricht, aber monomolekular ist, indem die beiden Nitrosogruppen innerhalb desselben Moleküls zusammentreten, im Sinne der Formel



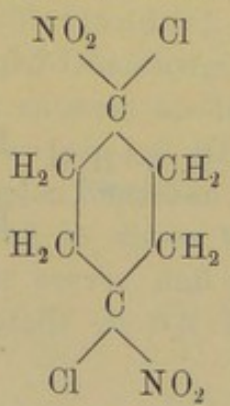
bzw.



Diese unbeständige Form enthält daher die Nitrosogruppe in der cis-Stellung (Formel II. oben), wogegen die andere als solche keine bis-Nitrosoverbindung, sondern erst nach Umlagerung in die erste Form eine solche liefert. Ihr kommt deshalb die Formel I. zu. Sie geht durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure weiter in trans-Dibrom-1, 4- bzw. trans-Dichlor-1, 4-dinitro-1, 4-cyklohexan über:

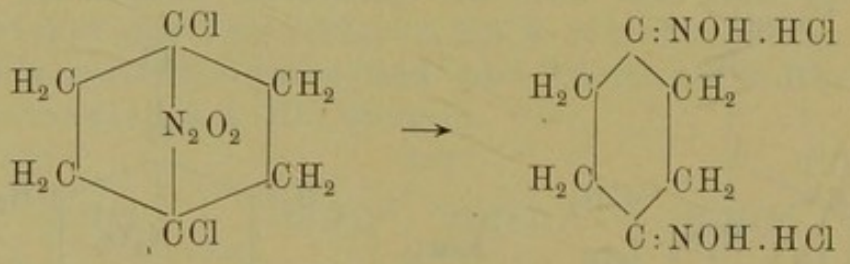


bzw.



trans-Dibrom-1, 4-dinitroso-1, 4-cyklohexan, $C_6H_8N_2O_2Br_2$, kristallisiert aus Methylalkohol in blauen rhombischen Pyramiden, die bei 89° unter Zersetzung schmelzen und in den organischen Solventien mit blauer Farbe löslich sind. Das daraus erhältliche trans-Dibrom-1, 4-dinitro-1, 4-cyklohexan, $C_6H_8N_2O_4Br_2$, bildet mikroskopische, bei 158° schmelzende Prismen, das Dibrom-1, 4-bisnitrosyl-1, 4-cyklohexan, $C_6H_8(NO)_2Br_2$, weiße Nadeln, deren Lösung in der Kälte farblos, in der Wärme, des Überganges in die unbeständige cis-Dibrom-dinitrosoverbindung wegen, schwach blau ist.

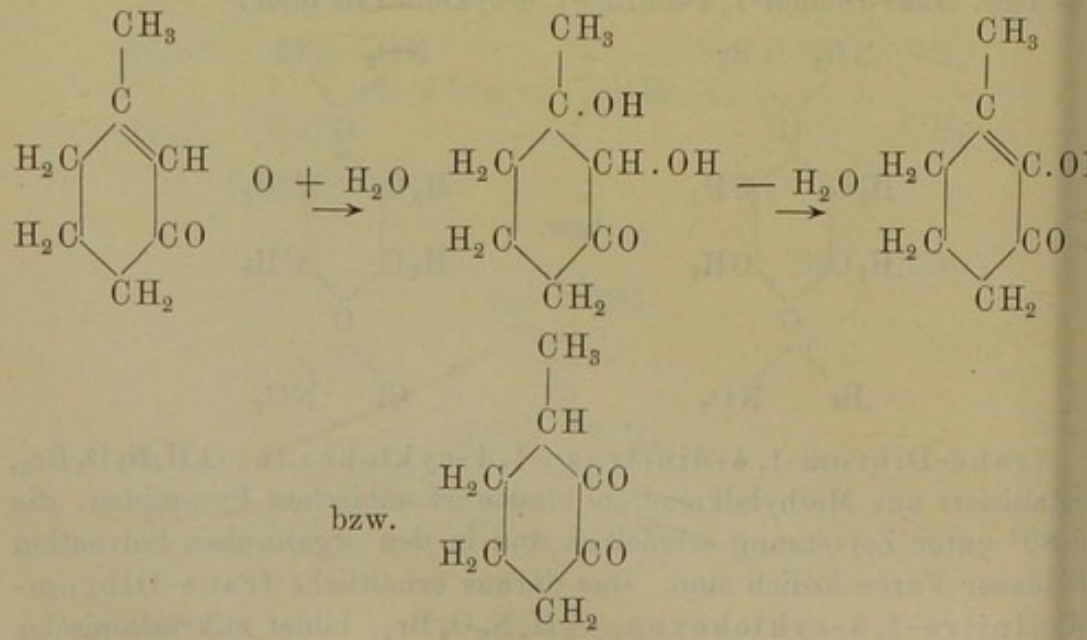
trans-Dichlor-1,4-dinitroso-1,4-cyklohexan, $C_6H_8N_2O_2Cl_2$, erscheint aus Äther in großen monoklinen Kristallen von tiefblauer Farbe, welche bei 108,5° schmelzen. Durch mehrtägiges Stehen geht es unter sterischer Umlagerung in Dichlor-1,4-bisnitrosylcyklohexan, $C_6H_8(NO)_2Cl_2$, über. Letzteres tritt in farblosen Nadeln auf; die Lösungen sind in der Kälte farblos, zeigen aber beim Erwärmen intensive Blaufärbung. Durch Eisessig-Salzsäure wird es zu dem Hydrochlorid des als Ausgangsmaterial verwendeten Dioxims des Diketohexamethylens aufgespalten:



trans-Dichlor-1,4-dinitro-1,4-cyklohexan, $C_6H_8(NO_2)_2Cl_2$, tritt in schmalen Prismen auf, die bei 178° unter Zersetzung schmelzen. Von Natrium in alkoholischer Lösung wird es zum Dioxim des Diketohexamethylens reduziert.

Unter den homologen Cyklohexandionen seien folgende erwähnt:

Methyl-1-cyklohexandion-2,3, $CH_3.C_6H_7O_2$, wird nach Harries [1]) aus der durch vorsichtige Oxydation von Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 entstehenden Cykloketotriose (Schmelzp. 52°) gebildet, wenn es mit 5 proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht wird:

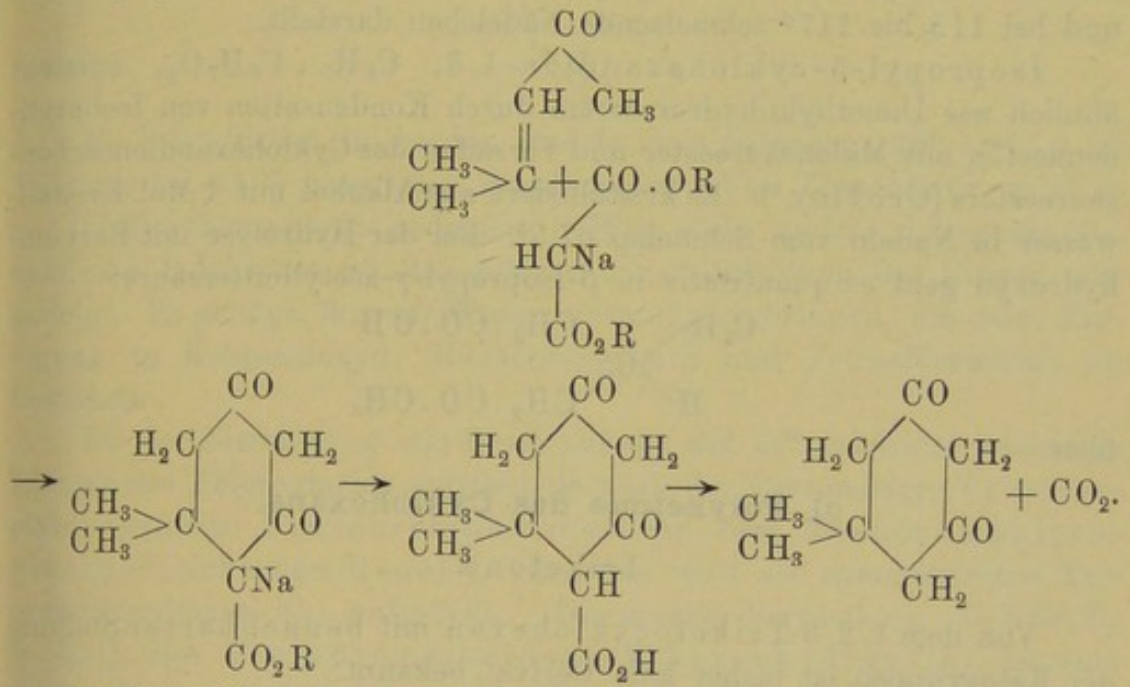


Es kristallisiert aus Petroläther, schmilzt bei 64 bis 65°, siedet im Vakuum unzersetzt und gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung.

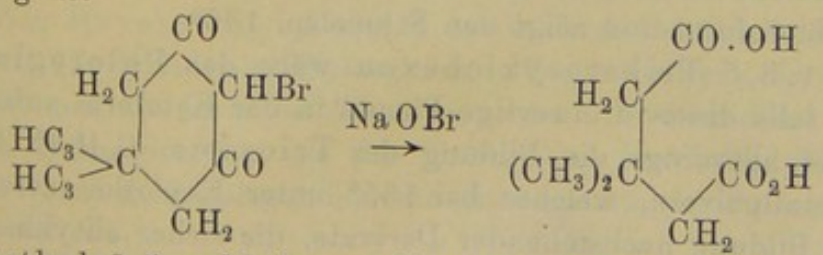
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1176 (1902).

Der Körper löst sich nur beim Kochen in Natronlauge und gibt ein Di-phenylhydrazon, $CH_3 . C_6H_7(N_2H . C_6H_5)_2$, welches bei 152° schmilzt.

Dimethyl-5,5-cyklohexandion-1,3, Dimethylhydroresorcin, $(CH_3)_2C_6H_6O_2$, entsteht nach Vorländer[1]) durch Kondensation von Mesityloxyd mit Natriummalonsäureester und Verseifen des gebildeten Dimethylhydroresorcyl-4-carbonsäureesters:



Es kristallisiert aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 144,5 bis 146° und kann vermittelst seines Kondensationsproduktes mit Formaldehyd, dem Methylenbisdimethyldihydroresorcin, welches bei 189° schmilzt, leicht identifiziert werden (Vorländer). Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit geht es in $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure über. Bei kürzerer Einwirkung des Hypobromits entsteht als Zwischenprodukt das Brom-2-dimethyl-5,5-cyklohexandion-1,3, $(CH_3)_2C_6H_5BrO_2$, welches aus Wasser oder Benzol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 173 bis 174° kristallisiert (Komppa). Daß in dieser Verbindung das Brom die Stellung 2 einnimmt, geht daraus hervor, daß sie bei weiterer Behandlung mit Natriumhypobromit ebenfalls in $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure übergeht:

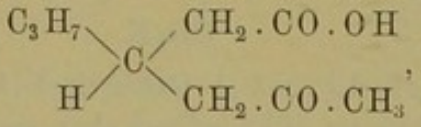


Dimethyl-2,5-cyklohexandion-1,4, $(CH_3)_2 . C_6H_6O_2$, kommt in zwei stereomeren Formen vor, welche denen der Succinylobernsteinsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 294, 314 (1896); Komppa, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1421 (1899).

entsprechen (S. 708). Die eine, die trans-Form, muß unspaltbar, die cis-Form in zwei optisch-aktiven Modifikationen spaltbar sein. Diese entstehen durch Einführung zweier Methylgruppen in Succinylobernsteinsäureester, und Verseifen des Produktes mit verdünnter Schwefelsäure. Die eine, die α-Form, wurde von Baeyer[1]) als schöne, bei 93° schmelzende Nadeln erhalten. Daneben tritt nach Zelinsky und Naumow[2]) auch eine β-Form auf, die in Wasser leichter löslich ist und bei 115 bis 117° schmelzende Nädelchen darstellt.

Isopropyl-5-cyklohexandion-1, 3, $C_3H_7 . C_6H_7O_2$, entsteht ähnlich wie Dimethyldihydroresorcin durch Kondensation von Isobutylidenaceton mit Malonsäureester und Verseifen des Cyklohexandioncarbonsäureesters (Croßley[3]). Es kristallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Kristallwasser in Nadeln vom Schmelzp. 67,5°. Bei der Hydrolyse mit Baryumhydroxyd geht es quantitativ in β-Isopropyl-γ-acetylbuttersäure:



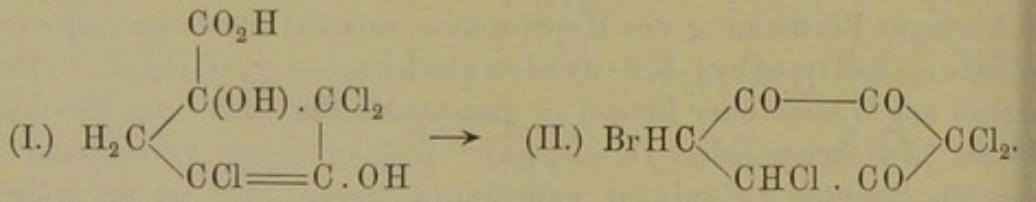
über.

c) Polyketone des Cyklohexans.

Triketone.

Von dem 1, 2, 3-Triketocyklohexan mit benachbarter Stellung der Ketogruppen ist bisher kein Derivat bekannt.

Eine Verbindung, welche sich vom 1, 2, 4-Triketocyklohexan herleitet, ist das Trichlorbromtriketohexamethylen (II.) von Hantzsch[4]). Es entsteht, neben Chlorbromanilsäure, durch successive Behandlung von Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure (I.) mit Brom und Soda:



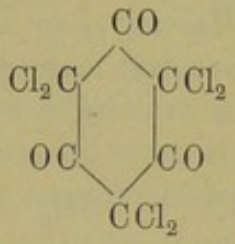
Sein Trihydrat, $C_6H_2Cl_3BrO_3 + 3H_2O$, bildet quadratische Säulen, welche bei 87° schmelzen. Wasserfrei kristallisiert es aus heißem Chloroform und zeigt den Schmelzp. 136°.

Als 1, 3, 5-Triketocyklohexan wäre das Phloroglucin aufzufassen, falls dieses dreiwertige Phenol in der Ketoform auftritt. Darauf deutet allerdings die Bildung des Trioxims, $C_6H_6(NOH)_3$, hin, eines Kristallpulvers, welches bei 155° unter Explosion zersetzt wird, sowie die Bildung nachstehender Derivate, die sicher alicyklisch gebaut sind. Als Enol gehört das Phloroglucin (Schmelzp. 218°) zur Benzolreihe.

---

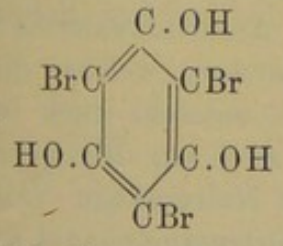
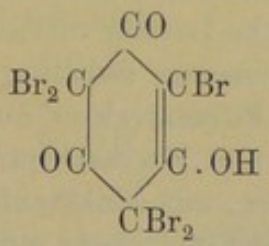
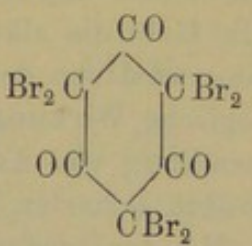
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2122 (1892). — [2]) Ibid. **31**, 3206 (1898). — [3]) Chem. Centralbl. **1901**, II, 415. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2827 (1889).

Durch Einwirkung von Chlor auf die Chloroformlösung des Phloroglucins entsteht, wie Zincke und Kegel[1]) fanden, als Endprodukt Hexachlorphloroglucin oder 2, 2, 4, 4, 6, 6-Hexachlorcyklohexantrion-1, 3, 5:



Es kristallisiert in breiten Nadeln vom Schmelzp. 48° und ist im Vakuum bei 150° unzersetzt destillierbar. Von Zinnchlorür wird es zu Trichlorphloroglucin reduziert. Wie viele andere halogenisierte, cyklische Polyketone ist der Körper zur Aufspaltung des Ringes sehr geneigt. Es genügt, ihn mit Wasser zusammenzubringen, um seine Zerlegung in Kohlendioxyd, Dichloressigsäure und Tetrachloraceton zu bewirken.

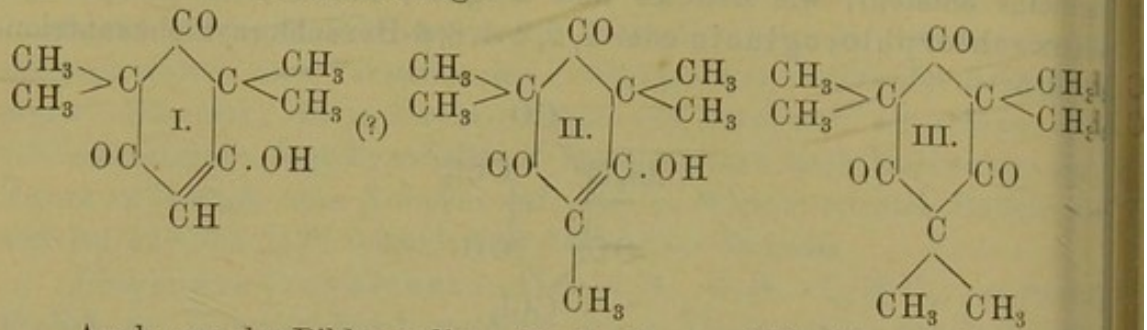
Bei der Einwirkung von Brom auf die auf 40° erwärmte wässerige Lösung des Phloroglucins entsteht, je nach der Brommenge, Tribromphloroglucin, Pentabromphloroglucin oder Hexabromphloroglucin (Zincke und Kegel[2]). Ersteres wird als symmetrisches Tribromtrioxybenzol (I.) aufgefaßt. Die zweite Verbindung, $C_6HBr_5O_3 + H_2O$, das Pentabromdiketooxy-R-hexenhydrat (II.), ist eine starke Säure und bildet bernsteingelbe große Kristalle von monoklinem Habitus, welche bei 119 bis 120° unter Zersetzung schmelzen. Das Hexabromphloroglucin, $C_6Br_6O_3$ (III.), kristallisiert in farblosen, monoklinen Tafeln vom Schmelzp. 146 bis 147°, die gegen kaltes Wasser beständig sind, aber beim Kochen damit zersetzt werden:

I.  II.  III. 

Alkylierte Phloroglucine von alicyklischem Bau entstehen nach den Arbeiten Herzigs und Zeisels sowie ihrer Schüler[3]) durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Phlorglucin in Gegenwart von alkoholischem Kali. Es können bis zu sechs Alkyle eintreten. Während die niedriger alkylierten Phloroglucine, wie das Tetra- und Pentaalkylphloroglucin (I. und II.) bzw. ihre Halogenderivate als ungesättigte Enole, zum Teil

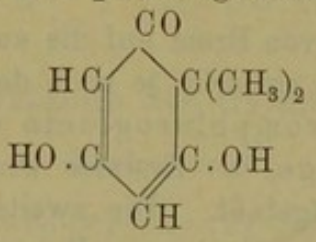
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1467 (1889); **23**, 230 (1890). — [2]) Ibid. **23**, 1726, 1729 (1890). — [3]) Herzig u. Zeisel, Monatshefte f. Chem. **9**, 217, 882 (1888); **10**, 735 (1889); **14**, 376 (1893); Spitzer, ibid. **11**, 104 (1890); Ulrich, ibid. **13**, 245 (1892); Schneider, ibid. **20**, 401 (1899); Reisch, ibid. **20**, 488 (1899).

mit sauren Eigenschaften existieren, ist das Hexamethylphloroglucin III eine wahre Triketoverbindung:



Auch aus der Bildung dieser Verbindungen läßt sich auf die Ketonnatur des Phloroglucins schließen. Alkylphloroglucine entstehen ferner nach Weidel und Wenzel[1]) durch Kochen von 1, 3, 5-Triamidoderivaten der Benzolhomologen mit Wasser. Im Gegensatz zu den aus Phloroglucin erhaltenen Alkylverbindungen enthalten diese nur je ein Methyl an einem und demselben Kohlenstoffatom.

Als gem-Dimethyl-2, 2-phloroglucin oder vielmehr als dessen Dienol



kann nach Boehm[2]) die durch Einwirkung von Zinkstaub auf die alkalische Lösung der Filixsäure, neben fettsaurem Phloroglucin und gewissen homologen Phloroglucinen, entstehende Filicinsäure, $C_8H_{10}O_3$, betrachtet werden. Sie kristallisiert in Würfeln oder Oktaëdern vom Schmelzp. 215°, ist auch in heißem Wasser schwer löslich und reagiert stark sauer. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv rotbraune Färbung, Anilin färbt die alkoholische Lösung rotviolett. Ammoniakalische Silberlösung wird von der Filicinsäure reduziert. Letztere, welcher die physiologische Wirkung des Filixextraktes abgeht, entsteht auch bei der Behandlung von Aspidin und Flavaspidsäure, zwei aus dem genannten Extrakte isolierten Körpern, mit Zinkstaub und Natronlauge.

Bei der Oxydation der Filicinsäure mit Kaliumpermanganat entsteht als Hauptprodukt Dimethylmalonsäure, woraus die gem-Stellung der Methylgruppenhervorgeht. Durch die Bildung eines Methyl- und Dimethyläthers sowie eines Diacetats wird sie ferner als Dienol charakterisiert.

Tetra- und Polyketone.

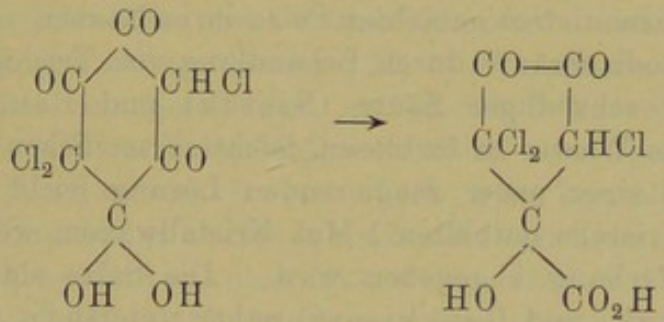
Von den Tetraketonen sind nur Derivate des symmetrischen Cyklohexantetrons-1, 3, 4, 6 (vgl. auch Rhodizonsäure unten), und zwar Halogenderivate bekannt.

---

[1]) Monatshefte f. Chem. **19**, 223, 236 u. 249 (1898). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 171 (1898); **307**, 249 (1899); Chem. Centralbl. **1896**, II, 1037.

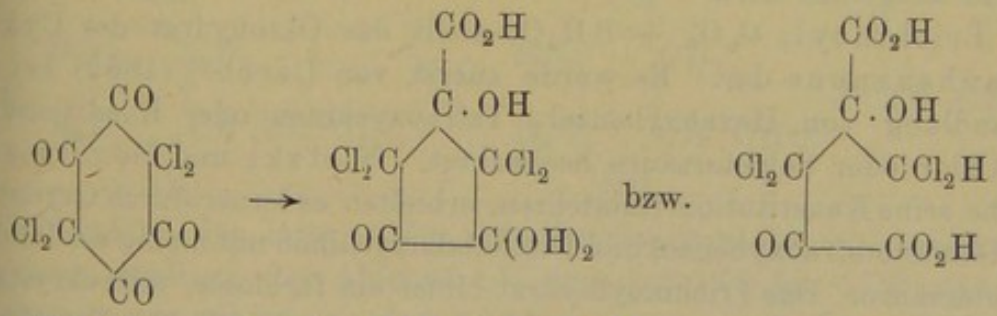
Trichlor-2,5,5-tetraketocyklohexan ist nur in Form seines Hydrates, $C_6HCl_3O_4 + H_2O$, bekannt. Zur Darstellung desselben ließ Landolt jun.[1]) eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure auf Chloranilsäure einwirken, bis eine dauernde Gelbfärbung eintrat. Es löst sich in Äther, Alkohol und Wasser mit gelbgrüner Farbe und kristallisiert in sauer reagierenden, farblosen Kristallwarzen, welche bei 158° schmelzen und teilweise unzersetzt sublimieren.

Beim Eintragen in Sodalösung wird es zu Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure vom Schmelzp. 170° gelöst:



Die entsprechende Tribromverbindung, $C_6HBr_3O_4 + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf eine Lösung von saurem bromanilsaurem Natron, $C_6HBr_2O_4Na$, in möglichst wenig Wasser; sie bildet farblose Kristallwarzen.

Tetrachlor-2,2,5,5-tetraketocyklohexan, $C_6Cl_4O_4$, wurde von Nef[2]) durch Einwirkung von absolut trockenem Chlor auf in Schwefelkohlenstoff suspendiertes chloranilsaures Silber in charakteristischen gelblichen Nadeln erhalten, die unscharf schmelzen und mit Wasser unter Kohlensäureentwickelung leicht in Trichlortriketopentamethylen, C_5HCl_3O, übergehen. Von konzentrierter Sodalösung wird es in das Hydrat der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure verwandelt, welches bei 217° schmilzt:



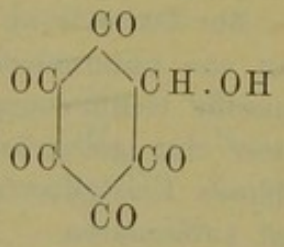
Tetrabrom-2,2,5,5-tetraketocyklohexan, $C_6Br_4O_4$, entsteht der Chlorverbindung analog und bildet flache Nadeln.

Rhodizonsäure, $C_6H_2O_6$, stellt wahrscheinlich die Enolform des Oxypentaketocyklohexans oder o-Dioxydichinoyls (I.) dar und hätte deshalb die Konstitution II.[3]):

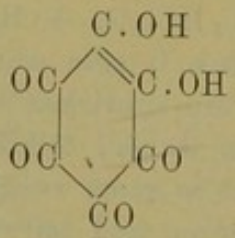
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 842 (1892). — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] **42**, 181 (1890); Landolt, loc. cit. — [3]) Vgl. Nietzki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3136 (1890).

I.



II.



wie schon im theoretischen Teil angegeben wurde (S. 16). Sie wurde zuerst von Liebig[1]) (1834) beobachtet und erhielt von Heller[2]) wegen ihrer rosenrot bzw. tiefrot gefärbten Salze ihren Namen. Am leichtesten entsteht die Rhodizonsäure durch Behandlung von Trichinoyl (s. unten) mit wässeriger schwefliger Säure (Nietzki und Benckiser[3]). Sie kristallisiert aus Wasser in farblosen, leicht zersetzlichen Blättchen, die von Wasser zu einer sauer reagierenden Lösung leicht aufgenommen werden. Die Kristalle enthalten 1 Mol. Kristallwasser, welches bei 100° unter Schwarzfärbung abgegeben wird. Die Salze sind von Will[4]) sowie von Nietzki und Benckiser[5]) näher untersucht worden.

Das Kaliumsalz, $C_6O_6K_2$, aus der Lösung der Säure in Kaliumcarbonat erhalten, bildet blaue, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Nadeln. Es entsteht auch beim Waschen von Kohlenoxydkalium mit Alkohol.

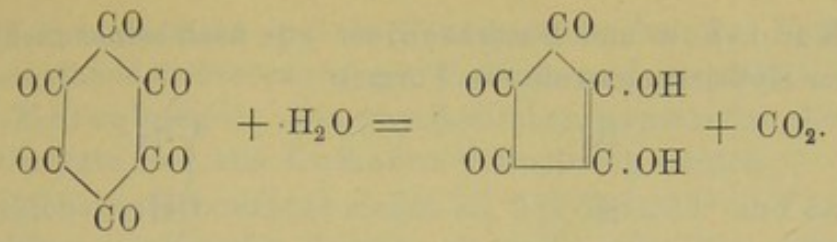
Das Natriumsalz, $C_6O_6Na_2$, kristallisiert aus der konzentrierten wässerigen Lösung in violetten Nadeln, die sich nach einiger Zeit in kleine, kantharidenglänzende Oktaëder umwandeln. Die intensiv rotgefärbte Lösung der Alkalisalze wird durch überschüssiges Alkali gelb gefärbt, unter Bildung von Hydrokrokonsäure, $C_5H_4O_5$.

Das Baryumsalz, $C_6O_6Ba + H_2O$, fällt als schön rotes, nach dem Trocknen dunkelbraunes Pulver aus, wenn das Kaliumsalz mit Baryumchlorid ausgefällt wird.

Trichinoyl, $C_6O_6 + 8H_2O$, stellt das Oktohydrat des Cyklohexanhexanons dar. Es wurde zuerst von Lerch[6]) (1862) bei der Behandlung von Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon oder Rhodizonsäure mit Chlor oder Salpetersäure beobachtet. Nietzki und Benckiser[7]) welche seine Konstitution feststellten, erhielten es ferner durch Oxydation von Diaminotetraoxybenzol und Diiminodioxychinon mit mäßig verdünnter Salpetersäure. Das Trichinoylhydrat bildet ein farbloses, mikrokrystallinisches Pulver, welches gegen 95° unter Abgabe von Kohlendioxyd und Wasser schmilzt. Zinnchlorür reduziert es zu Hexaoxybenzol. Beim Kochen mit Wasser geht es, unter Abgabe von Kohlendioxyd, in Krokonsäure über:

---

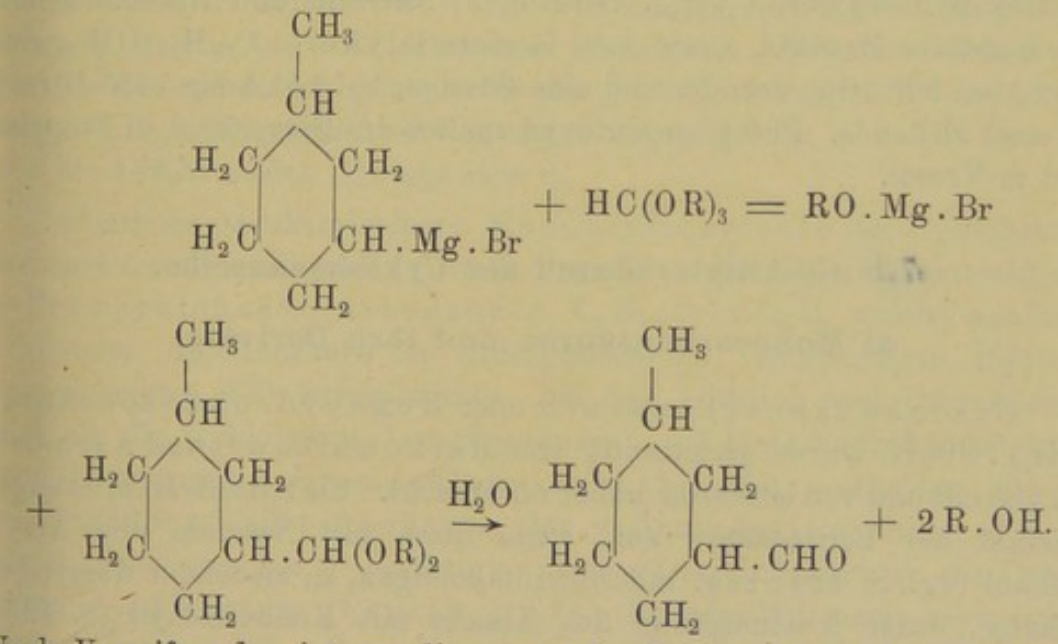
[1]) Ann. Chem. Pharm. **11**, 182 (1834). — [2]) Ibid. **24**, 1 (1837); **34**, 232 (1840); Lerch, ibid. **124**, 32 (1862). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 513, 1840 (1885). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 187 (1861). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1838 (1885). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **124**, 34 (1862). — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 504, 1840 (1885).



6. Gesättigte Aldehyde der Cyklohexanreihe.

Cyklohexanmethanol oder Hexahydrobenzaldehyd, $C_6H_{11}.CHO$, entsteht in normaler Weise bei der Oxydation des Hexahydrobenzylalkohols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (Bouveault[1]) und ist eine farblose, bei 159° siedende Flüssigkeit von starkem, ziemlich unangenehmem, erstickendem Geruch, der teils an Bittermandelöl, teils an Valeraldehyd erinnert. Das spez. Gew. beträgt $D^4 = 0{,}945$. Das Semicarbazon, $C_8H_{15}ON_3$, kristallisiert aus einer Mischung von Alkohol und Benzol in weißen Blättchen vom Schmelzp. 176°.

Methyl-1-cyklohexanmethanol-3, Hexahydro-m-toluylaldehyd, $CH_3.C_6H_{10}.CHO$, wurde von Tschitschibabin[2]) aus der Magnesiumverbindung des Methyl-1-brom-3-cyklohexans mit Orthoameisensäureester erhalten:

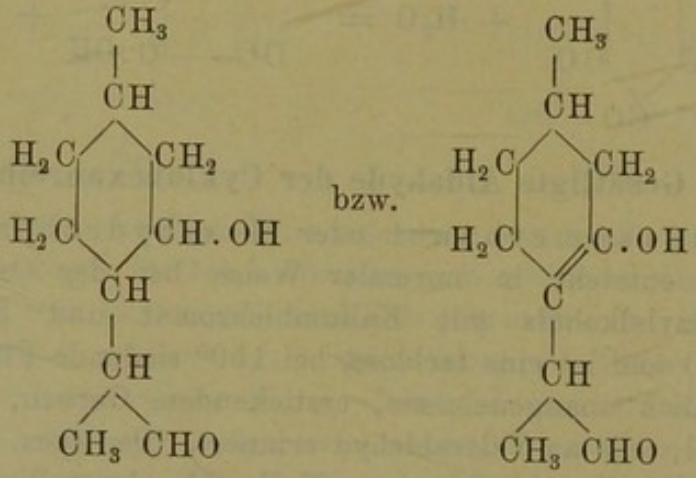


Nach Verseifen des intermediär entstehenden Acetals mit verdünnter Salzsäure resultiert der Aldehyd als eine bei 176 bis 178° siedende Flüssigkeit von scharfem, aber nicht unangenehmem Geruch, welche die Dichte $D_0^0 = 0{,}9279$; $D_0^{20} = 0{,}9091$ zeigt und nach einiger Zeit zu einer hochsiedenden Substanz polymerisiert bzw. kondensiert wird.

Diosphenol, $C_{10}H_{18}O_2$ oder $C_{10}H_{16}O_2$. Diesem in dem ätherischen Öle der Buccoblätter (*Borosma betulina* und *serratifolia*) neben einem Menthon (S. 628), Kohlenwasserstoffen usw. vorhandenen Aldehyde[3])

[1]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 1049 (1903). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 850 (1904). — [3]) Kondakow und Bialobrczeski, Journ. prakt. Chem. [2] **54**, 433 (1897).

haben Kondakow und Bachtschiew[1]) je nach seiner nicht sicher ermittelten Hydrierungsstufe die Formel:



zugesprochen. Diosphenol bildet aus Alkohol Kristalle von thymolartigem Geruch, welche bei 82° schmelzen. Seine alkoholische Lösung wird von Ferrichlorid grün gefärbt. Die Aldehydnatur tritt durch die Reaktion mit ammoniakalischer Silberlösung sowie mit fuchsinschwefliger Säure hervor. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird es bei 210° zu Hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}$, reduziert. Natrium und Alkohol liefern ein inaktives Menthol, sowie zwei isomere Glykole, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, eine feste, bei 92° schmelzende, und eine flüssige, bei 141,5 bis 145° (Druck 13 mm) siedende. Phosphorpentoxyd spaltet das Diosphenol in Propylen und m-Kresol.

7. Gesättigte Säuren der Cyklohexanreihe.

a) Monocarbonsäuren und ihre Derivate.

Cyklohexancarbonsäure oder Hexahydrobenzoësäure $C_6H_{11}.CO_2H$, wurde gleichzeitig von Markownikow[2]) und Aschan[3]) dargestellt und von letzterem näher untersucht. Sie tritt als Hydrierungsprodukt der Benzoësäure auf, wenn diese mit Natrium und Amylalkohol (vgl. S. 424) bzw. mit Natriumamalgam in siedender wässeriger Lösung, unter Abstumpfung des Alkalis mit Kohlendioxyd (S. 423) behandelt wird. Synthetisch wurde die Säure von Perkin jun. und Haworth[4]) aus 1,5-Dibrompentan nach der Malonestermethode, von Bucherer[5]) durch successive Überführung von Cyklohexanon in das Oxynitril sowie in die α-Oxycyklohexancarbonsäure, und Reduktion derselben mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, und von Zelinsky[6]) aus Jodcyklohexan mittels Magnesium und Kohlendioxyd

[1]) Journ. prakt. Chem. **63**, 49 (1901). — [2]) Chem.-Ztg. **1890**, 145; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 370, 3355 (1892). — [3]) Ibid. **24**, 1864, 2617 (1891); **25**, 886, 3658 (1892); Ann. Chem. Pharm. **271**, 260 (1892). — [4]) Journ. chem. Soc. **65**, 103 (1894); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2246 (1893). — [5]) Ibid. **27**, 1231 (1894). — [6]) Ibid. **35**, 2688 (1902).

erhalten. Ferner entsteht sie als Nebenprodukt bei der Hydrierung von p-Dimethylamidobenzoësäure mit Natrium und Amylalkohol (Einhorn und Meyenberg[1]). Die physikalischen Konstanten der Säure und ihrer Derivate sind von Lumsden[2]) bestimmt worden.

Die Cyklohexancarbonsäure siedet bei 232 bis 233° und hat einen an Valeriansäure erinnernden Geruch; sie erstarrt zu einer blätterigen Kristallmasse, welche aus Wasser in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 30,5 bis 31° kristallisiert. Das spez. Gewicht D_4^{22} beträgt 1,0344, $K = 0{,}00126$.

Von den Salzen ist das Calciumsalz charakteristisch, welches, lufttrocken und aus 50 proz. Alkohol umkristallisiert, die Zusammensetzung $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$[3]) besitzt. Es bildet lange Nadeln und dient zur Reindarstellung der Säure.

Unter den Derivaten seien erwähnt das Chlorid, $C_6H_{11}.CO.Cl$, welches bei 184° siedet, und das Anhydrid, $(C_6H_{11}.CO)_2O$, vom Schmelzp. 25° und dem Siedep. 280 bis 283° (Lumsden).

Der Methylester, $C_6H_{11}.CO_2CH_3$, siedet bei 183°, der Äthylester bei 196,5°, der Propylester bei 215,5°.

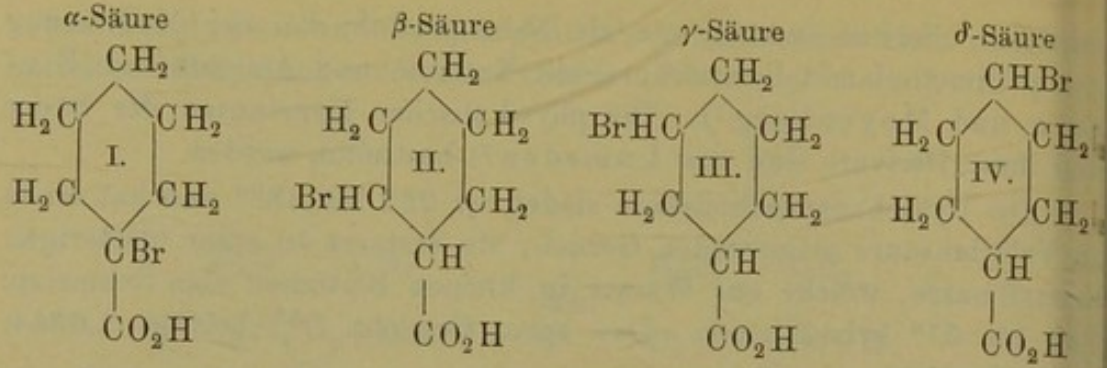
Das Amid, $C_6H_{11}.CO.NH_2$, kristallisiert aus Wasser in platten Prismen, welche bei 184° schmelzen (Aschan). Bei der Behandlung mit Phosphorpentoxyd geht es in das Nitril der Cyklohexancarbonsäure, $C_6H_{11}.CN$, über, welches unter einem Druck von 728 mm bei 185 bis 185,5° siedet (Demjanow[4]).

Sämtliche strukturisomere Monobromderivate der Cyklohexancarbonsäure sind bekannt. Durch Bromieren des Chlorids entsteht die α-Bromcyklohexancarbonsäure, $C_6H_{10}Br.CO_2H$, welche aus konzentrierter Ameisensäure in silberglänzenden, sechsseitigen Blättern vom Schmelzp. 63° kristallisiert. Bei der Addition von Bromwasserstoff an die Cyklohexen-1-carbonsäure-1 (Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure) wird die isomere β-Bromcyklohexancarbonsäure erhalten, die bei 108 bis 109° schmilzt (Aschan). Das γ-Bromderivat bildet sich bei der Addition von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure an die Cyklohexen-3-carbonsäure (Perkin jun.[5]). Es schmilzt nach vorherigem Sintern gegen 122°. Das vierte Isomere, die trans-δ-Bromcyklohexancarbonsäure, erhielt ferner Perkin jun.[5]) durch Erhitzen von trans-δ-Oxycyklohexancarbonsäure mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Sie kristallisiert aus Petroläther in glänzenden Platten, welche bei 160° sintern und bei 167° schmelzen.

Die vier Bromderivate haben die Konstitution:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2829 (1894); vgl. Einhorn, D. R.-P. Nr. 82441. — [2]) Journ. Chem. Soc. **87**, 90 (1905). — [3]) Vgl. Bucherer, loc. cit. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 166 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, I, 1214. — [5]) Journ. Chem. Soc. **85**, 431 (1904).



Es ist zu bemerken, daß die Säuren II., III. und IV. außerdem in geometrisch isomeren Formen vorkommen können und die Säuren II und III. in je vier aktiven Modifikationen.

Durch Addition von Brom an die drei Cyklohexencarbonsäuren (s. diese) sind folgende drei Dibromcyklohexancarbonsäuren, $C_6H_9Br_2 . CO_2H$, erhalten worden, welche voraussichtlich in mehreren stereomeren Formen auftreten können:

Dibrom-1,2-cyklohexancarbonsäure-1, aus Δ^1-Hexahydrobenzoësäure; Schmelzp. 142°.

Dibrom-2,3-cyklohexancarbonsäure-1, aus Δ^2-Hexahydrobenzoësäure; Schmelzp. 166° (Aschan).

Dibrom-3,4-cyklohexancarbonsäure-1, aus Δ^3-Hexahydrobenzoësäure; Schmelzp. 84 bis 86° (Perkin jun.).

Aminocyklohexancarbonsäuren, $C_6H_{10}(NH_2).CO_2H$, entstehen durch Hydrierung der Aminobenzoësäuren mit Natrium und Amylalkohol (Einhorn). Als Nebenprodukte treten Cyklohexancarbonsäure, die Oxyderivate der letzteren, sowie Amylderivate beider auf.

Aus Anthranilsäure erhielten Einhorn und Meyenberg[1]) die Hexahydroanthranilsäure oder Amino-2-cyklohexancarbonsäure-1. Vermittelst ihres bei 148 bis 151° (Druck 30 mm) siedenden Äthylesters gereinigt und daraus durch Verseifen beim Kochen mit Wasser dargestellt, kristallisiert die Säure aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, welche bei 274° unter Zersetzung schmelzen. Sie schmeckt etwas bitter; die Reaktion gegen Lackmus ist neutral. Der Ester zerfällt beim Destillieren bei gewöhnlichem Druck in Ammoniak und Δ^2-Tetrahydrobenzoësäureester.

Hexahydro-m-aminobenzoësäure oder Amino-3-cyklohexancarbonsäure-1 wurde von Einhorn und Bauer[2]) von m-Aminobenzoësäure ausgehend dargestellt und ähnlich wie oben isoliert. Die durch Sublimation im Vakuum gereinigten Kristalle schmelzen bei 268 bis 269°. Das Hydrochlorid, $C_6H_{10}(CO_2H).NH_2.HCl$, schmilzt bei 156°. Der Äthylester, $C_6H_{10}(NH_2).CO_2C_2H_5$, siedet unter 11 mm Druck bei 123°.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2470, 2833 (1894). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **319**, 324 (1901).

Hexahydro-p-aminobenzoësäure (Amino-4-cyklohexancarbonsäure-1). Natrium und Amylalkohol geben bei der Einwirkung auf p-Aminobenzoësäure als Hauptprodukt Cyklohexancarbonsäure, während das normale Reaktionsprodukt nur in geringer Menge erhalten wird (Einhorn und Meyenberg). Die Hexahydro-p-aminobenzoësäure bildet kleine weiße Blättchen, welche bei 303 bis 304° schmelzen, in Übereinstimmung mit allen Aminocyklohexancarbonsäuren neutral reagieren und in Alkohol, Äther, Ligroin und Essigester schwer oder unlöslich sind. Das Dimethylaminoderivat, $C_6H_{10}(N(CH_3)_2).CO_2H$, wird ähnlich aus p-Dimethylaminobenzoësäure gebildet. Es kristallisiert in wasserhaltigen Tafeln oder Blättchen, welche bei 99 bis 100° schmelzen, bei 130° wieder erstarren, um zum zweiten Male bei 218 bis 220° zu schmelzen.

Oxy- und Ketoderivate der Cyklohexancarbonsäure.

Monoxysäuren. Oxy-1-cyklohexancarbonsäure-1, $C_6H_{10}(OH).CO_2H$, entsteht[1]) durch Verseifen ihres aus Cyklohexanon mittels Cyanwasserstoff gebildeten Nitriles mit konzentrierter Salzsäure. Sie kristallisiert aus der gesättigen wässerigen Lösung in glasglänzenden, dicken Prismen, welche in kaltem Wasser ziemlich (1 : etwa 14), in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind.

Oxy-2-cyklohexancarbonsäure-1 oder Hexahydrosalicylsäure erhielten Einhorn und Meyenberg[2]) aus der entsprechenden Aminosäure mittels salpetriger Säure und Dieckmann[3]) durch Reduktion der Cyklohexanon-2-carbonsäure. Dagegen läßt sie sich nicht durch Hydrierung der Salicylsäure darstellen, welche dabei in Pimelinsäure übergeht[4]). Sie bildet aus Essigester viereckige Tafeln oder Nadeln, welche bei 111° schmelzen.

Oxy-3-cyklohexancarbonsäure-1 wird, da die m-Oxybenzoësäure direkt hydrierbar ist, aus dieser durch Natrium und Alkohol dargestellt (Einhorn[5]). Sie kristallisiert aus Essigester und schmilzt bei 132°.

Oxy-4-cyklohexancarbonsäure-1, $C_6H_{10}(OH).CO_2H$, wurde von Perkin jun.[6]) aus der 4-Ketosäure (siehe unten) durch Reduktion mit Natriumamalgam gewonnen. Von den zwei zu erwartenden stereoneren Formen entsteht nur die eine, welche als die trans-Verbindung bezeichnet worden ist, da sie bei der Destillation kein Lakton gibt. Sie kristallisiert aus Äther in Nadeln vom Schmelzp. 120 bis 121°.

---

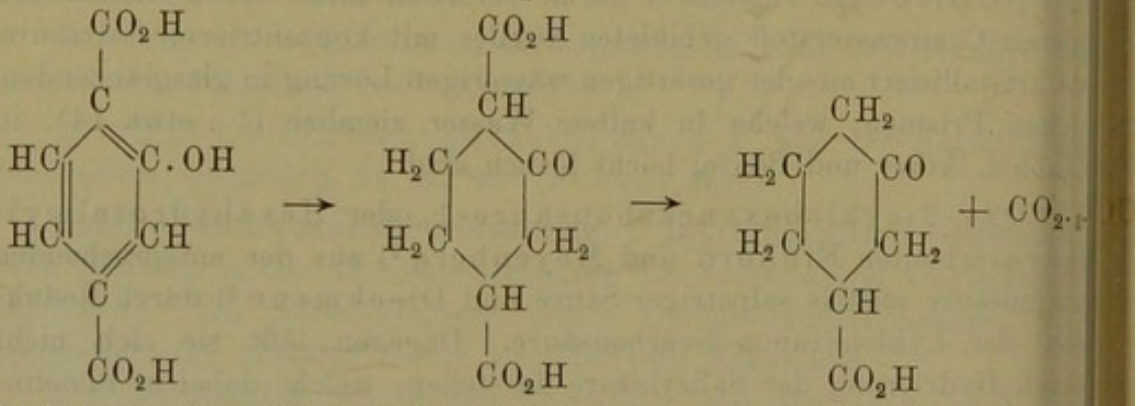
[1]) Bucherer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1231 (1894). — [2]) Ibid. **27**, 2472 (1894). — [3]) Ibid. **27**, 2475 (1894). — [4]) Einhorn und Willstätter, ibid. **26**, 2913 (1893); **27**, 331 (1894); vgl. ibid. **27**, 2472 (Fußnote). — [5]) Ibid. **28**, Ref., 694; D. R.-P. Nr. 81443; Ann. Chem. Pharm. **291**, 297 (1896). — [6]) Journ. Chem. Soc. **85**, 430 (1904).

Die den obigen 2-, 3- und 4-Oxycarbonsäuren entsprechenden Cyklohexanoncarbonsäuren, $C_6H_9O.CO_2H$, welche sämtlich bekannt sind, seien an dieser Stelle erwähnt.

Cyklohexanon-2-carbonsäure-1 ist als β-Ketonsäure unbeständig. Ihr Äthylester, $C_6H_9O.CO_2C_2H_5$, entsteht synthetisch nach der S. 412 erwähnten Kondensation von Pimelinsäureester mit Natrium (Dieckmann[1]). Über die Kupferverbindung, $(C_9H_{13}O_3)_2Cu$, gereinigt, siedet der Ester bei 107 bis 108° (Druck 12 mm); er gibt mit Ferrichlorid eine tiefblaue Färbung und löst sich in der berechneten Menge Natronlauge klar auf.

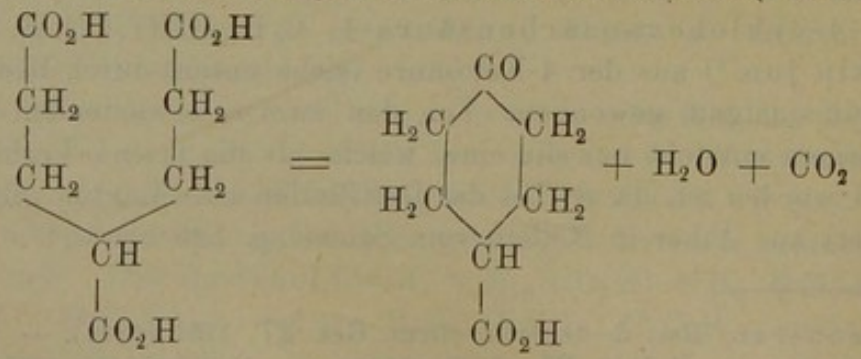
Die freie Säure, $C_6H_9O.CO_2H$, durch Verseifen des Esters mit verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, bildet weiße, bei 80° schmelzende Kristallblätter, die schon in der Kälte allmählich in Cyklohexanon und Kohlendioxyd zerfallen.

Cyklohexanon-3-carbonsäure-1 wurde von v. Baeyer und Tutein[2]) durch Kochen der durch Reduktion von Oxyterephtalsäure entstehenden β-Ketohexahydroterephtalsäure mit Wasser erhalten:



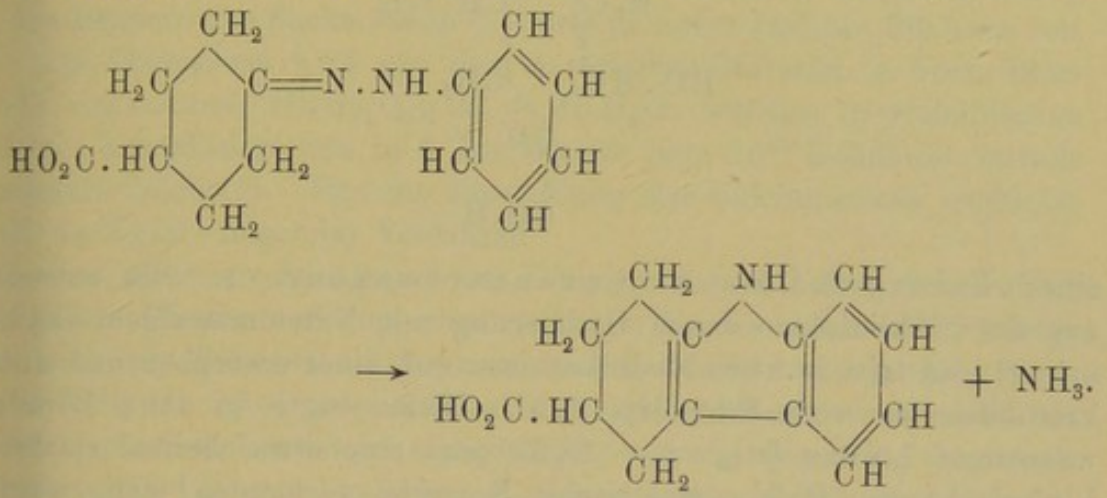
Ihr bei 170 bis 180° (Druck 16 mm) siedender Äthylester entsteht auch durch Oxydation der 3-Oxycarbonsäureäthylester mit Chromsäuremischung (Einhorn[3]). Die freie Säure ist ein farbloser Sirup.

Cyklohexanon-4-carbonsäure-1, welche synthetisch durch Einwirkung von Acetanhydrid auf das Natriumsalz der Pentan-1,3,5-tricarbonsäure und nachherige Destillation des Produktes (Perkin jun.[4])

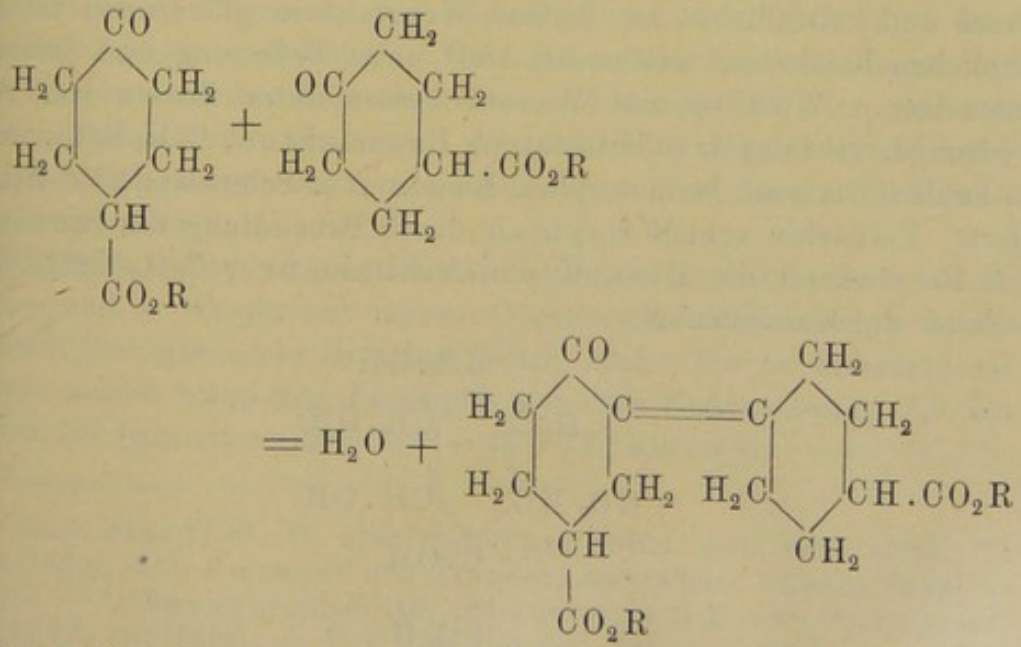


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 103 (1894); **33**, 2683 (1900); Ann. Chem. Pharm. **317**, 27 (1901). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2185 (1889). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **291**, 297 (1896). — [4]) Loc. cit.

erhalten worden ist, besitzt ein erhebliches Interesse, weil sie den Ausgangspunkt zu der von Perkin bewirkten Synthese des Terpineols, Terpins und Dipentens (S. 124) bildete. Cyklohexanon-4-carbonsäure-1 schmilzt, über das bei 194° schmelzende Semicarbazon, $C_8H_{13}O_3N_3$, gereinigt und aus Benzol-Ligroin umkristallisiert, bei 67 bis 68°. Sie ist in Alkohol, Äther, Benzol und kaltem Wasser löslich. Das Oxim zeigt den Schmelzp. 147°. Phenylhydrazin bildet mit der Säure ein öliges Phenylhydrazon, welches mit Salzsäure gekocht, in der Art der Indolbildung der aliphatischen Phenylhydrazone, in Tetrahydrocarbazol-p-carbonsäure vom Schmelzp. etwa 195° übergeht:



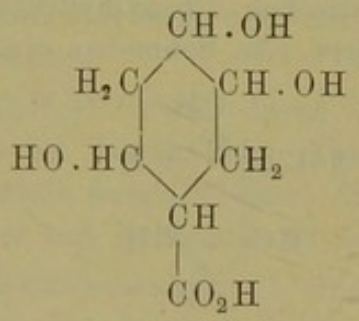
Wie die cyklischen Ketone überhaupt (vgl. S. 489), erleidet Cyklohexanon-4-carbonsäure Selbstkondensation unter Beteiligung zweier Moleküle. Bei der Esterifikation der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhielt Perkin nach der Gleichung:



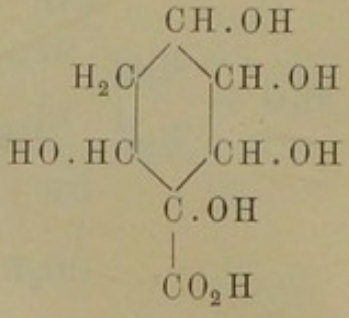
den bei 255° siedenden Methylester der Carboxylcyklohexyliden-δ-ketocyklohexancarbonsäure. Die freie Säure ist kristallinisch und schmilzt bei 170°.

Di- und **Polyoxycarbonsäuren.** Durch Kochen von Dibrom-1,2-cyklohexandicarbonsäure mit Sodalösung entsteht die ölige Dioxy-1,2-cyklohexancarbonsäure, $C_6H_9(OH)_2.CO_2H$, deren Diacetylderivat $C_6H_9(O.C_2H_3O)_2CO_2H + H_2O$, bei 72 bis 73° schmilzt und eine Verbindung von außergewöhnlichem Kristallisationsvermögen ist (Aschan[1]).

Hydroshikimisäure, $C_6H_8(OH)_3.CO_2H$, ist ein Trioxyderivat der Cyklohexancarbonsäure und hat wahrscheinlich, wie bei der Shikimisäure (S. 764) dargelegt wird, die Konstitution:



einer Trioxy-2,4,5-cyklohexancarbonsäure-1. Sie entsteht aus der Shikimisäure durch Hydrierung mit Natriumamalgam (Eykman[2]) und tritt in zwei Modifikationen auf, einer amorphen und einer kristallisierten vom Schmelzp. 175°. Diese zeigte in etwa 16 proz. wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -18{,}2°$, jene eine etwa viermal stärkere Linksdrehung. Daß geometrische Isomerie vorhanden war, wurde außerdem daraus ersichtlich, daß die amorphe Modifikation beim Erhitzen mit Salzsäure Benzoësäure gab, die kristallisierte dagegen nicht. Ein kristallisiertes 1,6-Dibromderivat, $C_6H_6Br_2(OH)_3.CO_2H$, bildet sich neben amorphen Produkten durch Addition von Brom an Shikimisäure und kristallisiert aus heißem Weingeist in glänzenden tetraëderähnlichen Kristallen, welche bei 188° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. Wird sie mit Wasser, besser unter Zusatz von Silberhydroxyd, verdampft, so entsteht ein Bromlakton, $C_7H_9BrO_5$, welches in keulenförmigen, hemimorphen Nadeln vom Schmelzp. 235° kristallisiert. Fernerhin erhielt Eykman durch Behandlung des Bromlaktons mit Barytwasser die Dioxyhydroshikimisäure, $C_6H_6(OH)_5.CO_2H$, welcher die Konstitution



---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 271, 231 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1287 (1891).

einer Pentaoxy-1,2,4,5,6-cyklohexancarbonsäure-1 zukommen würde. Sie kristallisiert aus Wasser in langen Nadeln, welche bei 156° unter Blasenbildung schmelzen, und ist optisch inaktiv. Außerdem wird ein amorphes Gemisch von Säuren derselben Zusammensetzung gebildet.

Chinasäure, $C_6H_7(OH)_4.CO_2H$, stellt eine Tetroxycyklohexancarbonsäure dar. Sie wurde 1790 von Hofmann [1]) in der Chinarinde entdeckt, worin sie an Kalk gebunden vorkommt. Auch sonst ist sie in dem Pflanzenreich weit verbreitet und kommt in den Kaffeebohnen [2]), im Heidelbeerkraut [3]), in China nova [4]), im Wiesenheu (zu etwa 0,6 Proz.), in den Blättern der Zuckerrüben [5]), sowie in vielen anderen Pflanzen vor.

Die Chinasäure wird aus dem natürlichen Material in Form ihres Calciumsalzes, $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10\,H_2O$, welches in rhombischen Blättern kristallisiert und in 6 Tln. Wasser (von 16°) löslich ist, mittels Oxalsäure isoliert [6]). Für die Darstellung des Calciumsalzes empfiehlt J. E. de Vrij [7]) folgendes Verfahren:

Man maceriert fein gepulverte Chinarinde (am besten Succirubra) mit kaltem Wasser und deplaziert so lange, bis die ablaufende Flüssigkeit nach dem Erhitzen mit Ammoniumoxalat nicht mehr getrübt wird. Luftzutritt ist dabei möglichst zu vermeiden. Der Auszug wird im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingedampft, und aus dem Sirup das durch beigemengtes Chinarot gefärbte Kalksalz mit viel 95 proz. Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol durchgeknetet, wieder in Wasser gelöst, die Lösung des zähen Kalksalzes mit einem kleinen Überschuß von Calciumhydroxyd gekocht und unfiltriert zur Trockne verdampft. Während des Eindampfens verwandelt sich die vorhandene Chinagerbsäure in Chinarot, das schließlich mit dem Kalk und dem chinasauren Calcium zurückbleibt. Beim Behandeln dieses Gemenges mit heißem Wasser wird das Kalksalz gelöst und durch Filtration von den ungelösten Bestandteilen getrennt. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Eindampfen chinasaures Calcium, woraus durch Oxalsäure reine Chinasäure gewonnen wird.

Chinasäure bildet kleine monokline Prismen, welche bei 161,5° schmelzen und in Wasser mit saurem Geschmack leicht, weniger leicht in Alkohol, fast gar nicht in Äther löslich sind. Sie ist linksdrehend und zwar zeigen wässerige Lösungen von der Konzentration 8,9 bis 33,03 bei 16° $[\alpha]_D = -43{,}8$ bis $-43{,}9$ (Eykman [8]).

---

[1]) Krells Ann. **1790**, II, 314; vgl. Vauquelin, Ann. chim. phys. [1] 9, 162 (1806). — [2]) Zwenger und Siebert, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, 7, (1861). — [3]) Zwenger, ibid. **115**, 108 (1860). — [4]) Loew, Journ. prakt. Chem. [2] **19**, 310 (1879). — [5]) v. Lippmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 1159 (1901). — [6]) Vgl. Baup, Ann. Chem. Pharm. **6**, 5 (1832); Voskresensky, ibid. **27**, 257 (1838); Hesse, ibid. **110**, 334 (1859); **114**, 92 (1860); Clemm, ibid. **110**, 345 (1859). — [7]) Chem. Centralbl. **1896**, I, 37. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1297 (1891).

Die Konstitution der Chinasäure war frühzeitig, schon seite Liebigs[1]) und Wöhlers[2]) ein Gegenstand der Forschung[3]). Er durch die Untersuchung von Erwig und Königs[4]) auf chemische sowie von Eykman[5]) auf physikalischem Wege ist sie bis auf eini Details aufgeklärt worden.

Unter den Verwandlungen der Chinasäure erregte vor allem d leicht stattfindende Bildung von Benzolderivaten Aufmerksamkeit u machte die Präexistenz eines Sechsringes in ihrem Molekül sehr wah scheinlich, zumal da sie zum Teil schon bei niedriger Temperatur sta finden. Bei der trockenen Destillation liefert sie Phenol, Benzoësäu Salicylaldehyd und Hydrochinon (Wöhler). Letzteres entsteht au beim Kochen mit Wasser und Bleisuperoxyd; beim Destillieren m Braunstein und Schwefelsäure tritt Chinon auf, welches in dieser Wei zuerst dargestellt wurde (Woskresensky[6]). Brom und Wass oxydiert die Chinasäure zu Protokatechusäure (Hesse), welche au beim Schmelzen mit Kali (Gräbe), beim Erhitzen mit rauchend Bromwasserstoffsäure neben Benzoësäure (Fittig und Hildebran sowie durch Gärung ihres Calciumsalzes an der Luft mit Spaltpilz entsteht (Löw[7]) Eine für die Konstitution der Chinasäure wichti Beobachtung wurde von Gräbe gemacht, welcher fand, daß sie von ko zentrierter Schwefelsäure zu Kohlenoxyd und Hydrochinondisulfonsäu gespalten; von Phosphorpentachlorid wird sie in m-Chlorbenzoylchlo übergeführt. Das Vorkommen von vier Hydroxylen ist durch die B dung eines Tetraacetylderivates (Schmelzp. 135°) des Äthyleste $C_6H_7(O.C_2H_3O)_4.CO_2C_2H_5$, erwiesen, die Alkoholnatur dieser Hydrox wurde von Menschutkin[8]) durch die leicht verlaufende Acetylieru und Laktonbildung erkannt.

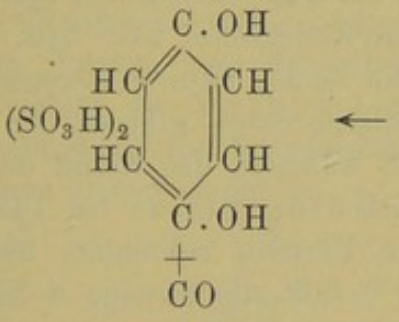
In Anbetracht dieser Tatsachen sowie ihrer Formel ist die Chi säure als eine Tetraoxycyklohexancarbonsäure aufzufassen. Die Bildu der Protokatechusäure zeigt, daß zwei von den vier Hydroxylen Stellung 3 und 4 in bezug auf das Carboxyl in Stellung 1 einnehm Das Hydroxyl in 3 wird außerdem angezeigt durch den Übergang m-Chlorbenzoylchlorid, sowie durch das beim Erhitzen der Säure 220 bis 250° entstehende, von Hesse entdeckte Lakton, das Chin $C_7H_{10}O_5$, welches salmiakähnliche, in Wasser leicht lösliche Krist bildet. Ferner zeigt die Chinasäure gegen Schwefelsäure das Verhal der aliphatischen α-Oxysäuren, da sie unter Kohlenoxydabspaltu Hydrochinondisulfosäure liefert; ein drittes Hydroxyl muß daher Stellung 1 einnehmen.

---

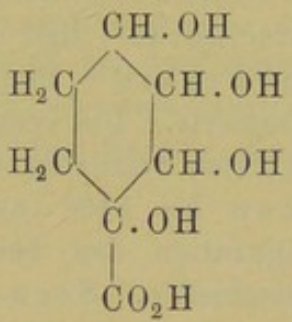
[1]) Ann. Chem. Pharm. **6**, 14 (1833). — [2]) Ibid. **51**, 145 (1844). [3]) Vgl. auch Lautemann, ibid. **125**, 9 (1863); Gräbe, ibid. **138**, (1866); Fittig und Hildebrand, ibid. **193**, 194 (1878); Hesse, ibid. 2 232 (1879). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1457 (1889). — [5]) Ibid. 1297 (1891). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **27**, 268 (1838). — [7]) Ber. d. deut chem. Ges. **14**, 450 (1881). — [8]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **14**, 74 (18

Durch einen Vergleich der Leitfähigkeit der Chinasäure einerseits mit α- und β-Oxypropionsäure, sowie α,β-Dioxypropionsäure (Glycerinsäure), andererseits mit der Dioxyhydroshikimisäure, welche eine Cyklohexancarbonsäure, mit zwei Hydroxylen in α- und β-Stellung (vgl. S. 765 und 690) ist, kam Eykman[1]) zu dem Schluß, daß das vierte Hydroxyl in der Stellung 2 zum Carboxyl steht. Die Chinasäure hat daher eine der beiden folgenden Formeln (I. und II.):

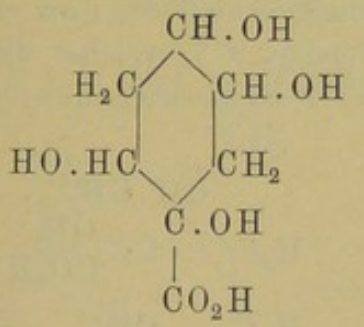
Hydrochinon bzw. seine Disulfonsäure



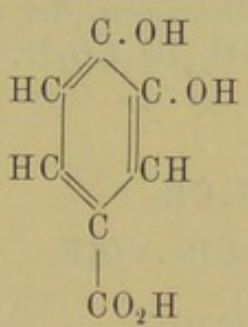
I.



II.



Protokatechusäure



welche gleich gut ihre Verwandlungen, besonders die in Hydrochinondisulfonsäure und Protokatechusäure erklärten. Zwischen denselben könnte z. B. die Auffindung bekannter aliphatischer Polyoxydicarbonsäuren unter den Produkten einer vorsichtigen Oxydation entscheiden können.

Die Konstitution der Chinasäure setzt die Existenz von nicht weniger als 16 stereomeren Formen voraus, die sämtlich aktiv sind (S. 355). Von denselben stellt die gewöhnliche Säure eine Linksmodifikation dar. Außerdem ist nur eine racemische Form, die

inaktive Chinasäure bekannt, welche beim Erhitzen des oben erwähnten Chinids mit Barytwasser entsteht (Eykman) und sich gegen Schwefelsäure wie die aktive Säure verhält.

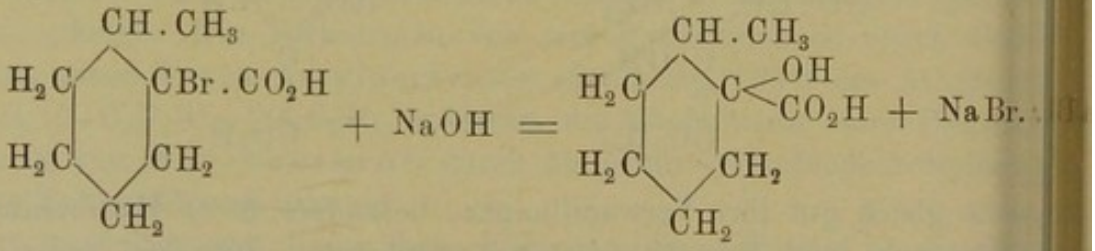
Durch Erhitzen von Chinid mit Essigsäureanhydrid wird ein Triacetylchinid, $C_7H_7O_5(C_2H_3O)_3$, erhalten, welches bei 198° schmilzt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht eine isomere Verbindung, das Isotriacetylchinid, vom Schmelzp. 139°. Diese Verbindungen sind wahrscheinlich konfigurationsisomer.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1297 (1891).

Homologen der Cyklohexancarbonsäure.

Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-2, $CH_3.C_6H_{10}.CO_2H$, d
α-Verbindung, wurde von Perkin und Freer[1]) durch Einwirkung vo
1,5-Dibromhexan auf Natriummalonsäureester und Kohlendioxyc
abspaltung aus der Dicarbonsäure-1,2 als farbloses, bei 235 bis 23
siedendes Öl erhalten. Markownikow[2]) ließ auf o-Toluylsäu
Natrium und Amylalkohol einwirken und erhielt dabei eine Hexahydr
säure, die β-Verbindung, welche bei 240° siedete und bei 41° schmo
(nach C. Goldschmidt[3]) sind diese Konstanten 242° bzw. 50°). Nac
Goodwin und Perkin[4]) sind die beiden Säuren stereomer im Sinn
der cistrans-Isomerie. Die synthetische Säure gibt ein Anilid, C_7H_{11}
$.CO.NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 66°, während das Anilid der Säure vo
Markownikow bei 140° (nach Goldschmidt bei 148°) schmilz
Welche Konfiguration den beiden Formen zukommt, bleibt bis a
weiteres unentschieden. Sernow[5]) faßt die flüssige α-Säure als d
cis-, die β-Säure als die trans-Verbindung auf.

Durch Bromieren der β-Verbindung erhielt Sernow ein α-Brom
derivat, $C_7H_{12}Br.CO_2H$, vom Schmelzp. 97°, welches durch Natron
lauge leicht in die Oxy-2-methyl-1-cyklohexancarbonsäure-
übergeht:



Letztere wird aus Benzol kristallisiert erhalten, ist in den gewöhnliche
Solventien leicht löslich und schmilzt bei 109°.

Ein β-Ketoderivat der Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-2 habe
Einhorn und Klages[6]) dargestellt.

Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-3, $CH_3.C_6H_{10}.CO_2$
entsteht aus der m-Toluylsäure durch Hydrierung mit Natrium u
Amylalkohol (Markownikow und Hagemann[7]), sowie aus Methyl-
jod-3-cyklohexan mittels Magnesium und Kohlendioxyd (Zelinsky
Sie siedet bei 239 bis 241°, ist flüssig und bildet ein bei 155 bis 15
schmelzendes Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, sowie ein Anilid, $C_7H_{13}.C$
$.NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 124°.

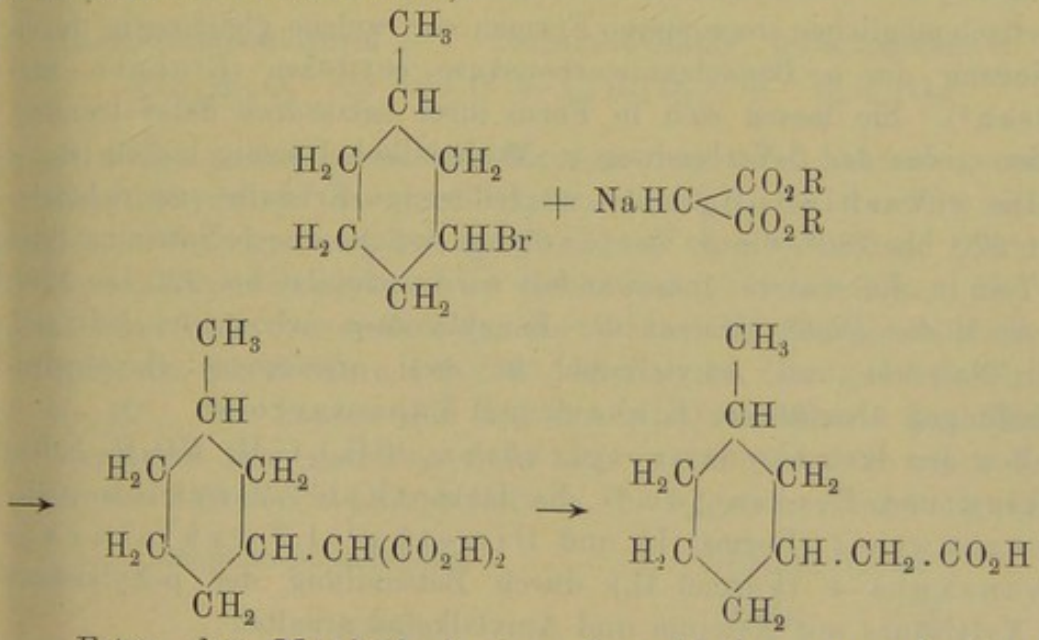
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 735 (1888). — [2]) Journ. russ. phy
chem. Ges. **25**, 631 (1891). — [3]) Chem.-Ztg. **26**, 335 (1902); vgl. Serno
Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1167 (1899). — [4]) Journ. Chem. Soc. **67**, 1
(1895). — [5]) Loc. cit. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3793 (1901).
[7]) Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 71 (1894) — [8]) Ber. d. deutsch. chem. G
35, 2689 (1902).

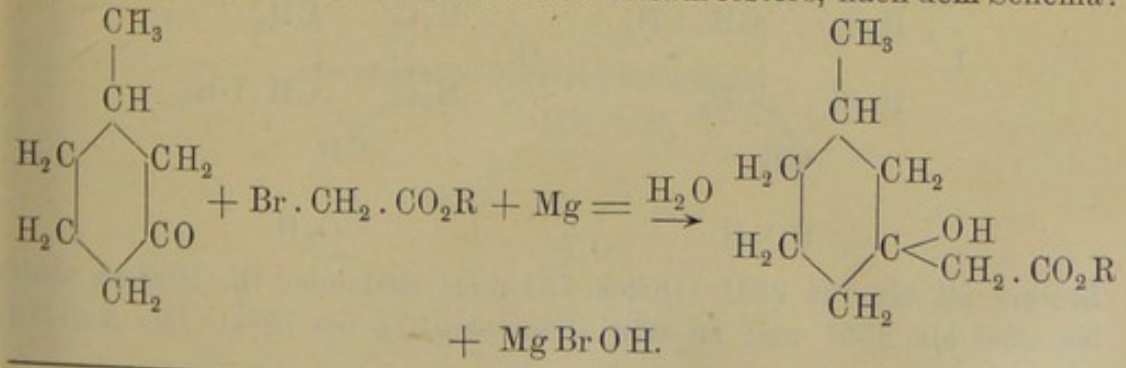
Durch Bromieren ihres Bromides geht die Säure in zwei stereomere α-Bromderivate über, welche bei 118 bzw. 142° schmelzen und durch Reduktion in ein und dieselbe flüssige Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-3 übergehen, deren Anilid bei 116° schmilzt und daher mit der ursprünglichen Säure stereoisomer wäre (Sernow[1]).

Mit der 1,3-Methylcyklohexancarbonsäure verwandt sind folgende Körper:

Durch Einwirkung von Methyl-1-brom-3-cyklohexan auf Natriummalonsäureester und Abspaltung von Kohlendioxyd aus der zunächst erhaltenen Methyl-1-cyklohexanmalonsäure-3, welche in zwei stereomeren Formen vom Schmelzp. 143 bis 144° bzw. 121 bis 122° auftritt, entsteht die Methyl-1-cyklohexanessigsäure-3, eine flüssige Verbindung von fettsäureähnlichem Geruch, die bei 144° unter 19 bis 20 mm Druck siedet[2]):



Ester der Methyl-1-oxy-3-cyklohexanessigsäure-3, -propionsäure-3 usw. sind von Zelinsky und Gull[3]) dargestellt worden durch Einwirkung von Magnesium auf ein Gemisch des Methyl-1-cyklohexanons-3 und Brom- bzw. Jodfettsäureesters, nach dem Schema:



[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 482 (1898); Chem. Centralbl. **1898**, I, 498. — [2]) Zelinsky und Alexandrow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3885 (1901). — [3]) Ibid. **35**, 2140 (1902); vgl. Tétry, Bull. soc. chim. [3] **27**, 598 (1902).

Methyl-1-cyklohexancarbonsäure-4, Hexahydro-p-toluylsäure, $CH_3.C_6H_{10}.CO_2H$, stellten gleichzeitig Markownikow und Serebrjakow[1]), sowie Einhorn und Willstätter[2]) aus p-Toluylsäure mit Natrium und Amylalkohol dar. Diese bei 110 bis 111° schmelzende Verbindung gibt nach den letztgenannten Forschern beim Bromieren ihres Chlorids die Methyl-1-brom-4-cyklohexancarbonsäure-4, welche den Schmelzp. 71 bis 72° zeigt.

Einer Oxysäure, welche Stephan und Helle[3]) unter den Oxydationsprodukten des in dem flüssigen, technischen Terpineol vorhandenen Terpineols vom Schmelzp. 32° (S. 640) auffanden, kommt die Konstitution einer Oxy-1-methyl-1-cyklohexancarbonsäure-4 zu. Sie schmilzt bei 153°.

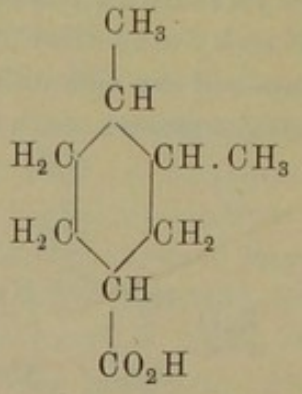
Die Aminomethylen-1-cyklohexancarbonsäure-4 oder p-Hexahydrobenzylamincarbonsäure kommt in den beiden theoretisch möglichen stereomeren Formen vor, welche gleichzeitig durch Hydrierung der p-Benzylamincarbonsäure entstehen (Einhorn und Ladisch[4]). Sie lassen sich in Form ihrer salzsauren Salze trennen, von denen das der β-Verbindung in Methylalkohol wenig löslich ist.

Die α-Verbindung bildet würfelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 270 bis 280°, die β-Verbindung, welche durch Natriumamylat zum Teil in die erstere umgewandelt wird, schmilzt bei 220 bis 229°.

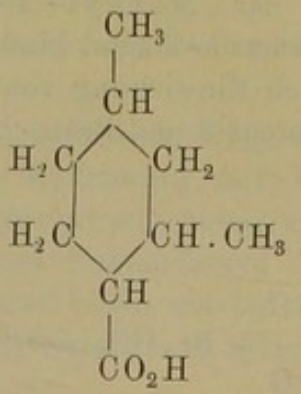
Auch das Diäthylderivat der Benzylamin-p-carbonsäure läßt sich durch Natrium und Amylalkohol in zwei stereomere Hexahydroverbindungen überführen (Einhorn und Papastavros[5]).

Von den Hexahydroxylylsäuren, $(CH_3)_2C_6H_9.CO_2H$, haben Bentley und Perkin jun.[6]) die Dimethyl-1,2-cyklohexancarbonsäure-4 (Formel I.) und Dimethyl-1,3-cyklohexancarbonsäure-4 (Formel II.) durch Behandlung der p-Xylylsäure bzw. Xylylsäure mit Natrium und Amylalkohol erhalten:

I.



II.



Erstere ist ein bei 251° (Druck 751 mm) siedendes Öl, letztere siedet bei 250 bis 255° und ist fest (Schmelzp. 76 bis 78°). Das Anilid

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 76 (1894). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **280**, 159 (1894). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2153 (1902). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **310**, 194 (1900). — [5]) Ibid. **310**, 205 (1900). — [6]) Journ. Chem. Soc. **71**, 157 (1897).

$(CH_3)_2C_6H_9.CO.NHC_6H_5$, der ersteren schmilzt bei 115°, das der letzteren bei 180°.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Chloroformlösung des Camphersäureanhydrids erhielten Lees und Perkin jun.[1]), neben den unten genannten Produkten, die oben erwähnte Hexahydroxylylsäure (Formel II. oben) in Form zweier Stereomeren, von denen die eine, als trans-Hexahydroxylylsäure bezeichnete, bei 73 bis 75° schmilzt, die cis-Verbindung dagegen ein bei 250 bis 252° siedendes Öl ist. Die Amide dieser Säuren schmelzen bei 188 bis 189° bzw. 140 bis 142°.

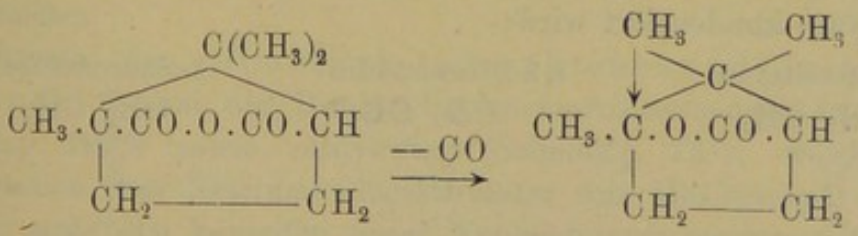
Ein Derivat der Hexahydroxylylsäure (Formel II. oben) ist ferner nach Lees und Perkin jun.[1]) das sogenannte ψ-Campholakton, welches neben Isolauronolsäure bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid entsteht (vgl. S. 213 u. 500):

Camphersäureanhydrid — Isolauronolsäure — ψ-Campholakton

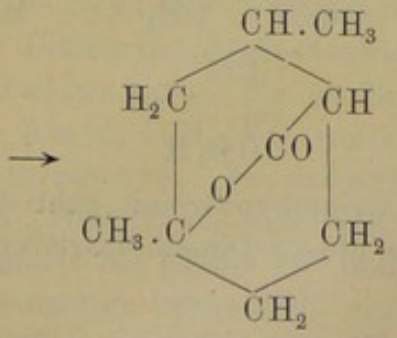
$$2\,C_{10}H_{14}O_3 = 2\,CO + C_9H_{14}O_2 + C_9H_{14}O_2.$$

Dieses ψ-Campholakton ist ein Gemisch von zwei Laktonen, welche von Baryumhydroxyd zu zwei Oxysäuren, $C_9H_{16}O_3$, verseift werden, nämlich A-Oxyhexahydroxylylsäure vom Schmelzp. 160° und B-Oxyhexahydroxylylsäure, welche bei 113° schmilzt. Die entsprechenden Laktone sieden, das der A-Säure bei 261 bis 262° (Druck 748 mm), das der B-Säure bei 260°; letztere ist fest und schmilzt bei 38 bis 40°. Die Säuren und Laktone sind stereomer. Die Bildung der Oxysäuren bzw. Laktone ließe sich, unter Annahme eines intermediär entstehenden ψ-Campholaktons, in folgender Weise darstellen:

Camphersäureanhydrid — ψ-Campholakton



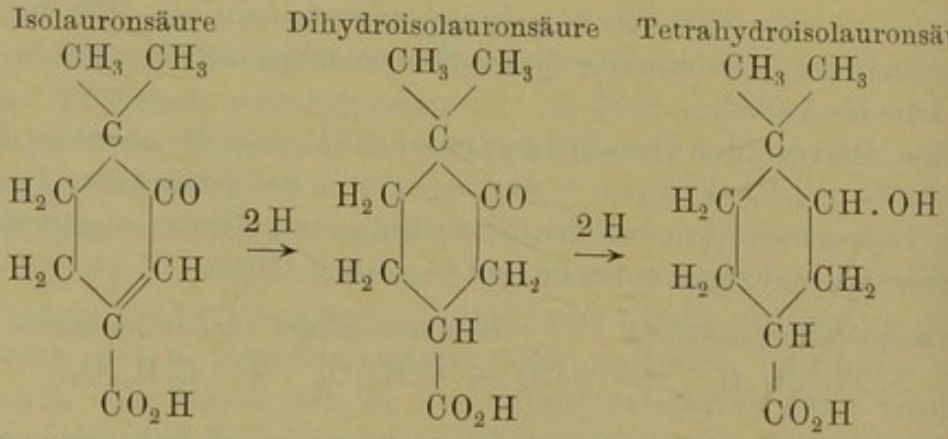
Oxyhexahydroxylylsäurelaktone



[1]) Journ. Chem. Soc. 79, 332 (1901).

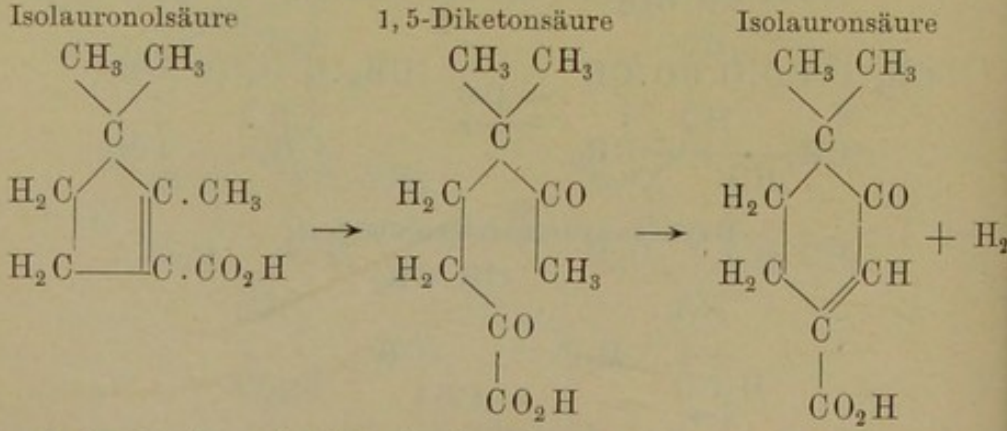
Ferner haben Perkin und Yates[1]) aus den entsprechenden Oxy- säuren bzw. ihren Laktonen stereomere Brom- und Chlorderivate de Hexahydroxylylsäure dargestellt.

Derivate der Dimethyl-1,1-cyklohexancarbonsäure-4 sin die Isolauronsäure, $C_9H_{12}O_3$, Dihydroisolauronsäure, $C_9H_{14}O$ und Tetrahydroisolauronsäure, $C_9H_{16}O_3$, welche nach Blanc folgende Konstitution besitzen:



Die Isolauronsäure, welche somit Dimethyl-1,1-cyklohexen-3 on-2-carbonsäure-4 wäre, entsteht durch Oxydation der Isolauronolsäur mit Kaliumpermanganat bei niederer Temperatur (Königs und Meyer[3] sie wurde von Perkin jun.[4]) als Ketonsäure charakterisiert. S kristallisiert aus heißem Wasser in schönen strohgelben Nadeln vo Schmelzp. 133°. Das Oxim schmilzt bei 97 bis 98°.

Da die Isolauronolsäure (S. 563) den Fünfring enthält, entste die Isolauronsäure unter intermediärer Aufspaltung des Ringes, inde zunächst eine aliphatische 1,5-Diketonsäure entsteht, welche dann unt Beteiligung der endständigen Methylgruppe zu einer Cyklohexe carbonsäure kondensiert wird:

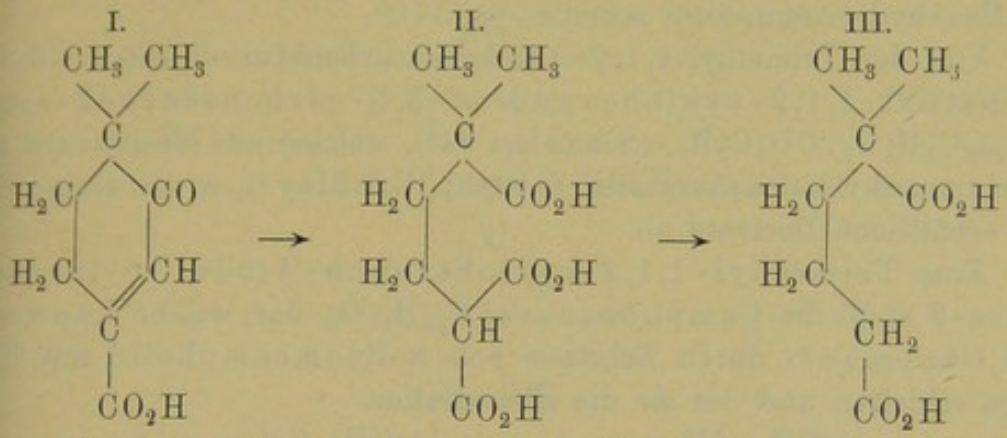


Durch Oxydation mit Natriumhypobromit geht die Isolauronsäure (I in eine dreibasische Säure, die $\alpha\alpha$-Dimethylcarboxyadipinsäure (II.) übe

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 1373 (1901). — [2]) Bull. soc. chim [3] **21**, 83 (1899). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3467 (1894). — [4]) Journ. Chem Soc. **73**, 796 (1898).

welche beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung in $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure (III.) verwandelt wird:



woraus ihre Konstitution hervorgeht. Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht sie in p-Xylylsäure über (Königs und Meyer), was bei der obigen Konstitution eigentümlich ist, da diese Reaktion wieder eine Umlagerung voraussetzt.

Dihydroisolauronsäure (Konstitution s. oben) ist Dimethyl-1,1-cyklohexanon-2-carbonsäure-4 (Blanc). Sie entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung der Isolauronsäure (Perkin jun.) und kristallisiert aus Wasser in prismatischen Nadeln, welche nach vorherigem Sintern bei 88 bis 89° schmelzen.

Wird Dihydroisolauronsäure mit Natrium und Alkohol reduziert, so erhält man nebeneinander die Tetrahydroisolauronsäure (Konstitution s. oben), welche Dimethyl-1,1-oxy-2-cyklohexancarbonsäure-4 wäre, sowie ihr Lakton, das Isolauronolid, $C_9H_{14}O_2$ (Blanc). Erstere schmilzt bei 142 bis 143°, letztere bei 53 bis 54°. Diese Körper waren schon früher von Karl Meyer[1]) erhalten, aber nicht näher untersucht worden.

Derivate der Dimethyl-1,1-cyklohexandion-3,5-carbonsäure-6 sind der Dimethylhydroresorcincarbonsäuremethylester (Schmelzp. 102°) sowie -äthylester (Schmelzp. 75°), welche durch Kondensation von Natriummalonsäureester mit Mesityloxyd entstehen (S. 415) und beim Verseifen unter Kohlendioxydabspaltung Dimethylhydroresorcin liefern (Vorlander[2]).

Dimethyl-1,3-cyklohexancarbonsäure-5, $(CH_3)_2C_6H_9.CO_2H$, entsteht aus Dimethyl-1,3-jod-5-cyklohexan mittels Magnesium und Kohlendioxyd (Zelinsky[3]). Sie ist ölig, siedet unter 15 mm bei 139°, und liefert ein Amid, $C_9H_{17}NO$, welches bei 154° schmilzt.

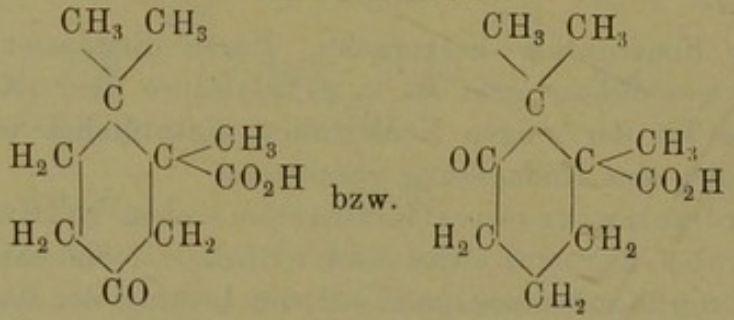
Hexahydrocuminsäure, Isopropyl-1-cyklohexancarbonsäure-4, $C_3H_7.C_6H_{10}.CO_2H$, aus Cuminsäure mit Natrium und Amylalkohol erhalten, schmilzt bei 94 bis 95° und wird beim Destillieren in ein Gemisch von Stereomeren verwandelt, eine Umwandlung, der auch

[1]) Inaug.-Diss. München (1895). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 294, 300 (1897). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2689 (1902).

andere 1,4-Alkylcyklohexancarbonsäuren bei höherer Temperatur zu unterliegen scheinen (Markownikow[1]). Das Amid der Hexahydrocuminsäure schmilzt bei 170°.

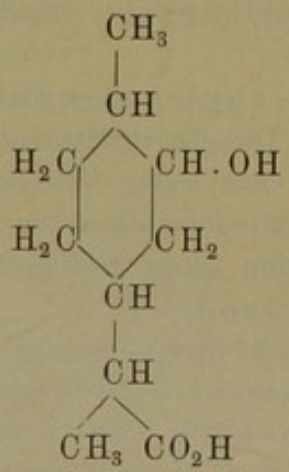
Von der Trimethyl-1,1,2-cyklohexancarbonsäure-2 leiten sich der Trimethyl-1,1,2-cyklohexandion-3,5-carbonsäure-2-ester, $(CH_3)_3C_6H_4O_2.CO_2C_2H_5$, (Schmelzp. 94°), welcher aus Mesityloxyd und Natriummethylmalonsäureester entsteht (Croßley[2]), sowie einige daraus erhältliche Derivate ab.

Eine Trimethyl-1,1,2-cyklohexanon-4(oder -6-)carbonsäure-2 stellt die Camphonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, dar, welche Lapworth und Chapman[3]) durch Erhitzen von α-Bromcampholid mit Kalilauge erhielten und der sie die Konstitution



beilegten. Sie kristallisiert aus Essigester in anscheinend dimorphen Prismen vom Schmelzp. 194° und liefert ein Oxim, $C_9H_{15}(NOH).CO_2H$, sowie ein Semicarbazon, $C_9H_{15}(N_2H.CO.NH_2).CO_2H$, welche bei 125 bis 127° bzw. 222 bis 223° schmelzen.

Eine Oxycarbonsäure mit dem Carboxyl in der Seitenkette ist die von Semmler[4]) aus Dihydrocarvoxid-Hydroxylamin durch Kochen mit Kalilauge erhaltene Methyl-1-oxy-2-methoessigsäure-4, $C_{10}H_{18}O_3$, welcher die Konstitution

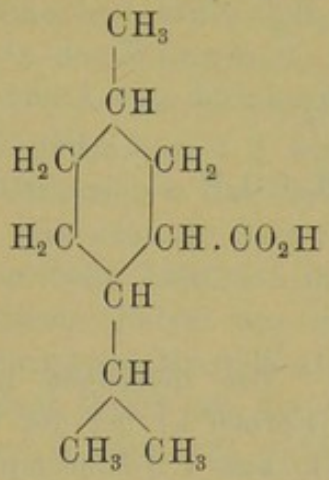


beigelegt worden ist. Sie gibt mit Carbanil ein Urethan vom Schmelzpunkt 227° und geht, mit Chromsäure oxydiert, in eine Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, über, deren Semicarbazon, $C_{10}H_{19}N_3O_3$, bei 178 bis 179° schmilzt.

---

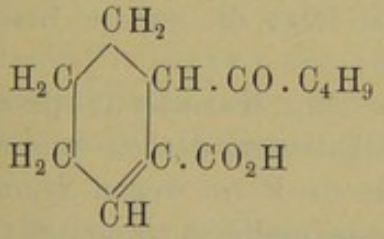
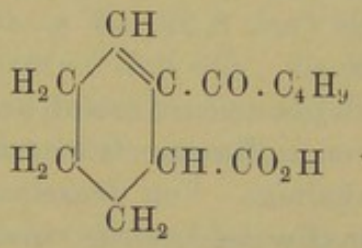
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **57**, 95 (1898). — [2]) Journ. Chem. Soc. 79, 138 (1901). — [3]) Ibid. **77**, 446 (1900). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 768 (1903).

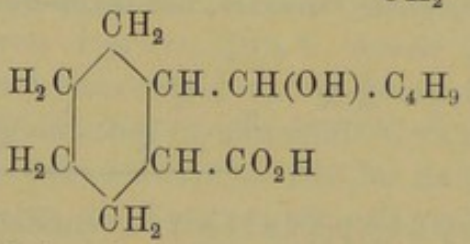
Menthancarbonsäure-3, $C_{11}H_{20}O_2$, von der Konstitution



wurde von Zelinsky[1]) aus Menthylbromid vermittelst Magnesium und Kohlendioxyd dargestellt. Sie ist linksdrehend und kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in Nadeln, welche bei 65° schmelzen.

Durch Reduktion der Sedanonsäure, von der Konstitution (I.), erhielten Ciamician und Silber[2]) die 2′-Pentylol-1-cyklohexancarbonsäure-2 (II.):

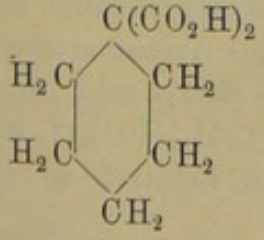
I  bzw. 

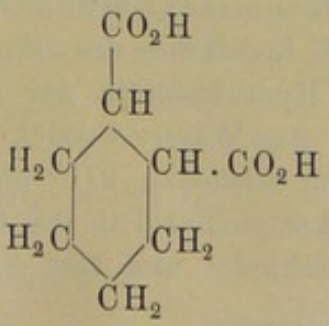
→ II. 

Letztere schmilzt bei 131° und geht leicht in ihr Lakton über.

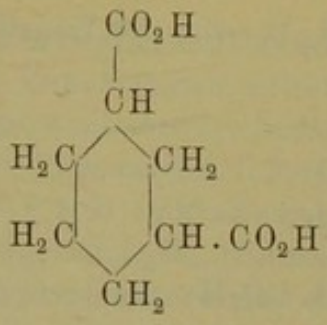
b) Dicarbonsäuren.

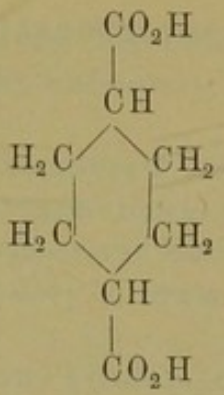
Die vier strukturisomeren Cyklohexandicarbonsäuren, $C_6H_{10}(CO_2H)_2$:

I. 

II. 

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 4417 (1902). — [2]) Ibid. 30, 492, 501, 1419, 1424, 1427 (1897).

III. 

IV. 

sind sämtlich bekannt. Von denselben tritt die Cyklohexandicarbonsäure-1,1 (Formel I.) bei der Synthese von Cyklohexanmonocarbonsäure (S. 684) aus 1,5-Dibrompentan und Natriummalonsäureester als Zwischenprodukt auf (Haworth und Perkin[1]), ist aber nicht näher untersucht worden.

Die drei übrigen Dicarbonsäuren des Cyklohexans sind von A. v. Baeyer im Laufe seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Hydrierungsprodukte der drei Benzoldicarbonsäuren erhalten worden und schon im theoretischen Teil bezüglich der Darstellung ausführlich behandelt (vgl. S. 39, 45 u. 48). Hier folgt die nähere Beschreibung derselben.

Cyklohexandicarbonsäure-1,2, Hexahydrophtalsäure, wurde von v. Baeyer[2]) in zwei Modifikationen, der cis- und der trans-Form erhalten. Von denselben ist die cis-Form wegen Symmetrie des Moleküls (Formel 1. unten) inaktiv, die trans-Form racemisch (Formel 2. und 3. unten):

$$1.\ \frac{XX}{\quad};\quad 2.\ \frac{X}{X};\quad 3.\ \frac{X}{X}.$$

cis-Hexahydrophtalsäure entsteht als Anhydrid durch Erhitzen des Anhydrids der trans-Säure während 7 bis 8 Stunden auf 210 bis 220°. Sie kristallisiert aus Wasser in kurzen vierseitigen Prismen, welche bei 192° unter Bildung ihres Anhydrids schmelzen. Beim Erhitzen mit Salzsäure geht sie in die trans-Säure über.

Das Anhydrid, $C_6H_{10}(CO)_2O$, schmilzt bei 32°.

Die racemische Form der trans-Hexahydrophtalsäure entsteht durch Reduktion des Dihydrobromids der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure oder des Hydrobromids der Δ^4-Tetrahydrophtalsäure mit Natriumamalgam. Aus Wasser werden Blättchen, aus Aceton monosymmetrische Nadeln vom Schmelzp. 215° erhalten. Die Säure geht bei der Behandlung mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid, $C_6H_{10}(CO)_2O$, über, welches bei 140° schmilzt und sich beim längeren Erhitzen in das Anhydrid

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2248 (1893); Journ. Chem. Soc. **65**, 103 (1894). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **258**, 145 (1890); **269**, 145 (1892).

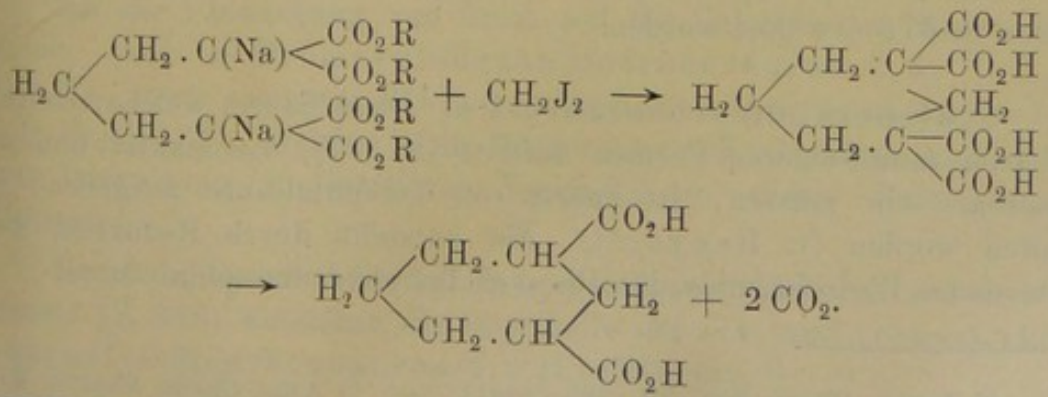
der cis-Säure verwandelt. Der Dimethylester, $C_6H_{10}(CO_2CH_3)_2$, schmilzt bei 33°, der Monomethylester, $C_6H_{10}(CO_2CH_3).CO_2H$, bei 89° (Werner und Conrad[1]), das Monamid, $C_6H_{10}(CO.NH_2)CO_2H$, bei 196°. Letzteres bildet aus Aceton körnige Kristalle.

Die trans-Cyklohexandicarbonsäure-1,2 wurde von Werner und Conrad vermittelst des Chininsalzes in die aktiven Komponenten gespalten; es scheidet sich das neutrale Salz der d-Säure zuerst aus. Die aktiven Säuren fallen beim Abkühlen ihrer heißen, wässerigen Lösungen als fein kristallinische Pulver aus und schmelzen bei 179 bis 183°. Sie zeigen ein geringeres Kristallisationsvermögen und sind in allen Lösungsmitteln leichter löslich als die racemische Verbindung. Die Drehung beträgt $[\alpha]_D = +18{,}2$ bzw. $-18{,}5$.

Die Anhydride der aktiven Säuren werden leicht beim Erhitzen mit Acetylchlorid bis zum Auflösen der Säuren erhalten. Sie kristallisieren besser und schmelzen höher als das Anhydrid der racemischen Säure; aus warmem Essigester erhält man sie in großen, sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 164°. $[\alpha]_D$ beträgt für das Anhydrid der d-Säure $-76{,}7$, für das der l-Säure $+75{,}8°$ (vgl. S. 288).

Die Dimethylester der aktiven Säuren sind ölig, die Monomethylester kristallisieren schwierig und bilden radial angeordnete Kristallnadeln, welche bei etwa 39° schmelzen und aktiv sind.

Cyklohexandicarbonsäure-1,3 oder Hexahydroisophtalsäure wurde zuerst von Perkin jun.[2]) durch Einwirkung von Methylenjodid auf die Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureäthylesters erhalten. Der zunächst resultierende Cyklohexantetracarbonsäure-1,1,3,3-ester, welcher bei 243 bis 245° (Druck 50 mm) siedet, liefert beim Verseifen die Tetracarbonsäure-1,1,3,3. Diese kristallisiert aus heißem Wasser in schönen Säulen, welche sich bei 218° bis 220° zersetzen, indem Kohlendioxyd abgegeben wird und Cyklohexandicarbonsäure-1,3 entsteht:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3046 (1899). — [2]) Journ. Chem. Soc. **59**, 798 (1891).

Ferner erhielten Perkin und Prentice[1]) letztere Säure auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Dinatriumpropantetracarbonsäureester, Verseifung und Kohlendioxydabspaltung aus der somit erhaltenen, mit der obigen identischen Tetracarbonsäure.

Cyklohexandicarbonsäure-1,3 entsteht ferner, wie v. Baeyer und Villiger[2]) fanden, durch Hydrierung der Isophtalsäure mit Natriumamalgam, unter Einleitung von Kohlendioxyd in die auf 100° erhitzte Lösung, Addition von Bromwasserstoff an das entstandene Gemenge von Tetrahydrosäuren und Reduktion der rohen bromierten Säure mit Natriumamalgam.

Die in verschiedener Weise erhaltene Cyklohexandicarbonsäure-1,3 tritt in zwei Modifikationen, der cis- und der trans-Form auf, welche vermittelst der Calciumsalze getrennt werden können, indem das Salz der cis-Säure in Wasser beinahe unlöslich, das der trans-Säure leicht löslich ist. Die sterischen Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der 1,2-Säure (siehe die schematische Darstellung der möglichen Formen unter diesen). Auch hier stellt die cis-Form die inaktive, die trans-Form eine racemische Verbindung zweier aktiver Säuren dar, die jedoch noch nicht dargestellt worden sind.

Die cis-Cyklohexandicarbonsäure-1,3 ist im allgemeinen schwerer löslich als das Isomere. Sie scheidet sich aus heißer Salzsäure in schönen Kristallen aus, die bei 161 bis 162° schmelzen, und gibt mit Acetylchlorid ein Anhydrid, $C_6H_{10}(CO)_2O$, vom Schmelzpunkt 187 bis 189° (vgl. S. 377).

Die trans-Cyklohexandicarbonsäure-1,3, schmilzt bei 118 bis 120° und ist durch Acetylchlorid in das Anhydrid der cis-Säure überführbar. Beide Säuren gehen beim Erhitzen mit Salzsäure zum Teil in die andere über.

Oxy-1-cyklohexandicarbonsäure-1,3 entsteht durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Cyklohexanon-3-carbonsäure[3]).

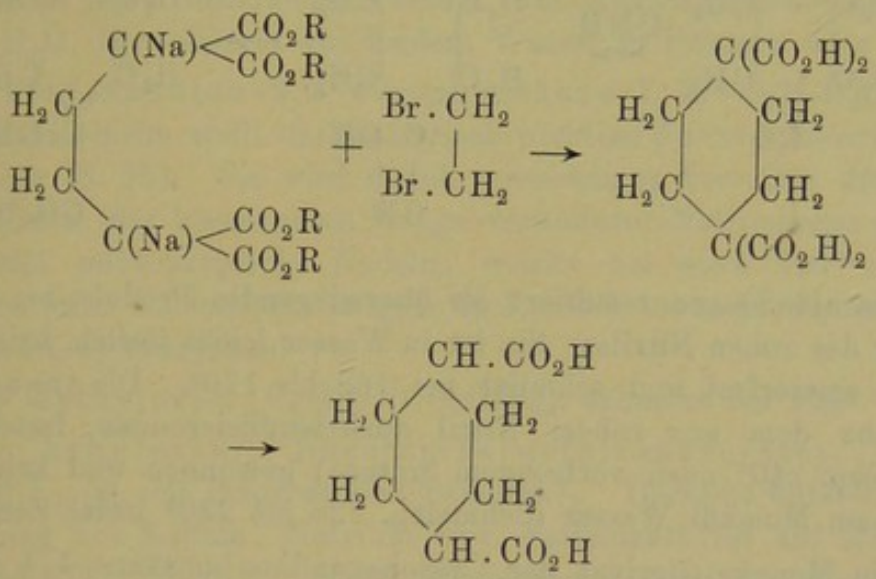
Ein Dioxy-1,3-derivat der Cyklohexandicarbonsäure-1,3 ist schon S. 672 erwähnt worden.

Cyklohexandicarbonsäure-1,4. Diese Säure, welche ebenfalls in zwei raumisomeren Formen auftritt (S. 334), die inaktiv und unspaltbar sein müssen, ist zuerst von Terephtalsäure ausgehend erhalten worden (v. Baeyer[4]). Sie entsteht durch Reduktion verschiedener Hydrobromide der Di- und Tetrahydroterephtalsäuren.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **59**, 990 (1891). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **270**, 255 (1893). — [3]) v. Baeyer und Tutein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2186 (1889). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 170 (1888); v. Baeyer und Herb, ibid. **258**, 1 (1890).

Synthetisch wurde die Säure durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Dinatriumbutantetracarbonsäureester (Mackenzie und Perkin jun.[1]) erhalten:



Die durch Verseifen ihres Esters zunächst resultierende Cyklohexantetracarbonsäure-1, 1, 4, 4, welche bei 152 bis 153° schmilzt, geht beim höheren Erhitzen, unter Kohlendioxydabgabe, in ein Gemisch der beiden Cyklohexandicarbonsäuren-1, 4 über, unter denen die trans-Säure überwiegt.

Die cis-Säure kristallisiert aus Wasser in großen, bei 161 bis 162° schmelzenden Kristallen. Die trans-Säure ist dagegen schwerer löslich, bildet, aus Wasser kristallisiert, kurze Prismen, welche gegen 300° schmelzen und sublimieren. Sie geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die cis-Säure über. Keine von beiden bildet ein Anhydrid.

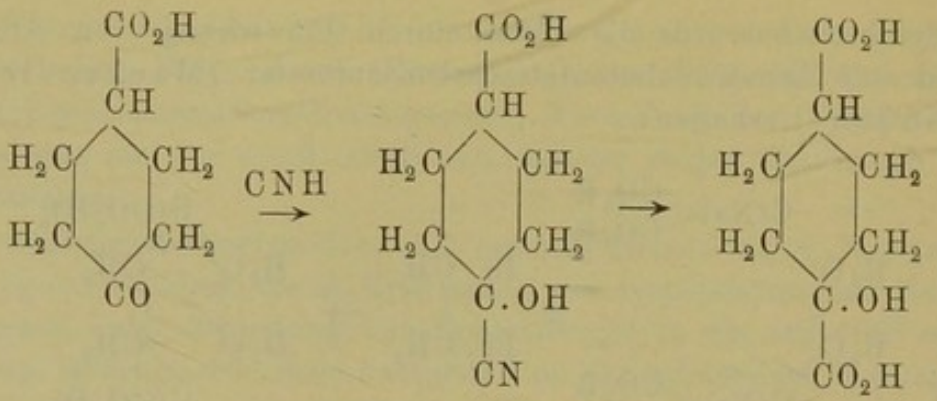
Von den Dimethylestern, $C_6H_{10}(CO_2CH_3)_2$, schmilzt die der cis-Säure bei 71°, die der trans-Säure bildet aus heißem Wasser asymmetrische Tafeln oder Prismen.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Chloride der Säuren entstehen zwei α-Bromcyklohexandicarbonsäuren-1, 4, $C_6H_9Br(CO_2H)_2$, sowie zwei $\alpha\alpha$-Dibromcyklohexandicarbonsäuren-1, 4, $C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$, welche leicht Bromwasserstoff abspalten und daher zur Darstellung ungesättigter Verbindungen dieser Reihe dienen können.

Durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Cyklohexanon-4-carbonsäure-1 (S. 688) entstehen die Oxynitrile der cis- und trans-Cyklohexanol-4-dicarbonsäuren-1, 4 (Perkin jun.[2]):

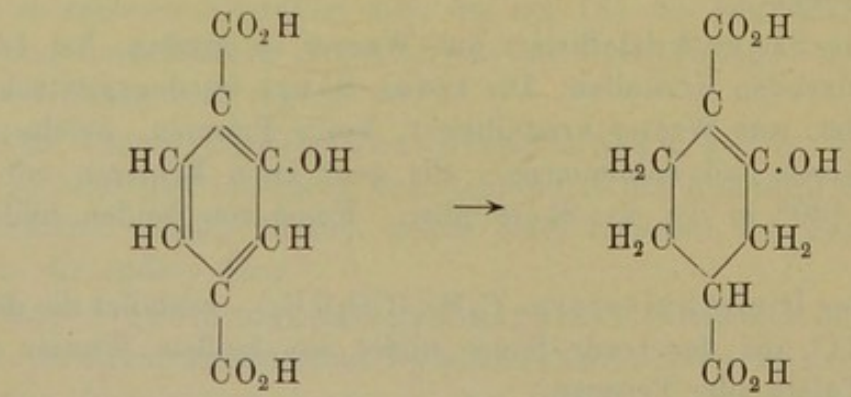
---

[1]) Journ. Chem. Soc. 61, 175 (1892). — [2]) Ibid. 85, 416 (1904).

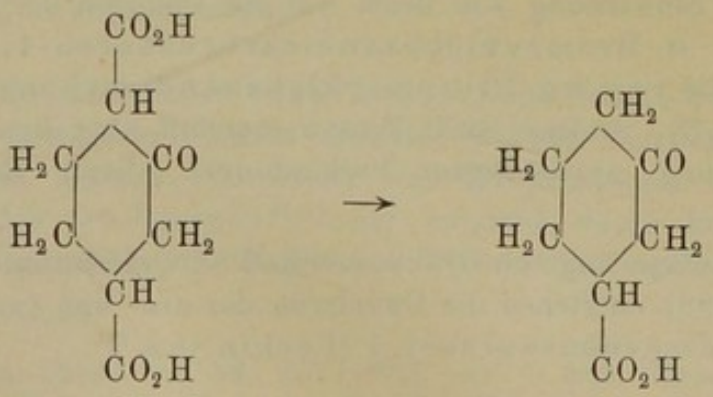


Die cis-Säure resultiert als überwiegendes Produkt bei der Verseifung des rohen Nitriles. Sie ist in Wasser leicht löslich, kristallisiert daraus wasserfrei und schmilzt bei 168 bis 170°. Die trans-Säure wird aus dem aus rohem Nitril auskristallisierenden festen Anteil (Schmelzp. 140° nach vorherigem Sintern) gewonnen und kristallisiert mit einem Molekül Wasser (Schmelzp. 228 bis 230° unter Zersetzung).

Ein Monoketoderivat der Cyklohexandicarbonsäure-1, 4 stellt die Δ_1-Tetrahydro-2-oxyterephtalsäure dar, welche auch in der Enolform auftreten könnte. Sie entsteht durch Reduktion der Oxyterephtalsäure mit Natriumamalgam (v. Baeyer und Tutein[1]) und wird, als β-Ketonsäure, beim Erhitzen mit Wasser auf 60° unter Kohlendioxyabspaltung in Cyklohexanon-3-carbonsäure-1 verwandelt.



bzw.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2180 (1889).

Durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Cyklohexandion-1, 4 und Verseifen des bei 180° schmelzenden Cyanhydrins entsteht die Dioxy-1, 4-cyklohexandicarbonsäure-1, 4, $C_6H_8(OH)_2(CO_2H)_2$[1]). Sie ist nicht näher untersucht worden. Ihr Baryumsalz, $C_8H_{10}O_6Ba + 3^1/_2 H_2O$, kristallisiert aus heißem Wasser in Prismen oder Nadeln.

Cyklohexandion-2, 5-dicarbonsäure-1, 4, $C_6H_6O_2(CO_2H)_2$, bzw. ihre Enolform stellt die theoretisch wichtige Succinylbernsteinsäure dar (S. 35). Sie wird durch vorsichtiges Verseifen des Äthylesters mittels der berechneten Menge verdünnter Natronlauge erhalten und bildet mikroskopische Nadeln, welche bei etwa 200° ohne zu schmelzen unter Kohlendioxydabgabe in 1, 4-Diketohexamethylen (Cyklohexandion-1, 4) übergehen.

Der Methylester, $C_6H_6O_2(CO_2CH_3)_2$, schmilzt bei 152°.

Der Äthylester, Succinylbernsteinsäureester, $C_6H_6O_2(CO_2C_2H_5)_2$, ist seit längerer Zeit bekannt[2]). Derselbe entsteht durch Einwirkung von Kalium, Natrium bzw. Natriumäthylat auf Bernsteinsäureester (Herrmann[3]). Dabei kondensieren sich, wie schon früher (S. 37 und 89) angegeben, zwei Moleküle des letzteren unter Abgabe von Alkohol aneinander. In gleicher Weise kondensiert sich Bromacetessigester[4]), sowie Jodacetessigester. Der Ester ist in Terephtalsäure überführbar (S. 38); im Gegenteil ist er auch durch Reduktion von 2, 5-Dioxyterephtalsäureester erhalten worden (v. Baeyer[5]).

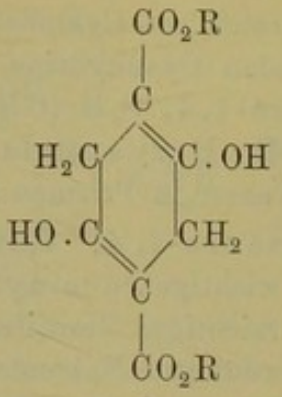
Zur Darstellung des Succinylbernsteinsäureesters erhitzt man Bernsteinsäureester (100 g) mit einer Auflösung von Natrium (27 g) in absolutem Alkohol (150 ccm) während 40 Stunden bei 110° am Rückflußkühler. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, und der Ester aus Alkohol kristallisiert (Ausbeute etwa 85 g).

Der Succinylbernsteinsäureester bildet hellgrüne, trikline Prismen oder farblose, flache Nadeln, welche bei 126 bis 127° schmelzen, blau fluoreszieren und in Natronlauge löslich sind. Ihre Lösung wird von Ferrichlorid tief kirschrot gefärbt. Diese Reaktionen zeigen, daß der Ester wenigstens zum Teil in der Enolform (Formel I.) auftritt[6]):

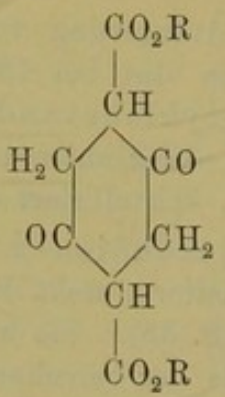
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2176 (1889). — [2]) Vgl. Fehling, Ann. Chem. Pharm. **49**, 186 (1844); Remsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1409 (1875). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **211**, 306 (1882); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1411 (1883); **19**, 2229 (1886); v. Baeyer, ibid. **19**, 432 (1886); v. Baeyer und Noyes, ibid. **22**, 2168 (1889); Duisberg, ibid. **16**, 133 (1883); Volhard, ibid. **16**, 134 (1883); Wedel, Ann. Chem. Pharm. **219**, 94 (1883). — [4]) Ibid. **245**, 74; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1282 (1889). — [5]) Ibid. **19**, 429 (1886). — [6]) Vgl. Hantzsch und Herrmann, ibid. **20**, 2801 (1887); **21**, 1084 (1888); Hantzsch und Zeckendorff, ibid. **20**, 1308 (1887); Nef, Ann. Chem. Pharm. **258**, 264 (1890); Claisen, ibid. **291**, 46 (1896); Drude, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 956 (1897).

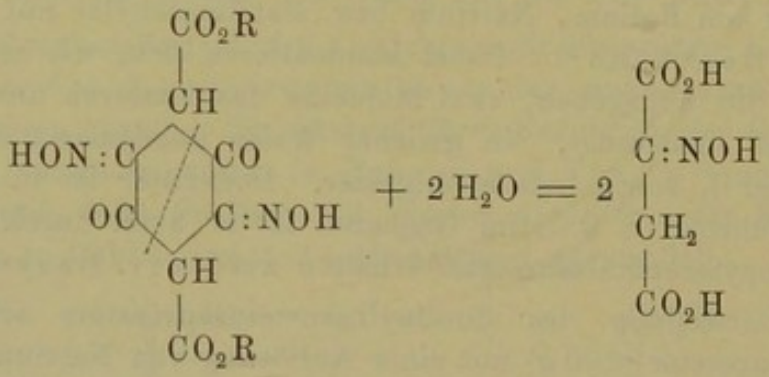
I.



II.



Für die Ketoform (II.) spricht der niedrige Schmelzpunkt, die Überführung in Diketohexamethylen, sowie die Bildung einer Diisonitrosoverbindung (Hantzsch und Herrmann), bei der Einwirkung von nascenter salpetriger Säure. Da jene mit Wasser glatt in Isonitrosobernsteinsäureester übergeht, muß sie die Formel:



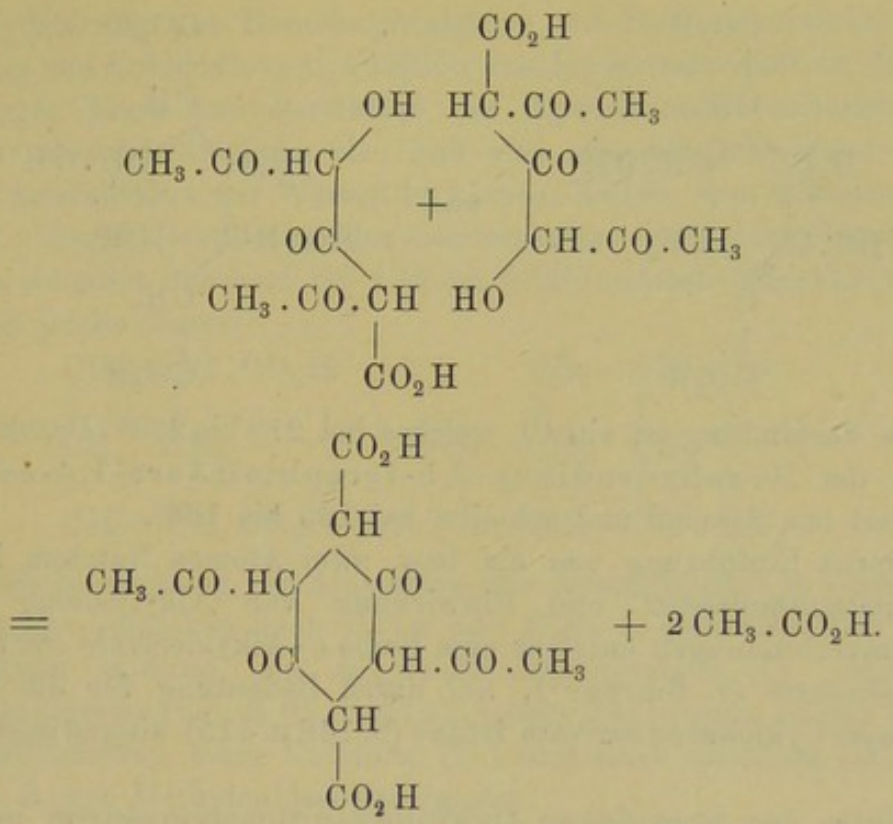
haben; andererseits wird dadurch der Beweis für die symmetrische Konstitution des Esters gebracht.

Vermittelst Hydroxylamin wird Succinylbernsteinsäureester unter gleichzeitiger Oxydation und Kohlendioxydabspaltung in Chinondioximcarbonsäureester übergeführt (Jeaurenaud[1]). Mit Phenylhydrazin werden Bishydrazoverbindungen zweier strukturisomerer Dihydroterephtalsäureester[2]) gebildet.

Bei Behandlung von Natriumsuccinylbernsteinsäureester mit Acetylchlorid entsteht ein 1, 4-Diacetylderivat, $C_6H_4(CO.CH_3)_2O_2$ $(CO_2C_2H_5)_2$, welches bei 168 bis 169° schmilzt[3]). Ein zweites Isomere, welches das 3, 6-Derivat darstellt, wird durch Kondensation zweier Moleküle Oxydehydracetsäure mit konzentrierter Salzsäure gebildet[4]):

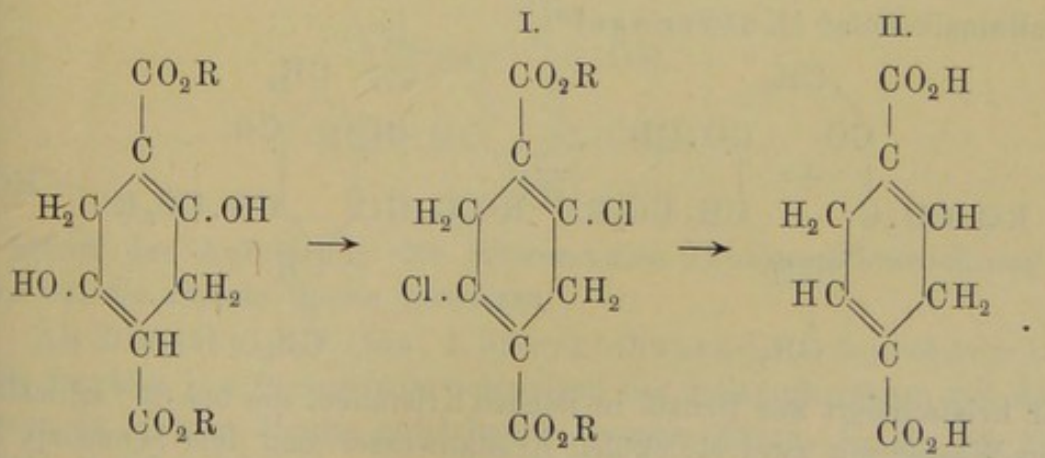
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1283 (1889). — [2]) Knorr und Bülow, ibid. **17**, 2053 (1884); v. Baeyer, Jay und Jackson, ibid. **24**, 2690 (1891); v. Baeyer und v. Brüning, ibid. **24**, 2692 (1891); vgl. Kishner, ibid. **26**, Ref. 590 (1893). — [3]) Wedel, Ann. Chem. Pharm. **219**, 86 (1883); v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 428 (1886). — [4]) Feist, ibid. **25**, 319 (1892).



Es stellt ein gelbes Kristallmehl vom Zersetzungspunkt 246° dar.

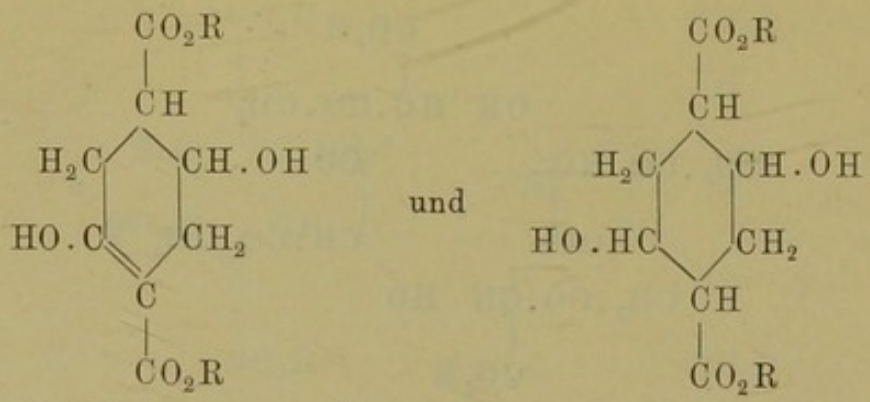
Die Verwandlung des Succinylobernsteinsäureesters in Terephtalsäure wurde früher (S. 36) erwähnt. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid geht derselbe successive in Dichlor-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäureester (I.) über und durch Reduktion und Verseifung resultiert daraus $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure (Levy und Curchod[1]):



Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf den Succinylbernsteinsäureester entstehen gleichzeitig Tetrahydro- und Hexahydrodioxyterephtalsäureester, von den Formeln (Stolle[2]):

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2106 (1889). — [2]) Ibid. 33, 390 (1900).



und

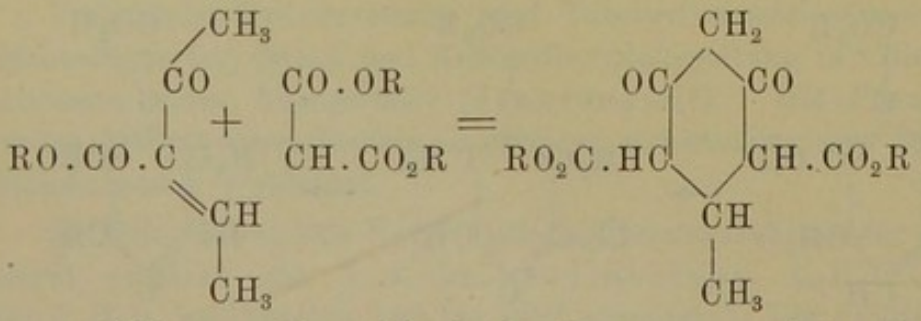
Erstere Verbindung ist ein Öl, welches bei 218 bis 220° (Druck 14 mm) siedet; der Hexahydrodioxy-2,5-terephtalsäure-1,4-ester kristallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 135 bis 136°.

Durch Einführung von ein bzw. zwei Atomen Natrium in Succinylbernsteinsäureester und Einwirkung von Alkyljodiden auf die Natriumverbindungen entsteht eine Reihe c-Alkylderivate der Succinylbernsteinsäure (v. Baeyer[1]), auf deren Bedeutung für die Synthese homologer Cyklohexanderivate früher (S. 146 u. 415) hingewiesen wurde.

Unter den **homologen Cyklohexandicarbonsäuren** und ihren Derivaten seien folgende hervorgehoben:

Methyl-1-cyklohexandicarbonsäure-2,2, $CH_3 . C_6H_9(CO_2H)_2$, welche durch Verseifung ihres aus 1,5-Dibromhexan auf Natriummalonsäureester entstehenden Esters entsteht, schmilzt bei 147°[2]).

Methyl-5-cyklohexandion-1,3-dicarbonsäureester-4,6, $CH_3 . C_6H_5O_2(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Äthylidenacetessigester und Malonsäureester mit einem Molekül Kaliumalkoholat (Knövenagel[3]).



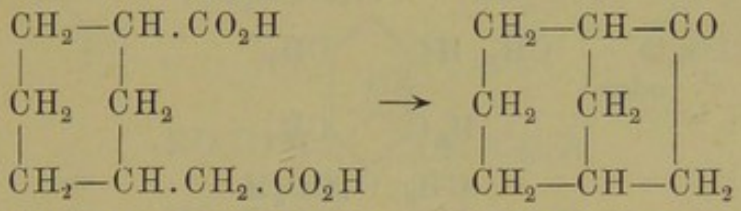
Er kristallisiert aus Benzol in flachen Kristallen, die bei 85° schmelzen, aus Wasser mit zwei Molekülen Kristallwasser und dem Schmelzp. 75°.

Hexahydrohomoisophtalsäure, Cyklohexanessig-3-carbonsäure-1, $C_6H_{10}<^{CO_2H}_{CH_2 . CO_2H}$, wurde von Komppa und Hirn[4])

---

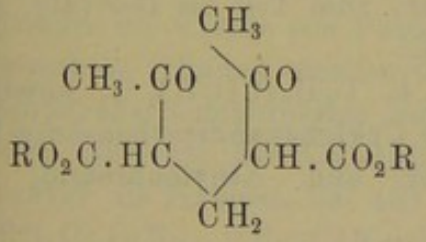
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2122 (1892); **26**, 232 (1893). — [2]) Haworth und Perkin jun., ibid. **26**, 2246 (1893); Freer und Perkin, Journ. Chem. Soc. **53**, 202, 216 (1888). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2344 (1894). — [4]) Ibid. **36**, 3610 (1903); vgl. Hirn, Diss. Helsingfors 1905.

durch Hydrierung von Homoisophtalsäure mit Natriumamalgam unter Einleitung von Kohlendioxyd, Addition von Bromwasserstoff an die rohe ungesättigte Säure und Reduktion des Hydrobromids erhalten. Es entstehen eine leichtlösliche cis- und eine schwerlösliche trans-Säure. Letztere kristallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 156 bis 158°. Durch Destillation des Calciumsalzes der beiden Säuren (die cis-Säure schmilzt unscharf bei 125 bis 132°) entsteht Bicyklo-[1, 2, 3]-oktanon-6 (siehe dieses):

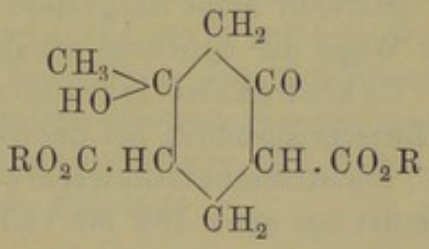


Durch Einwirkung von Aldehyden und Acetessigester in Gegenwart von Piperidin entstehen nach Rabe und Elze[1]), wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Alkylenbisacetessigestern (I.), Oxyketondicarbonsäureester (vgl. S. 92 u. 414), welche Tautomerie zeigen und in zwei Modifikationen, einer Ketoform (II.) und einer Enolform (III.) auftreten, z. B. aus Methylenbisacetessigester:

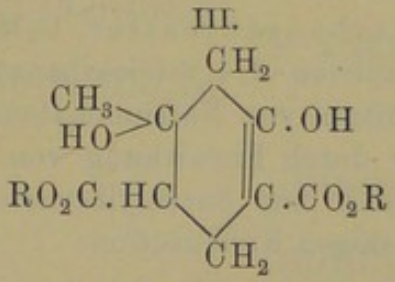
I.



II.



III.



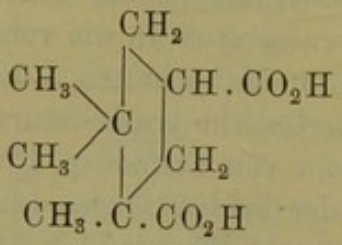
In betreff der Aufklärung der interessanten Tautomerieerscheinungen wird auf die zitierte Quelle verwiesen.

Als Dimethyl-1, 6 (bzw. 1, 5)-cyklohexandicarbonsäure-1, 3 faßte Perkin jun.[2]) eine beim Schmelzen der d-Camphersäure mit Ätznatron in kleiner Menge entstehende isomere Säure, $C_{10}H_{16}O_4$, auf, welche gesättigt ist und aus heißem Wasser in sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 119 bis 120° kristallisiert. Bei der Aufstellung ihrer Konstitution ging er von seiner Camphersäureformel (I.) aus. Legt man ihr die nunmehr bewiesene Bredtsche Formel (II.) zugrunde, so wird die Säure eine der Formeln III. oder IV. erhalten:

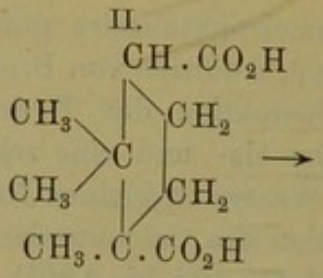
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **323**, 83 (1902); Rabe, ibid. **332**, 1, 22 (1904). — [2]) Journ. Chem. Soc. **73**, 1 (1898).

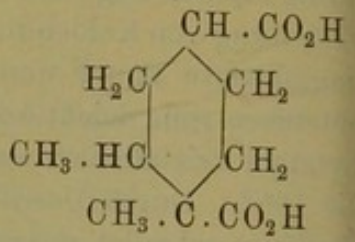
I.



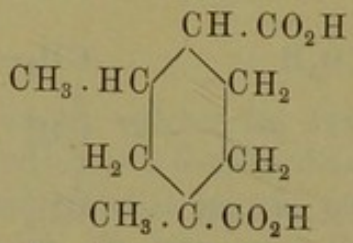
II.



III.



oder IV.



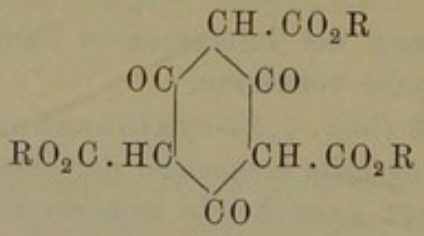
Danach würde sie entweder Dimethyl-1, 2- oder Dimethyl-1, 3-cyklohexandicarbonsäure-1, 4 sein.

c) Polycarbonsäuren.

Die Hexahydroderivate der höheren Polycarbonsäuren der Benzolreihe sind, mit Ausnahme derjenigen der Mellitsäure, durch Hydrierung der letzteren nicht dargestellt, wohl aber, zum Teil als Derivate, auf dem Wege der Synthese erhalten worden.

Cyklohexantricarbonsäure-1, 1, 4, $C_6H_9(CO_2H)_3$ [1]), entsteht als Zwischenprodukt bei der Synthese der Cyklohexandicarbonsäure-1, 4 aus Dinatriumbutantetracarbonsäureester und Äthylenbromid; sie schmilzt bei etwa 152 bis 153°.

Phloroglucintricarbonsäureester, $C_6H_3O_3(CO_2C_2H_5)_3$, stellt den Ester der Cyklohexantrion-2, 4, 6-tricarbonsäure-1, 3, 5 dar. Derselbe entsteht durch Erhitzen von Natriummalonsäureester auf 120 bis 145° (v. Baeyer [2]) oder durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Malonsäureester [3]) und zeigt sich dem Succinylbernsteinsäureester durchaus ähnlich, was mit der analogen Konstitution:



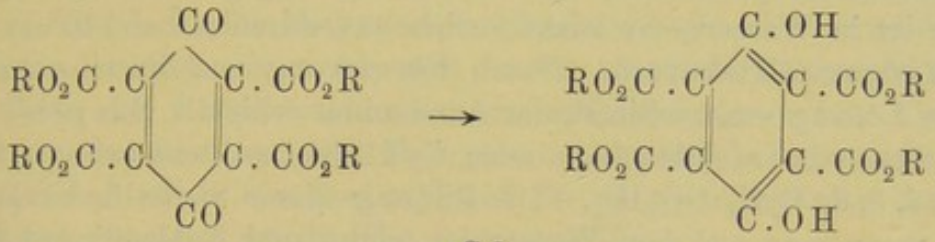
zusammenhängt.

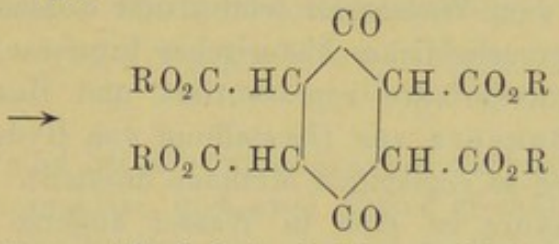
Die Cyklohexantetracarbonsäuren-1, 1, 3, 3 und -1, 1, 4, 4 wurden schon (S. 703 und 705) im Anschluß an die daraus entstehenden Dicarbonsäuren erwähnt.

---

[1]) Perkin jun. und Mackenzie, Journ. Chem. Soc. **61**, 174 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3457 (1885); Bally, ibid. **21**, 1766 (1888); Goldschmiedt und Meißler, ibid. **23**, 270 (1890). — [3]) Lang, ibid. **19**, 2937 (1886).

Cyklohexandion-1,4-tetracarbonsäure-2,3,5,6-ester oder 1,4-Diketohexamethylentetracarbonsäureester entsteht durch Reduktion von Chinontetracarbonsäureester (Nef[1]) oder Hydrochinontetracarbonsäureester (v. Pechmann und Wolmann[2]) mit Salzsäure und Zinkstaub:

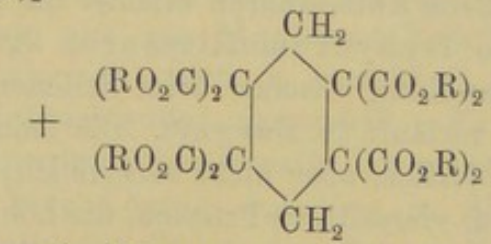




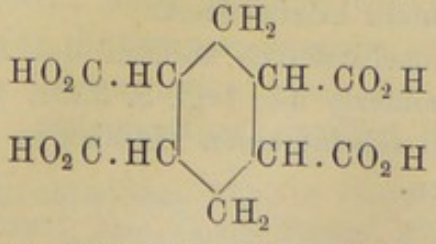
Er kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 142 bis 144° und verhält sich ebenfalls dem Succinylbernsteinsäureester durchaus ähnlich.

Die diesem Ester zugrunde liegende Diketonsäure leitet sich von der Cyklohexantetracarbonsäure-1,2,4,5 oder Hexahydropyromellitsäure ab, welche von Perkin jun. und Gregory[3]) auf dem Wege der Synthese erhalten worden ist. Durch Einwirkung von 1,3-Dibrompropantetracarbonsäureester auf Dinatriumpropantetracarbonsäureester entsteht zunächst der Cyklohexanoktocarbonsäure-1,1,2,2,4,4,5,5-ester als farblose, bei 46° schmelzende Substanz:

$$(RO_2C)_2C(Na).CH_2.C(Na)(CO_2R)_2 + (RO_2C)_2C(Br).CH_2.C(Br)(CO_2R)_2 = 4\,NaBr$$



Die durch Verseifen resultierende Oktocarbonsäure, $C_6H_4(CO_2H)_8$, scheidet sich aus Salzsäure in Kristallen aus, welche bei etwa 218° unter Kohlendioxydabspaltung schmelzen. Sie geht, höher (auf 230°) erhitzt, in Cyklohexantetracarbonsäure-1,2,4,5, $C_6H_8(CO_2H)_4$ über:



[1]) Ann. Chem. Pharm. **237**, 35 (1887). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2571 (1897); Nef, loc. cit. — [3]) Journ. Chem. Soc. **83**, 780 (1903).

und zwar entstehen dabei gleichzeitig die trans-Modifikation der Säure (Schmelzp. 175°) und das Anhydrid der cis-Säure, welches bei 60° schmilzt. Das Gemisch der beiden Körper wird mit Toluol digeriert, welches das Anhydrid löst, die trans-Säure dagegen nicht. Die cis-Säure ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 140°.

Hydromellitsäuren. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung von mellitsaurem Ammonium erhielt v. Baeyer[1]) 1870 die Hexahydromellitsäure oder Cyklohexanhexacarbonsäure-1, 2, 3, 4, 5, 6, $C_6H_6(CO_2H)_6$. Die Bildung dieser Säure findet leichter statt, wenn man auf dem Wasserbad erhitzt und Kohlendioxyd durchleitet[2]). Sie hat daher erhebliches historisches Interesse, weil sie eines der ältesten Cyklohexanderivate repräsentiert und das Produkt des ersten Versuches v. Baeyers zur Darstellung von Hydrobenzocarbonsäuren nach der später so ergiebigen Methode darstellt.

Die Hydromellitsäure ist eine in Wasser äußerst leicht lösliche hygroskopische Verbindung, welche undeutlich kristallisiert, stark sauer schmeckt und gegen Oxydationsmittel beständig ist. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen Trimesinsäure (Benzol-1, 3, 5-tricarbonsäure), Prehnitsäure (Benzol-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure), Mellophansäure (Benzol-1, 2, 4, 6-tetracarbonsäure) sowie Prehnomalsäure, eine Oxydihydrobenzol-1, 2, 3, 4-tetracarbonsäure. Die Schwefelsäure wirkt dabei als Oxydationsmittel:

$$C_6H_6(CO_2H)_6 + 3\,H_2SO_4 = \underset{\text{Trimesinsäure}}{C_6H_3(CO_2H)_3} + 3\,CO_2 + 3\,SO_2 + 6\,H_2O;$$

$$C_6H_6(CO_2H)_6 + 3\,H_2SO_4 = \underset{\substack{\text{Prehnitsäure;}\\ \text{Mellophansäure}}}{C_6H_2(CO_2H)_4} + 2\,CO_2 + 3\,SO_2 + 6\,H_2O.$$

Beim Aufbewahren erleidet die Hydromellitsäure eine Isomerisation in die Isohydromellitsäure, $C_6H_6(CO_2H)_6$, welche eigentümliche Umwandlung rascher beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180° verläuft (v. Baeyer). Die Isohydromellitsäure ist auch in Wasser leicht löslich, aber nicht zerfließlich; sie kristallisiert daraus in dicken, harten, vierseitigen Prismen, die höher erhitzt schmelzen. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure liefert sie dieselben Produkte wie die Hydromellitsäure.

Durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz entsteht der Hexamethylester, $C_6H_6(CO_2CH_3)_6$, welcher aus Weingeist in bei 125° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

Die beiden Hydromellitsäuren stellten das erste Beispiel der alicyklischen cistrans-Isomerie dar (vgl. S. 333), was historisch wichtig ist. Folgender Befund scheint einen Einblick in die Konfiguration der beiden Säuren zu geben.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **7**, 15 (1870); **166**, 325 (1873). — [2]) van Loon, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1272 (1895).

Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf die methylalkoholische Lösung der Hydromellitsäure findet keine Methylierung statt. Dagegen nimmt die Isohydromellitsäure Methyl an einem Carboxyl auf.

Hieraus schließt van Loon, daß in ersterer eine sterische Hinderung im Sinne des V. Meyerschen Gesetzes[1]) für die Esterifikation vorhanden ist und nimmt an, daß in ihr sämtliche Carboxyle an der einen Seite des Ringes vorhanden sind (Formelschema I.). Dagegen würde aus der Bildung einer Methylestersäure aus Isohydromellitsäure hervorgehen, daß sie ein Carboxyl auf der entgegengesetzten Seite der Ringebene enthalten würde (Formelschema II.):

$$\text{I.}\ \frac{\text{XXXXXX}}{}; \qquad \text{II.}\ \frac{\text{XXXXX}}{\text{X}}.$$

Übrigens sind bei der Cyklohexanhexacarbonsäure, wie beim Inosit (S. 350) sieben inaktive und zwei aktive Modifikationen zu erwarten. Ob in der Hydromellitsäure eine einheitliche Substanz vorhanden ist, ist fraglich, vielmehr deuten ihre Eigenschaften auf ein Gemenge hin. Auch sonst ist die V. Meyersche Regel bei den alicyklischen Polycarbonsäuren allzu wenig geprüft, um zu darauf beruhenden Schlüssen zu berechtigen.

B. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} der Cyklohexanreihe und Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe.

Der Stammkohlenwasserstoff Cyklohexen oder Tetrahydrobenzol, C_6H_{10}, wurde zuerst von Baeyer[2]) durch Abspaltung von Jodwasserstoff aus Jodcyklohexan vermittelst siedenden Chinolins, später von Fortey[3]) aus Bromcyklohexan und von Markownikow[4]) aus Chlorcyklohexan erhalten; nach Brunel[5]) wird es vorteilhaft durch Erhitzen von Cyklohexanol mit Kaliumbisulfat dargestellt. Er stellt eine bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch dar, welche bei 82,3° (Druck 764 mm) siedet. Eine Lösung derselben in Alkohol (1 Tropfen auf 5 ccm) gibt bei vorsichtigem Zusatz des gleichen Volums konzentrierter Schwefelsäure eine charakteristische gelbe Färbung.

Das Cyklohexen zeigt, wie auch seine Homologen, das Verhalten eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit einer Äthylenbindung. Halogene werden addiert, unter Bildung von Dihalogenverbindungen des Cyklohexans. Von Kaliumpermanganat wird es momentan angegriffen, und wenn die Oxydation vorsichtig geschieht, so entsteht Cyklohexandiol-1, 2. Salpetersäure oxydiert Cyklohexen zu wenig

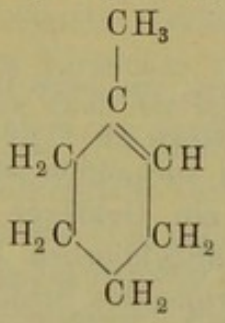
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 510 (1894). — [2]) Ibid. **25**, 1037, 1840 (1892); **26**, 229 (1893); Ann. Chem. Pharm. **278**, 88 (1894). — [3]) Journ. Chem. Soc. **73**, 933 (1898). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 1 (1898). — [5]) Bull. soc. chim. [3] **33**, 270 (1905).

Adipinsäure und anderen Spaltungsprodukten. Natriumnitrit und Essigsäure verwandeln es in das bei 150° sich zersetzende Nitrosit, $C_6H_{10}N_2O_3$, während es von Amylnitrit und Salpetersäure in Gegenwart von Essigsäure in das Nitrosat, $C_6H_{10}N_2O_4$, übergeführt wird, welches bei 150° unter Zersetzung schmilzt. Bei der Behandlung einer Mischung von Cyklohexen mit Acetanhydrid bzw. seiner Homologen mit Queckbilberoxyd und Jod entstehen Additionsprodukte der allgemeinen Form $R.CO.O.C_6H_{10}J$ (Brunel [1]).

Von den Abkömmlingen des Methylcyklohexans mit einer Doppelbindung sind folgende vier Kohlenwasserstoffe möglich:

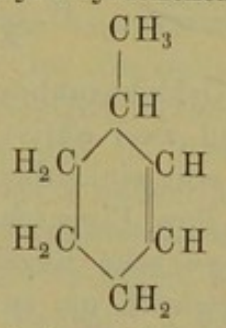
Methyl-1-cyklohexen-1

I.



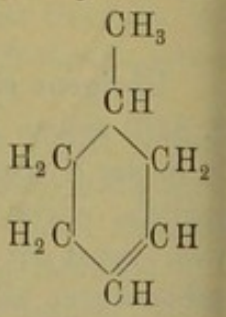
Methyl-1-cyklohexen-2

II.



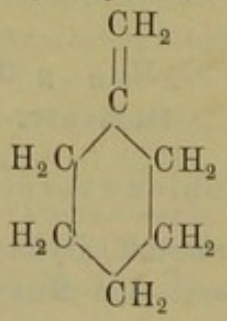
Methyl-1-cyklohexen-3

III.



Methylencyklohexan

IV.



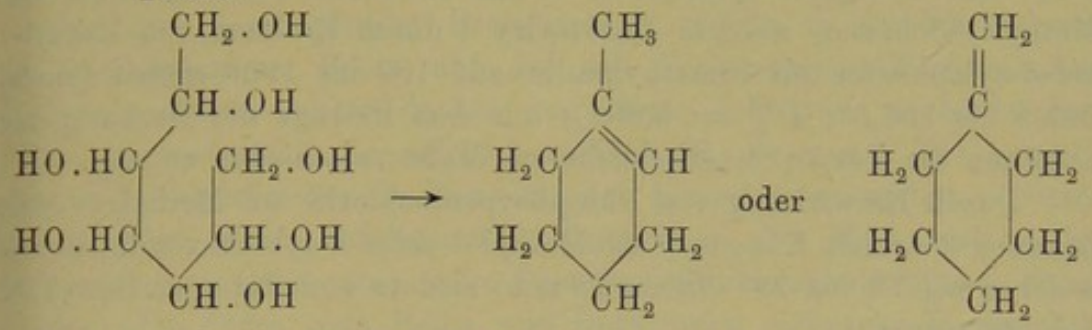
Methylcyklohexene sind durch Abspaltung von Wasser aus den Methylcyklohexanolen bzw. von Halogenwasserstoff aus den Monohalogenderivaten des Methylcyklohexans erhalten worden [2]); zum Teil stellen sie, teils wegen Unreinheit des Ausgangsmateriales, teils weil die Abspaltung bei der unsymmetrischen Struktur des Kernes in verschiedener Richtung erfolgen könnte, Gemenge dar, oder es ist ihre Konstitution, was die Lage der doppelten Bindung betrifft, nicht klargestellt. Synthetisch ist ein Methylcyklohexen von Maquenne [3]) durch Behandlung von Perseit mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Es könnte seiner

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **33**, 382 (1905). — [2]) Knövenagel, Ann. Chem. Pharm. **289**, 131 (1896); **297**, 113 (1897); Markownikow und Tscherdynzew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 302 (1900); Derselbe und Stadnikow, ibid. **35**, 389 (1903); Derselbe und Prjewalsky, ibid. **35**, 1049 (1903); Kondakow und Schindelmeiser, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 485 (1900); Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2492 (1902); Wallach, ibid. **35**, 2822 (1902); Chem. Centralbl. **1903**, I, 329; Markownikow und Stadnikow, Ann. Chem. Pharm. **336**, 310 (1904). — [3]) Ann. chim. phys. [6] **28**, 270 (1893).

Bildung nach Methyl-1-cyklohexen-1 oder Methylencyklohexan (Formel IV.) sein:

Perseit



doch läßt sich dies, wie in anderen Fällen, nur durch Oxydationsversuche ermitteln, die noch ausstehen; eine Wanderung der doppelten Bindung, ist aber auch in diesem Falle nicht ausgeschlossen. Vielleicht stellt der Körper sogar ein Dimethylcyklopenten oder ein Cyklohepten dar.

Als Methyl-1-cyklohexen-1, $CH_3.C_6H_9$ (Formel I.), wird von Markownikow[1]) der aus tertiärem Methyl-1-cyklohexanol-1 mit gepulvertem Kaliumhydroxyd, oder aus tertiärem Methyl-1-amino-1-cyklohexan vermittelst salpetriger Säure erhaltene Kohlenwasserstoff angesprochen. Er stellt eine leicht oxydierbare Flüssigkeit von Terpentingeruch dar, welche unter 750 mm Druck bei 107,5° siedet und das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}8005$ hat. Mit Schwefelsäure gibt er eine grüne, mit Salpetersäure eine blaugrüne Färbung. Er soll mit dem Methylcyklohexen (Heptin) von Maquenne (vgl. oben) identisch sein.

Methyl-1-cyklohexen-3 (Formel III. oben), entsteht durch Erhitzen des sauren Phtalsäureesters oder des Methylxanthogenates des Methyl-1-cyklohexanols-3 (Markownikow). Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit mit Acetylengeruch, welche bei 103° siedet und das spez. Gew. $D_0^{15} = 0{,}8041$, sowie, da es aus aktivem Material hergestellt ist, $[\alpha]_D = +110^0$ zeigt. Bei der Oxydation wird β-Methyladipinsäure erhalten.

Methyl-1-cyklohexen-2 scheint noch nicht in reinem Zustande erhalten zu sein, obwohl mehrere Forscher[2]) es unter Händen gehabt haben. Im reinsten Zustande liegt wohl der Körper in dem Kohlenwasserstoff vor, ($[\alpha]_D = +81{,}47^0$), welchen Zelinsky[3]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methyl-1-jod-3-cyklohexan bei 100 bis 120° erhalten hat; Siedep. 103 bis 103,5°; $D_4^{27} = 0{,}7937$. Zu erwähnen ist, daß Wallach[4]) aus dem aktiven Kohlenwasserstoff, welcher durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Methyl-1-cyklohexanol-3 entsteht, ein Nitrosat, $C_7H_{12}N_2O_4$, erhalten hat, welches sich mit Piperidin zu dem gut kristallisierenden, bei 152 bis 153° schmelzenden

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 36, 39 (1904); Markownikow und Prjewalsky, ibid. 35, 1049 (1903). — [2]) Vgl. die Literaturverzeichnisse auf der vorigen S. 716. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2493 (1902). — [4]) Ibid. 35, 2823 (1902).

Nitrolpiperidid, $C_7H_{11}(:NOH).NC_5H_{10}$, umsetzt. Seinem Siedepunkt (106 bis 107°) und spez. Gew. (0,799) nach, ähnelt dieser Kohlenwasserstoff dem Methyl-1-cyklohexen-3 von Markownikow, sowie dem Methylcyklohexen, welches Zelinsky[1]) durch Erhitzen von Methyl-1-jod-3-cyklohexan mit Dimethylanilin auf 180 bis 190° erhielt (Siedep. 105,5 bis 106,5°; $D_4^{20} = 0{,}802$); nur dem Betrage der Drehung nach scheinen die Körper in erheblicherem Maße verschieden zu sein.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methyl-1-cyklohexanon-3 erhielt Klages[2]) ein Methyl-1-chlor-3-cyklohexen-2 (oder -3), welches bei 76 bis 79° (Druck 29 mm) siedete und das spez. Gew. 1,021 bei 18° zeigte.

Aus den entsprechenden 5-Cyklohexanolen haben Knövenagel[3]) und seine Schüler folgende Kohlenwasserstoffe dargestellt, in welchen die Stellung 5 für die doppelte Bindung angenommen wird, von denen man aber nicht sicher weiß, ob sie einheitlich sind, da die Wasserabspaltung in zwei Richtungen stattfinden könnte:

Dimethyl-1, 3-cyklohexen, $C_6H_8(CH_3)_2$, Siedep. 125°; $D_4^{18} = 0{,}8005$.

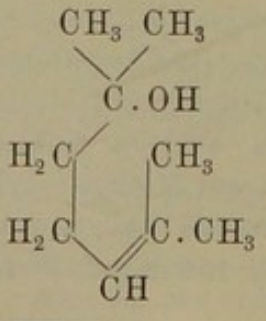
Trimethyl-1, 1, 3-cyklohexen, $C_6H_7(CH_3)_3$, Siedep. 139 bis 141°; $D = 0{,}7981$.

Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexen, $C_6H_8(CH_3)(C_3H_7)$, m-Menthen, Siedep. 169 bis 170°; $D_4^{16} = 0{,}8197$.

Mit dem Trimethyl-1,1,3-cyklohexen von Knövenagel isomer ist das α-Cyklogeraniolen, $(CH_3)_3C_6H_7$, welches Tiemann und Semmler[4]) durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das isomere aliphatische Geraniolen, C_9H_{16}, erhielten, und das seiner oxydativen Spaltung nach Trimethyl-1, 1, 3-cyklohexen-3 ist[5]).

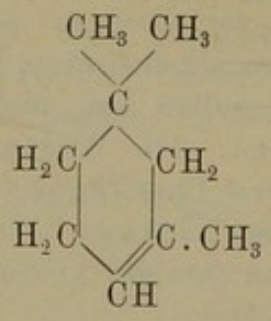
Diese Konstitution wurde seitens Harries und Weil[6]) durch die Synthese bestätigt. Sie fanden nämlich, daß der aliphatische ungesättigte Alkohol 2, 6-Dimethylhepten-2-ol-6 (I.) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid in ein Trimethylcyklohexen von den Eigenschaften des α-Cyklogeraniolens (II.) übergeht:

I.



$= H_2O +$

II.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2493 (1902). — [2]) Ibid. **32**, 2568 (1899). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **297**, 113 (1897); vgl. v. Braun, ibid. **314**, 176 (1901). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2727 (1893). — [5]) Tiemann und Schmidt, ibid. **33**, 3711 (1900). — [6]) Ibid. **37**, 848 (1904).

Dieses siedet bei 139 bis 141° und hat bei 21,5° das spez. Gew. 0,7911. Nach Wallach[1]) liefert das α-Cyklogeraniolen ein Nitrosat, $C_9H_{16}N_2O_4$, welches bei 103° schmilzt.

Bei der „erschöpfenden Bromierung", welche in der Einwirkung von überschüssigem Brom auf die mit Bromwasserstoff gesättigten Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von etwas Jod und wochenlangem Stehen in zerstreutem Tageslicht besteht (v. Baeyer und Villiger[2]), wird α-Cyklogeraniolen in Derivate des Benzols verwandelt. Dieser Fall gewährt einen interessanten Einblick in den Mechanismus der Umlagerung, welche eine gem-Dimethylcyklohexanverbindung dabei erleidet. Da durch eine Reihe von Reaktionen einerseits Hemimellitsäure, andererseits Trimellitsäure als Endprodukte erhalten wurden, so findet die Aufspaltung bzw. das Zusammenschweißen des Sechsringes zum Benzolring, unter Beteiligung der einen gem-Methylgruppe, in zwei Richtungen statt (s. Formeln S. 720):

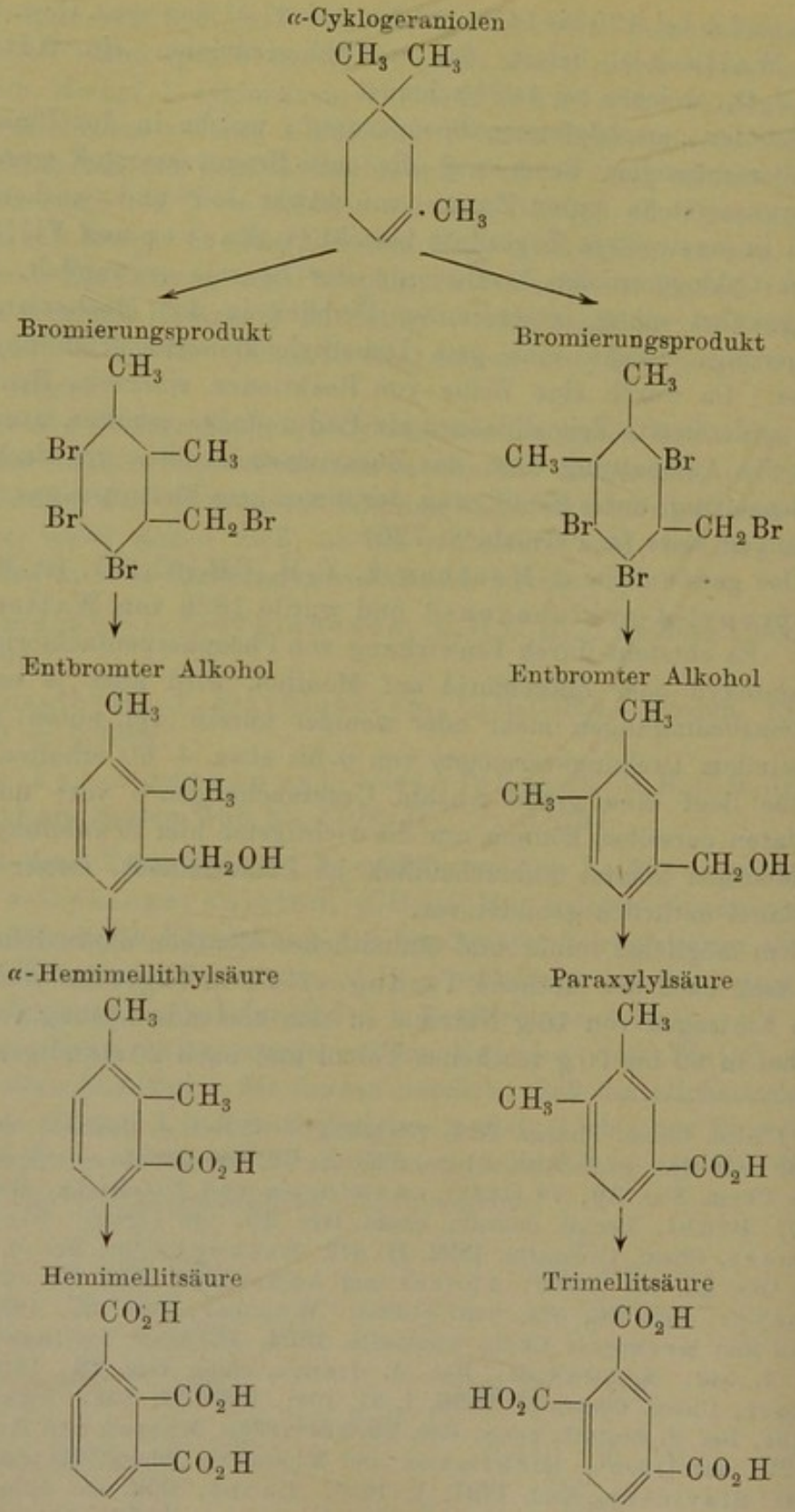
Das gewöhnliche d-Menthen-3, $C_6H_8(CH_3)(C_3H_7)$, ist Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexen-3 und wurde 1839 von Walter[3]) entdeckt. Es entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Phosphorpentoxyd oder Zinkchlorid auf Menthol, wird aber je nach den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger unrein (vgl. unten) und mit wechselndem Drehungsvermögen von 0 bis etwa + 60 erhalten. Über dasselbe liegt eine große Anzahl Untersuchungen[4]) vor; unter den Resultaten derselben können nur die wichtigsten hier Erwähnung finden.

Menthen kommt wahrscheinlich im Pfefferminzöl, ferner in dem Thymianöl natürlich gebildet vor.

Um möglichst reines und einheitliches Menthen darzustellen, verfährt man nach der Methode Tschugaeffs[5]) in folgender Weise. Die durch Eintragen von 16 g Natrium in eine siedende Lösung von 100 g Menthol in 60 bis 70 g trockenes Toluol und nach 20 stündigem Sieden

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **324**, 97 (1902). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2431 (1899). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **32**, 289 (1839). — [4]) Moriya, Journ. Chem. Soc. **39**, 79 (1881); Atkinson und Yoshida, ibid. **41**, 53 (1882); Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 142 (1892); Sieker und Krämers, Chem. Centralbl. **1892**, II, 479; Berkenheim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 686 (1892); Andres und Andrejeff, ibid. **25**, 609 (1892); v. Baeyer, ibid. **26**, 824, 2267 (1893); Wagner, ibid. **27**, 1636 (1904); Urban und Kremers, Chem. Centralbl. **1894**, II, 239; Tolloczko, ibid. **1895**, I, 543; Kondakow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1618 (1895); Kishner, Chem. Centralbl. **1896**, I, 37, 108; **1900**, I, 958; Jünger und Klages, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 314 (1896); Masson und Reychler, ibid. **29**, 1843 (1896); Richtmann und Kremers, Chem. Centralbl. **1897**, I, 104; Slavinsky, ibid. **1897**, I, 1058; Labbé, Bull. soc. chim. [3] **19**, 1010 (1898); Tschugaeff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3334 (1899); **35**, 2470; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1347; Konowalow, ibid. **1900**, I, 1101; Zelinsky und Zelikow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3253 (1901); Mahla, ibid. **36**, 484 (1903); Zelikow, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1441. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3333 (1899).



erhaltene Lösung von Mentholnatrium wird vom überschüssigen Natrium abgegossen und nach Hinzufügen von 250 ccm wasserfreiem Äther mit etwas mehr als der theoretischen Menge Schwefelkohlenstoff allmählich unter Wasserkühlung versetzt. Es wird zu der hellbraunen

Flüssigkeit in der Kälte die theoretische Menge Methyljodid hinzugesetzt, und nach Beendigung der ziemlich energischen Reaktion einige Stunden erwärmt. Nach Zusatz von Wasser wird aus der oberen Schicht Äther und Toluol, zuletzt unter vermindertem Druck, entfernt und der Rückstand in 100 ccm Alkohol gegossen. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer Kristallmasse des Methylesters der Menthylxanthogensäure, $C_{10}H_{19}O.CS.SCH_3$, welcher in schönen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 39° kristallisiert. Er zerfällt bei der trockenen Destillation in Menthen und Merkaptan (S. 395). Die übergehende, gelblich gefärbte und äußerst übelriechende Flüssigkeit wird in einer gut gekühlten Vorlage gesammelt, und der Rückstand nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile auf dem Wasserbade mehrmals destilliert, ev. nach ein- bis zweistündigem Kochen über Natrium.

Das reine d-Menthen stellt eine wasserhelle, bei 167,9° (Druck 751 mm) siedende Flüssigkeit dar, vom spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}8122$ und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +116{,}74$[1]).

Mit Nitrosylchlorid verbindet sich Menthen zu dem Nitrosochlorid, $(C_{10}H_{18}NOCl)_2$, (Sieker und Kremers), welches, bei 127° schmelzend und mit $[\alpha]_D = +230{,}1$ (in Benzol: $c = 4{,}735$[1]), zur Identifizierung desselben geeignet ist. Wird es mit alkoholischem Kali gekocht oder für sich auf 115° erhitzt, so geht es in das Nitrosomenthen (Urban und Kremers) vom Schmelzp. 62 bis 62,5° (Tschugaeff) über. Letzteres ist das Oxim des p-Menthen-4-ons-3 (S. 750), und entsteht demgemäß aus diesem Keton mit Hydroxylamin. Es gelang Tschugaeff[1]), dieses Keton vermittelst Natrium und Alkohol zu reinem l-Menthol zu reduzieren. Durch die Existenz der Reihe:

l-Menthol → d-Menthen → d-Menthennitrosochlorid → Menthen-4-on-oxim → Menthen-4-on-3 → l-Menthol,

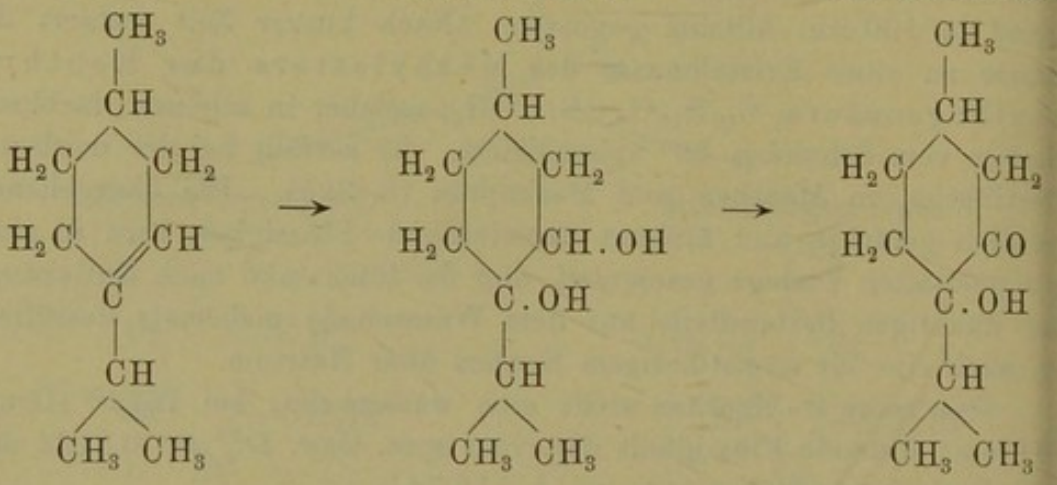
ist die Reinheit des d-Menthens und seine Konstitution sichergestellt. Sowohl durch Reduktion des sogenannten Nitrosomenthens mit Zinkstaub und Eisessig (Urban u. Kremers), wie auch des Menthennitrosochlorids (Tschugaeff) mit Natrium und Alkohol entsteht l-Menthylamin (S. 614).

Schon früher wurde die Konstitution des Menthens durch eine eingehende Untersuchung von Wagner[2]) sicher festgestellt. Das angewandte Präparat war allerdings durch Erhitzen von Menthylchlorid mit Anilin erhalten und daher nicht einheitlich, indem es eine Drehung $[\alpha]_D$ von nur +24,5 zeigte. Durch vorsichtige Oxydation mit verdünntem Kaliumpermanganat erhielt er zunächst den Menthenglykol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, dann bei weiterer Oxydation einen Ketonalkohol, $C_{10}H_{17}O(OH)$; als Endprodukte der Oxydation lieferte letzterer dieselben Säuren

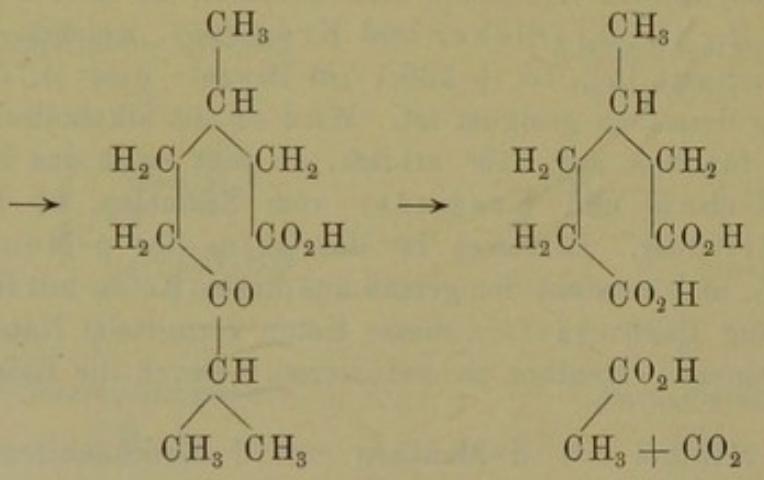
[1]) Tschugaeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1116 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, I, 1347. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1636 (1894).

(S. 661), welche bei der Oxydation des Menthons entstehen, nämlich Oxymenthylsäure sowie β-Methyladipinsäure, Essigsäure und Kohlensäure:

Menthen → Menthandiol-3, 4 → Menthanon-3-ol-4



→ Oxymenthylsäure → β-Methyladipinsäure



Ein Chlorderivat des gewöhnlichen Menthens, welches wahrscheinlich Chlor-3-menthen-3 ist, $C_{10}H_{17}Cl$, erhielten Jünger und Klages[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Menthon. Es siedet unter 35 mm Druck bei 110 bis 111° und ist in 3-Chlorcymol überführbar.

Isomere Menthene. Nach Tschugaeff[2]) ist nur das nach seiner oben erwähnten Methode dargestellte d-Menthen rein. Das aus Menthol über die Halogenverbindungen erhaltene Menthen besteht größtenteils aus dem obigen Menthen-3, welches durch sein festes Nitrosochlorid charakterisiert ist. Durch wasserabspaltende Mittel wird ein anderes Menthen, wahrscheinlich Menthen-4, $C_{10}H_{18}$, erhalten, welches ein öliges Additionsprodukt mit Nitrosylchlorid gibt. Für ein derartiges durch Erhitzen von l-Menthol mit Bortrioxyd dargestelltes

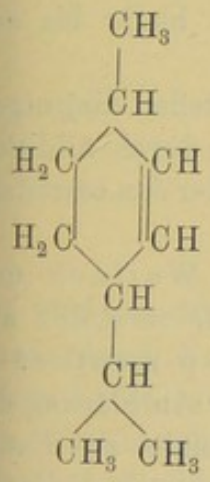
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 314 (1896). — [2]) Chem. Centralbl. **1904**, I, 1348.

Präparat wurde der Siedepunkt zu 167 bis 168,5°, D_4^{20} zu 0,8063 und $[\alpha]_D$ zu + 5,12 erhalten.

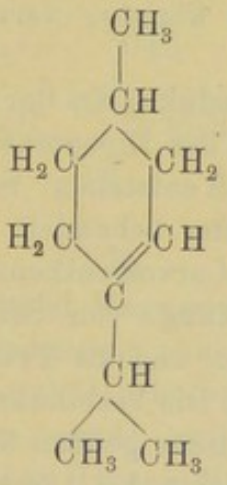
Ein von Wallach[1]) aus l-Menthylamin erhaltenes isomeres Menthen (S. 615), mit dem Siedep. 170 bis 171°, dem spez. Gew. 0,811 bei 18° und dem $[\alpha]_D = + 89{,}37$, ist mit keinem der obigen Körper identisch. Tschugaeff faßt dieses Menthen als das strukturisomere Menthen-2 auf. Die Konstitution der drei von Menthol sich ableitenden Menthene wäre daher die folgende:

Menthen-2
aus l-Menthylamin
(Wallach)



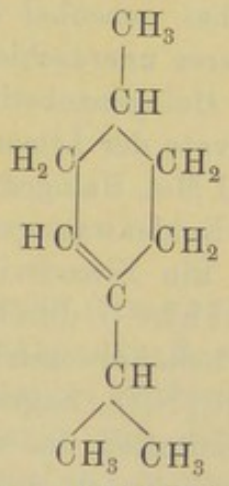
Siedep. 170 bis 171°;
$D = 0{,}811$ (18°)

Gewöhnliches
Menthen-3
aus Menthol nach der
Xanthogenatmethode
(Tschugaeff)



Siedep. 167,9°;
$D_4^{20} = 0{,}8122$

Menthen-4
aus Menthol durch
Wasserabspaltung
(Tschugaeff)



Siedep. 167 bis 168,5°;
$D_4^{20} = 0{,}8063$

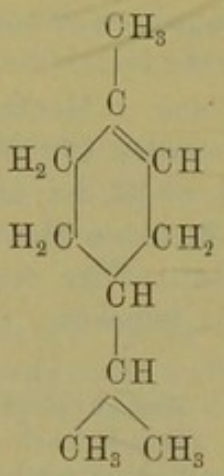
Die Konstitution des Menthens-2 soll auch einem Kohlenwasserstoff Cineolen, $C_{10}H_{18}$, zukommen[2]), welcher durch Erhitzen von Cineol mit stark konzentrierter Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Gegenwart von Quecksilber entsteht. Es siedet bei 165 bis 167° und zeigt das spez. Gew. $D^{18} = 0{,}8240$. Die Darstellungsweise läßt berechtigten Zweifel gegen die ungesättigte Natur dieses Produktes aufkommen.

Zu erwähnen ist noch, daß Kondakow und Schindelmeiser[3]) linksdrehende Menthene sowie ein inaktives Menthen von Menthol ausgehend dargestellt haben, deren Einheitlichkeit und Konstitution jedoch nicht festgestellt sind.

Carvomenthen, p-Menthen-1, entsteht aus Carvomenthylbromid mit Chinolin (v. Baeyer[4]), oder von Carvomenthol mit Kaliumbisulfat (Wallach), und hat wahrscheinlich die Konstitution:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 278 (1898). — [2]) Thoms u. Molle, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1350. — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **67**, 193 (1903). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 824 (1893); vgl. Kondakow u. Lutschinin, Journ. prakt. Chem. [2] **60**, 273 (1899).

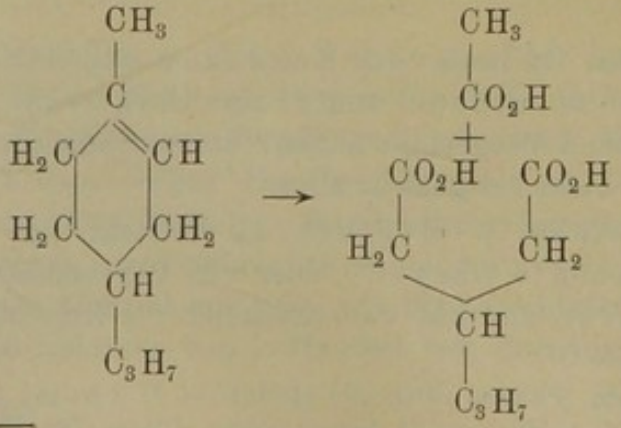


Es siedet bei 175 bis 176°. Ob es einheitlich oder mit Menthen-2, welches nebenbei entstehen könnte, verunreinigt ist, bleibt bis auf weiteres unentschieden.

Halogensubstitutionsprodukte des Carvomenthens stellen diejenigen Derivate der Limonene und des Dipentens dar, welche durch Addition von 1 Mol. Halogenwasserstoff entstehen. Sie werden unter den betreffenden Kohlenwasserstoffen später behandelt.

Ein Nitroderivat des Carvomenthens wurde von Wallach und Beschke[1]) durch Einwirkung von Salpetersäure ($D = 1{,}38$) auf α-Phellandrennitrit erhalten und als Trinitro-2,5,6-p-menthen-1, $C_{10}H_{15}N_3O_6$, angesprochen. Die Verbindung, welche zur Aufklärung der Konstitution des α-Phellandrens gedient hat (S. 140), bildet aus Essigäther schwach gelblich gefärbte, bei 136 bis 137° schmelzende Prismen.

Mit den Menthenen isomer ist Dihydrolimonen oder Dihydrophellandren, $C_{10}H_{18}$, welches Semmler[2]) von Limonenmonohydrochlorid bzw. Phellandren ausgehend durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Amylalkohol) darstellte. Das spez. Gew. beträgt 0,829, der Siedepunkt ist je nach dem Ursprung 173 bis 174° bzw. 171 bis 172°. Als Oxydationsprodukt mit Kaliumpermanganat geben beide Körper β-Isopropylglutarsäure und Essigsäure, weshalb Semmler sie für identisch ansprach und ihnen folgende Konstitution des Carvomenthens zuerteilte:

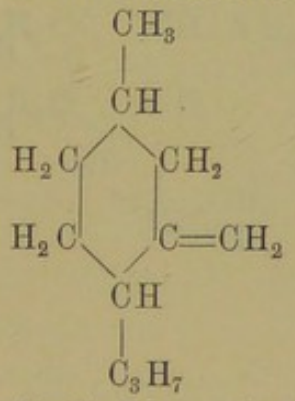


[1]) Ann. Chem. Pharm. **336**, 9 (1904). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1035, 1036 (1903).

Isomer mit den Menthenen sind ferner die beiden Dekananaphtylene, $C_{10}H_{18}$, welche Markownikow und Rudewitsch[1]) durch Einwirkung von Natriumacetat bei 250° bzw. von Chinolin auf die Monochloride des Dekannaphtens erhielten. Sie sieden bei 167,5 bis 169° bzw. 169 bis 171°.

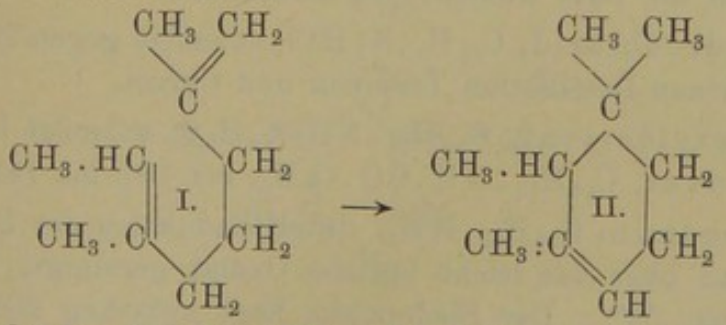
Über ein weiteres p-Menthen, das Thymomenthen, $C_{10}H_{18}$, welches durch Wasserabspaltung von Thymomenthol oder Hexahydrothymol entsteht, vgl. bei Brunel[2]).

Ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}$ ist Methomenthen, $C_{10}H_{18}:CH_2$, von der Konstitution:



Es wird aus Menthon vermittelst Magnesiummethyljodid (Grignard[3]), sowie durch Kohlendioxydabspaltung von der Menthan-oxy-3-essigsäure-3 (Wallach und Speranski[4]) erhalten und siedet bei 196 bis 197°.

Cyklodihydromyrcen wurde von Semmler[5]) von dem im Bayöl vorfindlichen olefinischen Terpen Myrcen ausgehend dargestellt. Myrcen nimmt, mit Natrium und Alkohol behandelt, zwei Atome Wasserstoff auf, unter Bildung des olefinischen Dihydromyrcens (I.), welches durch Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure, unter Aufnahme von Wasser und nachherige Abspaltung desselben, in Cyklodihydromyrcen (II.) verwandelt wird:



Letzteres siedet bei 169 bis 172° und hat das spez. Gew. 0,828.

2. Aminoderivate der Cyklohexene und Homologen.

Von diesen Verbindungen sind bisher nur folgende Repräsentanten bekannt.

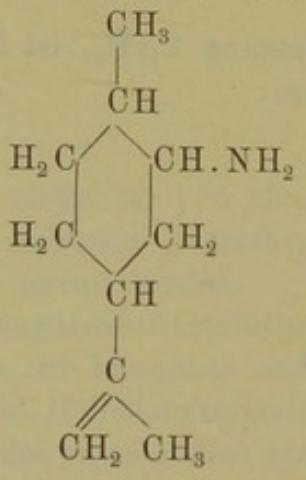
---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 586 (1898); Chem. Centralbl. **1899**, I, 176. — [2]) Compt. rend. **142**, 252 (1905). — [3]) Chem. Centralbl. **1901**, II, 624. — [4]) Ibid. **1902**, I, 1294. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3128 (1901).

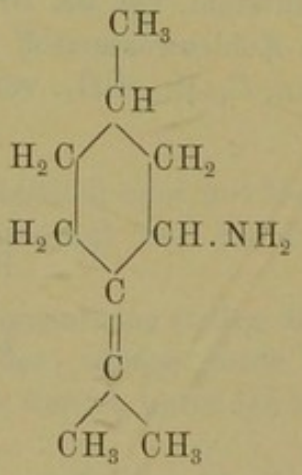
Trimethyl-1, 3, 3-amino-5-cyklohexen oder Isophorylamin, $(CH_3)_3 . C_6H_6 . NH_2$, wird durch Reduktion des Isoacetophoronoxims (S. 746) erhalten (Knövenagel und C. Fischer[1]). Sein Benzoylderivat, $C_9H_{15} . NH . CO . C_6H_5$, bildet bei 122° schmelzende Nadeln.

Von den ungesättigten Aminen der Menthenreihe kennt man Dihydrocarvylamin und Pulegonamin von der Konstitution:

Dihydrocarvylamin



Pulegonamin



Dihydrocarvylamin, $C_{10}H_{17} . NH_2$, oder Amino-2-menthen-8, 9, wurde zuerst von Goldschmidt[2]) durch Reduktion von Carvoxim mit Natriumamalgam und später von Bach[3]) sowie von Lampe[4]) durch Erhitzen von Carvon mit Ammoniumformiat erhalten. Es wurde als das um zwei Atome Wasserstoff ärmere Carvylamin, $C_{10}H_{15} . NH_2$, angesprochen. Wallach[5]), welcher die Base durch Reduktion von Carvoxim mit Natrium und Alkohol darstellte, ermittelte ihre wahre Konstitution. Sie kommt sowohl inaktiv wie aktiv vor, siedet bei 218 bis 220° und hat das spez. Gew. 0,8875 bei 20°. Aus der Luft zieht die Base Kohlensäure lebhaft an.

Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{19}N . HCl$, schmilzt gegen 200° und gibt bei der trockenen Destillation Terpinen und Cymol.

Das Acetylderivat, $C_{10}H_{17} . NH . C_2H_3O$, schmilzt bei 132°, das Benzoylderivat, $C_{10}H_{17} . NH . CO . C_6H_5$, bei 181 bis 182°.

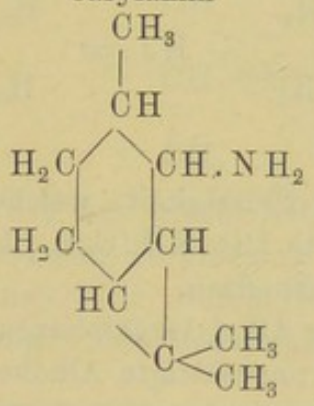
Pulegonamin, $C_{10}H_{17} . NH_2$, durch Reduktion des Pulegonoxims gewonnen und über das leicht lösliche Oxalat gereinigt, ist fest und schmilzt gegen 50°. Der Siedepunkt liegt zwischen 205 und 210°. Das aus dem Hydrochlorid, $C_{10}H_{19}N . HCl$, gewonnene Carbamid, $C_{10}H_{17} . NH . CO . NH_2$, schmilzt bei 104 bis 105°, der Phenylharnstoff, $C_{10}H_{17} . NH . CO . NH . C_6H_5$, bei 154 bis 155° (Wallach[6]).

---

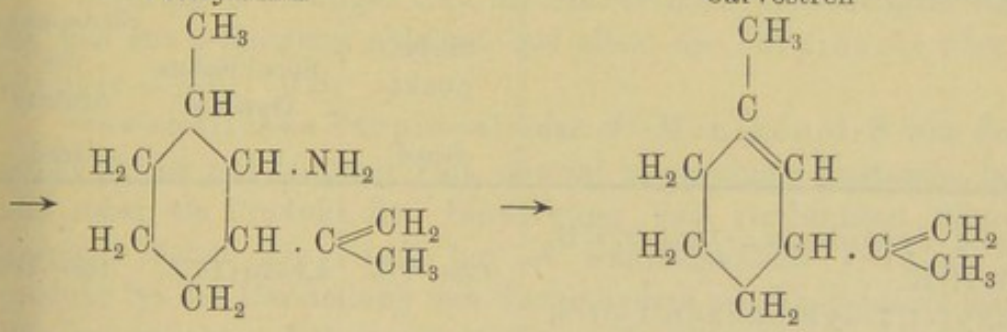
[1]) Ann. Chem. Pharm. **297**, 191 (1897). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 486 (1887). — [3]) Ibid. **20**, 114 (1887). — [4]) Inaug.-Diss., Göttingen 1889. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 120 (1893); Chem. Centralbl. **1898**, I, 573. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 347 (1896).

Zu der m-Menthenreihe gehört das Vestrylamin, $C_{10}H_{17} . NH_2$, welches von v. Baeyer[1]) durch Umlagerung des Carylamins, einer aus Caron sich herleitenden Base erhalten wurde, welche darin unter Abspaltung des Trimethylenringes übergeht, wenn es mit Salzsäure auf dem Wasserbade längere Zeit eingedampft wird. Das Hydrochlorid des Vestrylamins gibt bei der trockenen Destillation Carvestren:

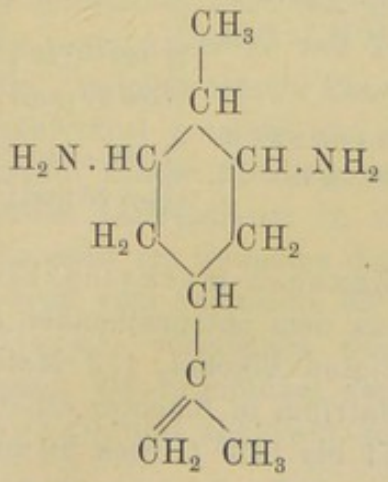
Carylamin



Vestrylamin → Carvestren



Ein Diamin der para-Reihe ist das Dihydrocarvyldiamin oder Diamino-2, 6-menthen-8, 9, welches Harries und Mayrhofer[2]) durch Reduktion des Oxaminocarvoxims (s. dieses) erhielten, die Konstitution



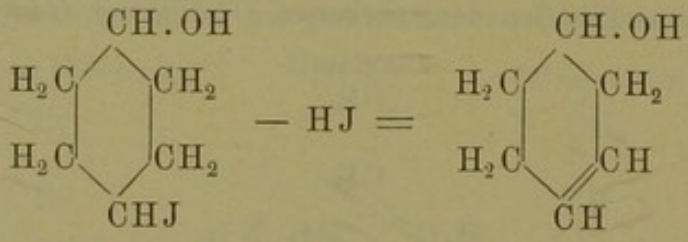
besitzt und bei 258 bis 260° siedet. Die Dibenzoylverbindung schmilzt bei 275 bis 276°.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3486 (1894); **31**, 1405 (1898). — [2]) Ibid. **32**, 1345 (1899).

3. Alkohole der Cyklohexenreihe.

Cyklohexen-3-ol-1 oder Δ^3-Tetrahydrophenol, $C_6H_9.OH$, entsteht beim Erhitzen des Chinitjodhydrins oder Jod-4-cyklohexanols-1 mit Chinolin (v. Baeyer[1]):



als caprylalkoholähnliche Flüssigkeit, welche bei 166° siedet. Sein Phenylurethan, $C_6H_9.O.CO.NH.C_6H_5$, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche bei 79° schmelzen.

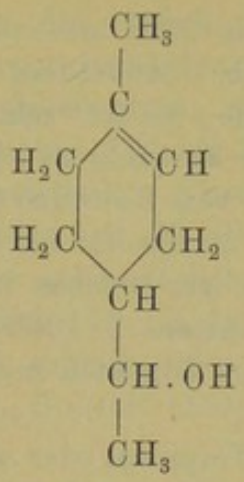
Durch Reduktion der Alkyl-1-cyklohexen-1-one-3 (S. 744 ff.) erhielt Knövenagel[2]) folgende ungesättigte Alkohole:

	Siedepunkt Grad	Spezifisches Gewicht	Siedepunkt des Acetats Grad
Methyl-1-cyklohexen-1-ol-3, $CH_3.C_6H_8.OH$	175—176	0,9320 (15°)	188—189
Dimethyl-1,3-cyklohexen-1-ol-3, $(CH_3)_2.C_6H_7.OH$	187	0,9056 (15°)	195—196
Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen-1-ol-3, $C_3H_7(CH_3).C_6H_7.OH$	224	0,990 (15°)	228
Methyl-1-isobutyl-3-cyklohexen-1-ol-3, $C_4H_9(CH_3).C_6H_7.OH$	127—129 bei 20 mm	0,8909 (21,5°)	132—134 (18 mm)
Methyl-1-hexyl-3-cyklohexen-1-ol-3, $C_6H_{13}(CH_3)C_6H_7.OH$	147—149 bei 20 mm	0,8840 (21,5°)	154—156 (22 mm)

Methyl-1-cyklohexen-1-methylcarbinol-2, $CH_3.C_6H_8.CH(OH).CH_3$, entsteht aus dem entsprechenden Keton, $CH_3.C_6H_8.CO.CH_3$, neben dem gesättigten Alkohol, 1,2-Methylhexamethylenmethylcarbinol, wenn es mit Natrium in feuchter ätherischer Lösung reduziert wird. Es siedet bei 141 bis 143° (Druck 50 mm [3]).

Die entsprechende 1,4-Verbindung, ein niedrigeres Homologes des Terpineols von der Konstitution eines Methyl-1-cyklohexen-1-methylcarbinols-4:

[1]) Ann. Chem. Pharm. **278**, 88 (1894). — [2]) Ibid. **289**, 131 (1895). — [3]) Kipping und Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **57**, 13 (1890).



bildet sich nach Wallach[1]) aus einem Keton, welches von dem im flüssigen Terpineol vorhandenen Terpineol (S. 640) vom Schmelzp. 32° bei der Oxydation gewonnen wird, durch Reduktion mit Natrium in feuchter ätherischer Lösung. Der Siedepunkt liegt bei 212 bis 213°.

Theoretisch wichtiger sind die einwertigen, ungesättigten Alkohole, die sich aus p-Menthan ableiten, vor allem die Terpineole oder Menthenole, $C_{10}H_{17}.OH$.

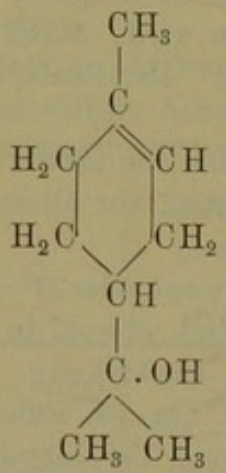
Gewöhnliches Terpineol oder Δ^1-Menthenol-8 vom Schmelzpunkt 35° ist seit längerer Zeit, obwohl in unreinem Zustande, bekannt, und zwar als Produkt der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Terpin. Schon Deville[2]) hat es wahrscheinlich 1849 als Nebenprodukt bei der Darstellung von Terpinhydrat aus Terpentinöl unter den Händen gehabt. Flavitzki[3]) lehrte unreines Terpineol durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die alkoholische Lösung des Terpentinöls gewinnen. Aus fertigem Terpinhydrat hat es zuerst Tilden[4]) erhalten, während Wallach[5]) die Bedingungen für seine Darstellung auf diesem Wege näher feststellte; nach ihm gibt verdünnte Phosphorsäure (von 20 Proz.) die beste Ausbeute von Terpineol.

Das Handelsprodukt, welches durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Terpinhydrat entsteht und als „flüssiges Terpineol" bezeichnet wird, ist wegen seines Fliedergeruches in der Parfümerie sehr beliebt und als mildes Antiseptikum in vielen Zahn- und Mundwässern angewandt. Es stellt ein Gemenge dar, worin das vorliegende gewöhnliche feste Terpineol vom Schmelzp. 35° vorherrscht. Letzteres wurde darin von Wallach[6]) vermittelst des Phenylurethans nachgewiesen; dasselbe zeigten die Ergebnisse der Oxydation (Tiemann und Schmidt[7]). Stephan und Helle[8]) schieden es später durch

[1]) Chem. Centralbl. **1902**, I, 1294. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **71**, 351 (1849). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2354 (1879); vgl. Godlewsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 203 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, I, 1241. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 848 (1879); Jahresber. **1878**, 639. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 247, 264 (1885). — [6]) Loc. cit. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1783 (1895). — [8]) Ibid. **35**, 2148 (1902).

Ausfrieren der bei 218 bis 220° siedenden Fraktion des „flüssigen Terpineols“ in Substanz ab. Außerdem enthält das Handelsprodukt das unten zu beschreibende, bei 32° schmelzende $\Delta^{8(9)}$-Menthenol-1, welches beim Abkühlen der Fraktion 212 bis 215° auskristallisiert. Ob jenes oder dieses mit dem von Bouchardat und Voiry[1]) erhaltenen „Terpinol“ vom Schmelzp. 30 bis 32° (in Deutschland als festes Terpineol“ bezeichnet) identisch ist, welches bei der Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure (höchstens 1 : 1000) auf Terpinhydrat und auch durch längeres Erhitzen von Dipenten mit Eisessig entsteht[2]), scheint unentschieden zu sein.

Das gewöhnliche feste Terpineol oder Δ^{1}-Menthenol-8 kommt sowohl aktiv wie racemisch vor und besitzt, wie ausführlich im theoretischen Teil (S. 120) angegeben, die Konstitution



Es entsteht in aktiver Form, wie Semmler[3]) fand, durch Ersetzen des Halogenatoms in aktivem Monohydrobromid des Limonens mit Hydroxyl, sowie durch Behandlung von Linalaol mit Eisessig, Eisessig-Schwefelsäure oder Ameisensäure (Stephan[4]). Die racemische Modifikation entsteht in ähnlicher Weise synthetisch aus dem olefinischen Terpenalkohol Geraniol[5]). Alle diese festen Terpineole schmelzen bei 35° und sieden bei 217 bis 218°; das spez. Gew. der inaktiven Form beträgt $D_{15}^{15} = 0{,}939$ (Stephan und Helle). Die totale Synthese des Körpers seitens Perkin wurde schon S. 124 besprochen.

Auch in der Natur kommt das gewöhnliche Terpineol vor. Die feste, inaktive Form ist in Cajeputöl, die linksdrehende im Niaouliöl, die rechtsdrehende im Liebstock-, Cardemomen- und Majoranöl, im letzteren jedoch flüssig, aufgefunden worden. Flüssiges Terpineol kommt außerdem in Campheröl, Kuromojiöl, Kesso- und Erigeronöl vor[6]).

Das Polarisationsvermögen der festen, aktiven Modifikationen ist schwankend und beträgt beim synthetischen l-Terpineol bis — 117,5.

---

[1]) Compt. rend. **104**, 996 (1887). — [2]) Bouchardat u. Lafont, ibid. **102**, 1555 (1886). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2190 (1895). — [4]) Journ. prakt. Chem. [2] **58**, 109 (1898). — [5]) Stephan, ibid. **60**, 244 (1899). — [6]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle (1899), S. 201.

Chemisch verhalten sich die optisch isomeren Terpineole völlig ähnlich. Als ungesättigte Körper verbinden sie sich mit einem Molekül Brom zu einem Dibromid (siehe unten), mit Nitrosylchlorid zu dem Nitrosochlorid vom Schmelzp. 112 bis 113°. Letzteres setzt sich weiter mit Basen zu charakteristischen Nitrolaminen um (Wallach [1]); das Terpineolnitrolpiperidin, $C_{10}H_{17}(OH)(NO).NC_5H_{10}$, aus inaktivem Material, ist in Äther schwerlöslich und schmilzt, aus heißem Methylalkohol kristallisiert, bei 159 bis 160°, aus aktivem wird ein niedriger, bei 151 bis 152° schmelzendes Derivat erhalten [2]). Das Terpineolnitrolanilin, $C_{10}H_{17}(OH)(NO).NH.C_6H_5$, schmilzt bei 155 bis 156°.

Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff geht Terpineolnitrosochlorid in ein Oxim eines ungesättigten Oxyketons über, welches beim Kochen mit Säuren inaktives Carvon liefert. Dadurch wird die totale Synthese des Carvons vermittelt, wie später unter letzterem näher erläutert wird.

Als Alkohol gibt Terpineol wegen der leicht stattfindenden Wasserabspaltung nur schwierig Ester. Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure geht es in Terpinhydrat über [3]), beim Kochen damit verliert es Wasser und liefert Terpinen, wenig Dipenten und Cineol. Kaliumbisulfat erzeugt hauptsächlich Dipenten, Phosphorsäure und Oxalsäure hauptsächlich Terpinolen [4]). Mit Phenylisocyanat entsteht das Urethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 113°.

Mit Halogenwasserstoffsäuren reagiert Terpineol unter Bildung der 1, 4-Dihalogenmenthane oder Dihalogenwasserstoffadditionsprodukte des Dipentens. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure reagiert besonders leicht, und das entstehende Dihydrojodid kann zum schnellen Nachweis des Terpineols dienen [5]).

Merkuriverbindungen des Terpineols haben Sand und Singer [6]) dargestellt.

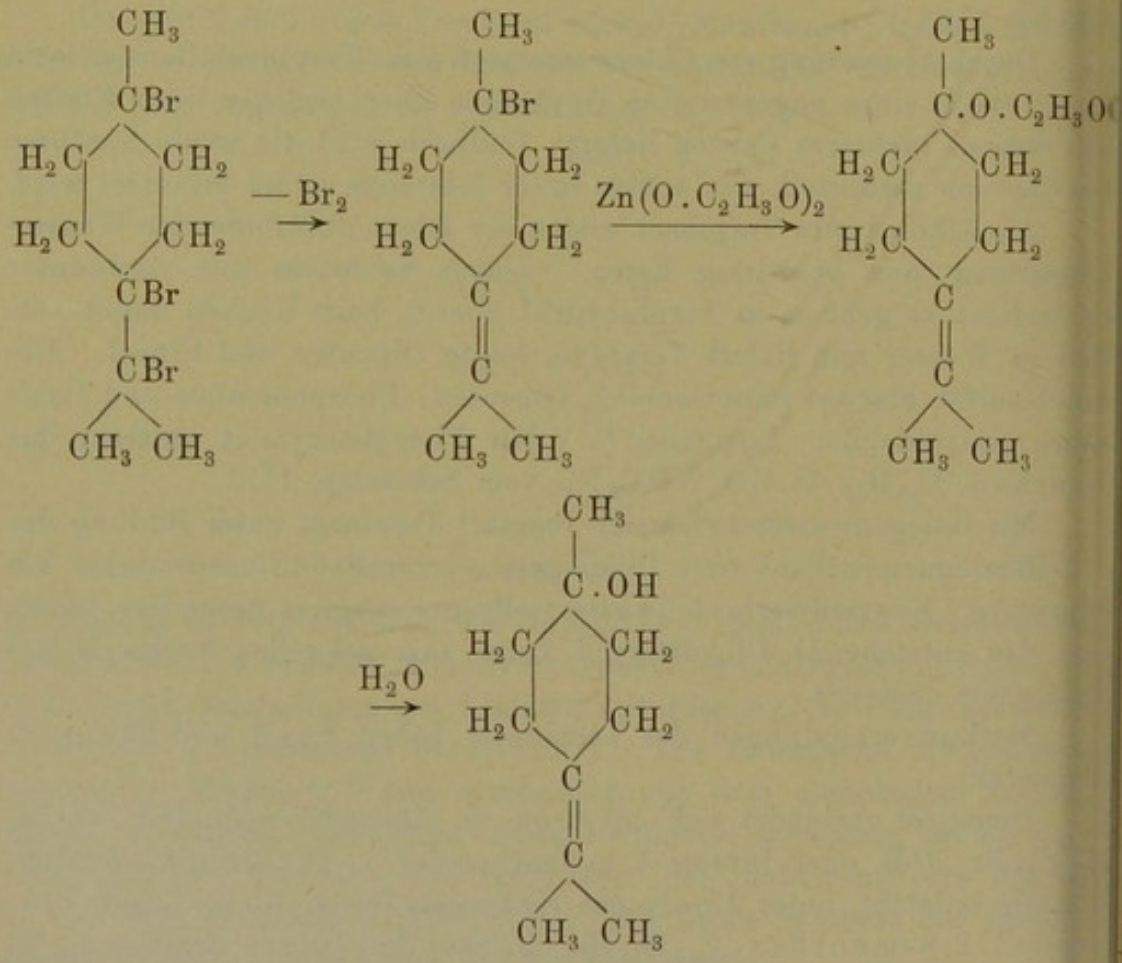
Terpineol verbindet sich mit Brom zu einem flüssigen Dibromid, $C_{10}H_{17}Br_2.OH$, oder Dibrom-1, 2-menthanol-8 [7]). Mit Bromwasserstoff-Eisessig entsteht, unter Ersatz des Hydroxyls durch Brom, öliges Tribrom-1, 2, 8-menthan, $C_{10}H_{17}Br_3$, welches dann durch Bromierung in Eisessiglösung Dipententetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, oder Tetrabrom-1, 2, 4, 8-menthan liefert [8]).

Isomere Terpineole. Außer dem gewöhnlichen Terpineol sind folgende vier isomere p-Menthenole bekannt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 120 (1893). — [2]) Schimmel u. Co., Ber. April 1897, S. 9. — [3]) Tiemann u. Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1781 (1895). — [4]) Wallach, Ann. Chem Pharm. **275**, 104 ff. (1893); v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 447 (1894). — [5]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **230**, 264 (1885). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3170 (1902). — [7]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **277**, 113 (1893). — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 440 (1894).

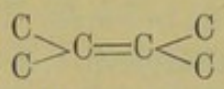
$\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1, $C_{10}H_{17}.OH$, erhielt v. Baeyer[1]) aus dem von Dipentendihydrobromid durch Bromierung entstehenden Tribrom-1, 4, 8-menthan (Schmelzp. 110°) in folgender Weise. Durch Reduktion des letzteren mit Zinkstaub und Eisessig werden wie gewöhnlich die beiden benachbarten Bromatome in 4 und 8 unter Erzeugung einer doppelten Bindung herausgenommen. Zugleich reagiert das dritte Bromatom in Stellung 1 mit dem Zinkacetat unter Bildung des Acetates vom $\Delta^{4(8)}$-Menthenol, welches durch Destillation im Vakuum (Siedep. 110 bis 120° bei 17 mm) gereinigt und mit alkoholischem Kali verseift wird:



Das $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1 kristallisiert aus Äther in dicken, bei 69 bis 70° schmelzenden Prismen, welche einen angenehmen Fliedergeruch zeigen. Von Kaliumpermanganat wird es in Menthantriol-1,4,8 $C_{10}H_{17}(OH)_3 + H_2O$, verwandelt, welches wasserfrei bei 110 bis 112° schmilzt. Mit Brom verbindet es sich zu dem Dibromid, $C_{10}H_{17}Br_2.OH$, oder Dibrom-4,8-menthanol-1 vom Schmelzp. 114 bis 115°. Mit Natriumnitritlösung erzeugt die alkoholisch salzsaure Lösung des Menthenols ein blaues Nitrosochlorid, dessen Acetat, $C_{10}H_{16}(O.C_2H_3O)NOCl$, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser aus-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 443, 815 (1894); v. Baeyer u. Blau ibid. 28, 2289 (1895).

gefällt, spitzige, himmelblaue, atlasglänzende Blätter bildet, welche bei 82° schmelzen. Die Verbindung ist für dieses Menthenol charakteristisch, indem blaue Nitrosochloride nur bei Körpern auftreten, welche zwei durch Doppelbindung vereinigte, tertiäre Kohlenstoffatome



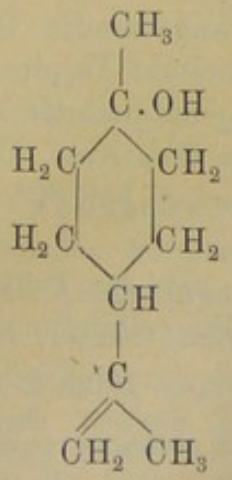
enthalten (Thiele). In dieser Weise hat v. Baeyer nachgewiesen, daß dieses Menthenol auch in dem flüssigen Terpineol enthalten ist, welches durch Einwirkung von Phosphorsäure oder Oxalsäure auf Terpin entsteht. Dagegen ist es im flüssigen Handelsterpineol nicht vorhanden.

Die Konstitution des $\Delta^{4(8)}$-Menthenols-1 erfolgt ferner daraus, daß es mit Bromwasserstoff-Eisessig Dipentendihydrobromid liefert. Tropft man das Acetat des Terpineols in siedendes Chinolin, so entsteht Terpinolen.

$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-1 wurde von Stephan und Helle[1]) aus dem flüssigen Terpineol des Handels durch Ausfrieren der bei 212 bis 215° siedenden Fraktion erhalten (vgl. oben S. 730). Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Nadeln von dem Schmelzp. 32 bis 33° und dem Siedep. 209 bis 210° (Druck 752 mm); das spez. Gew. beträgt bei 15° 0,923, bei 20° 0,919.

Das mit Carbanil entstehende Urethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NHC_6H_5$, dieses Terpineols schmilzt bei 85°. Mit Amylnitrit und Salzsäure wird ein farbloses Nitrosochlorid, $(C_{10}H_{17}(OH)NO.Cl)_2$, vom Schmelzp. 102 bis 103° gebildet.

Durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung entsteht zunächst das Menthantriol-1, 8, 9 (S. 640), welches dann mit Chromsäure in 1, 4-Methylhexahydroacetophenon und 1, 4-Tetrahydroacetophenon übergeht. Letztere lassen sich weiter in 1, 4-Hexahydro- und 1, 4-Tetrahydrotoluylsäure bzw. p-Toluylsäure überführen, wie schon S. 641 auseinandergesetzt wurde. Durch diese Abbaureaktionen ist die folgende Konstitution des ursprünglichen $\Delta^{8(9)}$-Menthenols sichergestellt (Stephan und Helle):

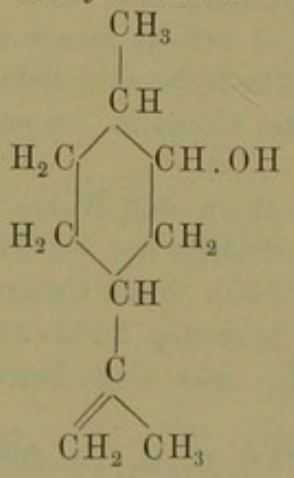


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2147 (1902).

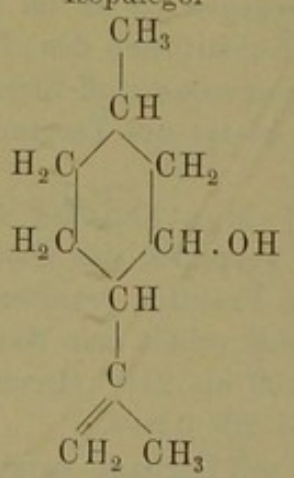
$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-1 nimmt zwei Atome Brom auf, und das Produkt gibt beim Stehen mit Bromwasserstoffeisessig ein 1, 8, 9-Tribrom-menthan, $C_{10}H_{17}Br_3$, welches bei 67° schmilzt und von Brom in Dipententetrabromid[1]), sowie mit methylalkoholischem Natriummethylat erhitzt, in ein flüssiges Monobromid, $C_{10}H_{15}Br$, übergeht, woraus durch Addition von Brom Pentabrom-1, 2, 8, 9, 9-menthan entsteht[2]).

Unter den sekundären p-Menthenolen sind folgende zwei bekannt, welche dem Carvomenthol und dem Menthol entsprechen:

Dihydrocarveol



Isopulegol



Dihydrocarveol oder $\Delta^{8(9)}$-Menthenol-2, $C_{10}H_{17}.OH$, wurde zuerst von Leuckart[3]) bei der Reduktion des Carvons mit Natrium und Alkohol dargestellt und als Carveol, $C_{10}H_{15}.OH$, angesprochen. Lampe[4]) zeigte kurz darauf, daß dem Körper die um zwei Wasserstoffatome reichere Formel eines Menthenols zukommt, was durch eine Untersuchung von Wallach in Gemeinschaft mit Kruse und Kerkhoff[5]) bestätigt wurde. Es entsteht ferner, neben Dipenten, bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Dihydrocarvylamin[6]).

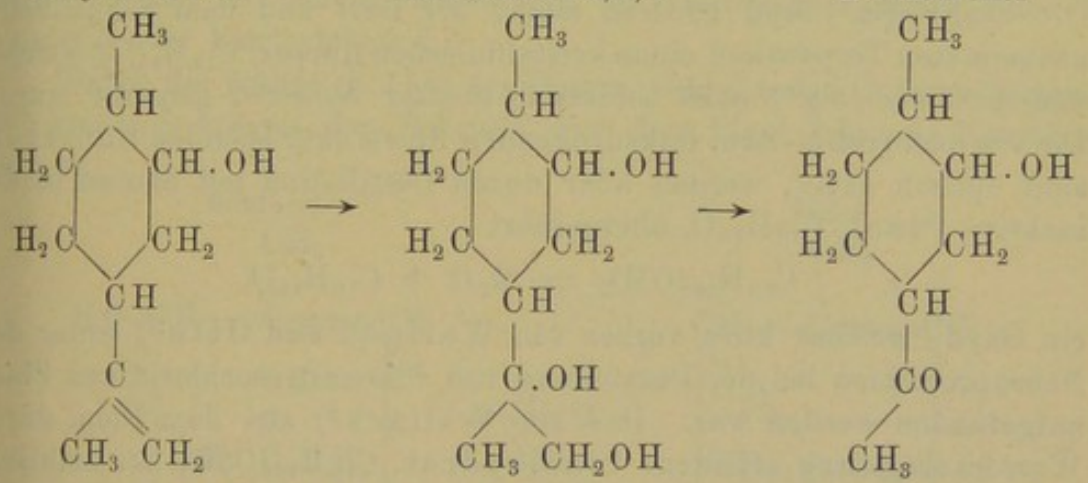
Dihydrocarveol siedet bei 224 bis 225° und besitzt einen angenehmen terpineolartigen Geruch. Das spez. Gew. beträgt bei 20° 0,927. Es dreht das polarisierte Licht in der gleichen Richtung, wie das als Ausgangsmaterial angewandte Carvon. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Terpinen. Wird aber die Wasserabspaltung nach der Xanthogenatmethode Tschugaeffs vorgenommen, so entsteht Limonen[7]). Das Urethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NHC_6H_5$, der aktiven Dihydrocarveole schmilzt bei 87°, das der racemischen Form bei 93°.

Theoretisches Interesse hat das Dihydrocarveol dadurch erlangt, daß das Vorkommen einer Doppelbindung in der Seitenkette bei den

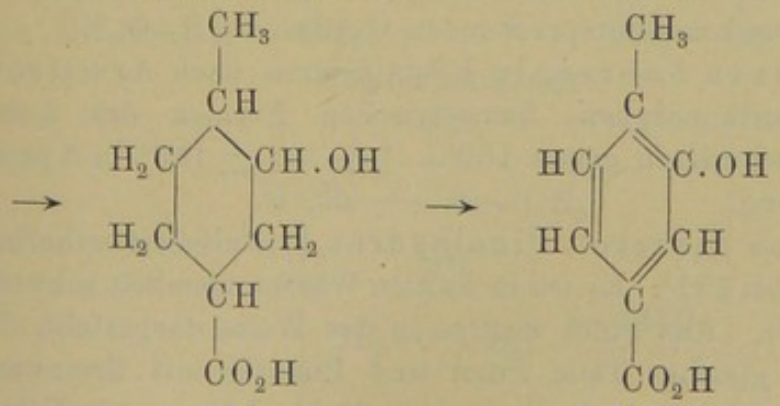
[1]) Wallach, Chem. Centralbl. **1902**, I, 1294. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **324**, 79 (1902). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 114 (1887). — [4]) Inaug.-Diss. Göttingen, 1889. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 110 (1893). — [6]) Ibid. **275**, 128 (1893). — [7]) Tschugaeff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 735 (1900).

Verbindungen der Carvongruppe an ihm zum ersten Male nachgewiesen wurde. Nachdem Wallach[1]) gezeigt hatte, daß jenes durch Oxydation in ein öliges Trioxyhexahydrocymol übergeht, machten nämlich Tiemann und Semmler[2]) die fundamental wichtige Beobachtung, daß letzteres Menthantriol-2, 8, 9 (S. 641) ist; folglich muß in Dihydrocarveol eine Doppelbindung $\Delta^{8(9)}$ vorhanden sein. Der Nachweis, durch welchen zugleich die Konstitution des Dihydrocarveols festgestellt wurde, fußte darauf, daß das erwähnte Trioxyhexahydrocymol bei der Oxydation mit stark verdünnter Chromsäurelösung einen Ketonalkohol vom Schmelzp. 58 bis 59° liefert, welcher durch Natriumhypobromit zu einer Oxysäure verwandelt wird; letztere muß Methyl-1-cyklohexanol-3-carbonsäure-4 sein, da sie beim Erhitzen mit Brom auf 190° m-Oxy-p-toluylsäure liefert:

Dihydrocarveol → Menthantriol-2, 8, 9 → Ketonalkohol



Methyl-1-cyklohexanol-2-carbonsäure-4 → m-Oxy-p-toluylsäure



Isopulegol oder $\Delta^{8(9)}$-Menthenol-3, $C_{10}H_{17}.OH$, dessen Konstitution oben angeführt wurde, entsteht als Essigsäureester beim Erhitzen von Citronellal mit Essigsäureanhydrid auf 160 bis 180° (Tiemann und Schmidt[3]). Reines rektifiziertes Citronellal erleidet dieselbe Verwandlung schon bei längerem Stehen[4]). Es ist ein menthol-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 155 (1893); **277**, 151 (1893); **279**, 386 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2141 (1895). — [3]) Ibid. **29**, 913 (1896); **30**, 27 (1897). — [4]) Labbé, Bull. soc. chim. [3] **21**, 1023 (1899).

artig riechendes Öl, welches unter 12 mm Druck bei 91° siedet, das spez. Gew. 0,9154 bei 17,5° und die Drehung $\alpha_D = -2°40'$ in 1 dm-Rohr zeigt. Gegen naszierenden Wasserstoff ist es beständig. Das Acetat, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, siedet unter 10 mm Druck bei 104 bis 105°[1]). Isopulegol entsteht außerdem beim Kochen des Menthandiols-3,8, (S. 637) mit verdünnter Schwefelsäure[2]).

Sobrerol und Pinol.

Das Sobrerol oder Menthen-1-diol-6,8, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, ist ein zweiwertiger Alkohol, welcher wegen seiner Wichtigkeit für die Aufklärung der Konstitution des Pinens viel Interesse beansprucht. In dieser Hinsicht wird auf unsere Darstellung im theoretischen Teil hingewiesen (S. 171 ff.)

Sobrero[3]) fand 1851 in einem der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzten Terpentinöl einen kristallinischen Körper, $C_{10}H_{18}O_2$, welcher von Armstrong[4]) nach seinem Entdecker Sobrerol genannt wurde. Die aus dem rechts- bzw. linksdrehenden Pinen entstehenden Sobrerole sind optisch aktiv, werden aber durch Destillation mit Säuren in das inaktive Pinol, $C_{10}H_{16}O$, übergeführt:

$$C_{10}H_{16}(OH)_2 = H_2O + C_{10}H_{16}O,$$

ein Oxyd, welches kurz vorher von Wallach und Otto[5]) unter den Nebenprodukten bei der Darstellung von Pinennitrosochlorid aus Pinen aufgefunden worden war. Das von Wallach[6]) aus dem Pinol durch Wasseranlagerung erhaltene Pinolhydrat, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, sei inaktives Sobrerol, eine Ansicht, deren Richtigkeit von Wallach bewiesen wurde. Sobrerol und Pinol stehen daher zueinander im Verhältnis eines Glykols, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, und des entsprechenden Oxydes, $C_{10}H_{16}O$.

Die aktiven Sobrerole kristallisieren nach Armstrong und Pope in enantiomorphen, hemiëdrischen Formen des monoklinen Systems und schmelzen gegen 150°. $[\alpha]_D = \pm 150°$ in 5 proz. alkoholischer Lösung.

Inaktives Sobrerol, Pinolhydrat, kristallisiert orthorhombisch und schmilzt bei 131°. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (1 : 30 bei 15°). Aus Pinol wird es in der Weise dargestellt, daß man ein Gemisch gleicher Teile Pinol und Eisessig mit Bromwasserstoff unter Kühlung sättigt und die dunkelgefärbte Lösung mit Natronlauge unter Umschüttelung behandelt. Nach Destillieren mit Wasserdampf wird das Pinolhydrat der Lösung durch Schütteln mit Äther entzogen (Wallach[6]). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 105 bis 115°

[1]) Barbier u. Léser, Compt. rend. **124**, 1308 (1897). — [2]) Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 148 (1905). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **80**, 106 (1851). — [4]) Chem.-Ztg. **1890**, 838; Journ. Chem. Soc. **59**, 311, 315 (1891); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, Ref. 763, 764 (1891). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **253**, 249 (1889). — [6]) Ibid. **259**, 309 (1890).

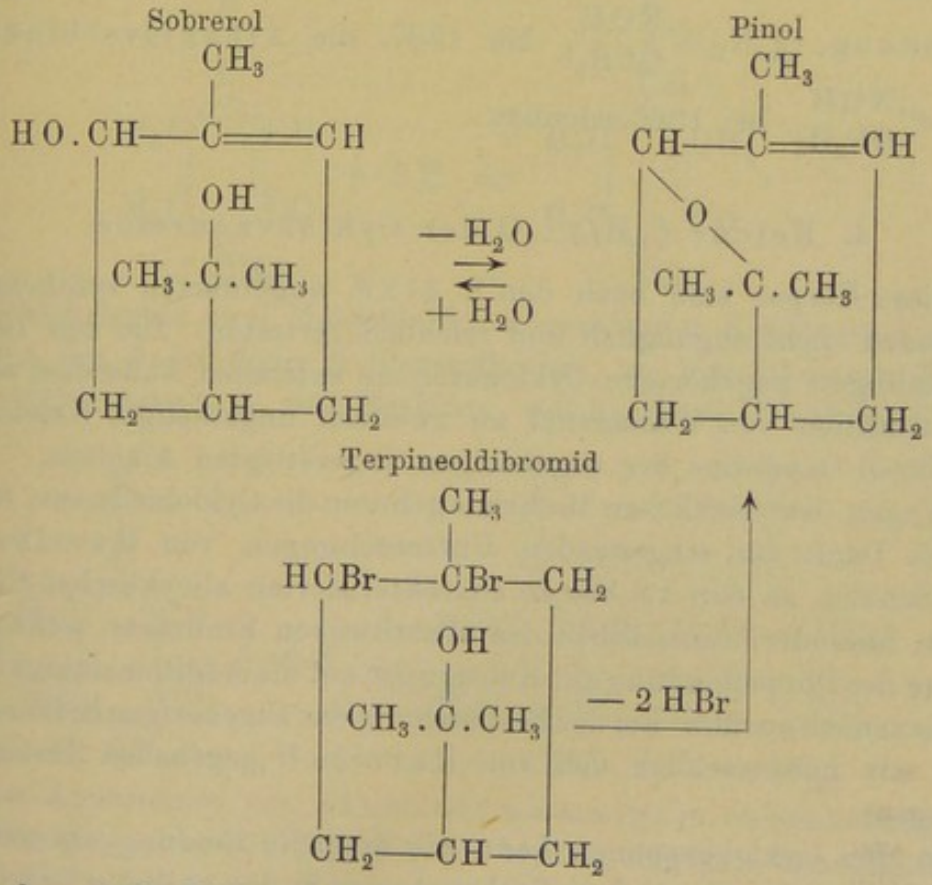
entsteht ein Acetat, $C_{10}H_{16}(O.C_2H_3O)_2$, welches bei 159 bis 161,5° (Druck 14 mm) siedet [1]).

Pinol, $C_{10}H_{16}O$, entsteht, außer vom Pinen ausgehend (s. oben), aus seinem Dibromid (s. unten) durch Kochen mit alkoholischem Kali, sowie aus dem Dibromid des gewöhnlichen Terpineols (S. 731), beim Kochen mit einer Lösung von 1 Atom Natrium in überschüssigem Alkohol (Wallach [2]), eine sehr bequeme Darstellungsweise. Es ist ein cineol- und campherartig riechendes, bei 183 bis 184° siedendes, inaktives Öl vom spez. Gew. 0,942 bei 20°. Mineralsäuren führen es leicht in Cymol über:

$$C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O.$$

Mit Bromwasserstoffsäure entsteht ein unbeständiges Additionsprodukt, welches, mit Alkali behandelt, Sobrerol liefert (s. oben). Pinol reagiert weder mit Schwefelwasserstoff, noch mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Benzoylchlorid.

Durch die früher (S. 174) erwähnten, eingehenden Untersuchungen Wagners [3]) kommt dem Sobrerol und dem Pinol folgende Konstitution zu:



wodurch auch die Bildung des Pinols aus dem Terpineol gut erklärt wird.

Pinoldibromid, $C_{10}H_{16}Br_2O$, entsteht durch Zugabe von Brom zu der Lösung des Pinols in den doppelten Volumen Eisessig. Es ist

[1]) Ginzberg, Chem. Centralbl. 1897, II, 417. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 277, 113 (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1645 (1894); Ginzberg, ibid. 29, 1195 (1896); Wagner u. Slavinski, ibid. 32, 2064 (1899).

eine der am schönsten kristallisierten Verbindungen der Terpengruppe. Aus Essigester oder Alkoholäther erhält man rhombische Kristalle vom Schmelzp. 94°, welche unter 11 mm Druck bei 143 bis 144° sieden (Wallach und Otto).

Pinol-bis-nitrosochlorid, $C_{10}H_{16}ClO(N_2O_2)C_{10}H_{16}ClO$, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf ein Gemisch von Pinol, Eisessig und Amylnitrit (Wallach und Otto). Es schmilzt bei 116 bis 120°, ist ziemlich beständig und in Methylalkohol unlöslich. Die Lösungen in Chloroform und Benzol sind blau und werden beim Erhitzen dunkel, indem die dimolekulare Verbindung teilweise zu der monomolekularen dissoziert wird (Wallach und Sieverts[1]). Beim Aufbewahren, schneller durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Lösung der bimolekularen Verbindung in Essigester, geht letzteres in monomolekulares, farbloses Pinolnitrosochlorid über, welches sich bei 131 bis 150° zersetzt. Letzteres gibt mit Basen, wie Ammoniak, Piperidin, Anilin usw., dieselben gut kristallisierenden Nitrolamine wie das Bisnitrosochlorid. Beim Erwärmen mit Methyl- und Äthylalkohol geben beide Nitrosochloride schöne Äther, von denen die Methoxylverbindung, $C_{10}H_{15}\begin{matrix}NOH\\OCH_3\end{matrix}$, bei 138°, die Äthoxylverbindung, $C_{10}H_{15}\begin{matrix}NOH\\OC_2H_5\end{matrix}$, bei 100° schmilzt.

4. Ketone $C_nH_{2n-4}O$ der Cyklohexenreihe.

Diese Körper sind nach den S. 412 ff. angeführten synthetischen Reaktionen leicht zugänglich und reichlich vertreten. Die den Terpenabkömmlingen zugehörigen Cyklohexenone entstehen außerdem sowohl durch Addition von Wasserstoff an zweifach ungesättigte Ketone, als auch durch Oxydation der zugehörigen ungesättigten Alkohole.

Wegen des reichlichen Materials gehören die Cyklohexenone, hauptsächlich Dank der eingehenden Untersuchungen von Harries und seiner Schüler, zu den am besten charakterisierten alicyklischen Körperklassen, besonders hinsichtlich des konstitutiven Einflusses, welchen die Stellung der Doppelbindung zur Ketogruppe auf die Additionsfähigkeit der Cyklohexenone ausübt. Bei der Besprechung der zugehörigen Erfahrungen folgen wir hauptsächlich den von Harries[2]) gegebenen Zusammenstellungen.

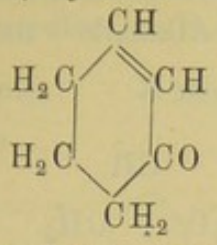
In den Cyklohexenonen kann die doppelte Bindung entweder in $\alpha\beta$-Stellung (benachbart) zum Carbonyl oder in $\beta\gamma$-Stellung durch eine Methylengruppe von demselben getrennt stehen. Es sind daher zwei Cyklohexenone theoretisch möglich:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **306**, 278 (1899). — [2]) Lehrbuch d. organischen Chemie von Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. 1, S. 820 ff. (1902); Ann. Chem. Pharm. **330**, 185 (1894).

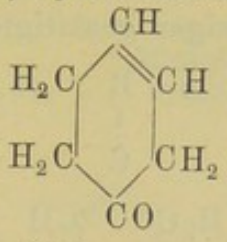
$\alpha\beta$-Cyklohexenon

I.



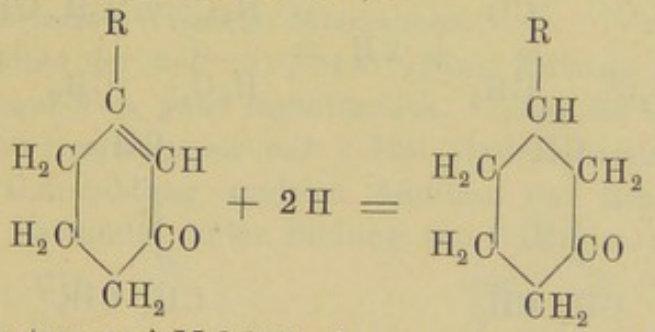
$\beta\gamma$-Cyklohexenon

II.

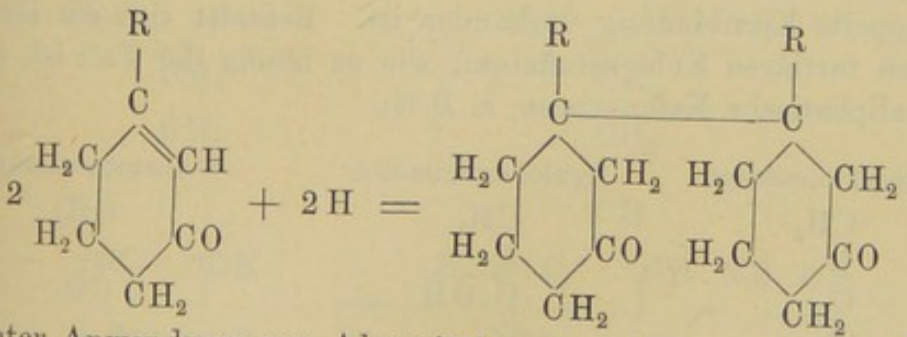


Von diesen Typen ist der erstere reichlicher vertreten und die entsprechenden Ketone genauer untersucht. Da die doppelte Bindung in Benachbarschaft zur Carbonylgruppe zu Additionsreaktionen prädisponiert (Thiele[1]), so sind die $\alpha\beta$- ungesättigten Cyklohexanone besonders geneigt, verschiedene Körper unter Aufhebung der doppelten Bindung aufzunehmen.

Nascierender Wasserstoff wirkt verschieden, je nach der Natur des Reduktionsmittels. Mäßig wirkende, wie Zinkstaub und alkoholisches Kali bzw. Essigsäure, greifen die Doppelbindung unter Bildung gesättigter Ketone an[2]):



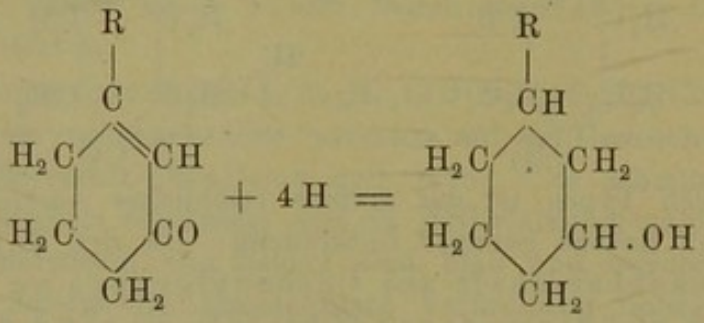
Zugleich treten zwei Moleküle des ungesättigten Ketons, und zwar vermittelst des β-ständigen Kohlenstoffatoms, zu bimolekularen Ketoverbindungen zusammen, eine Reaktion, welche an die Pinakonbildung erinnert:



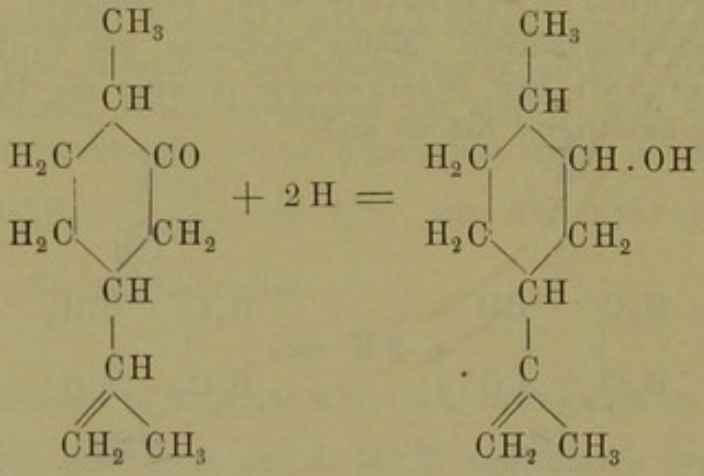
und unter Anwendung von Aluminiumamalgam ausschließlich erfolgt. Die β-γ- ungesättigten Ketone bleiben dagegen unangegriffen, weshalb die Reaktion zur Trennung der letzteren von den α-β-ungesättigten Ketonen angewandt werden kann[3]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. **306**, 87 (1899). — [2]) Wallach und Schrader, ibid. **279**, 377 (1894); Harries und Hübner, ibid. **296**, 295 (1897); Harries und Kaiser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1806 (1898); **32**, 1320 (1899); Harries, ibid. **32**, 1315 (1899). — [3]) Derselbe und Röder, ibid. **32**, 3357 (1899).

Natrium und Alkohol wandeln die α-β- ungesättigten Ketone in die zugehörigen gesättigten sekundären Alkohole[1]) um:

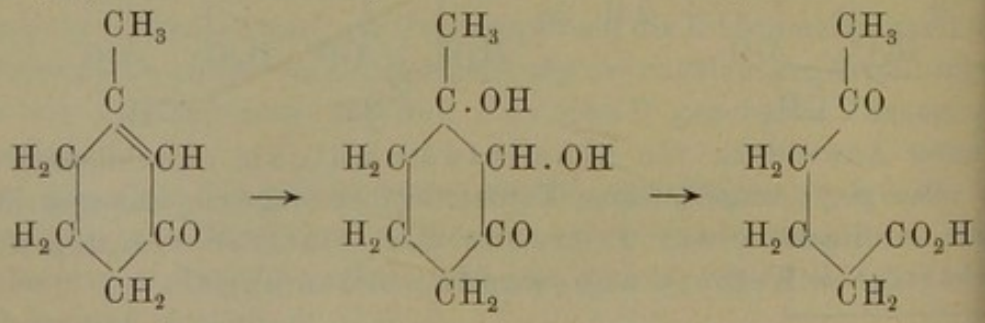


Bei den Ketonen mit entfernterer Lage der doppelten Bindung bleibt diese intakt und es wird nur die Ketogruppe affiziert. Aus Dihydrocarvon entsteht Dihydrocarveol (vgl. S. 734):



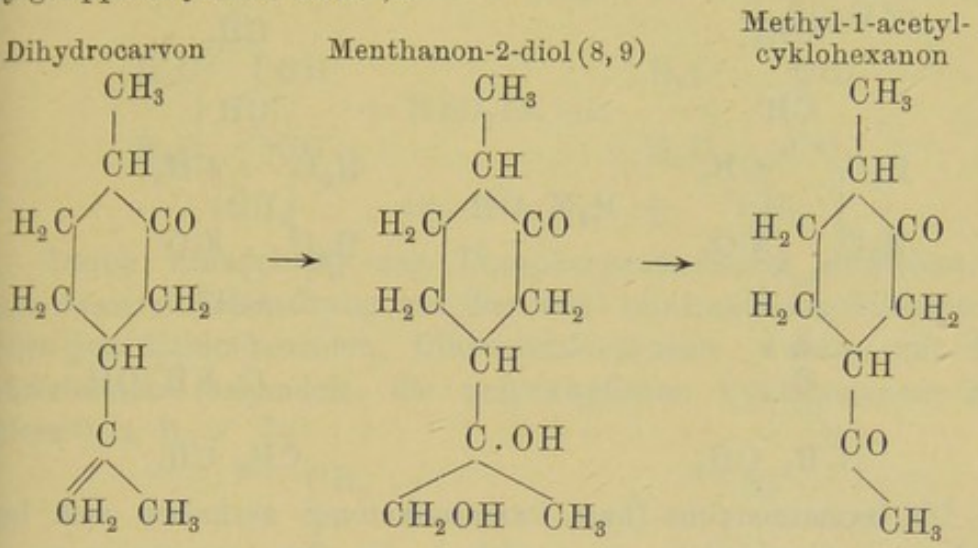
Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat treten, soweit Erfahrungen hierüber vorliegen, zunächst zwei Hydroxyle an die Doppelbindungen heran. Bei stärkerer tritt Aufspaltung des Ringes ein, falls eine doppelte Kernbindung vorhanden ist. Befindet sich ein Hydroxyl an einem tertiären Kohlenstoffatom, wie es häufig der Fall ist, so entstehen aliphatische Ketonsäuren, z. B.[2]):

Methylcyklohexenon — Cyklohexanondiol — γ-Acetobuttersäure



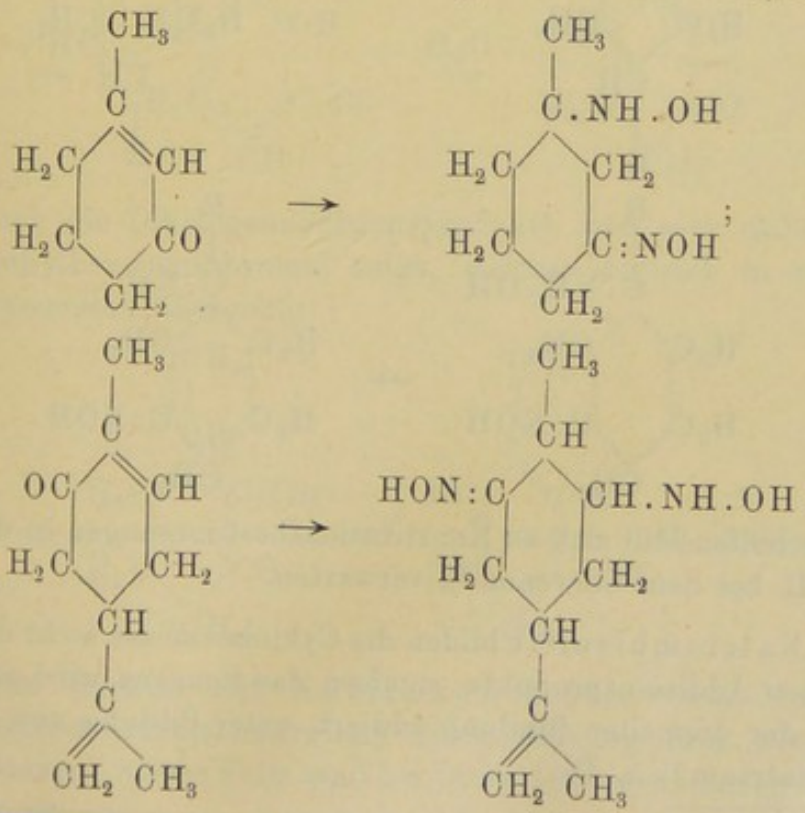
[1]) Vgl. Wallach und Schrader, Ann. Chem. Pharm. **279**, 377 (1894); Knövenagel, ibid. **297**, 113 (1897). — [2]) Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1176 (1902); vgl. Hagemann, ibid. **26**, 876 (1893).

ist die Äthylenbindung in der Isopropylgruppe, so wird diese zu einer Acetylgruppe oxydiert, z. B.[1]):



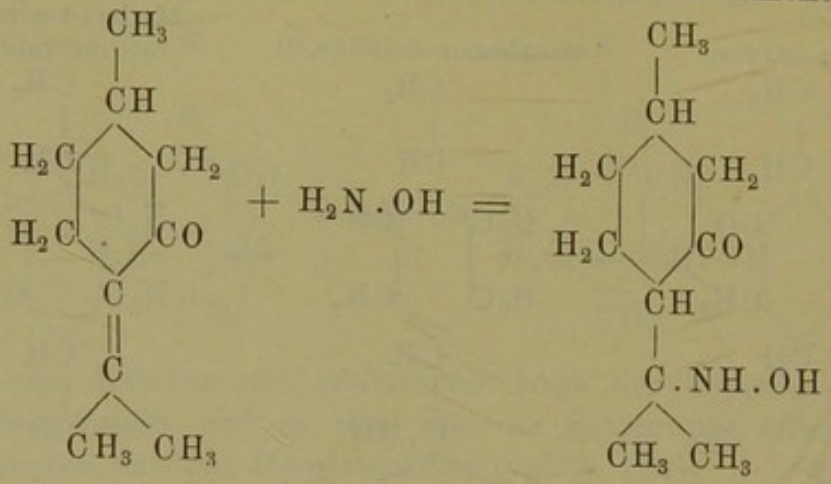
Hydroxylamin verbindet sich mit den Ketonen, welche die doppelte Bindung in $\beta\gamma$- oder noch entfernterer Stellung zum Carboxyl enthalten, in normaler Weise zu Monoximen.

Das Verhalten der α-β- ungesättigten Ketone ist, wie früher (S. 405) hervorgehoben, ganz eigentümlich. Liegt die Äthylenbindung in dem Kern, so reagieren sie mit 2 Mol. Hydroxylamin, indem neben der normalen Oximbildung zugleich Addition des Reagenzes an der Doppelbindung stattfindet, unter Bildung von Oxaminoximen[2]), z. B.:

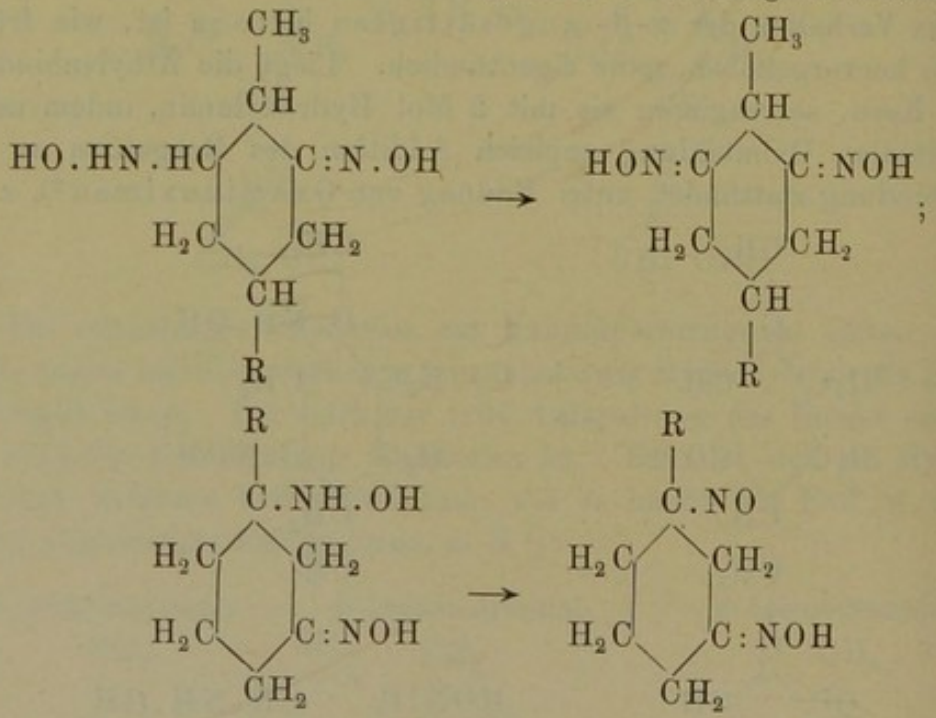


[1]) Wallach und Scharpenack, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2704 (1895). — [2]) Harries, Ibid. 32, 1317 (1899).

Befindet sich dagegen die doppelte Bindung der Ketogruppe benachbart in der Seitenkette, wie in Pulegon, so treten zunächst Oxaminoketone auf[1]:



Die Oxaminooxime (bzw. Oxaminoketone) verhalten sich bei der Oxydation verschieden, je nachdem die Oxaminogruppe an einem sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom vorhanden ist. Im ersteren Falle treten farblose Dioxime, im zweiten wahre Nitrosoverbindungen auf, welch letztere blau gefärbte Lösungen liefern:

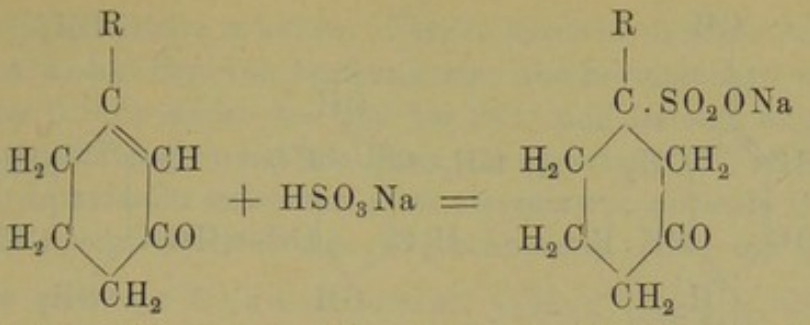


Dieses Verhalten läßt sich zu Konstitutionsbestimmungen in der Terpenreihe, z. B. bei dem Carvenon[2]), verwerten.

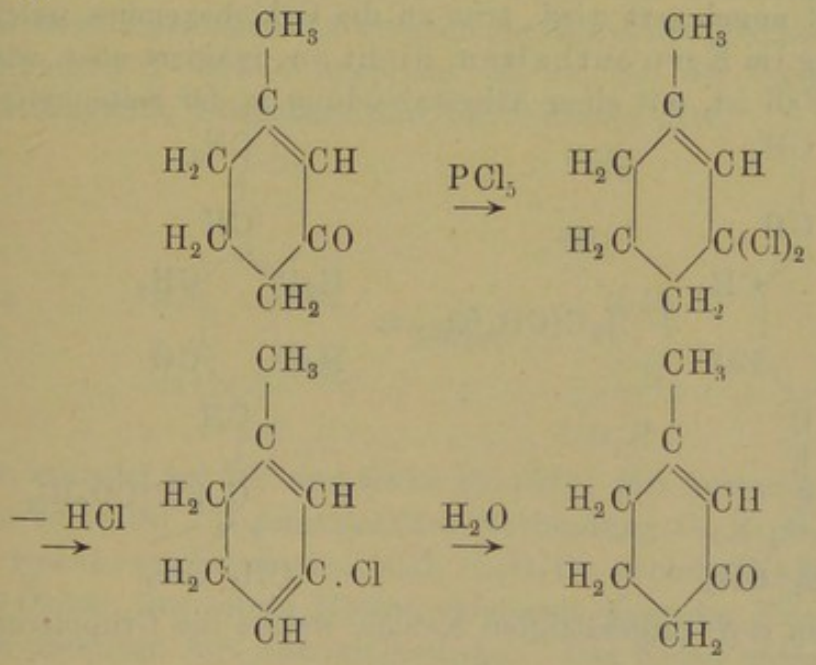
Mit Natriumbisulfit bilden die Cyklohexanone nicht die gewöhnlichen losen Additionsprodukte, sondern das Reagens wird schon in der Kälte an der doppelten Bindung addiert, unter Bildung von ketosulfonsaurem Natrium[3]), z. B.:

---

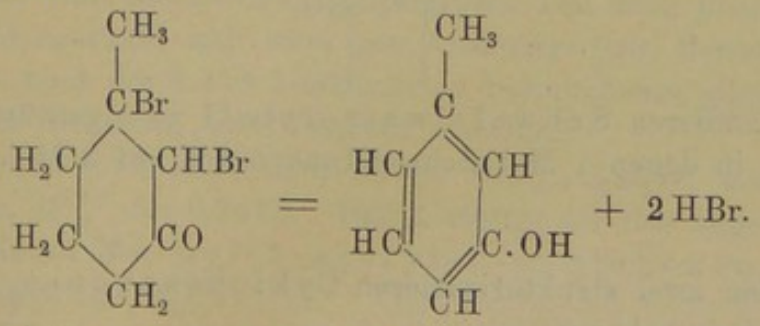
[1]) Harries und Roeder, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1809 (1898); **32**, 3357 (1899). — [2]) Harries und Jablonski, ibid. **31**, 1384 (1898); Harries, ibid. **31**, 2896 (1898). — [3]) Vgl. Looft, ibid. **27**, 1538 (1894).



Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen, unter Chlorwasserstoffabspaltung aus den wohl intermediär gebildeten Tetrahydro-gem-dichlorbenzolen, Dihydrochlorbenzole, welche, mit 95 proz. Schwefelsäure behandelt, die ursprünglichen Cyklohexenone zurückliefern [1]), z. B.:

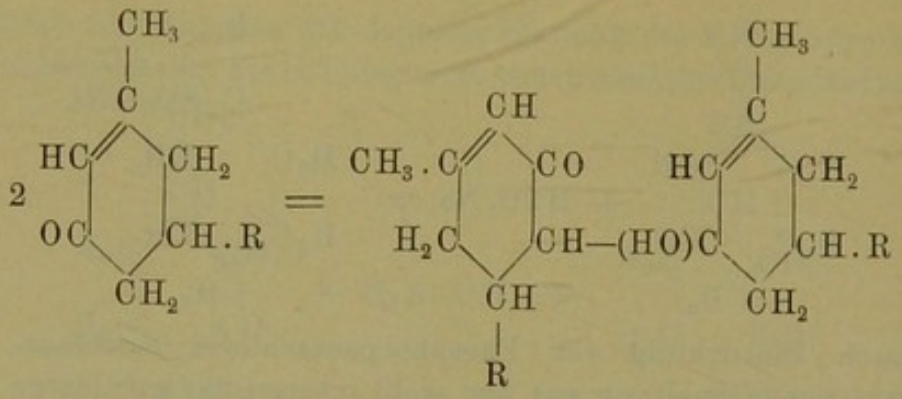


Auch die Dihalogenadditionsprodukte sind sehr unbeständig, wie das Methylhexenondibromid zeigt, welches sogleich in m-Kresol und Bromwasserstoff übergeht:



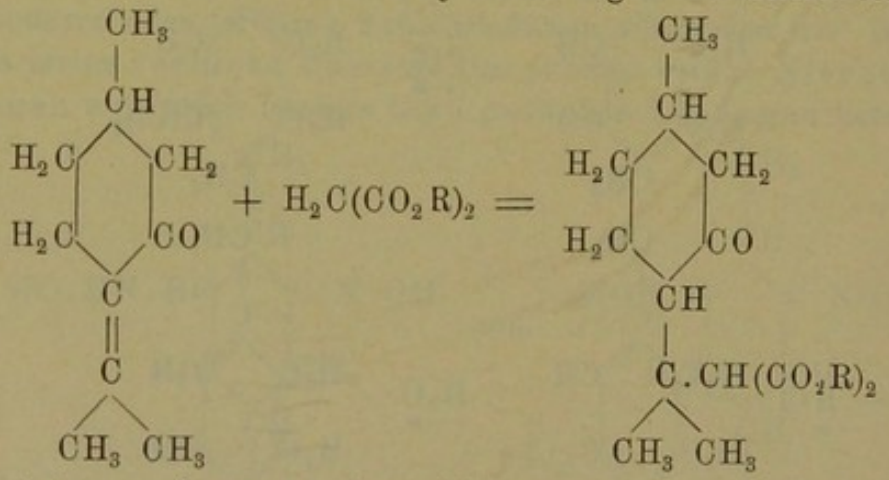
Beim Kochen mit Kalilauge können zwei Moleküle unter Kondensation zusammentreten, unter Bildung von bis-Cyklohexenmonoketonen. Solche Fälle sind bei Dialkyl-1, 3-cyklohexen-6-onen-5, wie

[1]) Klages und Knövenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 3019 (1894).

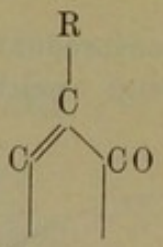


beobachtet worden[1]), wogegen das Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 nicht reagiert.

Natriummalonsäureester, welcher sonst an ungesättigten Körpern leicht angelagert wird, tritt an die Cyklohexenone, welche die Doppelbindung im Kern enthalten, nicht an, reagiert aber, wie beim Pulegon der Fall ist, mit einer Äthylenbindung in der Seitenkette:



Diejenigen α-β- ungesättigten Ketone, welche die Gruppierung



enthalten, addieren Schwefelwasserstoff zu eigentümlichen Verbindungen, in denen 1 Mol. Schwefelwasserstoff auf 2 Mol. der Ketone kommen.

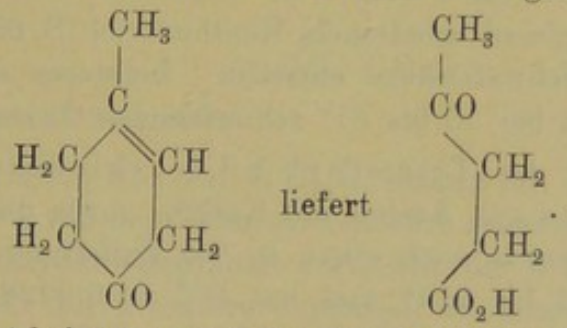
Von den zwei strukturisomeren Cyklohexenonen, C_6H_8O, ist bis jetzt keines bekannt.

Methyl-1-cyklohexen-1-on-3, $CH_3.C_6H_7O$, wurde zuerst von Hagemann[2]) durch Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumacetessigester und Verseifen des resultierenden β-Ketoncarbonsäureesters

[1]) Knövenagel und Reinecke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 419 (1899). — [2]) Ibid. **26**, 876 (1893).

S. 768) mit Schwefelsäure erhalten. Ferner entsteht es nach dem Verahren 8e) (S. 414), aus dem von Acetessigester und Formaldehyd erhaltenen Diketoester[1]). Es siedet bei 200 bis 201° und ist eine angenehm ber charakteristisch riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}9714$. Mit 1 Mol. Hydroxylamin entstehen zwei stereomere, normale Oxime, $_7H_{10}:N.OH$, welche bei 63 bzw. 89° schmelzen. Das mit 2 Mol. es Reagenzes erhaltene Oxaminooxim, $C_7H_{11}\begin{matrix}N.OH\\NH.OH\end{matrix}$, schmilzt ei 83 bis 84°. Seine wässerige Lösung färbt sich, mit Quecksilberoxyd ekocht, blau, ein Beweis, daß die Oxaminogruppe in der Stellung 1 orhanden ist[2]) (vgl. S. 742).

Außerdem sind zwei isomere Methylcyklohexenone bekannt. as eine findet sich im Holzteer, für welches sein Entdecker die aus lgendem Reaktionsschema hervorgehende Konstitution eines Methyl--cyklohexen-1-ons-4 anspricht, da es, bei der Oxydation mit aliumpermanganat, Essigsäure und Lävulinsäure gibt:



as Keton schmilzt bei 12° und siedet bei 192°. Mit Aceton kondensiert sich zu einer bei 73° schmelzenden Verbindung $C_{10}H_{14}O$ (Behal[3]).

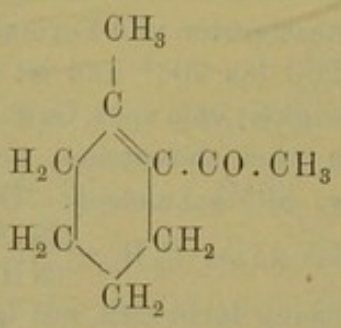
Ein weiteres Isomere, $CH_3.C_6H_7O$, erhielt Wallach[4]) in orm des Oxims, aus einem Methylcyklohexen über das Nitrosat, beim rwärmen desselben mit Natriummethylat. Das Keton siedet bei 179 s 181°. Die Konstitution ist unbekannt.

Von den höheren Homologen dieser Reihe haben Knövenagel[5]) nd seine Schüler eine beträchtliche Anzahl, zum Teil auch phenylierter klohexenone dargestellt, und zwar von Acetessig- bzw. Benzoylessigter ausgehend, nach der S. 414 ausführlicher besprochenen allgemeinen ethode. Unter denselben seien folgende erwähnt:

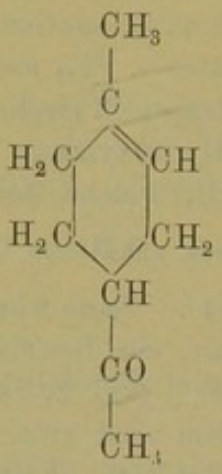
Dimethyl-1,3-cyklohexen-6-on-5, $(CH_3)_2C_6H_6O$, siedet bei 1°; spez. Gew. $D_4^{20.5} = 0{,}9418$. Damit isomer ist das ungesättigte tracyklische Keton Methyl-1-acetyl-2-cyklohexen-1 von rkin und Kipping[6]) (I):

[1]) Knövenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1090 (1893); Knövenagel und Klages, Ann. Chem. Pharm. **281**, 97 (1894). — [2]) Harries und blonski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1383 (1898). — [3]) Compt. rend. 5, 1036 (1897); **132**, 342 (1901). — [4]) Chem. Centralbl. **1903**, I, 329; r. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2822 (1902). — [5]) Ibid. **26**, 1085 (1893); Ann. em. Pharm. **281**, 25 (1894); **288**, 321 (1896); **297**, 113 (1897); **303**, 223 899). — [6]) Journ. chem. Soc. **57**, 16 (1890).

I.



II.

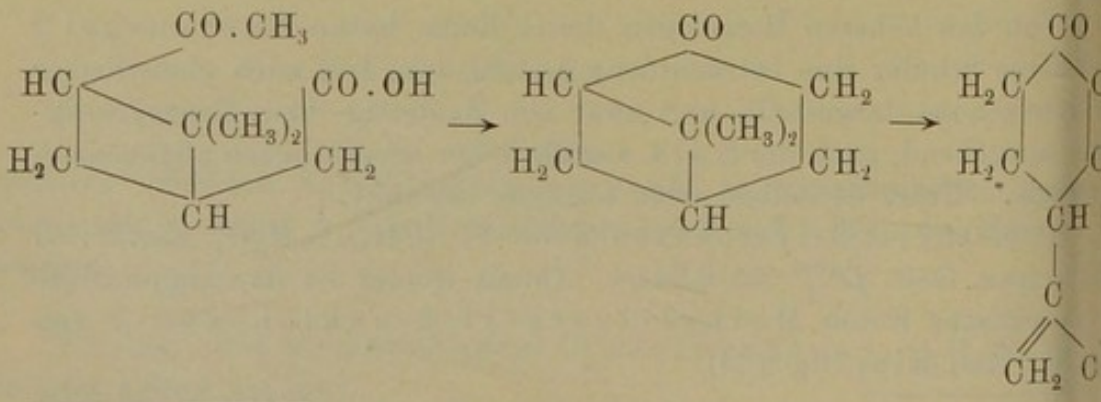


welches durch intramolekulare Wasserabspaltung aus 2,8-Diketonona entsteht (S. 415) und bei 205 bis 206° siedet, sowie das Methyl-1 acetyl-4-cyklohexen-1 (II.) von Wallach und Rahn[1]), welche aus dem aus Terpineol erhaltenen Menthantriol (S. 639) durch Koche mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Letzteres siedet bei 205 b 206° und gibt ein bei 50 bis 51° schmelzendes Oxim.

Die Bildung des Trimethyl-1,3,3-cyklohexen-6-ons-5 od Isacetophorons aus Aceton mit Kalk[2]), sowie durch die Acetessi estersynthese[3]), wurde auch schon in der Einleitung (S. 413) erwähn Es siedet bei 213 bis 214° und hat $D_4^{18} = 0{,}9228$. Über ein Tr methylcyklohexenon (Siedep. 195 bis 196°) aus Geraniolen v Wallach und Scheunert[4]).

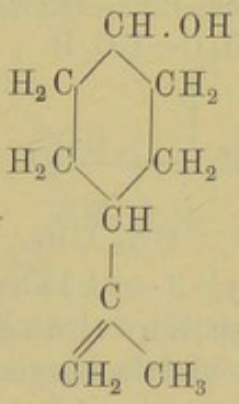
Mit den Trimethylcyklohexenonen isomer ist das Pinophoro welches Semmler[5]) bei der trockenen Destillation des pinonsäure Kalkes erhielt:

Pinonsäure — Intermediäres Produkt — Pinophor



[1]) Ann. Chem. Pharm. **324**, 79 (1902); vgl. auch Stephan und Hell Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2147 (1902). — [2]) Kerp, Ann. Chem. Phar **290**, 123 (1896); Kerp und Müller, ibid. **299**, 193 (1898); Bredt u Rübel, ibid. **299**, 160 (1898). — [3]) Knövenagel und Fischer, ibid. 29 134 (1897). — [4]) Chem. Centralbl. **1902**, I, 1295. — [5]) Ber. d. deutsch. che Ges. **37**, 240 (1904).

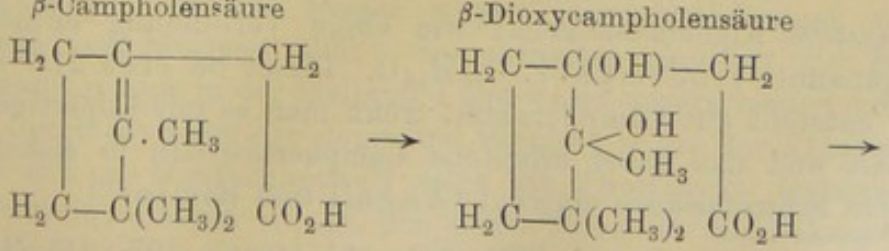
Es siedet bei 203 bis 205° und liefert ein bei 157 bis 158° schmelzendes Semicarbazon. Das Oxim geht in Berührung mit Mineralsäuren sofort in ein homologes Piperidon, $C_9H_{15}NO$, über. Die doppelte Bindung wird durch die Kaliumpermanganatprobe, sowie durch die Addition von Brom angezeigt. Daß die doppelte Bindung der Ketogruppe nicht benachbart ist, geht daraus hervor, daß das Keton mit Natrium und Alkohol nur unter Affizierung der Ketogruppe angegriffen wird. Es entsteht der ungesättigte Pinocamphorylalkohol, $C_9H_{15}.OH$:



welcher bei etwa 203° siedet.

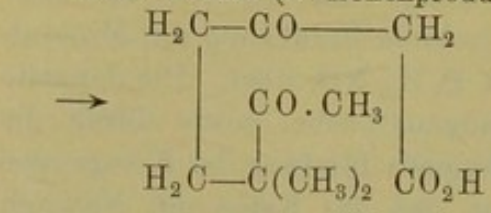
Isocampherphoron, $C_9H_{14}O$, isomer mit Isacetophoron, wurde von Tiemann[1]), von der β-Campholensäure ausgehend, erhalten. Neben dem normalen Oxydationsprodukt derselben, der β-Dioxycampholensäure (S. 506), entsteht durch weitere Oxydation der letzteren eine ölige Säure, welche bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxyd abspaltet und Isocampherphoron liefert. Letzteres ist eine eigenartig nach Menthon riechende Flüssigkeit, welche bei 217° siedet und das spez. Gew. 0,9424 bei 20° besitzt. Das Semicarbazon, $C_{10}H_{17}N_3O$, schmilzt bei 211°. Mit alkoholischem Hydroxylamin entsteht das Oxaminooxim, $C_9H_{15}{<}^{N.OH}_{NH.OH}$, vom Schmelzp. 153°. Brom und Kaliumpermanganat werden von dem Keton augenblicklich entfärbt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht als erstes Produkt Dimethyl-4,4-hexanon-5-säure-1, bei stärkerer Einwirkung $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure. Daher läßt sich die Bildung und der Abbau des Isocampherphorons, unter Berücksichtigung der Konstitution der β-Campholensäure, in folgender Weise veranschaulichen:

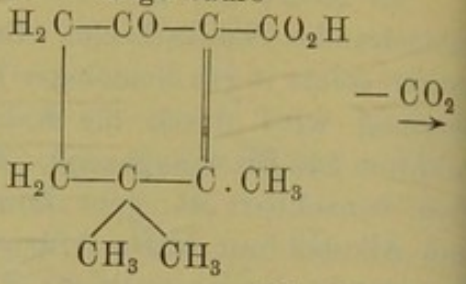


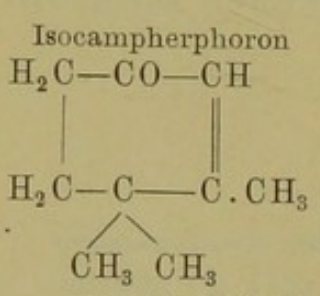
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 249 (1897).

Diketonsäure (Zwischenprodukt)



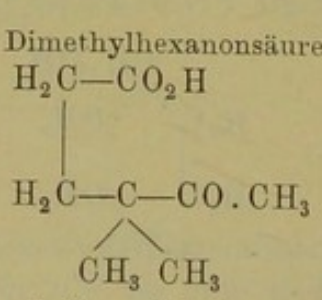
Ölige Säure



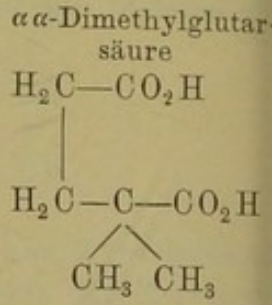


Isocampherphoron

Dimethylhexanonsäure

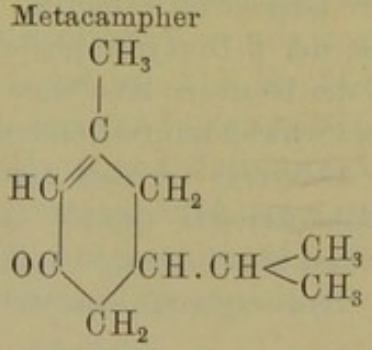


αα-Dimethylglutarsäure

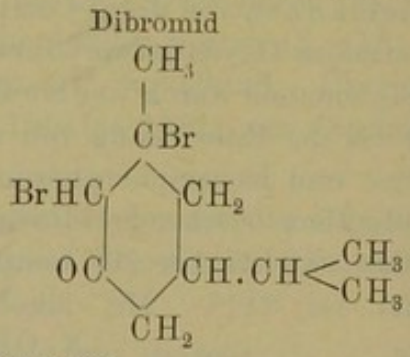


Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen-6-on-5, oder Metacampher, $C_{10}H_{16}O$, erhielt Knövenagel[1]) nach der allgemeinen Methode aus Acetessigester und Isobutyraldehyd. Es siedet bei 244°; $D_4^{15} = 0{,}939$. Bei der Reduktion geht es in 1,3-Menthanon-5 (S. 670) über. Das durch Bromaddition entstehende Dibromid liefert unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff symmetrisches Carvacrol:

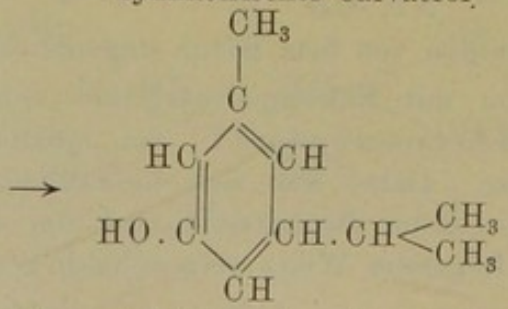
Metacampher



Dibromid



Symmetrisches Carvacrol



Dasselbe Kohlenstoffskelett wie obige Verbindung enthält auch der sogenannte Isocampher, $C_{10}H_{16}O$. Dieser bei etwa 216° siedende Körper entsteht aus Campheroxim, wenn man es mit salpetriger Säure behandelt und das dabei erhaltene Camphernitrimin in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure einträgt (Angeli und Rimini[2]):

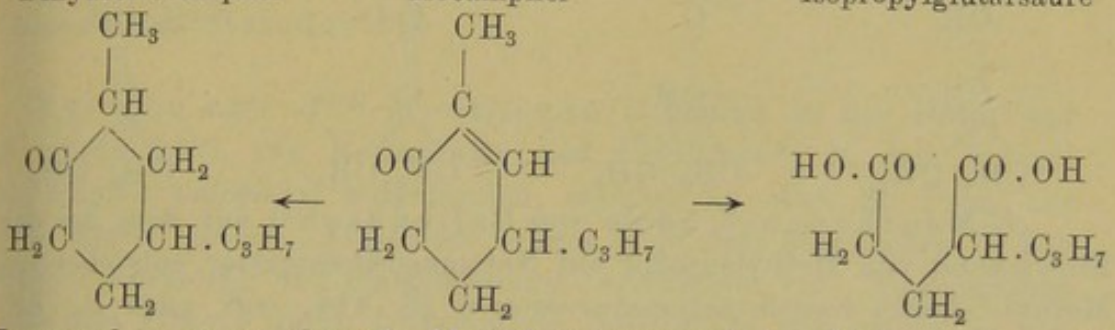
[1]) Ann. Chem. Pharm. **288**, 328, 357 (1896); **297**, 113 (1897). — [2]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 34 (1896); Rimini, Chem. Centralbl. **1900**, I, 857; Spica, ibid. **1901**, II, 1160.

Campheroxim Camphernitrimin Isocampher

$$C_9H_{16}{>}C{:}NOH \xrightarrow{HO.NO} C_9H_{16}{>}C{:}N.NO_2 \rightarrow C_{10}H_{16}O + N_2O.$$

Isocampher geht durch Hydrierung in ein gesättigtes Keton, den Dihydroisocampher, $C_{10}H_{18}O$, über, welcher mit Benzaldehyd eine bei 217° schmelzende Benzalverbindung gibt, und liefert bei der Oxydation α-Isopropylglutarsäure. Die beiden Ketone haben daher wahrscheinlich die Formeln:

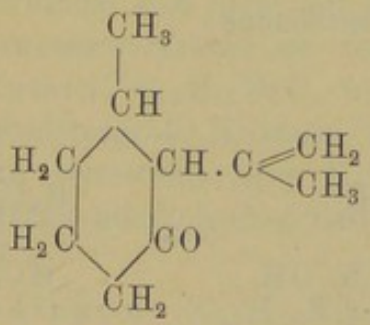
Dihydroisocampher Isocampher Isopropylglutarsäure



Isocampher wäre danach Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen-1-on-6. Dementsprechend ist es in m-Cymol überführbar (Spica).

Auch ein o-Menthenon-3, welches also Methyl und Isopropyl in der 1, 2-Stellung enthält, ist bekannt. Wallach [1]) erhielt es durch Kondensation von Aceton mit Methylhexanon in Gegenwart von alkoholischem Kali. Es siedet bei 214 bis 215°; spez. Gew. bei 20° = 0,918. Das Keton bildet zwei Semicarbazone vom Schmelzp. 100 bzw. 144°.

Die Formel



entspricht seinem Verhalten am besten. So wird es bei der Hydrierung nicht verändert (vgl. S. 739), und da es weder mit Pulegon, noch mit Isopulegon identisch ist, ist der Acetonrest in der Stellung 2 eingetreten.

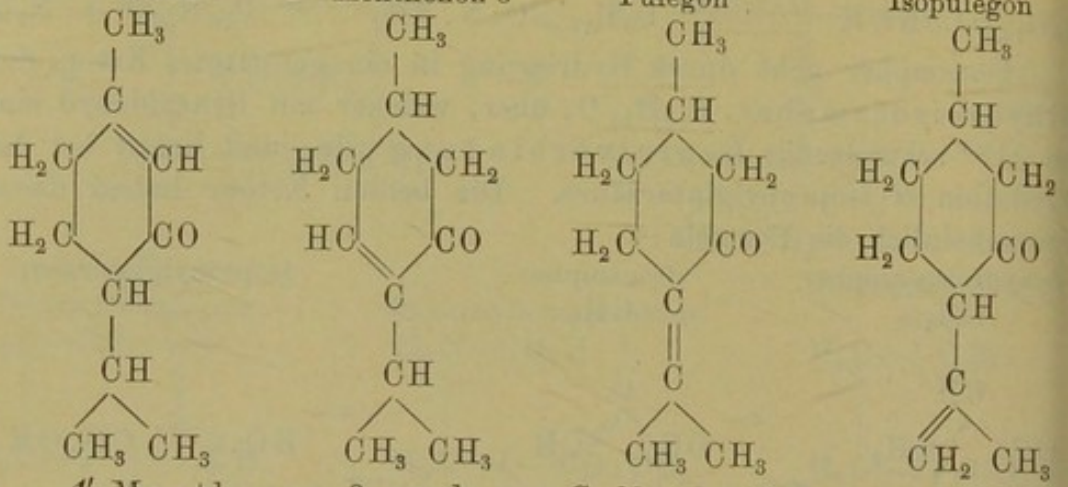
p-Menthenone, $C_{10}H_{16}O$.

Mit den beiden letztgenannten Verbindungen isomer sind die para- oder 1,4-Menthenone, welche wegen ihrer Beziehungen zu den Terpenenen von Interesse sind. Sie enthalten sämtlich die Methyl- und Isopropylgruppe in der Stellung 1 und 4 und unterscheiden sich voneinander durch die Lage der doppelten Bindung sowie der Ketongruppe.

Von den p-Menthenonen-3 sieht die Theorie die Existenz von sieben Strukturisomeren voraus, von denen folgende vier bekannt sind:

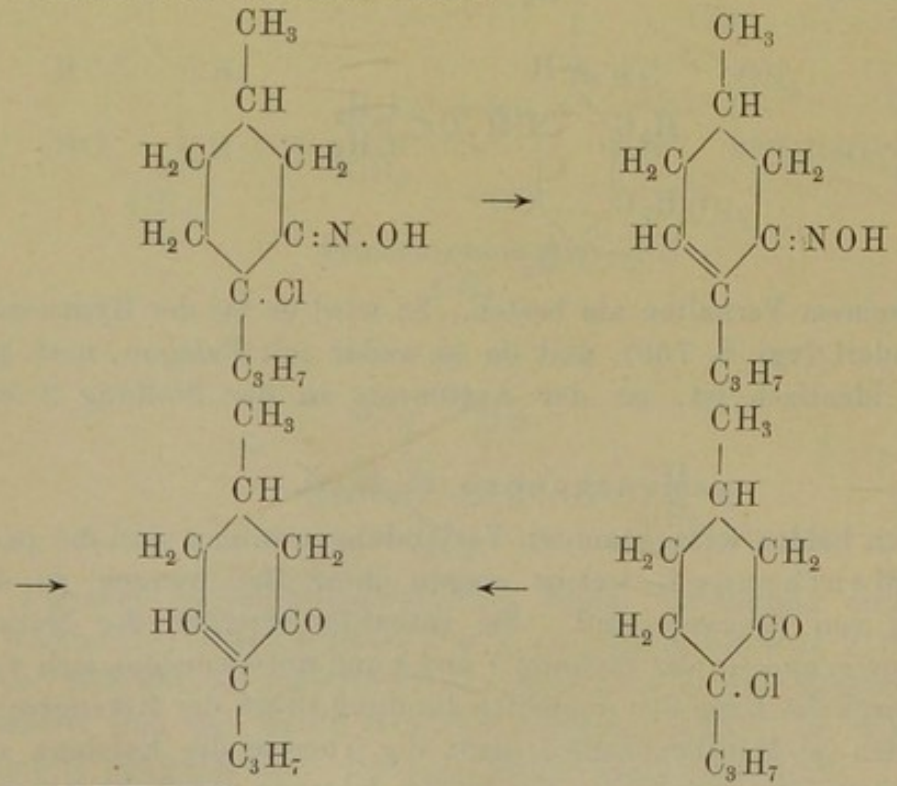
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1597, 2955 (1896); Ann. Chem. Pharm. 300, 267 (1898).

Δ^1-Menthenon-3 Δ^4-Menthenon-3 $\Delta^{4(8)}$-Menthenon-3 Pulegon $\Delta^{8(9)}$-Menthenon-3 Isopulegon



Δ^1-Menthenon-3 wurde von Callenbach[1]) aus dem bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumacetessigester entstehenden Methyl-1-hexen-1-on-3-carbonsäureester-6 (S. 414; vgl. auch S. 768) durch Einführung der Isopropylgruppe in 4 und Verseifung erhalten. Es siedet bei 217 bis 219° und riecht campherartig.

Δ^4-Menthenon-3 entsteht aus Menthennitrosochlorid, welches mit alkoholischem Natron das Oxim des Menthenons liefert (Urban und Kremers[2]); das freie Keton wird daraus bei der Hydrolyse gewonnen. v. Baeyer erhielt denselben Körper durch Kochen von 4-Chlormenthon mit Eisessig und Natriumacetat. Aus diesen Umwandlungen ergibt sich die Konstitution des Menthenons:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 644 (1897); vgl. auch ibid. **38**, 969, 982 (1905). — [2]) Amer. chem. Journ. **16**, 395 (1894); Richtmann u. Kremers, ibid. **18**, 762 (1896); Wallach, Ann. Chem. Pharm. **305**, 272 (1899).

nn eine Abspaltung nach der Isopropylgruppe hin würde zum Pulegon hren, von dem das Δ^4-Menthenon deutlich verschieden ist. Letzteres edet bei 206 bis 208° und zeigt bei 20° das spez. Gew. 0,916. Das xim schmilzt bei 63 bis 66°. Mit Schwefelwasserstoff tritt es zu ner bei 212 bis 215° schmelzenden Verbindung zusammen. Es läßt ch zu Menthol reduzieren, und sein bei 36° schmelzendes Dibromid, $_{10}H_{16}Br_2O$, geht beim Erwärmen unter Bromwasserstoffabspaltung in ymol über. Beide Ergebnisse sprechen für die obige Formel Wallach und Steindorff[1]).

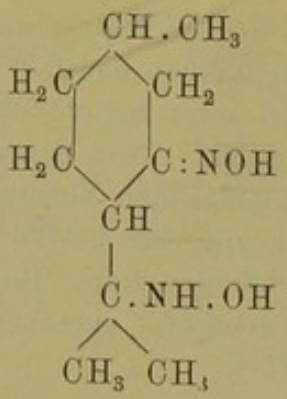
Pulegon oder $\Delta^{4(8)}$-Menthenon-3 kommt in der Natur vor d wurde 1891 von Beckmann und Pleißner[2]) in dem Poleyöl us *Mentha pulegium*) aufgefunden, welches zu etwa 80 Proz. aus esem Keton besteht. Außerdem kommt es in dem ätherischen Öl von *edeoma pulegioides* und *Pycnanthemum lanceolatum* vor. Man gewinnt aus dem Poleyöl durch fraktionierte Destillation und reinigt es von n letzten Verunreinigungen über die Natriumbisulfitverbindung, lches beim längeren Schütteln des mit $^1/_4$ Vol. Alkohol versetzten es mittels Natriumbisulfitlösung leicht entsteht[3]). Das in der Natur rkommende Pulegon ist rechtsdrehend mit $[\alpha]_D = +22{,}89$. Die rigen optisch aktiven Formen sind nicht bekannt.

Pulegon siedet in reinem Zustande bei 221 bis 222°; das spez. w. beträgt 0,936. Es verbindet sich nicht mit Natriumbisulfat, wohl er mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu dem Hydrochlorid, $_{10}H_{17}ClO$, und Hydrobromid, $C_{10}H_{17}BrO$, welche schön kristallieren. Ersteres bildet centimetergroße Kristalle, welche bei 24 bis 25° hmelzen, letzteres, das in wetzsteinartigen Kristallen auftritt, bei),5°. Sie werden leicht durch alkoholisches Kali in Pulegon zurückrwandelt.

Das bis-Nitrosopulegon, $(C_{10}H_{15}NO_2)_2$, ist für Pulegon arakteristisch und kann zu seiner Identifizierung dienen[3]). 2 ccm legon, mit 2 ccm Ligroin und 1 ccm Amylnitrit vermischt und mit einer nz geringen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt, gibt nach 20 bis Sekunden Trübung, und die Masse erstarrt zu einem Brei von ßerst feinen, langen Nadeln des Nitrosokörpers, welcher indes beim nkristallisieren zersetzt wird.

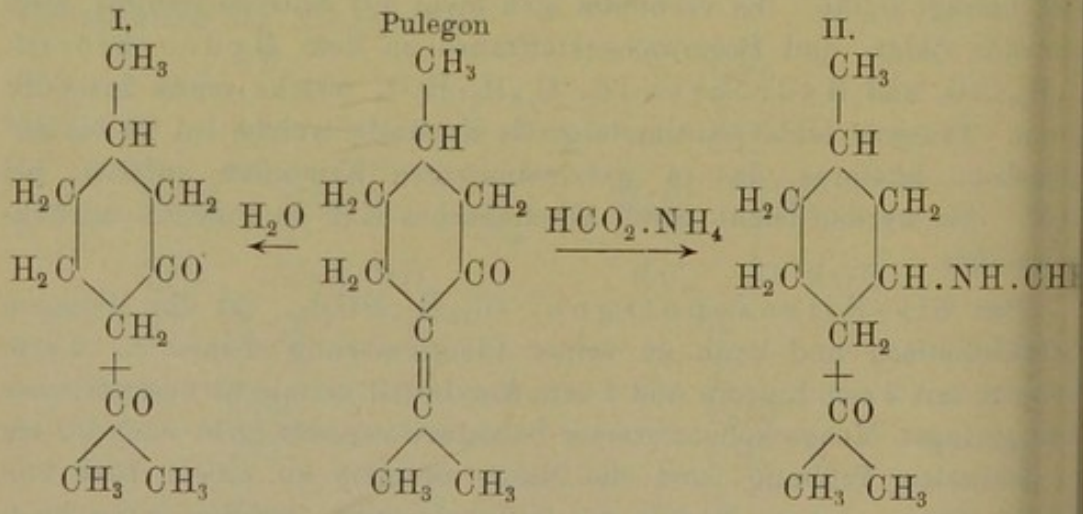
Das Semicarbazid des Pulegons, $C_{11}H_{19}N_3O$, schmilzt bei 172° Baeyer und Henrich), das Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, bildet bei 118 119° schmelzende Prismen[4]). Über das Pulegonhydroxylamin l. S. 664, sowie bei Semmler[5]). Das Pulegondioxim der Formel

[1]) Chem. Centralbl. **1903**, II, 1373. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **262**, 1 891). — [3]) v. Baeyer und Henrich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 652 895). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 347 (1896). — [5]) Ber. d. deutsch. em. Ges. **37**, 2282 (1904).



schmilzt bei 118° (Semmler[1]).

Beckmann und Pleißner zeigten, daß Pulegon unter Aufnahm von Wasserstoff in ein Menthon übergeht (vgl. S. 659), welches weite zu l-Menthol reduziert werden kann. Dadurch ist die Lage der Ket gruppe in Stellung 3 bewiesen. Semmler[2]) fand, daß es bei d Oxydation mit Kaliumpermanganat β-Methyladipinsäure liefert; dara folgerte er, daß die doppelte Bindung in der Stellung 4(8) vorhand ist. Die somit ermittelte Formel wurde von Wallach[3]) bestätigt; fand, daß Pulegon beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure od beim Erhitzen mit Wasser auf 250° in Methyl-1-cyklohexanon-3 und Aceton hydrolytisch gespalten wird. In Übereinstimmung dam geht es beim Kochen mit Ammoniumformiat in das Formiat des Methy 1-amino-3-cyklohexans (II.) über[4]):

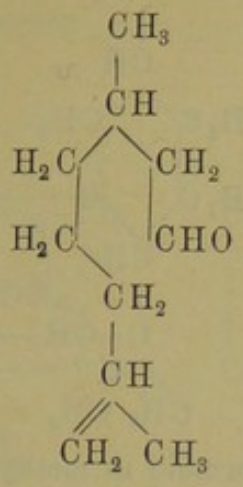


Die Synthese des Pulegons ist von Tiemann und Schmidt[5]) v Citronellal (I.) ausgehend verwirklicht worden. Durch Kochen m Essigsäureanhydrid geht letzteres in das Acetat des Isopulegols od $\Delta^{8(9)}$-Menthenols-3 (II.) über, welches nach dem Verseifen zu Isopuleg (III.) oxydiert wird. Von Isopulegon gelangten sie durch Behandlu mit Barytwasser zu Pulegon (IV.):

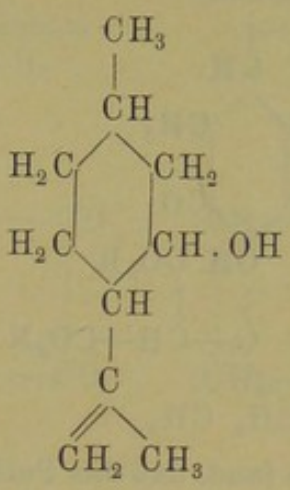
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 147 (1905). — [2]) Ibid. **25**, 3515 (189 vgl. ibid. **26**, 774 (1893). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 337 (1896). [4]) Vgl. auch Klages, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2566 (1899); Harri und Röder, ibid. **32**, 3361 (1899). — [5]) Ibid. **30**, 22 (1897).

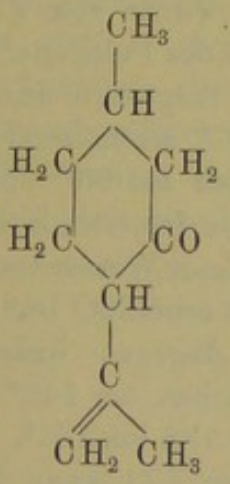
I.



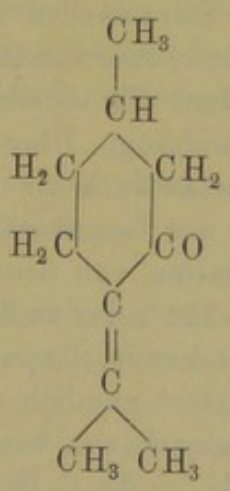
II.



III.



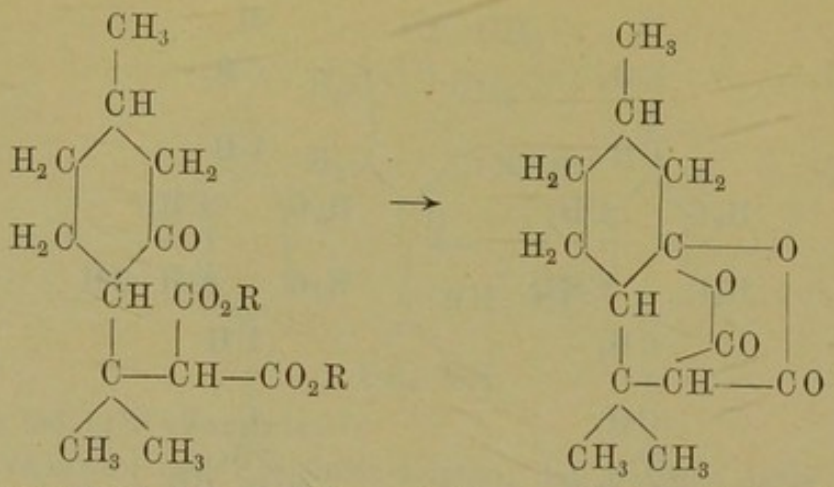
IV.



Durch Behandlung des öligen Pulegondibromids mit alkoholischem Natron entsteht die schon S. 569 erwähnte Pulegensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, eine einbasische, ungesättigte Säure, welche wahrscheinlich den Fünfring enthält.

Acetessigester kondensiert sich in Gegenwart von Zinkchlorid mit dem in Eisessig aufgelösten Pulegon zu Pulegenaceton, $C_{13}H_{20}O$, welches mit Jonon isomer ist, aber keinen Veilchengeruch besitzt. Nach Barbier[1]) tritt hierbei ein Molekül Aceton unter Beteiligung des Ketonsauerstoffes in Reaktion; der Körper hätte die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_5\end{matrix}\right\rangle C_6H_7 : CH.CO.CH_3$. Die S. 744 erwähnte Addition von Natriummalonsäureester führt zunächst zu einem Pulegonmalonsäureester, welcher beim Verseifen in das Dilakton der Pulegenmalonsäure, $C_{13}H_{18}O_4$, verwandelt wird, welches bei 104° schmilzt (Vorländer und Gärtner[2]):

[1]) Compt. rend. **127**, 870 (1898). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **304**, 21 (1899); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3185 (1900).



Harries fand, daß das Pulegonhydrobromid in methylalkoholischer Lösung durch basisches Bleinitrat in Isopulegon oder $\Delta^{8(9)}$-Menthenon-3, $C_{10}H_{16}O$, übergeht. Das rechtsdrehende Isopulegon, welches ein Gemenge von Stereomeren darstellt[1]), wurde von Tiemann und Schmidt[2]), bei der obenerwähnten Synthese des Pulegons, als Zwischenprodukt aufgefunden. Es entsteht aus dem Isopulegol durch Oxydation mit Chromsäuremischung. Über das bei 173° schmelzende Semicarbazon gereinigt, siedet es unter 12 mm Druck bei 90°. Mit Hydroxylamin reagiert das aus Isopulegol entstehende Isopulegon unter Bildung zweier isomerer Oxime, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 120 bis 121°, das andere bei 134° schmilzt. Das aus Pulegonhydrobromid entstehende Isopulegon ist dagegen linksdrehend und einheitlich. Es liefert nämlich ein einheitliches, bei 143° schmelzendes Oxim und ein Semicarbazon vom Schmelzp. 182 bis 183°. Nach folgendem Schema ($CH_3 = X$; $C_3H_5 = Y$; $O = ZZ$) kann Isopulegon in vier aktiven Formen auftreten:

$$\underbrace{1.\ \frac{XZY}{Z};\quad 2.\ \frac{YZX}{Z}}\quad;\quad \underbrace{3.\ \frac{XZ}{ZY};\quad 4.\ \frac{ZX}{YZ}},$$

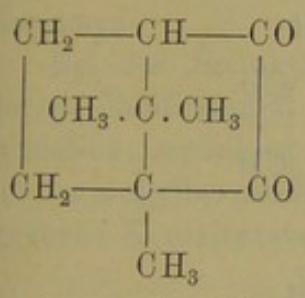
was mit den obigen Erfahrungen in Einklang steht. Das Isopulegon von Tiemann und Schmidt wäre eine Gemenge von zwei cistrans-Isomeren, dasjenige von Harries und Röder dagegen eine einzelne der vier Formen.

Mit Pulegeon nahe verwandt ist ein Diketon, $C_{10}H_{14}O_2$, welches von seinen Entdeckern, Manasse und Samuel[3]), Oxycamphenon, von Bredt[4]), welcher seine Konstitution feststellte, Isocampherchinon genannt wurde. Der Körper entsteht durch Einwirkung eiskalter konzentrierter Schwefelsäure auf Campherchinon und zwar, da es bei geeigneter Oxydation in δ-Dimethyl-δ-oxylävulinsäure übergeht, in folgender Weise:

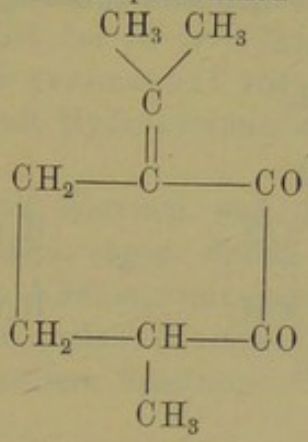
---

[1]) Harries und Röder, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3361 (1899). — [2]) Ibid. **30**, 22 (1897); **32**, 825 (1899). — [3]) Ibid. **30**, 3157 (1897); **31**, 3258 (1898). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 388 (1901).

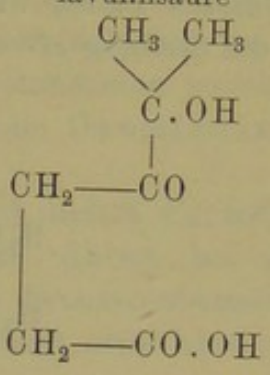
Campherchinon



Isocampherchinon



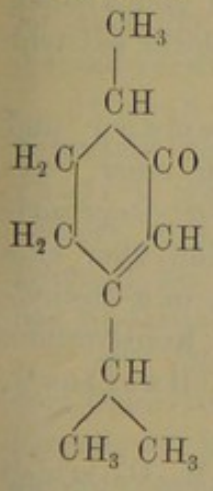
δ-Dimethyl-δ-oxy-lävulinsäure



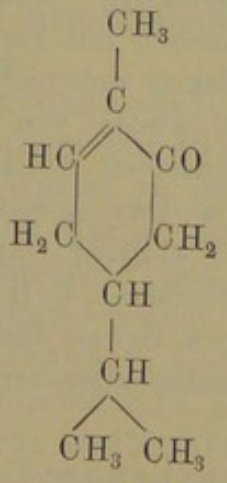
Isocampherchinon kristallisiert aus kochendem Wasser in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 113° und entfärbt Kaliumpermanganat augenblicklich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es glatt in Aceton und eine Säure, $C_7H_{12}O_2$, gespalten, welche, unter Annahme einer Pinakolinumlagerung, wohl eine Methyloxycyklopentancarbonsäure darstellt.

Von den theoretisch möglichen sieben strukturisomeren 1,4- oder p-Menthenonen-2 sind vier bekannt, nämlich:

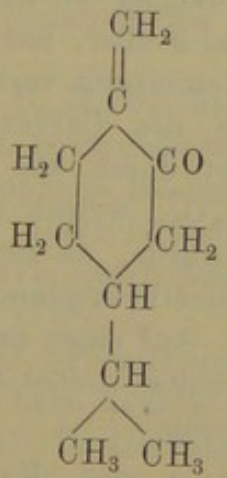
Δ^3-Menthenon-2, Carvenon



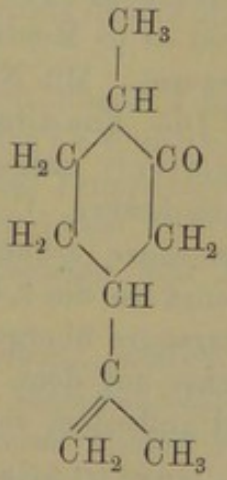
Δ^6-Menthenon-2, Carvotanaceton



$\Delta^{1(7)}$-Menthenon-2 (?)



$\Delta^{8(9)}$-Menthenon-2, Dihydrocarvon



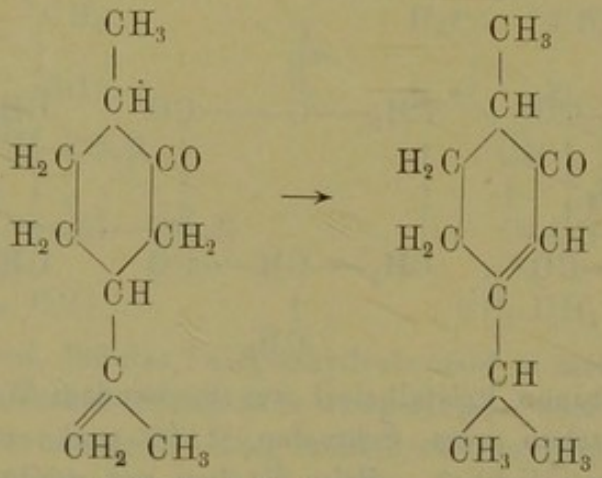
Carvenon, $C_{10}H_{16}O$, ist ein häufig beobachtetes Umlagerungsprodukt vieler Körper der Terpengruppe. Wallach[1]) erhielt es zuerst neben Cymol, beim Erwärmen des aus Terpineol entstehenden Menthantriols-1,2,8 mit verdünnter Schwefelsäure:

$$C_{10}H_{17}(OH)_3 = 2\,H_2O + C_{10}H_{16}O.$$

Kurz darauf wurde es von v. Baeyer[2]) aus dem isomeren Dihydrocarvon durch Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure sowie beim Kochen von Caron am Rückflußkühler, von Wallach[3]) aus

[1]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 110, 122 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1917 (1894). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **286**, 129 (1895).

Dihydrocarvon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. In diesen Fällen wird die doppelte Bindung $\Delta^{8(9)}$ des Dihydrocarvons in die Stellung Δ^{3} verlegt:



Als Umwandlungsprodukt des Dihydrocarvons entsteht Carvenon ferner bei seiner Bildung aus Campher (S. 227) durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure (Bredt[1]).

Carvenon siedet bei 231 bis 233°, riecht carvonartig und hat das spez. Gew. 0,926 bei 19°. Seinem optischen Verhalten nach ist es ein Menthadiënol[2]), reagiert aber wie ein Keton und liefert ein Oxim vom Schmelzp. 91°, ein Oxaminooxim vom Schmelzp. 167 bis 168° und ein Semicarbazon, welches bei 202° schmilzt. Natrium und Alkohol führen es in Menthanol-2 über, beim Kochen mit Ferrichlorid entsteht Carvacrol. Mit Natriumbisulfit verbindet es sich nicht.

Die Konstitution des Carvenons wurde von Tiemann und Semmler[3]) aufgeklärt durch den oxydativen Abbau zu einer Oxydicarbonsäure, $C_{10}H_{18}O_5$, welche als α^1-Oxy-α-methyl-α^1-isopropyladipinsäure erkannt wurde, da sie bei weiterer Oxydation über eine Ketonsäure, die 2,6-Dimethylheptanon-5-säure-1, $C_9H_{16}O_3$, in α-Methylglutarsäure übergeht. Auf einen anderen Beweis für die Konstitution, welcher auf dem Verhalten seines Oxaminooxims beruht (Harries[4]), wird außerdem verwiesen.

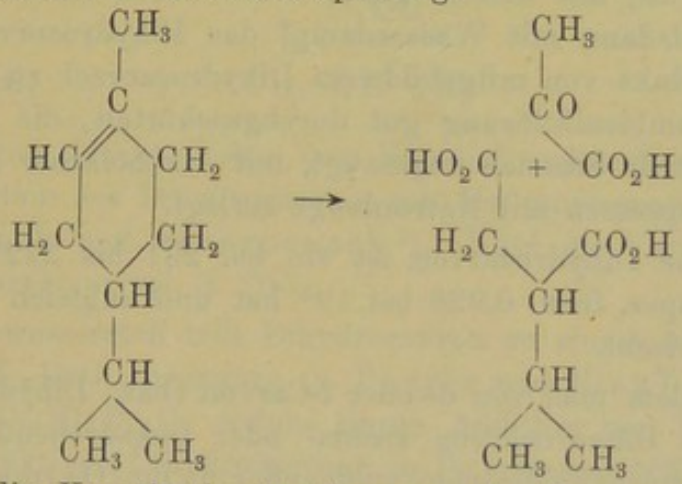
Carvotanaceton oder Δ^{6}-Menthenon-2, $C_{10}H_{16}O$, erhielt Semmler[5]) durch Erhitzen von Thujon oder Tanaceton auf 280°. Es scheint auch in den hochsiedenden Anteilen des Thujaöles vorzukommen (Wallach[6]), ob als natürliches oder als durch die Destillation bewirktes Umwandlungsprodukt des Thujons, bleibt unentschieden. Es siedet bei 228° und besitzt bei 17° das spez. Gew. 0,9373. Diese Zahlen beziehen sich auf die inaktive Verbindung. Eine aktive und zwar rechts-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 369 (1901). — [2]) Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1222 (1899). — [3]) Ibid. **31**, 2889 (1898). — [4]) Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson, II, 1, S. 925 (1902). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 895 (1894); **33**, 2454 (1900). — [6]) Ibid. **28**, 1955 (1895); Ann. Chem. Pharm. **275**, 183 (1893); **279**, 385 (1894).

drehende Modifikation ist aus dem Dihydrobromid des Carvons bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol gewonnen (Harries[1]). Das Oxim des letzteren schmilzt bei 75 bis 77°, das der inaktiven bei 92 bis 94°. Mit Schwefelwasserstoff tritt Carvotanaceton zu einer Verbindung (vgl. S. 744), mit Hydroxylamin zu einem Oxaminooxim zusammen.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert Carvotanaceton Menthanol-2. Daraus sowie durch seinen Abbau bei der Oxydation, wobei es durch Kaliumpermanganat in Brenztraubensäure und Isopropylbernsteinsäure zerfällt (Semmler), erfolgt seine oben angegebene Konstitution. Letztere Spaltung:



ist auch für die Konstitutionsbestimmung des Carvons (siehe dieses) besonders wichtig.

Oxy-8-carvotanaceton, $C_{10}H_{16}O_2$, entsteht durch längeres Schütteln von Carvon mit 40 proz. Schwefelsäure (Rupe und Schlochoff[2]), wobei Wasser an die doppelte Bindung der Propenylgruppe addiert wird. Der Körper siedet unter 10 mm Druck bei 154° und schmilzt bei 41 bis 42°. Das Oxim zeigt den Schmelzp. von 114°, das Semicarbazon schmilzt bei 176°.

$\Delta^{1(7)}$-Menthenon-2, $C_{10}H_{16}O$, (Formel siehe oben), entsteht aus dem Chlor-1-carvomenthon (S. 670) beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig (v. Baeyer und Oehler[3]). Da Carvotanaceton hierbei nicht entsteht, muß die Chlorwasserstoffabspaltung nach der Methylgruppe hin stattfinden[4]). Es siedet bei 233 bis 235° und hat kümmelartigen Geruch. Das Semicarbazon, $C_{11}H_{21}N_3O_2$, welche unter Wasseraddition entsteht, zeigt den Schmelzp. 222 bis 223°.

Dihydrocarvon oder $\Delta^{8(9)}$-Menthenon-2, $C_{10}H_{16}O$, ist das vierte und wichtigste Glied dieser Reihe, da es zu mehreren in der Natur vorkommenden Produkten in Beziehung steht. Es wurde 1893 fast gleichzeitig von Wallach und Kerkhoff[5]), sowie von v. Baeyer[6])

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1924 (1901). — [2]) Ibid. **38**, 1719 (1905). — [3]) Ibid. **29**, 35 (1896). — [4]) Semmler, ibid. **33**, 2458 (1900). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 114 (1893). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 823 (1893).

durch Oxydation des aus Carvon durch Hydrierung und Reduktion entstehenden Dihydrocarveols (S. 734) mit Chromsäure erhalten.

Statt über Dihydrocarveol kann es leichter durch gemäßigte Hydrierung des Carvons mit Zinkstaub und wässerig-alkoholischer Natronlauge erhalten werden [1]). Man bringt zu dem Ende in einen nicht zu geräumigen Kolben nacheinander 100 ccm Wasser, 50 g Zinkstaub, 25 g in 50 ccm Wasser gelöstes Ätzkali, 20 ccm Carvon und 250 ccm Alkohol. Das Gemisch wird tüchtig durchgeschüttelt und alsdann vier bis fünf Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Wenn der Carvongeruch verschwunden ist, destilliert man den Alkohol ab; mit diesem geht bereits etwas Dihydrocarvon über. Man treibt alsdann mit Wasserdampf das Dihydrocarvon über. Um das rohe Produkt von mitgebildetem Dihydrocarveol zu befreien, wird es mit Natriumbisulfitlösung gut durchgeschüttelt, die sich bildenden Kristalle nach 24 Stunden abgesaugt, mit Alkoholäther gewaschen und nach dem Abpressen mit Natronlauge zerlegt.

Das reine Dihydrocarvon ist ein bei 221 bis 222° siedendes Öl, welches das spez. Gew. 0,928 bei 19° hat und zugleich nach Menthon und Carvon riecht.

Je nachdem man von d- oder l-Carvon (bzw. Dihydrocarveol) ausgeht, ist das Dihydrocarvon rechts- oder linksdrehend; diese beiden Formen sind Spiegelbildisomere zueinander, da ihre Oxime, $C_{10}H_{16}{:}NOH$, bei 88 bis 89° schmelzen, während durch Vereinigung derselben eine bei 115 bis 116° schmelzende r-Form entsteht. Da das Dihydrocarvon vier optischen Isomeren (S. 351) entspricht ($X = CH_3$; $Y = C_3H_5$; $ZZ = O$):

$$\underbrace{1.\ \frac{XZY}{Z};\ 2.\ \frac{YZX}{Z};}\quad\underbrace{3.\ \frac{XZ}{ZY};\ 4.\ \frac{ZX}{YZ},}$$

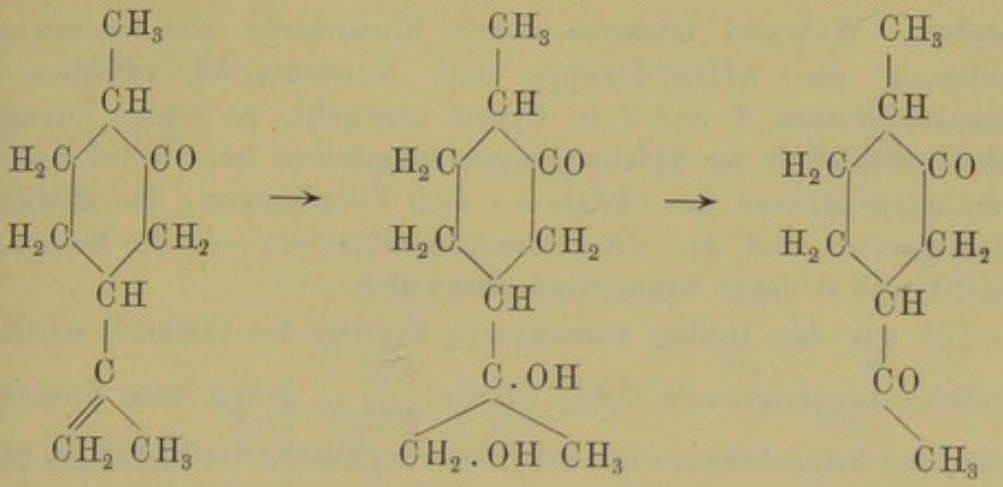
so sind die bekannten Modifikationen entweder 1. und 2. oder 3. und 4. Andere Konfigurationsformen als diese sind bisher nicht erhalten worden [2]).

Die Konstitution des Dihydrocarvons erfolgt aus dem früher (S. 735) erwähnten Abbau des entsprechenden Alkohols, des Dihydrocarveols, zu m-Oxytoluylsäure (Tiemann und Semmler [3]). Durch Oxydation mit Chromsäure gibt Dihydrocarvon ein Diketon, $C_9H_{14}O_2$, welches ein in zwei Modifikationen auftretendes Dioxim vom Schmelzpunkt 197 bis 198° bzw. 175 bis 176° liefert. Es entspricht dem unter Dihydrocarveol erwähnten Methyl-1-acetyl-4-cyklohexanol-2:

---

[1]) Wallach und Schrader, Ann. Chem. Pharm. **279**, 377 (1894). — [2]) Vgl. Wallach, Ann. Chem. Pharm. **279**, 381 (1894). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2141 (1895).

Dihydrocarvon → Intermediäres Ketodiol → Diketon (Methyl-1-acetyl-4-cyklohexanon-2)



Dasselbe Diketon scheint, neben dem Ketodiol und anderen Produkten, bei der Oxydation des Dihydrocarvons mit Kaliumpermanganat zu entstehen (Wallach und Scharpenack[1]). Über die Verwandlung des letzteren in Carvenon vgl. S. 755.

Mit Bromwasserstoff tritt Dihydrocarvon zu einem öligen Hydrobromid, $C_{10}H_{17}BrO$, zusammen (v. Baeyer und Blau[2]). Die aktiven Dibromide, $C_{10}H_{16}Br_2O$, welche durch Addition von Brom zu den Lösungen der aktiven Dihydrocarvone in Bromwasserstoff-Eisessig entstehen, schmelzen bei 69 bis 70° und treten zu einem r-Dibromid vom Schmelzp. 96 bis 97° zusammen (Wallach[3]). Dihydrocarvon liefert kein Oxaminooxim[4]), wodurch es sich von Pulegon scharf unterscheidet (vgl. S. 751).

Einige weitere noch nicht näher untersuchte Ketone gehören vielleicht zu den Menthenonen; es wird hier nur auf die diesbezügliche Literatur verwiesen[5]).

5. Aldehyde der Cyklohexenreihe.

Zu dieser Reihe gehören die sogenannten Cyklocitrale, $(CH_3)_3.C_6H_6.CHO$, welche zwei in bezug auf die Doppelbindung strukturisomere Trimethyl-1,1,5-tetrahydrobenzaldehyde-6 oder -methylal-6-cyklohexene darstellen, und aus dem olefinischen Aldehyd, Citral:

---

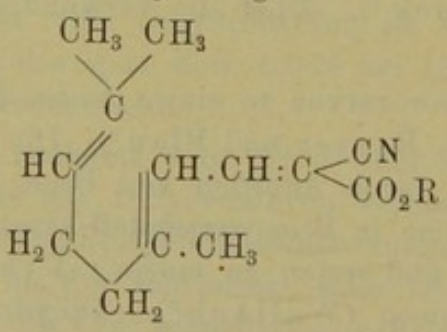
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2704 (1895). — [2]) Ibid. **28**, 2289 (1895). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **286**, 127 (1895); vgl. v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1589 (1895). — [4]) Harries und Röder, ibid. **32**, 3359 (1899). — [5]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **277**, 151 (1893); **279**, 386 (1894); **313**, 363 (1900); Kondakow und Gorbunow, Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 248 (1897).

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{1}{C}\!:\!\overset{2}{CH}\!.\!\overset{3}{CH_2}\!.\!\overset{4}{CH_2}\!.\!\overset{5}{C}(CH_3)\!:\!\overset{6}{CH}\!.\!\overset{7}{CHO},$$

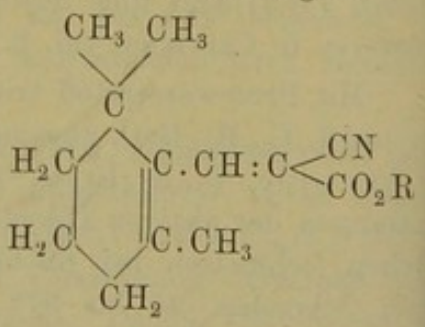
entstehen. Während letzteres durch Einwirkung von Säuren unter Beteiligung der Aldehydgruppe und Kondensation zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 7 in Cymol übergeht, so treten, wenn die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe aufgehoben ist, wie bei den Kondensationsprodukten des Citrals — dem Pseudojonon, den Citralidenacetessigestern und den Citralidencyanessigestern —, die Kohlenstoffatome 1 und 6 unter Ringschluß zusammen.

Die aus den beiden stereomeren Formen des Citrals[1]) erhaltenen Citralidencyanessigestern, $C_9H_{15}.CH:C<\begin{matrix}CN\\CO_2R\end{matrix}$, gehen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in zwei isomere cyklische Verbindungen über[2]), welche beide beim Verseifen mit Kalilauge ein Gemisch der beiden Cyklocitrale geben:

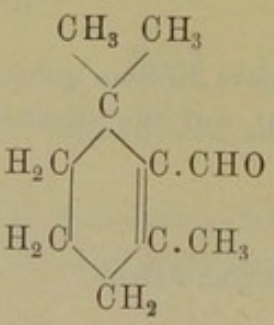
Citralidencyanessigester



Cyklocitralidencyanessigester

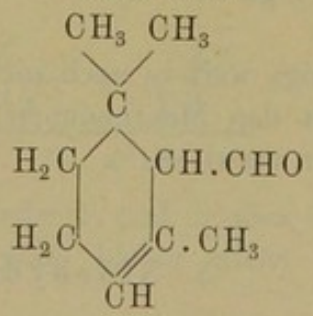


β-Cyklocitral



und

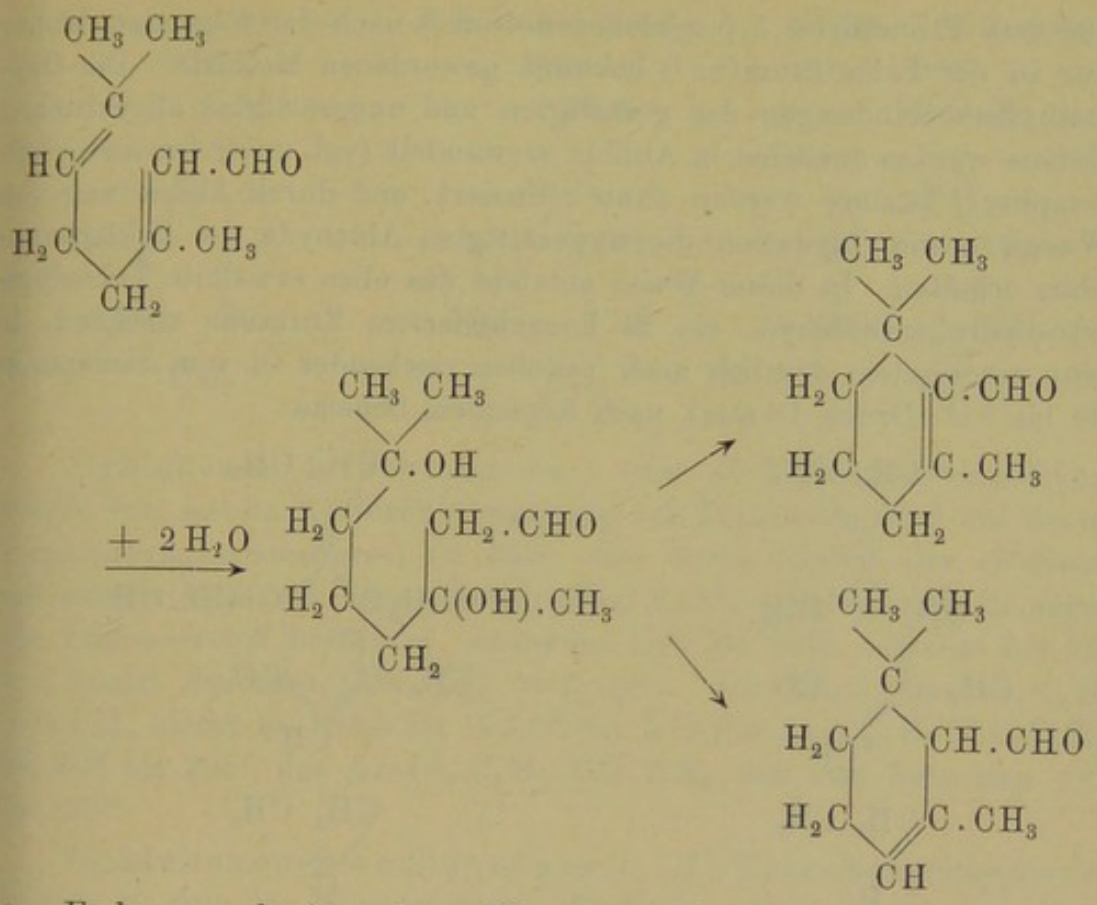
α-Cyklocitral



Die Bildung zweier strukturisomeren Körper läßt sich dadurch erklären, daß eine Wasseraddition an den beiden Doppelbindungen der cyklischen Isomerisierung vorangeht. Es tritt unter Ringbildung Wasserabspaltung an den beiden Kohlenstoffatomen 1 und 6 ein, und zugleich erfolgt ein weiterer Austritt von Wassser, der in zwei Richtungen geschehen kann, unter Beteiligung des Hydroxyls in 5 und des Wasserstoffs entweder in 6 oder 4:

---

[1]) Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3329 (1898); **32**, 827 (1899); **33**, 877, 3719 (1900). — [2]) D. R.-P. Nr. 108335; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1177; Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3719 (1900).



Es kann auch ein anderer Weg zur cyklischen Isomerisierung des Citrals eingeschlagen werden: man kondensiert es mit primären Aminen zu Aldehydiminoderivaten, welche sich durch konzentrierte Säuren in ähnlicher Weise wie oben isomerisieren; alsdann werden die Aminreste abgespalten [1]):

$$\overset{\text{Citral}}{C_9H_{15}.CHO} \xrightarrow[-\,H_2O]{+\,NH_2.R} C_9H_{15}.CH{:}N.R$$

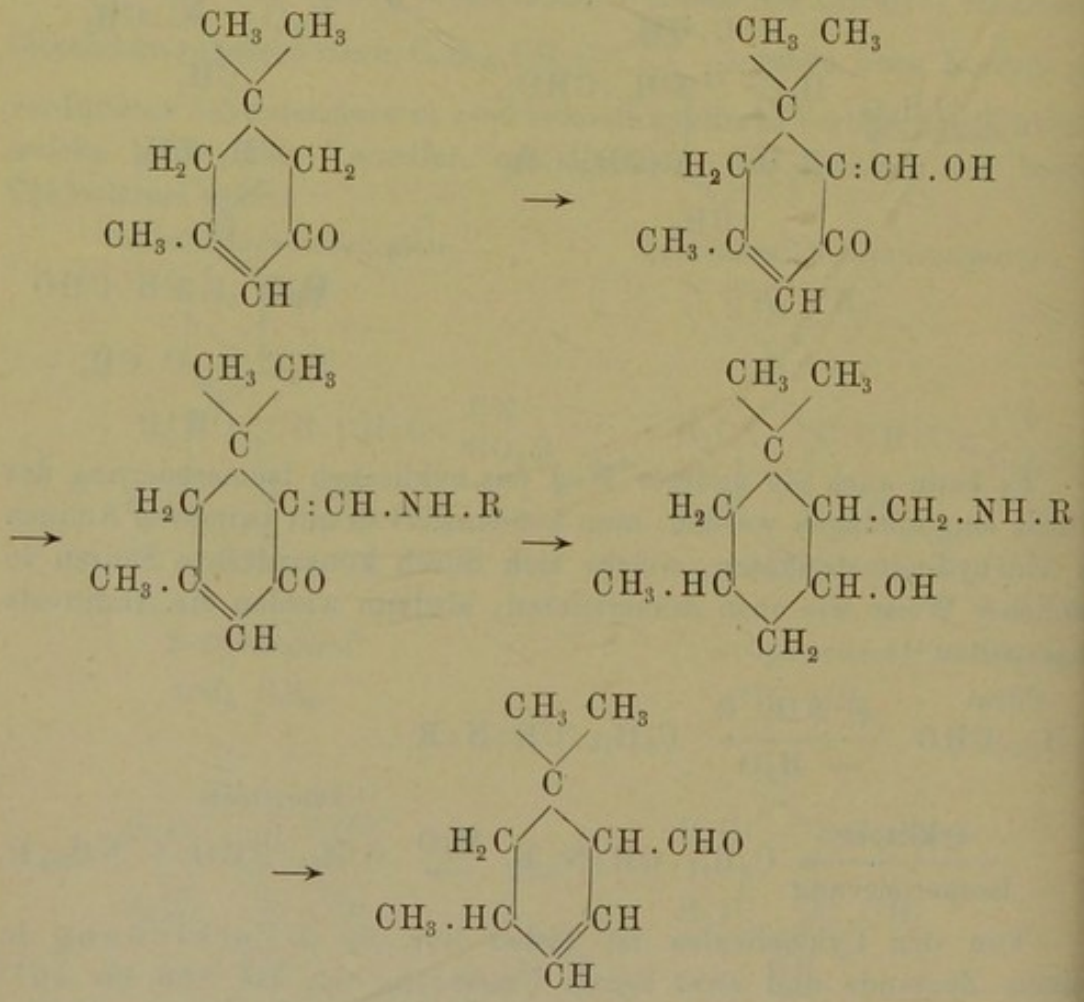
$$\xrightarrow[\text{Isomerisierung}]{\text{cyklische}} C_9H_{15}.CH{:}N.R \xrightarrow{H_2O} \overset{\text{Cyklocitrale}}{C_9H_{15}.CHO} + NH_2.R.$$

Von den Cyklocitralen ist bisher nur die β-Verbindung in reinem Zustande und zwar durch Umsetzung des bei 166 bis 167° schmelzenden Semicarbazons, $C_{11}H_{19}N_3O$, mit Phtalsäureanhydrid gewonnen [2]). Das β-Cyklocitral ist ein fast farbloses Öl von carvonähnlichem Geruch, welches unter 10 mm Druck bei 88 bis 91° siedet und das spez. Gew. 0,959 bei 15° besitzt. Mit Aceton und Natriumäthylat bildet es β-Jonon. Es wird schon an der Luft zu der zugehörigen β-Cyklogeraniumsäure, $C_9H_{15}.CO_2H$, oxydiert.

Das mit den Cyklocitralen isomere Trimethyl-1,1,5-tetrahydrobenzaldehyd-2, $(CH_3)_3.C_6H_6.CHO$, entsteht nach Merling

[1]) Haarmann und Reimer, D. R.-P. Nr. 123747, Kl. 12; Chem. Centralbl. **1901**, II, 716. — [2]) Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3721 (1900).

aus dem Trimethyl-1,1,5-cyklohexen-4-on-3 nach der folgenden, bisher nur in der Patentliteratur[1]) bekannt gewordenen Methode. Die Oxymethylenverbindungen der gesättigten und ungesättigten alicyklischen Ketone werden zunächst in Anilide verwandelt (vgl. unter Oxymethylencampher); letztere werden dann reduziert, und durch Abspaltung von Wasser sowie Oxydation die ungesättigten Aldehyde der Cyklohexenreihe erhalten. In dieser Weise entsteht das oben erwähnte Trimethyltetrahydrobenzaldehyd, ein in konzentriertem Zustande stechend, in sehr verdünntem deutlich nach Veilchen riechendes Öl vom Siedepunkt 90 bis 91° (Druck 18 mm), nach folgendem Schema:



6. Carbonsäuren der Cyklohexensäure.

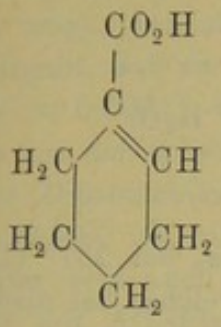
a) Einbasische Säuren.

Die Cyklohexencarbonsäure, $C_6H_9.CO_2H$, oder Tetrahydrobenzoësäure kann, je nach der Stellung der doppelten Bindung, in drei strukturisomeren Formen auftreten, welche sämtlich bekannt sind:

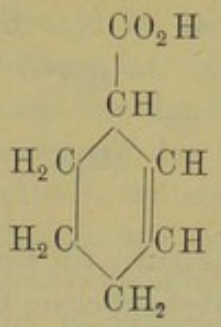
---

[1]) D. R.-P. Nr. 119879, 121975, 127855 (Kl. 12); Chem. Centralbl. **1901**, I, 1025; **1901**, II, 248; **1902**, I, 385.

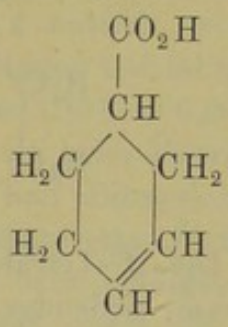
Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure



Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure



Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure



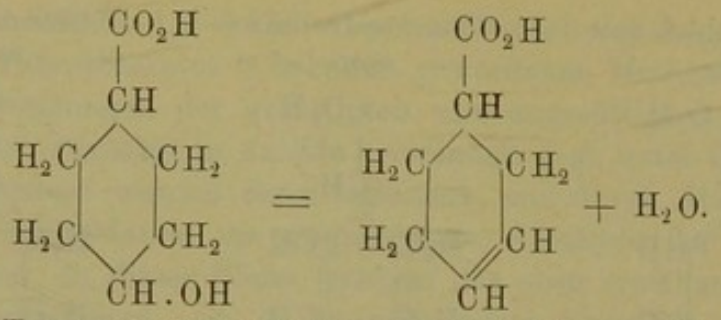
Cyklohexen-1-carbonsäure-1 oder Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure wurde von Aschan[1]) durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Brom-1-cyklohexancarbonsäure-1 (S. 685) oder durch Kochen der Δ^2-Säure mit starker Kalilauge oder alkoholischem Kali[2]) erhalten. Sie ist gegen den Luftsauerstoff beständig, siedet bei 240 bis 243°, schmilzt bei 29° und besitzt das spez. Gew. $D_{20}^{20} = 1{,}1089$. Der Methylester, $C_6H_9.CO_2CH_3$, siedet bei 193,5 bis 194,5°, der Äthylester, $C_6H_9.CO_2C_2H_5$, bei 206 bis 208°, das Amid, $C_6H_9.CO.NH_2$, hat den Schmelzp. 127 bis 128°.

Cyklohexen-2-carbonsäure-1, Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure, ist mit der Benzoleïnsäure identisch, welche Herrmann[3]) in unreinem Zustande durch Einwirkung von Natriumamalgam und Salzsäure auf Benzoësäure erhielt. Sie wird, wie bereits S. 423 angegeben, besser durch arbeiten in alkalischer Lösung bei 100° unter Neutralisieren des aus dem Natriumamalgam resultierenden Natriumhydroxyds vermittelst Kohlendioxyd gewonnen (Aschan). Die Säure ist ein baldrianartig riechendes Öl, welches bei 234 bis 235° siedet. Sie geht sowohl in freiem Zustande, wie auch als Methylester, $C_6H_9.CO_2CH_3$, (Siedep. 188 bis 189°) schon durch den Luftsauerstoff in Benzoësäure über. Das Amid, $C_6H_9.CO.NH_2$, bildet quadratische Blättchen oder Prismen, welche bei 144° schmelzen. Die Struktur der Säure ist nicht direkt bewiesen, geht aber aus ihrer leichten Oxydierbarkeit, ferner aus ihrer Umlagerung in die Δ^1-Säure durch Alkalien (Aschan), sowie endlich aus ihrer Nichtidentität mit dem dritten möglichen Isomeren, der

Cyklohexen-3-carbonsäure-3 oder Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure hervor. Die Konstitution dieser Säure, welche von Perkin jun.[4]) durch Wasserabspaltung aus der Oxy-4-cyklohexancarbonsäure-1 (S. 687) erhalten wurde, ist nämlich durch die Synthese festgestellt:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2617 (1891); Ann. Chem. Pharm. **271**, 231 (1892). — [2]) Braren und Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3455 (1900). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **132**, 75 (1864). — [4]) Journ. chem. Soc. **85**, 431 (1904).



Die Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure ist ein farbloses, bei 237° (Druck 748 mm) siedendes Öl von unbehaglichem Geruch, welches bei niedriger Temperatur zu einer gegen 13° schmelzenden Masse erstarrt.

Ein Trioxyderivat der Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure ist die Shikimisäure, $C_6H_6(OH)_3 . CO_2H$, welche in den Früchten von *Illicium religiosum* sowie den echten chinesischen Sternanisfrüchten vorkommt, und 1885 von Eykman[1]) entdeckt sowie später genau untersucht wurde[2]). Sie bildet ein aus feinen Nadeln bestehendes Kristallpulver vom Schmelzp. 184° und spez. Gew. 1,599 bei 14°. In Wasser sehr leicht, in wasserhaltigem Alkohol mäßig löslich, bildet sie damit leicht stark übersättigte, sirupdicke Lösungen. In absolutem Alkohol ist sie kaum, in absolutem Äther, Chloroform und Benzol nahezu unlöslich. Sie reduziert weder ammoniakalische Silberlösung noch Fehlingsche Lösung, dagegen Kaliumpermanganat momentan, und ist daher ungesättigt. Sie ist ihrem Leitungsvermögen nach scharf einbasisch und zeigt sich optisch aktiv; das Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -246{,}3°$. Das Ammoniumsalz kristallisiert gut in großen rhombischen Sphäroïden.

Shikimisäure wird durch Fettsäureanhydride in Triacylderivate verwandelt, wodurch sie als Trioxyverbindung charakterisiert wird. Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes entsteht Phenol. Durch Erhitzen des Kalksalzes auf etwa 230° werden Oxyderivate des Benzols erhalten. Von konzentrierter Salzsäure wird die Säure auf dem Wasserbade teilweise in p-Oxybenzoësäure verwandelt:

$$C_7H_{10}O_5 = 2\,H_2O + C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}.$$

Naszierender Wasserstoff erzeugt Hydroshikimisäure (S. 690), welche mit Salzsäure auf dem Wasserbade in Benzoësäure übergeht:

$$C_6H_3(OH)_3 . CO_2H = C_6H_5 . CO_2H + 3\,H_2O.$$

Brom addiert sich zu Dibromshikimisäure, woraus dann über ein Bromlakton die Dioxyhydroshikimisäure entsteht (S. 690):

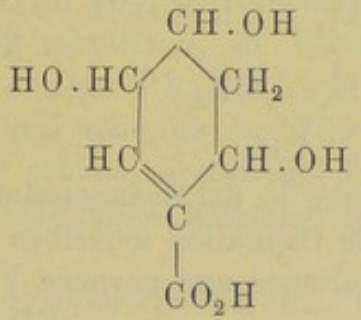
$$C_6H_6(OH)_3 . CO_2H \longrightarrow C_6H_6Br_2(OH)_3 . CO_2H$$

$$\longrightarrow C_6H_6Br(OH)_3\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix} \longrightarrow C_6H_6(OH)_5 . CO_2H.$$

Nach diesen Umwandlungen enthält die Shikimisäure einen einfach

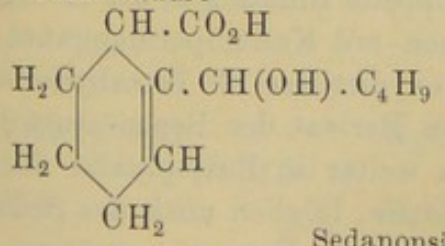
[1]) Rec. d. trav. chim. d. Pays. Bas. 1885, 32; 1886, 299. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1278 (1891).

ungesättigten Cyklohexanring und drei alkoholische Hydroxyle; sie ist also eine Trioxycyklohexencarbonsäure. Die Bildung der p-Oxybenzoësäure zeigt, daß sie ein Hydroxyl in der Stellung 4 enthält, woraus hervorgeht, daß sie keine Δ^3-Säure ist. Aus der geringen Leitfähigkeit (100 C = 0,0071), verglichen mit der der Hydrosäure (100 C = 0,0031), sowie aus der erheblichen Steigerung der Leitfähigkeit beim Übergang in die Dibromshikimisäure (100 C = etwa 0,75) und Dioxyshikimisäure (100 C = 0,072) ergibt sich, daß die Shikimisäure eine Δ^1-Säure ist; dies wird auch dadurch wahrscheinlich, daß sie beim mäßigen Erhitzen mit Alkalilaugen nicht umgelagert wird, was sonst bei den Δ^2-Säuren leicht stattfindet. Auf den Umstand weiterhin bezugnehmend, daß die leicht erfolgende Bildung von p-Oxybenzoësäure bzw. Benzoësäure eine Stellung der Hydroxyle voraussetzt, welche die Wasserabspaltung von benachbarten Kohlenstoffatomen begünstigt, gelangte Eykman durch seine genaue und mit allen chemischen und physikalischen Hilfsmitteln ausgeführte Untersuchung zu dem Schluß, daß die Shikimisäure eine Trioxy-2,4,5-cyklohexen-6-carbonsäure-1 ist:

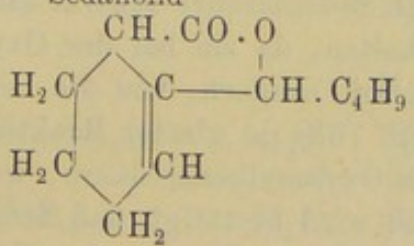


Weitere in der Natur vorkommende Derivate der Tetrahydrobenzoësäuren sind die Sedanolsäure, $C_{12}H_{20}O_3$, und ihr Lakton, das Sedanolid, $C_{12}H_{18}O_2$, welche nebst der Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, in den höher siedenden Anteilen des Sellerieöls von Ciamician und Silber entdeckt wurden[1]). Durch eine exakte Untersuchung stellten sie für diese Körper folgende Konstitution

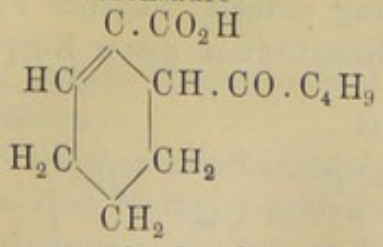
Sedanolsäure



Sedanolid



Sedanonsäure



mit der normalen Butylgruppe in der Seitenkette fest.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 492, 501, 1419, 1424, 1427 (1897).

Da Sedanolsäure und Sedanonsäure durch Hydrierung und Reduktion dieselbe hydrierte Alkoholsäure, $C_6H_{10}{<}^{CO_2H}_{CH(OH).C_4H_9}$, (S. 701), geben, so enthalten sie dasselbe Kohlenstoffskelett. Die Sedanonsäure ist ihrem Verhalten nach eine ungesättigte Ketonsäure. Das Oxim derselben geht, der Beckmannschen Umlagerung unterworfen, in eine alkylierte Aminsäure über, welche bei der hydrolytischen Spaltung Δ^2-Tetrahydrophtalsäure und normal-primäres Butylamin liefert. Dadurch wird bewiesen, erstens, daß die Sedanonsäure den Cyklohexen-6-ring enthält, und zweitens, daß die in der Seitenkette vorhandene Carbonylgruppe diesem Ringe benachbart, sowie daß die restierende Butylgruppe normal ist:

Sedanolsäureoxim — n-Butyltetrahydrophtalaminsäure

$$C_6H_8{<}^{C(N.OH).C_4H_9}_{CO_2H} \longrightarrow C_6H_8{<}^{CO.NH.C_4H_9}_{CO_2H}$$

Δ^2-Tetrahydrophtalsäure — n-Butylamin

$$\xrightarrow{H_2O} \quad \text{(C.CO}_2\text{H, HC, CH.CO}_2\text{H, H}_2\text{C, CH}_2\text{, CH}_2\text{)} \quad + NH_2.C_4H_9.$$

Daß die Doppelbindung in der Sedanonsäure dem Carboxyl benachbart ist, wurde durch die Oxydation derselben erwiesen. Dabei treten nämlich Glutarsäure, Oxalsäure und normale Valeriansäure auf:

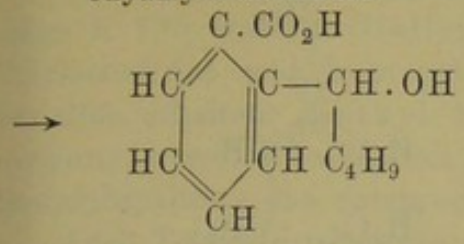
$$\text{(C.CO}_2\text{H, HC, CH.CO.C}_4\text{H}_9\text{, H}_2\text{C, CH}_2\text{, CH}_2\text{)} \longrightarrow CO_2H.CO_2H + \text{(HO.CO, CO}_2\text{H, H}_2\text{C, CH}_2\text{, CH}_2\text{)} + HO.CO.C_4H_9$$

Die Sedanolsäure scheint eine doppelte Bindung in der Δ^2-Stellung zu enthalten, da sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Fettsäuren, sondern, wie die leicht oxydierbare Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure (S. 763), in glatter Reaktion ein Derivat der Benzoësäure liefert, nämlich Oxyamylbenzoësäure, welche weiter in Butylphtalid übergeht. Dadurch wird bestätigt, daß Sedanolsäure, folglich auch das Sedanolid, einen hydrierten Sechsring enthält; folgende Formeln gewähren einen Einblick in die nähere Konstitution dieser Körper:

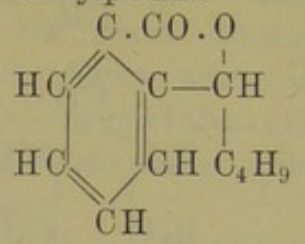
Sedanolid — Sedanolsäure

$$\text{(CH.CO.O, H}_2\text{C, C—CH, H}_2\text{C, CH, C}_4\text{H}_9\text{, CH}_2\text{)} \longrightarrow \text{(CH.CO}_2\text{H, H}_2\text{C, C—CH.OH, H}_2\text{C, CH, C}_4\text{H}_9\text{, CH}_2\text{)}$$

Oxyamylbenzoësäure



Butylphtalid



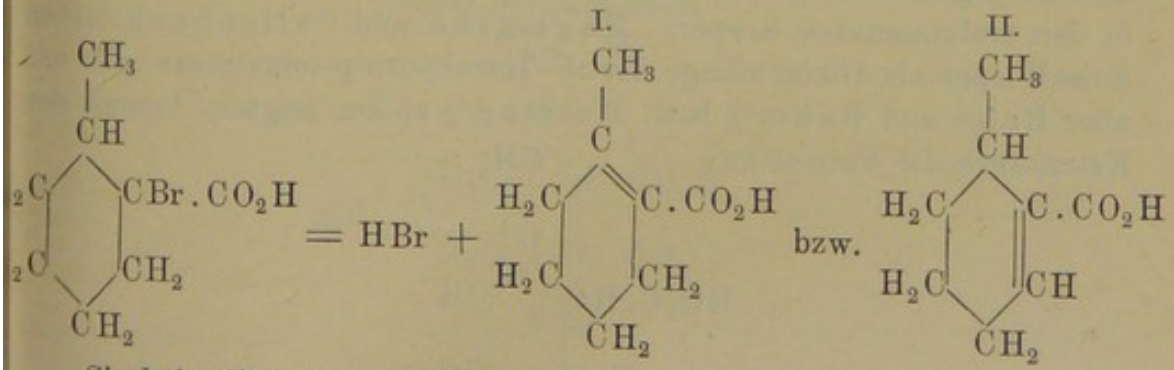
Sedanolid, $C_{12}H_{18}O_2$, ist der riechende Bestandteil des Sellerieöles. Es siedet unter 17 mm Druck bei 185° und stellt eine farblose, dicke Flüssigkeit von ausgesprochenem Selleriegeruch dar. Durch wässerige Alkalien geht es leicht in die zugehörige Oxysäure:

Sedanolsäure, $C_{12}H_{20}O_3$, über. Dieser Körper scheidet sich beim Versetzen seiner Äther- oder Benzollösung mit Petroläther in Nadeln ab, welche bei 88 bis 89° schmelzen, und zerfällt, namentlich in unreinem Zustande, freiwillig in Wasser und Sedanolid. Die Sedanolsäure reduziert in Gegenwart von Soda Kaliumpermanganat augenblicklich.

Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, kristallisiert aus Benzol in derben Nadeln, welche bei 113° schmelzen, in Wasser unlöslich sind und Permanganat reduzieren. Das Phenylhydrazon, $C_{12}H_{18}O_2:N_2H.C_6H_5$, ist unbeständig und schmilzt bei 130 bis 131°. Das Oxim, $C_{12}H_{18}O_2:NOH$, ist eine schöne, beständige Verbindung, welche fettglänzende, bei 128° schmelzende Kristalle bildet (Ciamician und Silber).

Von den Tetrahydrotoluylsäuren, $CH_3.C_6H_8.CO_2H$, sind folgende bekannt:

Eine Methyl-1-cyklohexencarbonsäure-2 ist die Tetrahydro-o-toluylsäure, welche Sernow[1]) durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus α-Bromhexahydrotoluylsäure erhielt und daher entweder nach Formel I. oder II. konstituiert ist:

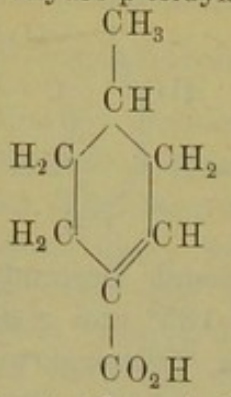


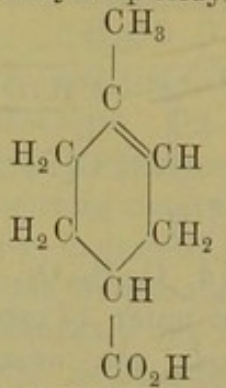
Sie kristallisiert aus heißem Wasser oder Ameisensäure in langen Nadeln, die bei 87° schmelzen.

Von den Methyl-1-cyklohexencarbonsäuren-3 sind bisher keine bekannt, wohl aber von den Methyl-1-cyklohexencarbonsäuren-4 die beiden folgenden Strukturisomeren:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1171 (1899).

Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure

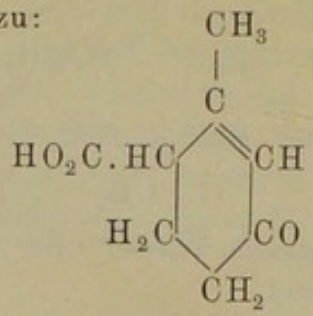
I. 

II. 

Die erstere entsteht, wie Einhorn und Willstätter[1]) zeigten, durch Bromwasserstoffabspaltung aus der α-Bromhexahydrotoluylsäure. Sie schmilzt bei 132° und gibt ein Amid, $CH_3.C_6H_8.CO.NH_2$, vom Schmelzp. 132°.

Die Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure (Formel II.) wurde von Stephan und Helle[2]) als Abbauprodukt des bei 32 bis 33° schmelzenden Terpineols, des $\Delta^{8(9)}$-Menthenols-1, erhalten (vgl. S. 640), ferner durch Bromwasserstoffabspaltung aus Methyl-1-oxy-1-cyklohexancarbonsäure-4 (Perkin jun.[3]). Sie ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich und kristallisiert in Blättchen vom Schmelzp. 99 bis 100°. Der Äthylester, $CH_3.C_6H_8.CO_2C_2H_5$, siedet unter 100 mm Druck bei 155 bis 157°.

Derivate der Tetrahydro-o-toluylsäure sind die isomeren Methyl-1-cyklohexen-1-on-3-carbonsäureester, $CH_3.C_6H_6O.CO_2C_2H_5$, welche durch Einwirkung von Methylenjodid auf Natracetessigester entstehen (S. 91, Hagemann[4]). Der eine Ester, der in Alkalien löslich ist und wahrscheinlich die Enolform darstellt, siedet bei 146 bis 148° (Druck 18 mm) und wird von Ferrichlorid dunkel gefärbt. Der andere, die Ketoform, hat fast denselben Siedepunkt (145 bis 147° bei 17 mm) und ist gegen Ferrichlorid indifferent. Natriumäthylat verwandelt ihn in den erstgenannten Körper. Hagemann und Callenbach faßten diese Körper als Abkömmlinge der Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure auf; wie aber Rabe und Rahm[5]) bzw. Merling[6]) später zeigten, kommt der Ketonsäure die Formel zu:



Beide gehen beim Verseifen in Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 über.

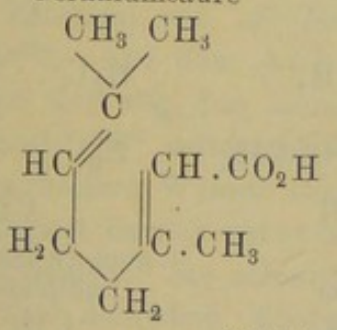
[1]) Ann. Chem. Pharm. **280**, 159 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2154 (1902). — [3]) Journ. chem. Soc. **85**, 663 (1904). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 876 (1893); Callenbach, ibid. **30**, 639 (1897). — [5]) Ibid. **38**, 969 (1905). — [6]) Ibid. **38**, 979 (1905).

Die Anwendung dieser Ester zur Synthese dieses Ketons wurde schon S. 750 erwähnt (Callenbach[1]). Die durch Einwirkung von Natriumäthylat und Isopropyljodid auf die Ester, sowie nachheriges Verseifen erhaltene Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexen-1-on-3-carbonsäure-6 schmilzt bei 119 bis 120° und bildet unter Kohlendioxydabspaltung das entsprechende Keton.

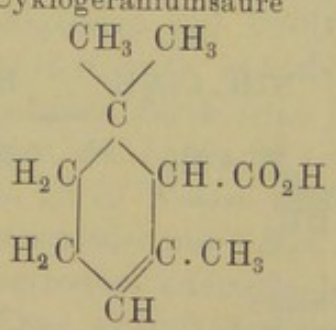
Auch Tetrahydroderivate der Xylylsäure und p-Xylylsäure sind bekannt[2]), sowie methylierte Cyklohexylidenessigsäuren mit der doppelten Bindung in der Seitenkette[3]).

Unter den höheren Homologen seien erwähnt die in bezug auf die Stellung der doppelten Bindung strukturisomeren Cyklogeraniumsäuren[4]), $(CH_3)_3 . C_6H_6 . CO_2H$, welche nebeneinander einerseits aus der aliphatischen Geraniumsäure beim Schütteln mit 65 bis 70proz. Schwefelsäure, und andererseits durch Oxydation ihrer Aldehyde, der Cyklocitrale, durch vorsichtige Oxydation entstehen. Die Bildung zweier strukturisomeren cyklischen Säuren wird, ähnlich wie bei den Cyklocitralen (S. 760), durch eine successive Wasseranlagerung und -abspaltung erklärlich. Auch das aliphatische Geraniumsäurenitril bildet beim Schütteln mit Schwefelsäure zwei Cyklogeraniumsäurenitrile, welche den beiden Cyklogeraniumsäuren entsprechen. Diese Umwandlungen lassen sich folgendermaßen in Formeln ausdrücken:

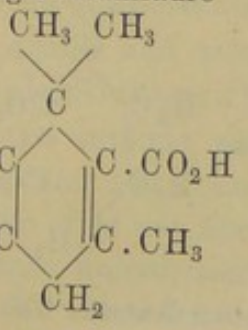
Geraniumsäure



→ α-Cyklogeraniumsäure

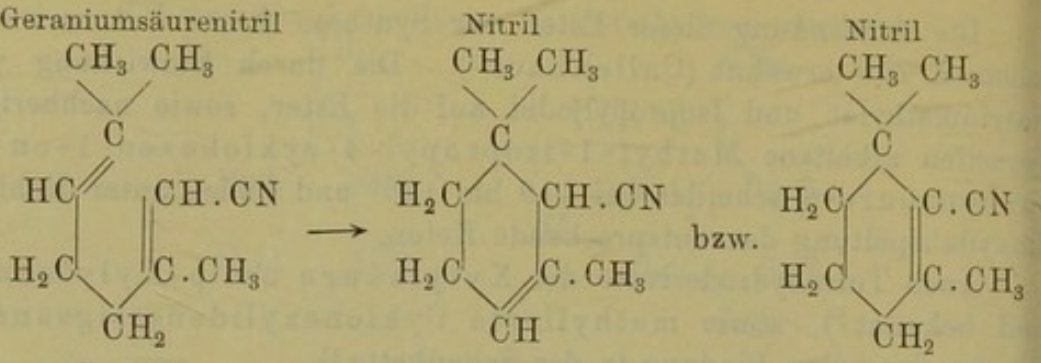


β-Cyklogeraniumsäure

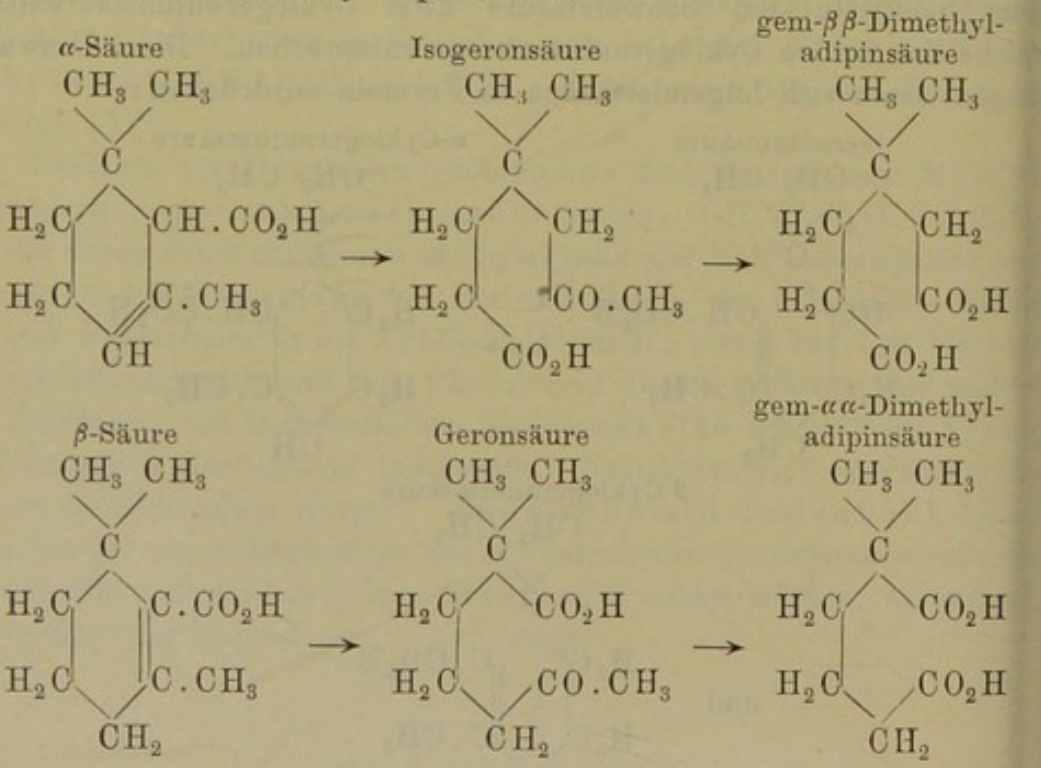


und

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 639 (1897). — [2]) Bentley und Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 157 (1897); Perkin und Lees, ibid. **79**, 332 (1901); Perkin und Yates, ibid. **79**, 1373 (1901); Noyes, Chem. Centralbl. **1899**, I, 387. — [3]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **314**, 147 (1901); Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2140 (1902). — [4]) Tiemann und Semmler, ibid. **26**, 2726 (1893); Tiemann und Schmidt, ibid. **31**, 881 (1898); Tiemann und Tigges, ibid. **33**, 3713 (1900); Barbier und Bouveault, Bull. soc. chim. [3] **15**, 1002 (1896).



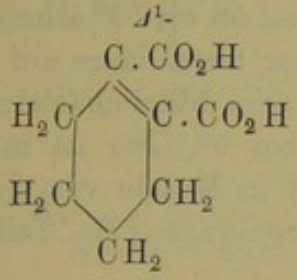
α-Cyklogeraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, kristallisiert in Nadeln, welche bei 106° schmelzen und bei 138° (Druck 11 mm) sieden. Die β-Säure bildet Prismen oder Tafeln vom Schmelzp. 93 bis 94°. Beide sind sehr schwache Säuren, die Natriumbicarbonat nicht zu zersetzen vermögen. Ihre Konstitution, und dabei auch die der Cyklocitrale, ist durch den oxydativen Abbau festgestellt. Die α-Säure liefert, mit Kaliumpermanganat, Chromsäure und alkalischer Bromlösung successive behandelt, gem-$\beta\beta$-Dimethyladipinsäure, die β-Säure dagegen gem-$\alpha\alpha$-Adipinsäure. Als Zwischenprodukte erscheinen Isogeronsäure und Geronsäure, zwei Dimethyl-heptanonsäuren:

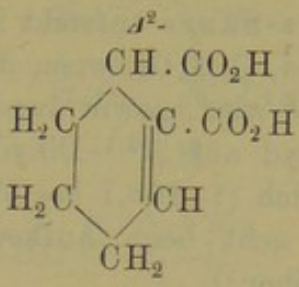


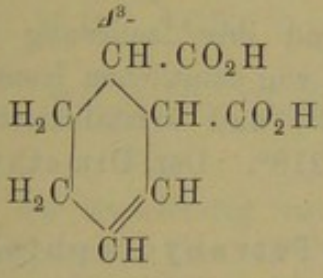
b) Zwei- und mehrbasische Säuren.

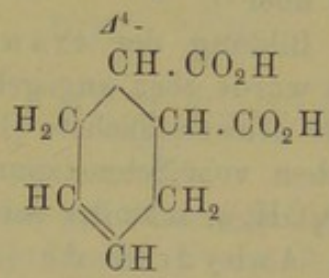
Durch direkte oder indirekte Wasserstoffanlagerung an Phtalsäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure haben v. Baeyer und seine Schüler Tetrahydroderivate dieser Säuren oder Cyklohexendicarbonsäuren, $C_6H_8(CO_2H)_2$, dargestellt. Unter diesen fanden die Derivate der Phtal- und Terephtalsäure schon im theoretischen Teil (S. 39 und 45) Erwähnung. Die Tetrahydroderivate der Isophtalsäure, welche erst jüngst dargestellt wurden, finden unten (S. 773) nach den ersteren Platz

Die Derivate der Phtalsäure können in vier strukturisomeren Formen auftreten:

I. 

II. 

III. 

IV. 

Von denselben sind nur I., II. und IV. dargestellt worden. Außerdem sind zwei stereomere Formen von der Δ^2-, vier von der Δ^4-Tetrahydrosäure zu erwarten, aber bisher nur zwei inaktive Δ^4-Säuren erhalten.

Δ^1-Tetrahydrophtalsäure wurde zuerst von v. Baeyer[1]) durch Destillieren von Hydro- und Isohydropyromellitsäure in Form ihres Anhydrids erhalten. Ferner entsteht das Anhydrid beim einstündigen Erhitzen von Δ^2-Tetrahydrophtalsäure auf 220 bis 230° (v. Baeyer[2]). Aus dem Anhydrid, $C_6H_8(CO)_2O$, welches bei 74° schmilzt und sich von den isomeren Anhydriden durch seine Flüchtigkeit unterhalb 100° unterscheidet, läßt sich die freie Säure durch Auflösen in heißem Wasser erhalten. Sie ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus entweder in Blättchen oder mit 1 Mol. Kristallwasser in Prismen. Sie schmilzt in wasserfreiem Zustande bei 120°, dabei in das Anhydrid übergehend. Eine sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung oxydiert sie zu Adipinsäure.

Das Anhydrid liefert mit Anilin und substituierten Anilinen verschiedene Δ^1-Tetrahydrophtalanilsäuren[3]).

Δ^2-Tetrahydrophtalsäure entsteht neben der trans-Δ^4-Säure beim Kochen von in Soda aufgelöster Phtalsäure mit Natriumamalgam. Das trockene Gemisch der Säuren wird mit Acetylchlorid in der Kälte behandelt, wobei nur die Δ^2-Säure anhydrisiert wird, die andere ungelöst bleibt. Das bei 78 bis 79° schmelzende Anhydrid liefert mit heißem Wasser die freie Säure. Sie schmilzt bei 215° und geht höher erhitzt, wie erwähnt, in das Anhydrid der Δ^1-Säure über (v. Baeyer[4]) Die Löslichkeit in Wasser beträgt 1 : 114 bei 8°.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **166**, 346 (1873). — [2]) Ibid. **258**, 203 (1890). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 999 (1903). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **258**, 199 (1890); vgl. auch Abati und de Bernardinis, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1318.

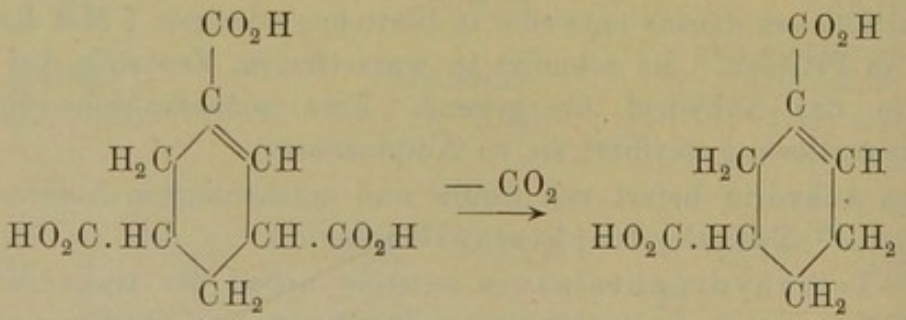
Δ^4-Tetrahydrophtalsäure kommt in einer cis- und einer trans-Form vor.

Die cis-Säure entsteht in Form ihres bei 58 bis 59° schmelzenden Anhydrids, $C_8H_8O_3$, wenn das Anhydrid der trans-Säure auf 210 bis 220° erhitzt wird, sowie durch Einwirkung von Natriumamalgam und Kohlendioxyd auf $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure bei 0°. Sie ist in Wasser schwer löslich (1 : 108,1 bei 6°), kristallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 174° und geht beim Aufkochen mit Natronlauge zum Teil in die Δ^2-Säure über [1]).

Die Bildung der trans-Säure und ihre Isolierung von der Δ^2-Säure wurde oben angegeben. Sie ist von sämtlichen Isomeren die in Wasser schwerlöslichste (1 : 690 bei 6°) und kristallisiert daraus in Blättchen vom Schmelzpunkt 215 bis 218°. Der Dimethylester, $C_6H_8(CO_2CH_3)_2$, schmilzt bei 39 bis 40°.

Das Anhydrid der trans-Δ^4-Tetrahydrophtalsäure, $C_6H_8(CO)_2O$, entsteht beim Kochen der Säure (siehe oben unter der Δ^2-Säure) mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und kristallisiert aus Äther in bei 140° schmelzenden Nadeln (v. Baeyer [2]).

Bei der Hydrierung der Isophtalsäure mit Natriumamalgam im Kohlendioxydstrom erhielten v. Baeyer und Villiger [3]) ein Gemenge von Tetrahydrosäuren, welche nicht weiter untersucht wurden. Eine reine Tetrahydroisophtalsäure, $C_6H_8(CO_2H)_2$, welche sich als die Δ^3-Säure herausgestellt hat, erhielten Perkin jun. und Lawrence [4]) in Form ihres Anhydrids, als das Doppelanhydrid der Tetrahydrotrimesinsäure destilliert wird:



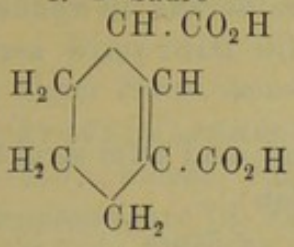
Es gelang nämlich Perkin jun. und Pickles [5]), nicht nur diese sondern auch die anderen Tetrahydroisophtalsäuren von Isophtalsäure ausgehend darzustellen und ihre Konstitution festzustellen.

Der Theorie nach sind drei strukturisomere Tetrahydroisophtalsäuren, $C_6H_8(CO_2H)_2$, möglich, von denen außerdem eine, die Δ^4-Säure, in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten kann, wie aus folgenden Formeln ersichtlich:

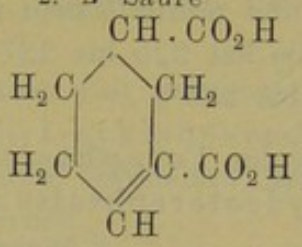
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **258**, 212 (1890); **269**, 202 (1892). — [2]) Ibid. **258**, 211 (1890); **269**, 203 (1892). — [3]) Ibid. **276**, 259 (1893). — [4]) Chem. Centralbl. **1901**, I, 822. — [5]) Journ. Chem. Soc. **87**, 293 (1905).

1. Δ^2-Säure

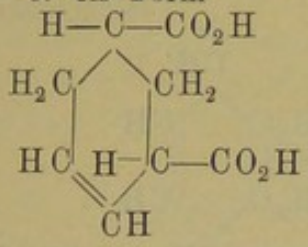


2. Δ^3-Säure

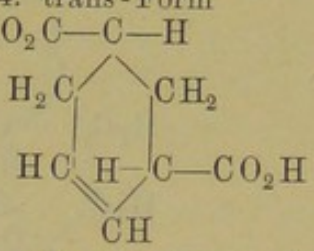


Δ^4-Säure:

3. cis-Form



4. trans-Form



Bei der Hydrierung von Isophtalsäure mit Natriumamalgam bei einer Temperatur von 45° entstehen die Säuren 1. und 3. Durch Kochen der übrigen Säuren mit starker Kalilauge tritt die Säure 2. als Umlagerungsprodukt auf (vgl. S. 41 und 46). Die Säure 4. wird dagegen durch Erhitzen ihrer cis-Form (der Säure 3.) mit Salzsäure auf 170° gebildet (S. 383).

Δ^2-Tetrahydroisophtalsäure, $C_6H_8(CO_2H)_2$, ist, wie erwähnt, ein Produkt der direkten Hydrierung der Isophtalsäure und wird von mitgebildeter cis-Δ^4-Säure vermittelst ihres schwerlöslichen Calciumsalzes, $C_8H_8O_4Ca + 2^1/_2 H_2O$, getrennt. Sie bildet ein in Wasser leicht lösliches kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 168°. Acetylchlorid führt sie in das bei 78° schmelzende Anhydrid, $C_6H_8(CO)_2O$, über, welches unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar ist. Bei der successiven Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chromsäure entsteht Bernsteinsäure. Bromwasserstoff wird addiert, unter Bildung von Brom-2-hexahydroisophtalsäure (Schmelzp. 187 bis 189°), mit Brom entsteht die Dibrom-2,3-hexahydroisophtalsäure (Schmelzpunkt 202°).

Δ^3-Tetrahydroisophtalsäure, deren Bildung oben erwähnt wurde, tritt aus Wasser in Mikrokristallen vom Schmelzp. 244° auf, die in Wasser wenig löslich sind. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und nachfolgender Destillation entsteht das Anhydrid der Δ^2-Säure. Von Salpetersäure oder Kaliumpermanganat wird sie zu Isophtalsäure und Oxalsäure oxydiert. Das 3,4-Dibromid, $C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$, schmilzt bei etwa 230°.

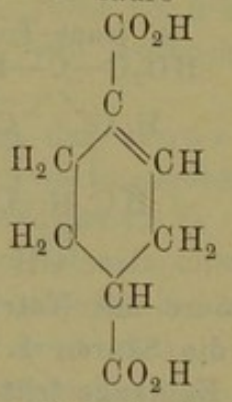
cis-Δ^4-Tetrahydroisophtalsäure (über die Bildung und Trennung von der Δ^2-Säure vgl. oben) ist in Wasser sehr leicht löslich, schmilzt bei etwa 165° und verhält sich beim Anhydrisieren wie die Δ^3-Säure. Das Dibromid bildet aus Ameisensäure Kristalle vom Schmelzp. etwa 220°.

trans-Δ^4-Tetrahydroisophtalsäure entsteht, wie erwähnt, beim Erhitzen der cis-Säure mit Salzsäure unter Druck. Sie ist in

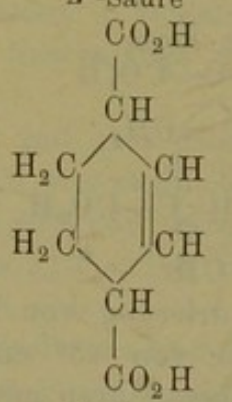
Wasser nur wenig löslich und kristallisiert daraus in runden Aggregaten, die bei 225 bis 227° schmelzen. Ihr Dibromid zersetzt sich bei 230 bis 235°.

Von der Terephtalsäure ausgehend sind zwei strukturisomere Tetrahydroterephtalsäuren zu erwarten:

Δ^1-Säure



Δ^2-Säure



von der Δ^2-Säure ist außerdem eine cis- und eine trans-Form vorauszusehen. Diese Säuren sind sämtlich dargestellt worden.

Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure entsteht direkt aus Terephtalsäure, beim Kochen ihrer alkalischen Lösung mit Natriumamalgam, aus $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure vermittelst Natriumamalgam, sowie durch Umlagerung der Δ^2-Tetrahydrosäure beim Kochen mit Natronlauge (v. Baeyer[1]). Sie wird über den bei 39° schmelzenden Dimethylester, $C_6H_8(CO_2CH_3)_2$, gereinigt und kristallisiert aus Wasser in kurzen, dicken Prismen, welche bei über 300° schmelzen und sublimieren.

Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure entsteht in ihren beiden geometrisch isomeren Formen, wenn man $\Delta^{1,3}$- und $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure mit Natriumamalgam in der Kälte, oder die $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure und Dibrom-1,3-hexahydroterephtalsäure mit Zinkstaub und Eisessig hydriert bzw. reduziert (v. Baeyer[2]). Am besten geht man von $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure aus. Beim Ansäuren der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure fällt zuerst die trans-Säure aus.

Die cis-Säure kristallisiert aus heißem Wasser in blätterigen Kristallen, welche bei 150 bis 155° schmelzen. Sie löst sich in 37 Tln kalten Wassers, heißes nimmt sie in jedem Verhältnis auf.

Die trans-Säure bildet aus heißem Wasser, worin sie leicht löslich ist, rhomboëderähnliche Kristalle, die gegen 220° schmelzen. In kaltem Wasser beträgt die Löslichkeit 1 : 588.

Durch Hydrierung von Methyl-1-terephtalsäure-2,5 mittels Natriumamalgam und Kohlendioxyd erhielten Bentley und Perkin jun.[3] eine amorphe, wahrscheinlich nicht einheitliche Methyltetrahydro-

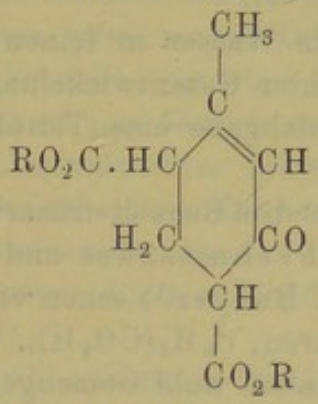
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 160 (1888); **251**, 281 (1889). — [2]) Ibid. **251**, 306 (1889). — [3]) Journ. chem. Soc. **71**, 178 (1897).

terephtalsäure, $CH_3.C_6H_7(CO_2H)_2$, welche bei 240 bis 245° schmilzt.

Mit dieser Säure isomer sind vier, zum Teil gut charakterisierte Tetrahydrouvitinsäuren oder Methyl-1-cyklohexendicarbonsäuren-3,5, welche von Wolff[1]) durch Schmelzen der Methyldihydrotrimesinsäure (S. 829) erhalten wurden.

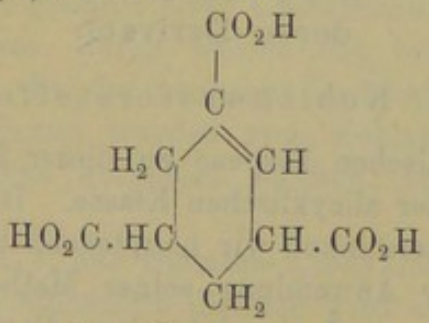
Die Methyl-1-cyklohexen-1-on-3-dicarbonsäure-4,6, deren Diäthylester:



durch Einwirkung von Formaldehyd auf Natriumacetessigester entsteht, sowie ihre in Stellung 5 alkylierten Derivate, die unter Anwendung von anderen Aldehyden erhältlich sind (vgl. S. 414), sind Ketoderivate der β-methylierten Tetrahydroisophtalsäureester und dienen zur Darstellung von alkylierten Cyklohexenonen (S. 413) (Knövenagel[2]).

Unter den Tricarbonsäuren sind folgende zu erwähnen:

Bei der Hydrierung der Trimesinsäure mit Natriumamalgam entsteht ein Gemenge von Säuren, welche anscheinend stereomere Modifikationen der Tetrahydrotrimesinsäure oder Cyklohexen-1-tricarbonsäure-1,3,5 sind:

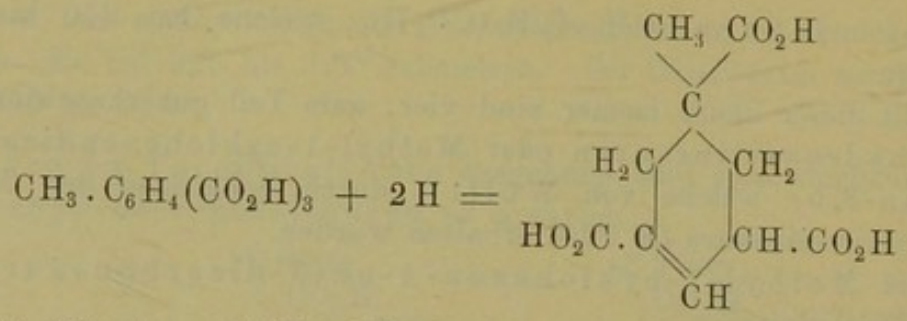


Eine von diesen konnte in reinem Zustande (Schmelzp. etwa 210°) isoliert werden. Ihr Übergang in Tetrahydroisophtalsäure wurde schon S. 772 erwähnt (Lawrence und Perkin jun.[3]).

Methyl-1-cyklohexen-4-tricarbonsäure-1,3,5, $CH_3.C_6H_6(CO_2H)_3$, oder Methyltetrahydrotrimesinsäure entsteht durch Hydrierung der Methyldihydrotrimesinsäure (S. 829) mit Natriumamalgam (Wolff[1]):

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **305**, 125 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1085 (1893); Ann. Chem. Pharm. **288**, 321 (1895); Knövenagel und Klages, ibid **281**, 96 (1894). — [3]) Chem. Centralbl. **1901**, I, 822.



Sie kristallisiert aus heißem Wasser in feinen Nadeln oder Wärzchen, welche bei 220 bis 222° unter Gasentwickelung schmelzen und, höher erhitzt, unter Kohlendioxydabgabe eine Tetrahydrouvitinsäure liefern.

Bei der Behandlung der drei Benzoltetracarbonsäuren, $C_6H_2(CO_2H)_4$, der Pyromellitsäure, Prehnitsäure und Mellophansäure, mit Natriumamalgam erhielt v. Baeyer[1]) schon vor geraumer Zeit die entsprechenden Tetrahydrosäuren, $C_6H_6(CO_2H)_4$, welche zum Teil weniger gut charakterisiert sind, da sie wohl Gemenge mehrerer Isomeren darstellen. Näher untersucht und kristallisiert ist nur die

Isohydropyromellitsäure oder Cyklohexentetracarbonsäure-1,2,4,5, welche neben der isomeren Hydropyromellitsäure aus Pyromellitsäure entsteht. Letztere ist amorph. Isohydropyromellitsäure kristallisiert mit 2 Mol. Wasser in Nadeln, welche oberhalb 200° unter Bildung von Δ^1-Tetrahydrophtalsäure (S. 771) schmelzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, geht sie in Pyromellitsäure, Trimellitsäure und Isophtalsäure über.

C. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-4}, der Cyklohexanreihe und deren Derivate.

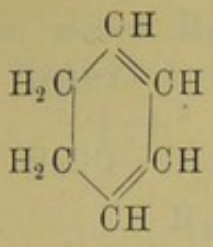
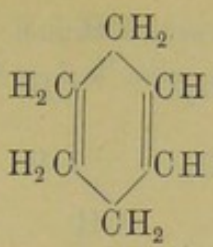
1. Kohlenwasserstoffe.

Da die monocyklischen Terpene zu dieser Reihe gehören, ist sie eine der wichtigsten der alicyklischen Klasse. Die Reindarstellung der niederen Homologen verdanken wir hauptsächlich den Untersuchungen von Harries, unter Anwendung seiner Methode zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch trockene Destillation der Phosphate der Aminbasen (S. 397); in diesem Falle wurden die Phosphate der Diamine der Cyklohexanreihe, ev. unter Durchleitung von Kohlendioxyd, beim Erhitzen zerlegt.

Von dem Stammkohlenwasserstoff, Dihydrobenzol oder Cyklohexadiën, C_6H_8, sind zwei Strukturisomere vorauszusehen, nämlich:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 38 (1870); 166, 333, 337 (1873); 258, 205 (1890).

I.  und II. 

Ein Kohlenwasserstoff dieser Zusammensetzung, welcher wahrscheinlich ein Gemenge dieser beiden Formen darstellt, wurde von v. Baeyer[1]) durch Erhitzen der beiden stereomeren Dibrom-1,4-cyklohexane mit Chinolin erhalten. Das Produkt war eine benzolähnliche Flüssigkeit von eigentümlichem, lauchartigem Geruch und dem Siedep. 84 bis 86° (korr.). Es löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe unter Verharzung. Alkoholische Schwefelsäure färbte sich damit unter Bildung eines öligen Kondensationsproduktes blau bis violettstichig rot. Auch im Steinkohlenteer dürften Dihydrobenzole vorhanden sein (Kraemer und Spilker[2]).

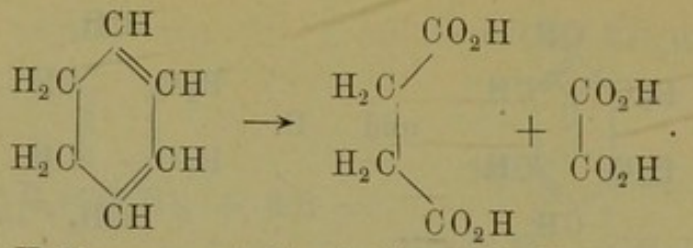
Später stellte Fortey[3]) aus einem Dichlorcyklohexan, welches aus dem Cyklohexan des galizischen Petroleums dargestellt worden war, mit Chinolin ein Cyklohexadiën vom Siedep. 81 bis 82° und spez. Gew. $D_{15}^{15} = 0{,}8499$ dar. Gleichzeitig erhielt Markownikow[4]) aus den beiden, bei 190 bis 192° bzw. 196 bis 198° siedenden Dichlorcyklohexanfraktionen von russischem Petroleumcyklohexan zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe, C_6H_8, welche den Siedep. 82 bis 85° bzw. 85 bis 86° und das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}853$ bzw. 0,8463 zeigten. Ersterer sollte Cyklohexadiën-1,3 (Formel I.), letzterer Cyklohexadiën-1,4 (II.) sein, doch sind auch diese Kohlenwasserstoffe Gemenge der beiden Isomeren.

Aus diesem Grunde gebührt einer Untersuchung von Harries und Antoni[5]) viel Interesse, durch welche die beiden Cyklohexadiëne bekannt geworden sind. Bei der trockenen Destillation von Diamino-1,3- und Diamino-1,4-cyklohexan wurden zwei Kohlenwasserstoffe, welche die reinen Cyklohexadiëne darstellen dürften, von folgenden Eigenschaften erhalten:

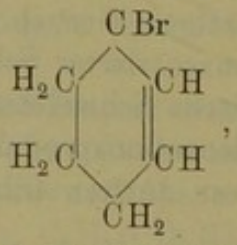
Cyklohexadiën-1,3, aus Diamino-1,3-cyklohexan, ist eine farblose Flüssigkeit, welche allmählich dicklich wird und lauchartig riecht. Der Siedepunkt liegt bei 81,5° und das spez. Gew. beträgt $D_4^{19} = 0{,}8490$. Eine Spur des Kohlenwasserstoffes färbt ein abgekühltes Gemisch gleicher Teile Alkohol und Schwefelsäure himbeerrot. Das Tetrabromid (S. 587) schmilzt bei 184°. Da dieses Cyklohexadiën von Kaliumpermanganat zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydiert wird, so kommt ihm die folgende Konstitution zu:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1840 (1892); Ann. Chem. Pharm. **278**, 88 (1894). — [2]) Muspratts Chemie, IV. Aufl., Bd. 8, S. 75 (1900). — [3]) Journ. Chem. Soc. **73**, 932 (1899). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 1 (1898). — [5]) Ibid. **328**, 88 (1903).

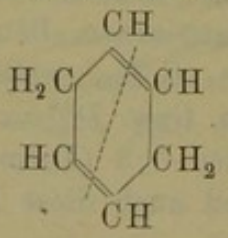


Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht nach Croßley[1]) durch Einwirkung von Chinolin auf Dibrom-1,2-cyklohexan. Bromwasserstoff wird von demselben additionell aufgenommen, unter Bildung von Brom-1-cyklohexen-2, einer bei 74° (Druck 28 mm) siedende Flüssigkeit:



welche zu Bernsteinsäure und Oxalsäure oxydiert wird.

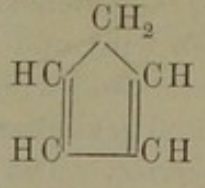
Cyklohexadiën-1,4, welches durch trockene Destillation des Diamino-1,4-cyklohexanphosphats entsteht, gibt dagegen bei der Oxydation Malonsäure und wenig Bernsteinsäure und dürfte daher wenigstens zum größten Teil aus einem Kohlenwasserstoff der Formel



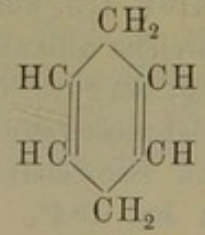
bestehen. Es siedet bei 81,5° und besitzt das spez. Gew. $D_4^{25} = 0{,}8333$. Die Färbung mit alkoholischer Schwefelsäure ist blaurot, mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure fuchsinrot.

Dieses Cyklohexadiën stellt den Stammkohlenwasserstoff des Chinons dar und beansprucht daher ein besonderes Interesse. Wegen der nahen Beziehungen zum Cyklopentadiën:

Cyklopentadiën



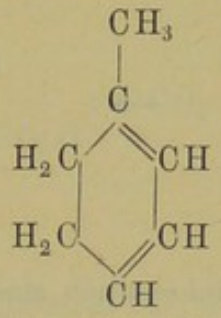
Cyklohexadiën-1,4



ist die Entstehung gefärbter Kohlenwasserstoffe von einem den Fulvenen (S. 576) ähnlichen Typus, und zwar bei der Kondensation mit Aldehyden und Ketonen, zu erwarten. Derartige Versuche stehen noch aus. Durch die Fulvenreaktion ließen sich vielleicht auch andere Cyklohexadiënkohlenwasserstoffe der beiden Typen unterscheiden.

[1]) Journ. Chem. Soc. 85, 1403 (1904).

Von den sieben strukturisomeren Kohlenwasserstoffen, C_7H_{10}, ist nur das Methyl-1-cyklohexadiën-1,3 oder $\Delta^{1,3}$-Dihydrotoluol:

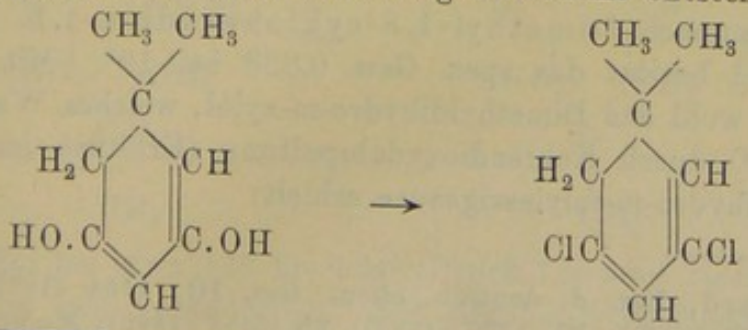


bekannt. Es entsteht nach der Methode von Harries[1]) (S. 397) aus Methyl-1-diamino-1,3-cyklohexan und gibt bei vorsichtiger Oxydation Methyl-1-cyklohexanon-3-diol-1,2, bei stärkerer Bernsteinsäure und Oxalsäure, woraus seine Konstitution hervorgeht. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 111 bis 111,5°, riecht scharf Allen-artig und besitzt das spez. Gew. 0,8478 bei 18°. Mit Brom bildet er ein öliges Tetrabromid und wird von konzentrierter Schwefelsäure unter Verharzung tief himbeerrot gefärbt.

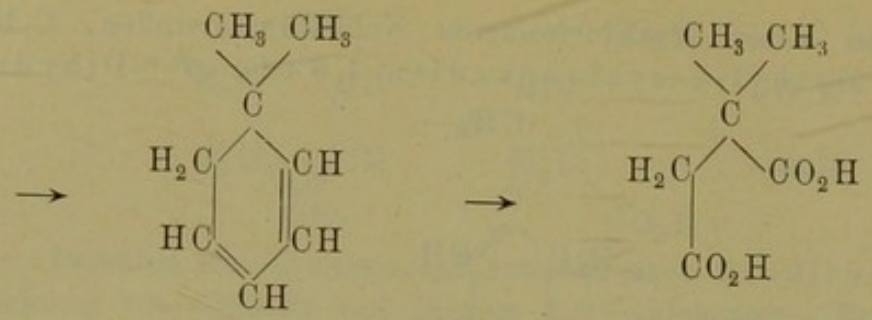
Ein Kohlenwasserstoff von der empirischen Zusammensetzung des Dihydrotoluols, welchen v. Baeyer[2]) durch Erhitzen von Toluol mit Jodphosphonium auf 350° erhielt, dürfte kaum den Sechsring enthalten (vgl. S. 236 ff.).

Dimethyl-1,1-cyklohexadiën-2,5, $(CH_3)_2C_6H_6$, entsteht aus Dimethyl-1,1-diamino-3,5-cyklohexan (Harries und Antoni[3]) als ein bei 135 bis 137° siedendes Öl vom spez. Gew. $D_4^{18} = 0{,}8421$. Es wird von konzentrierter Schwefelsäure tief himbeerrot, von Alkohol und Schwefelsäure orange gefärbt.

Ein Isomeres, Dimethyl-1,1-cyklohexadiën-2,4, erhielten Croßley und Le Sueur[4]) durch Behandlung von Dimethyldihydroresorcin mit Phosphorpentachlorid und Reduktion des dabei gebildeten Dimethyl-1,1-dichlor-3,5-cyklohexadiëns, als eine an Terpentin erinnernd riechende, bei 92° unter 23 mm Druck siedende Flüssigkeit. Seine Konstitution ist durch den oxydativen Abbau zu $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure, welche dabei als einziges Produkt entsteht, gesichert:



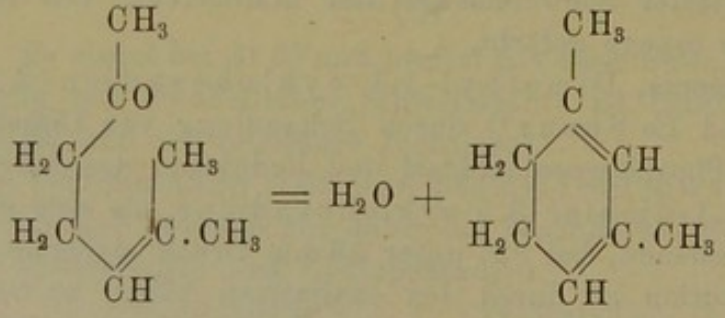
[1]) Harries und Atkinson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 300 (1901); Harries, ibid. **35**, 1172 (1902). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **155**, 271 (1870). — [3]) Ibid. **328**, 88 (1903). — [4]) Journ. Chem. Soc. **81**, 821 (1902); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2692 (1903); vgl. Harries u. Antoni, loc. cit.



Dieses Dimethyl-1,1-cyklohexadiën siedet eigentümlicherweise viel niedriger (bei 111°) als das isomere. Es wird von konzentrierter Schwefelsäure blutrot, später violett gefärbt. Das spez. Gew. beträgt $D_{18}^{18} = 0{,}814$.

Als ein Dihydro-o-xylol, $C_6H_6(CH_3)_2$, wurde von seinem Entdecker[1]) das Cantharen, C_7H_{10}, bezeichnet, welches durch trockene Destillation des aus Cantharidin erhaltenen cantharsauren Calciums entsteht. Es siedet bei 134 bis 135° und geht bei der Oxydation in o-Toluylsäure und o-Phtalsäure über. Nach Harries und Antoni[2]) enthält die aus Cantharsäure in dieser Weise erhaltene Fraktion 130 bis 140° außer einem o-Dihydroxylol auch o-Xylol. Cantharen wird von konzentrierter Schwefelsäure orange, von Schwefelsäure und Acetanhydrid rotbraun gefärbt.

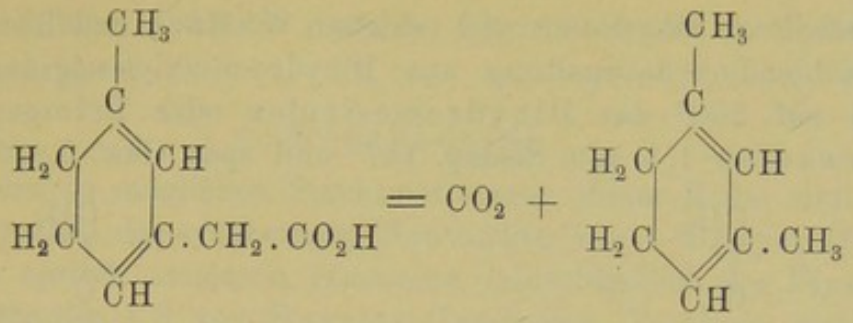
Ein Dihydro-m-xylol, $C_6H_6(CH_3)_2$, entsteht durch Kondensation des aliphatischen Methylheptenons beim Erhitzen mit Chlorzink oder Schütteln mit Schwefelsäure (75 Proz.[3]):



und wäre demnach Dimethyl-1,3-cyklohexadiën-1,3. Es siedet bei 131° und besitzt das spez. Gew. 0,838 bei 10°. Mit demselben identisch ist wohl das Dimethyldihydro-m-xylol, welches Wallach und Böttcher[4]) durch Kohlendioxydabspaltung (Erhitzen im Rohr auf 160°) aus Dihydro-m-tolylessigsäure erhielt:

---

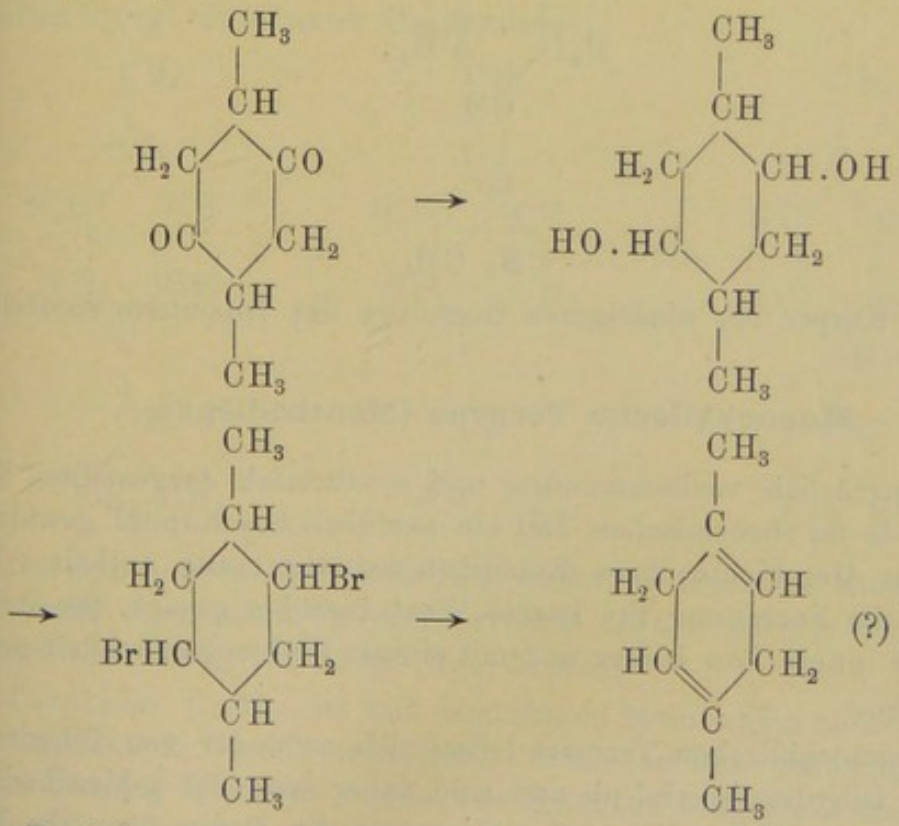
[1]) Piccard, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1504 (1877); **11**, 2120 (1878); **12**, 577 (1879); **19**, 1406 (1886); **25**, 2453 (1892); Meyer, Monatsh. f. Chem. **18**, 393 (1897). — [2]) Loc. cit. — [3]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **258**, 319 (1890); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1571 (1891); Tiemann und Semmler, ibid. **28**, 2136 (1895); Verley, Bull. soc. chim. [3] **17**, 180 (1897). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **323**, 135 (1902).



Es siedet bei 133 bis 134°.

Ein Isomeres, wahrscheinlich Dimethyl-1,5-cyklohexadiën-1,3, aus dem Dimethyl-1,5-diamino-1,3-cyklohexan, siedet bei 128 bis 130° und hat das spez. Gew. $D_{18}^{18} = 0{,}8203$. Es färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure orange, mit Alkohol-Schwefelsäure gelb, mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure rot (Harries und Antoni[1]).

Dihydro-p-xylol, $C_6H_6(CH_3)_2$, über dessen Einheitlichkeit bzw. die Verteilung der Doppelbindungen sichere Kenntnis noch aussteht, bildet sich bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem von Succinylbernsteinsäureester erhältlichen Dimethyl-1,4-dibrom-2,5-cyklohexan (v. Baeyer[2]):

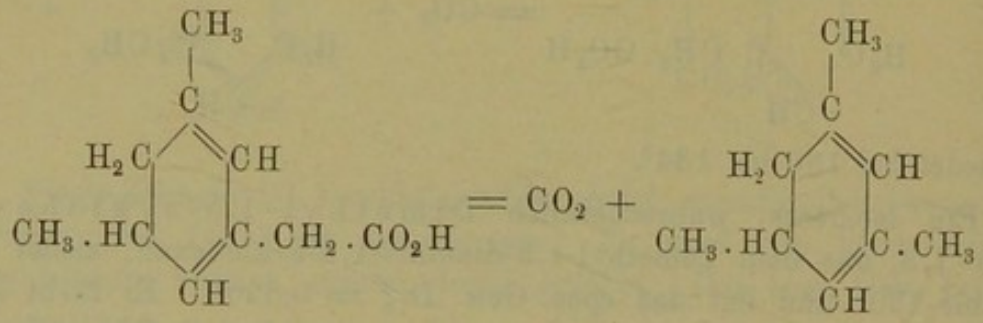


Es siedet bei etwa 133 bis 134° (Druck 720 mm), riecht terpentinartig und ist sehr veränderlich. Mit Alkohol-Schwefelsäure färbt es sich gelbrot.

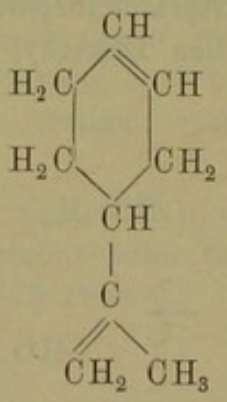
---

[1]) Vgl. Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1175 (1902). — [2]) Ibid. 25, 2122 (1892).

Ähnlich wie Dihydro-m-xylol erhielten Wallach und Bötticher[1]) durch Kohlendioxydabspaltung aus Dihydro-m-xylylessigsäure durch Erhitzen auf 200° das Dihydromesitylen oder Trimetyl-1,3,5-cyklohexadiën-1,3 vom Siedep. 147° und spez. Gew. 0,826 bei 18°:



Als Isopropenyl-1-cyklohexen-3, $C_3H_5.C_6H_9$, wurde von Semmler[2]) ein Kohlenwasserstoff aufgefaßt, welcher als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation des Kalksalzes der Pinonsäure (S. 180) entsteht, bei 140° siedet, bei 20° das spez. Gew. 0,8142 besitzt und vier Atome Brom aufnimmt. Seiner Konstitution nach



würde der Körper ein niedrigeres Homologe des Dipentens darstellen.

Monocyklische Terpene (Menthadiëne).

Den natürlich vorkommenden und synthetisch dargestellten Terpenen wurde im theoretischen Teil ein ausführliches Kapitel gewidmet, welches die Geschichte ihrer Konstitutionsbestimmung enthält. Für einige hat die Forschung ihr letztes Wort hierüber gesagt, für andere konnte der innere Bau bisher nur mit einiger Wahrscheinlichkeit präzisiert werden.

Die monocyklischen Terpene leiten sich entweder von Dihydro-p-xylol oder Dihydro-m-xylol ab und sind daher entweder p-Menthadiëne oder m-Menthadiëne. Wir teilen hier nur die Daten über ihr Vorkommen in der Natur, sowie solche von mehr deskriptiver Art mit, und weisen bezüglich der Konstitutionsbestimmung auf den theore-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **323**, 135 (1902). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 240 (1904).

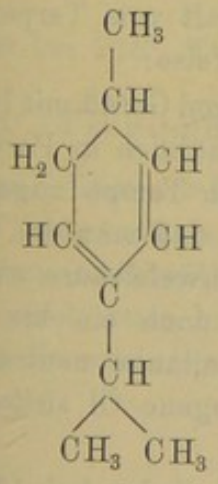
tischen Teil hin. Zunächst werden die wichtigeren p-Menthadiëne behandelt.

p-Menthadiëne.

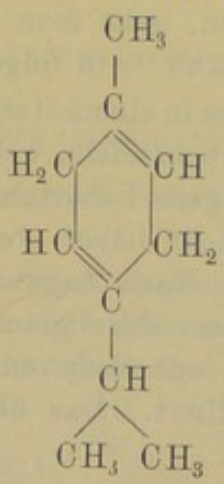
Von den 14 möglichen Strukturisomeren dieser Reihe sind nur 7 bekannt, nämlich das synthetische Menthadiën von v. Baeyer (S. 146), die beiden optisch isomeren Limonene (einschließlich des Dipentens), das p-Menthadiën-1,3 von Harries, Terpinolen, Terpinen, und ferner die optisch isomeren Phellandrene, sowie das p-Menthadiën-3,8(9) bzw. -2,8(9) von Mahla.

Das synthetische Menthadiën, $C_{10}H_{16}$, wurde von Baeyer[1]) aus Succinylbernsteinsäureester erhalten. In denselben wurde zunächst Methyl und Isopropyl in Stellung 1 und 4 eingeführt, und der alkylierte Säureester durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung in Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexandion-2,5 verwandelt. Dieses wurde zu dem entsprechenden Chinit reduziert, die 2- und 4-ständigen Hydroxyle gegen Halogen substituiert, und dem gebildeten Dihalogen-p-menthan Halogenwasserstoff durch Erhitzen mit Chinolin entzogen (S. 396). Das erhaltene Produkt wurde als p-Menthadiën-2,5 (Formel I.) angesprochen, es könnte aber außerdem $\Delta^{1,4}$- und $\Delta^{1,5}$-Menthan (Formel II. und III.) enthalten[2]) (vgl. auch unter Phellandren):

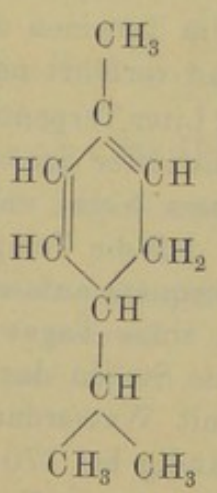
I.



II.



III.



Das synthetische p-Menthadiën siedet in feuchtem Zustande bei 174°, riecht terpentinartig und verharzt schnell an der Luft. Sein Dibromid ist flüssig und liefert kein Nitrosit.

Terpinen, $C_{10}H_{16}$, ist mit dem obigen Menthadiën nahe verwandt und vielleicht in diesem enthalten. Seine zurzeit wahrscheinlichste Formel (Formel II. oben) wurde von Harries aufgestellt und S. 134 ausführlich begründet. Nach derselben wäre Terpinen p-Menthadiën-1,4.

Terpinen ist ein Bestandteil des „Terpilens", welches Armstrong

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 232 (1893); **27**, 453 (1894). —
[2]) Meyer-Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie, Bd. II [1], S. 947 (1902).

und Tilden[1]) durch Schütteln von Terpentinöl mit konzentrierter Schwefelsäure unter Vermeidung zu starker Erwärmung erhielten. Es wurde zuerst von Wallach[2]) als selbständiges Individuum erkannt und gleichzeitig von Weber[3]) sowie Wallach[4]) durch sein gut kristallisiertes Nitrosit charakterisiert. In dieser Weise wies der erstgenannte sein Vorkommnis in dem Cardamomenöle nach; außerdem ist es nur noch in dem Majoranöl aufgefunden (Biltz[5]), doch scheint es zweifelhaft, ob Terpinen wirklich ein Naturprodukt ist oder bei der Bearbeitung dieser Öle durch die Wärme aus anderen Bestandteilen derselben entsteht[6]).

Terpinen ist das gegen verdünnte Mineralsäuren beständigste Glied unter den p-Menthadiënen und tritt daher häufig als Umlagerungsprodukt anderer Terpene, wie Pinen, Dipenten (der Limonene), Terpinolen und Phellandren auf. Ferner wird es von Terpinhydrat, Cineol, Terpineol und Dihydrocarveol mit verdünnter wässeriger oder alkoholischer Schwefelsäure erhalten (Wallach[7]). Auch bei der trockenen Destillation von Bihydrocarvylaminhydrochlorid[8]) oder beim Erhitzen der freien Base mit Kaliumbisulfat tritt Terpinen auf. Synthetisch entsteht es neben Dipenten, bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Linalaol[9]), doch nicht als direktes, sondern als Umwandlungsprodukt des zuerst gebildeten Terpinhydrates, Terpineols bzw. Dipentens[10]).

Um Terpinen darzustellen, geht man vorteilhaft vom Terpentinöl aus und verfährt nach Wallach[11]) in folgender Weise:

2 Liter Terpentinöl werden in einem starkwandigen Gefäß mit 70 ccm konzentrierter Schwefelsäure behandelt, welche allmählich in Portionen von etwa 5 ccm unter kräftigem Schütteln in dem Tempo zugegeben wird, daß die Temperatur nicht höher steigt, als daß man das Gefäß noch bequem anfassen kann. Nach Zugabe der Schwefelsäure wird im Laufe eines Tages noch öfters durchgeschüttelt, nach ein bis zweitägigem Stehen das Gemisch mit Soda oder Natronlauge neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl siedet fast vollständig bei 170 bis 190°.

Das durch Fraktionieren gereinigte Terpinen siedet bei 178 bis 180° und hat das spez. Gew. 0,847 bei 20°. Es ist nicht rein, und ein solches ist überhaupt nicht erhalten worden, da es nicht gelingt, aus dem kristallisierten Nitrosit bzw. den Nitrolaminen zu dem Terpinen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1752 (1879). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 254, 260 (1885). — [3]) Ibid. **238**, 107 (1887). — [4]) Ibid. **239**, 33 (1887). — [5]) Inaug.-Diss., Greifswald 1898. — [6]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 178 (Berlin 1899). — [7]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 254, 260 (1885); **239**, 15, 22, 53 (1887); Wallach und Kerkhoff, ibid. **275**, 106, 113 (1893). — [8]) Dieselben, ibid. **275**, 125 (1893). — [9]) Bertram und Wahlbaum, Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 601 (1892). — [10]) Tiemann und Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2137 (1895). — [11]) Ann. Chem. Pharm. **239**, 35 (1897).

zurück zu gelangen. Als Verunreinigung ist fast stets Cymol vorhanden, welches bei vielen Bildungsreaktionen des Terpinens entsteht. Terpinen ist optisch inaktiv und sehr resistent, selbst gegen konzentrierte Schwefelsäure, welche es nur zum Teil verharzt.

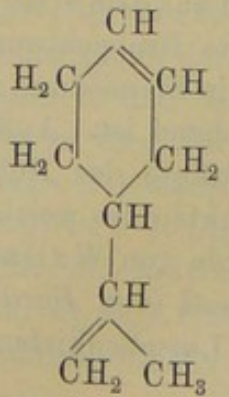
Von der Beckmannschen Chromsäuremischung wird Terpinen leicht angegriffen und unter Bildung von schmierigen Flocken leicht und glatt zerstört (v. Baeyer[1]). Dadurch lassen sich andere Terpene, wie Pinen, Limonen (Dipenten), Camphen, Terpinolen usw. von Terpinen befreien.

Terpinennitrosit, $C_{10}H_{15}\begin{matrix}NOH\\O.NO\end{matrix}$, wird durch Einwirkung von Natriumnitrit und Säuren auf den Kohlenwasserstoff erhalten[2]). Dieses leicht darstellbare Derivat des Terpinens, welches zum Nachweis desselben dient, kristallisiert aus warmem Alkohol, Äther und Essigester in weißen monoklinen Nadeln, welche bei 155° schmelzen und in Petroläther sehr schwer löslich sind. Mit Ammoniak und Basen, am leichtesten mit aliphatischen Aminen, setzt sich das Nitrosit zu Nitrolaminen um (Wallach[3]):

$$C_{10}H_{15}\begin{matrix}N.OH\\O.NO\end{matrix} + R.NH_2 = C_{10}H_{15}\begin{matrix}N.OH\\NHR\end{matrix} + HO.NO,$$

welche gut kristallisieren. Terpinennitrolamin, $C_{10}H_{15}\begin{matrix}N.OH\\NH_2\end{matrix}$, schmilzt bei 118°, Terpineolnitrolmethylamin, $C_{10}H_{15}\begin{matrix}N.OH\\NH.CH_3\end{matrix}$, bei 141°, Terpinennitrolpiperidin, $C_{10}H_{15}\begin{matrix}N.OH\\NC_5H_{10}\end{matrix}$, bei 153 bis 154° usw. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Terpinennitrosit vgl. bei Amenomija[4]).

Terpinennitrosit gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, neben Cymol, einen bei 160 bis 164° siedenden Kohlenwasserstoff, C_9H_{14}, welchem Semmler[5]) die Konstitution eines Nor-Dipentens:



zuteilte. Danach würde derselbe mit dem S. 782 angeführten isomeren Kohlenwasserstoff identisch, was nicht möglich ist. Ferner entsteht bei der Reaktion eine Base, $C_{10}H_{17}.NH_2$, und ein ungesättigtes Keton,

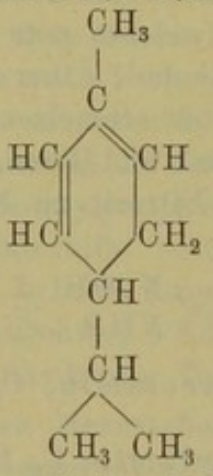
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 815 (1894). — [2]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 35 (1887). — [3]) Ibid. **241**, 316, 320 (1887); **252**, 134 (1889). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2020 (1905). — [5]) Ibid. **34**, 716 (1901)

$C_{10}H_{16}O$ (Wallach[1]), welches entweder Menthen-1-on-5 oder Menthen-4-on-2 ist (Harries[2]). Von alkoholischem Kali wird das Nitrosit unter Abspaltung von N_2O und $HO.NO_2$ in ein Produkt $C_{10}H_{15}NO_2$ verwandelt, welches nach Semmler[3]) ein Oxydaldoxim ist.

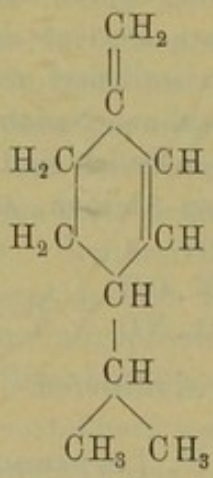
Mit Brom und Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus Terpinen Additionsprodukte, welche bei gewöhnlicher Temperatur ölig sind und wohl Gemische von Struktur- bzw. Stereoisomeren darstellen.

Das natürlich vorkommende Phellandren, $C_{10}H_{16}$, ist nach den neuesten Untersuchungen Semmlers[4]) ein Gemisch zweier Menthadiëne, nämlich des p-Menthadiëns-1,5 (I.) und des Pseudophellandrens oder Menthadiëns-1(7),2 (II.):

I.



II.



Diese Bestandteile sind aber nicht aus dem rohen Kohlenstoffgemisch isoliert worden. Auch nach Wallach und Beschke (vgl. S. 139, sowie unten) kommen mehrere Modifikationen des Phellandrens in der Natur vor[5]).

Das Phellandren, welches in zwei optisch aktiven Formen weit verbreitet in der Natur vorkommt, wurde schon im Jahre 1842 von Cahours[6]) aus dem Bitterfenchelöl vermittelst seines Nitrits abgeschieden. Pesci[7]) isolierte den Kohlenwasserstoff aus dem ätherischen Öl des Wasserfenchels und Wallach[8]), welcher die Beobachtungen der genannten Forscher bestätigte, fand es außerdem in Elemiöl und zeigte, daß der Kohlenwasserstoff in diesen Ölen rechtsdrehend ist. Außerdem kommt d-Phellandren im Schinusöle, in dem Destillate des Holzes der *Caesalpinia Sappan* und in den Destillationsprodukten des weichen und harten Elemiharzes[9]) vor. Das l-Phellandren wurde von Wallach und Gildemeister[10]) in dem australischen Eucalyptusöl (von *Eucalyptus amygdalina*) entdeckt und kommt außerdem in Latschenkiefernöl und Fichtennadelnöl[11])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **313**, 361 (1900). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1169 (1902). — [3]) Semmler, ibid. **34**, 715 (1901). — [4]) Ibid. **3** 1749 (1903). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **336**, 9 (1904). — [6]) Ibid. **41**, (1842). — [7]) Gazz. chim. Ital. **16**, 225 (1886). — [8]) Ann. Chem. Pharm. **23** 40 (1887); **246**, 233 (1888). — [9]) Wallach und Rheindorff, ibid. **27** 310 (1892) — [10]) Ibid. **246**, 233, 282 (1888). — [11]) Bertram u. Wahlbaum Arch. Pharm. **231**, 290 (1893).

sowie in Bayöl[1]) vor. Außerdem ist Phellandren in einer großen Anzahl ätherischer Öle[2]) aufgefunden worden.

Da das Phellandren sehr unbeständig ist — es polymerisiert sich schon beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck —, muß es im Vakuum fraktioniert werden. Es ist nicht gelungen, reine Phellandrene zu isolieren, da das dafür geeignete Material, das kristallisierte Nitrit, nicht in Phellandren zurückverwandelt werden kann.

Die Unbeständigkeit der Phellandrene äußerst sich auch in der von verdünnten Säuren bewirkten Verwandlung in inaktive Isomere. Beim Einleiten von Halogenwasserstoffen gibt Phellandren unter heftiger Reaktion Dipenten. Alkoholische Schwefelsäure lagert es in Terpinen um. Weder mit Brom noch mit Halogenwasserstoff entstehen kristallisierte Derivate. Das ölige Dibromid liefert mit alkoholischem Kali viel Cymol.

Aus den erwähnten Untersuchungen von Wallach und Beschke (loc. cit.) geht hervor, daß nur das d-Phellandren des Elemiöles und das d-Phellandren des Bitterfenchelöles identisch sind. Ihnen entspricht das l-Phellandren des australischen Eucalyptusöles, welches das optische Antipode der genannten Modifikation darstellt. Diese beiden Kohlenwasserstoffe wurden als α-Phellandrene bezeichnet, und ihnen kommt die obige Formel I. zu. Sie sieden unter 61° bei 11 mm Druck und besitzen bei 19° das spez. Gew. 0,8440; die höchste beobachtete Drehung beträgt $[\alpha]_D = 61°\,21'$. Doch sind, wie oben angegeben, die durch fraktionierte Destillation gewonnenen Kohlenwasserstoffe niemals völlig rein. Über die Synthese des α-d-Phellandrens vgl. S. 813.

Dagegen ist der im Elemi- und Bitterfenchelöl vorkommende Kohlenwasserstoff von den α-Phellandrenen verschieden. Der Siedepunkt dieses als β-Phellandren bezeichneten Körpers, welcher nach Wallachs Ansicht keinesfalls ein p-Dihydrocymol ist, liegt bei 57° (Druck 11 mm), das spez. Gew. beträgt bei 20° 0,8520, $[\alpha]_D = +18{,}54°$.

Die Nitrite, $C_{10}H_{16}N_2O_3$, welche die einzigen kristallisierten und gut charakterisierten Verbindungen der Phellandrene sind, werden durch Einwirkung von Natriumnitrit und Säuren auf die Kohlenwasserstoffe erhalten[3]). Im Gegensatz zu dem Terpinennitrosit geben die Phellandrennitrite mit Aminen keine Nitrolamine. Bei der Reduktion derselben sowie von Nitrophellandren[4]), $C_{10}H_{15}NO_2$, einem im Vakuum bei 134 bis 138° siedenden Öle, mit Natrium und Alkohol entstehen optisch aktive Tetrahydrocarveole, $C_{10}H_{19}.OH$, Tetrahydrocarvone, $C_{10}H_{18}O$, sowie Tetrahydrocarvylamine, $C_{10}H_{19}.NH_2$, woraus die Zusammen-

[1]) Power und Kleber, Pharm. Rundschau 1895, Nr. 13. — [2]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 180 (1899). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **246**, 282 (1888); **287**, 371 (1895); Arch. Pharm. **231**, 290 (1893). — [4]) Wallach und Herbig, Ann. Chem. Pharm. **287**, 371 (1895); vgl. Pesci, loc. cit., sowie Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1755 (1903).

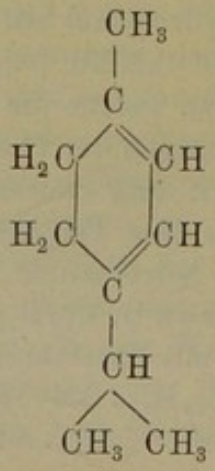
gehörigkeit mit den Menthadiënen hervorgeht. Durch Salpetersäure entsteht aus Phellandrennitrit Terephtalsäure und Isopropylbernsteinsäure.

Diese älteren Versuche sind mit Nitritgemischen angestellt worden. Erst in der letzten Zeit gelang es Wallach und Beschke einheitliche Phellandrennitrite darzustellen. Die aus den α-Phellandrenen erhaltenen Nitrite ließen sich durch Umkristallisieren in je zwei stereomere Formen scheiden, von denen die α-Modifikationen bei 113 bis 114°, die β-Modifikationen bei 105° schmelzen. Die Umwandlungen derselben in Derivate hydrierter Cymole wurden früher (S. 141) angeführt.

Auch das Nitrit des β-Phellandrens (s. oben) läßt sich in zwei Stereomere teilen, welche bei 102° bzw. 97 bis 98° schmelzen.

Als ein p-Menthadiën-2, 4 wurde von Barbier[1]) ein Kohlenwasserstoff Likaren, $C_{10}H_{16}$, aufgefaßt, welcher beim Kochen des Dihydrochlorides des Likareols, $C_{10}H_{17}.OH$, eines zweifach ungesättigten aliphatischen Alkohols, mit Kaliumacetat und Eisessig entsteht. Es siedet bei 176 bis 178°.

p-Menthadiën-1, 3, $C_6H_6{<}^{CH_3}_{CH(CH_3)_2}$. Durch eine Beobachtung Wallachs[2]) weiß man, daß das salzsaure Salz des Dihydrocarvylamins bei der trockenen Destillation Terpinen neben Cymol liefert. Um der durch die Bildung des letzteren angezeigten Oxydation zu entgehen, erhitzte Harries[3]) das Phosphat der Base im Vakuum bei 10 mm Druck und erhielt dabei neben Spuren von Cymol ein Gemisch von etwa $^1/_4$ Terpinen und $^3/_4$ eines neuen Terpens, welches nach Entfernung des ersteren nur noch wenig aktiv war und, wahrscheinlich sogar inaktiv ist. Er erteilte demselben die Konstitution



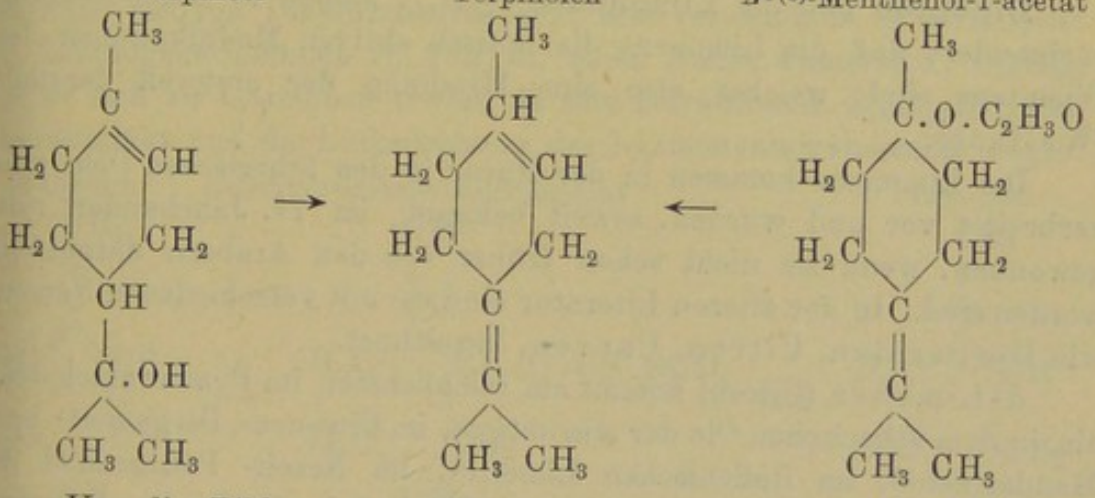
eines p-Menthadiëns-1, 3. Das Terpen siedet bei 174 bis 176° und besitzt das spez. Gew. $D_{27}^{27} = 0{,}8441$. Es färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure orangerot, mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure rot.

[1]) Compt. rend. **114**, 674 (1892); **116**, 1062 (1893). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 125 (1893). — [3]) Ibid. **328**, 322 (1903).

Weder mit Bromwasserstoff noch mit Brom entstehen feste Additionsprodukte. Von der Beckmannschen Mischung wird es gleich zerstört, ist aber beim Erhitzen für sich auf 300° beständig. Kaliumpermanganat liefert neben anderen Produkten Bernsteinsäure, deren Bildung mit der obigen Formel im Einklang steht.

Terpinolen, $C_{10}H_{16}$, ist ein Umwandlungsprodukt des Pinens, Terpinhydrats, Cineols und Terpineols und entsteht, neben Terpinen, Dipenten und Cymol, durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf diese Körper. In der Natur kommt es nicht vor. Wallach[1]) entdeckte es 1885 in dem Kohlenwasserstoffgemisch, welches nach Flavitzky[2]) bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf Terpentinöl entsteht. Ferner erhielt es v. Baeyer[3]) durch Kochen von $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1-acetat (S. 732) mit Chinolin. Daraus, sowie durch die Bildung des Terpinolens aus dem gewöhnlichen Terpineol ergibt sich die Konstitution des letzteren (vgl. S. 131):

Terpineol → Terpinolen ← $\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1-acetat



Um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, behandelt man Terpineol mit wässeriger Oxalsäurelösung[4]), und zwar nach v. Baeyers[5]) Angabe in folgender Weise:

In eine kochende Oxalsäurelösung (1 : 2) läßt man, um eine Umlagerung des Terpinolens zu vermeiden, unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf geschmolzenes Terpineol (Schmelzp. 35°) eintropfen. Reguliert man die Zufuhr des Terpineols so, daß pro Minute 1 g eintropft, so ist die Zersetzung des Terpineols fast vollständig, und das Terpinolen wird sogleich der Einwirkung der Säure entzogen. Da es bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise verändert (Verharzung bzw. Polymerisierung) wird, so destilliert man das übergegangene Öl im Vakuum. Noch reiner wird das Terpinolen durch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **227**, 283 (1885); **230**, 262 (1885). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1022 (1879). — [3]) Ibid. **27**, 442 (1894). — [4]) Wallach und Kerkhoff, Ann. Chem. Pharm. **275**, 106 (1893). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 447 (1894).

Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf das Tetrabromid bei niedriger Temperatur erhalten (v. Baeyer).

Terpinolen ist inaktiv und siedet unter 14 mm Druck bei 75°, bei gewöhnlichem Druck bei 183 bis 185°, doch sind diese Konstanten wegen der leichten Veränderlichkeit des Kohlenwasserstoffs nicht als genau anzusehen. Verdünnte Säuren führen es in Terpinen über (Wallach). Mit Eisessig-Chlorwasserstoff und -Bromwasserstoff entstehen Dipentendihydrochlorid bzw. -Dihydrobromid. Das Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, mit der berechneten Menge Brom in ätherischer Lösung erhalten, kristallisiert aus der Lösung in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 69 bis 70°. Das Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, entsteht durch Zugabe von Brom zu der Lösung des Kohlenwasserstoffs (1 Vol.) in einer Mischung von Amylalkohol (1 Vol.) und Äther (2 Vol.) und scheidet sich beim Verdunsten des Äthers in voluminösen Blättchen aus, welche bei 116° schmelzen (v. Baeyer und Villiger). Es ist nicht haltbar und verwandelt sich beim Liegen in eine porzellanähnliche Masse.

Dipenten und die **Limonene**, $C_{10}H_{16}$, stehen in der Beziehung zueinander, daß die Limonene die optisch aktiven Modifikationen des Dipentens sind, welches also eine Mischung der ersteren darstellt (Wallach).

Die Limonene kommen in der Natur in den ätherischen Ölen weit verbreitet vor und wurden, soweit bekannt, im 16. Jahrhundert rein gewonnen, wenn sie nicht schon früher von den Arabern dargestellt worden sind. In der älteren Literatur sind sie mit verschiedenen Namen, wie Hesperiden, Citren, Carven, bezeichnet.

d-Limonen (Citren) kommt am reichlichsten im Pomeranzschalenöle, in dem ätherischen Öle der *Aurantieen*, im Citronen-, Bergamott- und Mandarinenöl, im italienischen Limettöl, im Neroli- Petitgrainöl im Kümmelöl, Dillöl und mazedonischen Fenchelöl, ferner im Sellerie-, Erigeron- und Kuromojiöl vor. Es wird durch fraktionierte Destillation des Pomeranzschalen- oder Kümmelöles gewonnen.

l-Limonen kommt nicht so häufig in der Natur vor und ist in den Nadeln und Zapfen der Edeltanne, im russischen Krauseminz- und amerikanischen Pfefferminzöl gefunden worden. Als Material für die Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs wendet man Edeltannenöl an[1]).

Die beiden Limonene besitzen oft einen fremdartigen Geruch, welcher aus kleinen Beimengungen des Rohmaterials stammt und häufig bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat oder verdünnter Schwefelsäure in den sehr angenehmen, charakteristischen Citronengeruch umschlägt. Man erhält sie in reinem Zustande durch Überführung in die Tetrabromide (S. 600) und Behandlung derselben mit Zinkstaub und Alkohol (Godlewsky und Roshanowitsch[2]). Sie besitzen als

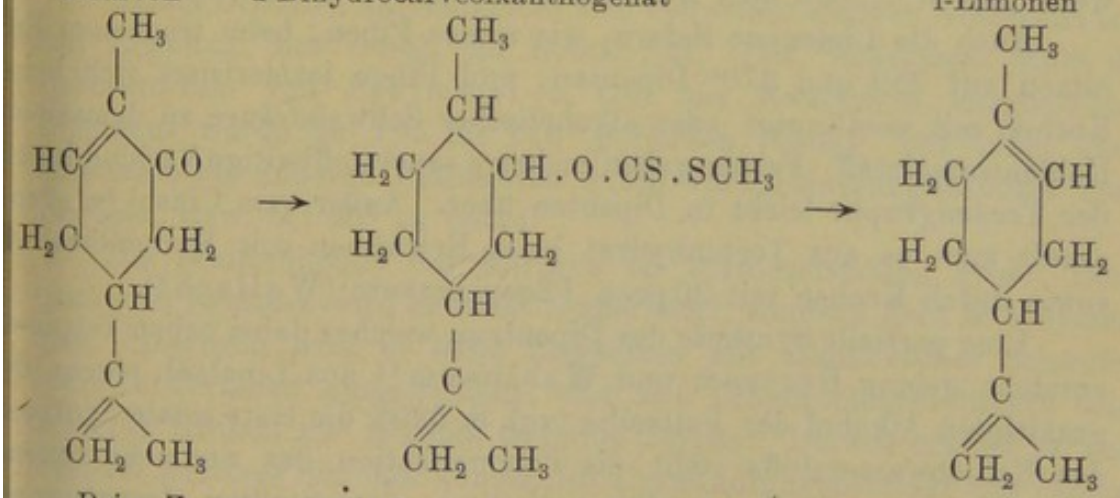
[1]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 171 (Berlin 1899). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 209 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, I, 1241.

optische Isomeren übereinstimmende physikalische Konstanten. Der Siedep. liegt bei 175 bis 176°, in ganz reinem Zustande bei 177,5°, das spezifische Gewicht beträgt für destilliertes Limonen 0,846 bei 20°, für ein in obiger Art gereinigtes: $D_4^{20} = 0{,}8425$. Die Drehung ist, wegen des ziemlich leichten Überganges in Dipenten, je nach dem Ursprung und der Darstellungsmethode verschieden gefunden worden und beträgt gewöhnlich 105 bis 106°. Als höchsten Wert fanden Schimmel u. Co. für ein im Vakuum destilliertes d-Limonen aus Kümmelöl $[\alpha]_D = +123°$ 40′, Godlewsky und Roshanowitsch für ein über das Tetrabromid gereinigtes Präparat $[\alpha]_D = 125° 36'$.

Auch das chemische Verhalten ist vollkommen gleichartig, nur sind die Derivate durch das Drehungsvermögen unterschieden.

Die vor einigen Jahren durchgeführte Synthese des l-Limonens aus d-Carvon seitens Tschugaeffs [1]) beansprucht erhebliches Interesse, weil es bis dahin nur möglich war, die entgegengesetzte Umwandlung von Limonen in Carvon auszuführen (vgl. unter Carvon S. 811). Tschugaeff ging dabei von dem durch Reduktion des d-Carvons entstehenden aktiven Dihydrocarveol aus, und verwandelte es vermittelst der Xanthogenatmethode (S. 395) in einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, welcher sich als l-Limonen erwies, da sein Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, den Schmelzpunkt und die Linksdrehung des l-Limonentetrabromids zeigte:

d-Carvon — d-Dihydrocarveolxanthogenat — l-Limonen



Beim Zusammenmischen gleicher Teile der Limonene entsteht das Dipenten, mit seinen charakteristischen Eigenschaften. Auch dieser Kohlenwasserstoff ist, da er sowohl in vielen ätherischen Ölen vorkommt wie auch als Umwandlungsprodukt anderer Terpene und Polyterpene bei höherer Temperatur entsteht, längere Zeit unter verschiedenen Namen bekannt gewesen.

Dipenten ist, häufig von anderen Terpenen begleitet, ein Bestandteil vom Fichtennadel-, Citronella- und Palmrosaöl, vom Cubebenöl, Pfefferöl, Cardamomenöl, Campheröl, Muskatnußöl, Kuromojiöl, Massoyrindenöl, Bergamottöl, Limettblätteröl, von Fenchel-, Goldruten, Myrten-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 735 (1900).

und Kessowurzelöl, von den Ölen aus *Satureja Thymbra* und *Thymus capitus*, sowie von Weihrauchöl, Elemiöl und Zittwersamenöl.

Wallach und Braß[1]) erhielten den Körper aus dem Dijodid $C_{10}H_{18}J_2$, welches aus Cineol durch Einwirkung von Jodwasserstoff entsteht, beim Kochen mit Anilin und nannten es Cynen bzw. Cinen. Es zeigte sich mit dem Cajeputen, welches aus Cajeputenöl durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd entsteht[2]), sowie mit dem Isoterebenthen identisch, welches nach Berthelot beim Erhitzen von Terpentinöl (Pinen) auf 250 bis 270° entsteht und daher auch in denjenigen Terpentinsorten vorhanden ist, welche, wie das schwedische, finnländische und russische, durch Erhitzen harzreicher Stämme und Wurzeln von *Pinus*-arten erhalten wird. Dementsprechend entsteht Dipenten als Destillationsprodukt vieler Pflanzenharze, wie Kolophonium, Kopalharz und weichem Elemiharz. Mit Dipenten ist ferner identisch das Kautschin, welches neben Isopren, C_5H_8, bei der trockenen Destillation von Kautschuk und Guttapercha entsteht. Es tritt dabei als Polymerisationsprodukt des Isoprens auf, da dieses auch beim Erhitzen für sich in Dipenten (Diisopren oder Terpilen[3]) übergeht. Auch das aus Valerylen erhaltene Divalerylen[4]), sowie das aus Amylenchlorhydrin[5]) durch verschiedene Umwandlungen erhaltene Terpen stellen ein mehr oder weniger reines Dipenten dar. Auf Grund der ersten Bildungsweise gab Wallach dem Kohlenwasserstoff den Namen Dipenten.

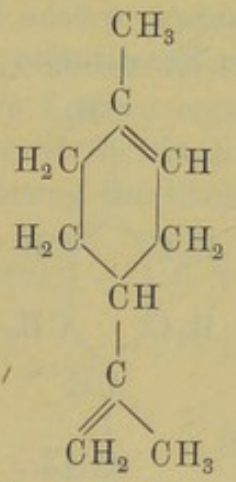
Auch die Limonene liefern, wie reines Pinen, beim trockenen Erhitzen auf 250 und 270° Dipenten, und Pinen isomerisiert sich beim Kochen mit verdünnter oder alkoholischer Schwefelsäure zu demselben Kohlenwasserstoff. Ferner gehen mehrere sauerstoffhaltige Verbindungen der Terpengruppe leicht in Dipenten über. Außer vom Cineol (s. oben) erhält man es aus Terpinhydrat beim Erwärmen mit Kaliumbisulfat sowie durch Kochen mit 20 proz. Phosphorsäure (Wallach[6]).

Eine partielle Synthese des Dipentens, welches dabei neben Terpinen entsteht, gelang Bertram und Wahlbaum[7]) aus Linalaol, einem ungesättigten Alkohol der Fettreihe (vgl. S. 230); die erste totale Synthese des Kohlenwasserstoffs stellt die Polymerisation des nunmehr seitens Ipatjews[8]) und Eulers[9]) synthetisch dargestellten Isoprens zu Dipenten (vgl. oben) dar. Eine zweite totale Synthese des letzteren, welche ihres eindeutigen Inhaltes wegen sehr wertvoll ist, verdanken wir Perkin jun.[10]); auch diese wurde schon im theoretischen Teil (S. 124) behandelt. Aus dieser Synthese, wie auch dem chemischen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **225**, 309 (1884). — [2]) Schmidt, Jahresb. 1860, 481. — [3]) Tilden, Journ. Chem. Soc. **45**, 410 (1884); Bouchardat, Comp. rend. **80**, 1446 (1875); **87**, 654 (1878); **89**, 361, 1117 (1879). — [4]) Derselbe, Bull. soc. chim. **33**, 24 (1880). — [5]) Radziszewski und Schramm, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 838 (1884). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 255 (1885). — [7]) Journ. prakt. Chemie [2] **45**, 601 (1892). — [8]) Ibid. [2] **55**, 4 (1897). — [9]) Ibid. [2] **57**, 131 (1898). — [10]) Journ. Chem. Soc. **85**, 654 (1904).

Verhalten (vgl. S. 119 ff.) ergibt sich für Dipenten, folglich auch für die Limonene, die Konstitution



Um reines Dipenten darzustellen, geht man nach Wallach[1]) von den Dihalogenwasserstoffadditionsprodukten desselben bzw. den damit strukturidentischen der Limonene aus. Man erhitzt 1 Tl. Dipentendihydrochlorid mit 1 Tl. wasserfreiem Natriumacetat und 2 Tln. Eisessig eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler, das Produkt wird mit Wasserdampf destilliert, das übergegangene Öl abgehoben, einige Zeit mit Kalilauge gekocht, nochmals mit Wasserdampf destilliert, und nach dem Trocknen rektifiziert.

Reines Dipenten unterscheidet sich von seinen aktiven Komponenten, den Limonen, nur durch die Inaktivität. Der Siedepunkt eines im Laboratorium von Schimmel u. Co. aus Kautschuk dargestellten Dipentens wurde zu 175 bis 176° gefunden (häufig fällt indes diese Konstante bei anderen Präparaten durch Verunreinigungen höher aus), das spez. Gew. bei 20° zu 0,844.

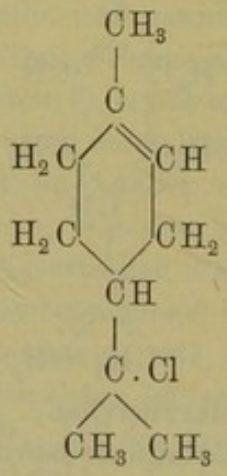
Die Beständigkeit des Körpers ist verhältnismäßig groß. Beim trockenen Erhitzen wird es nicht isomerisiert, sondern geht in Polymere über. Dagegen wird es beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure in Terpinen umgewandelt, und sein Dihydrochlorid liefert beim längeren Kochen mit Alkohol dasselbe Terpen. Daraus erklärt es sich, weshalb letzteres ein fast konstantes Umwandlungsprodukt des Pinens, Terpinhydrats bzw. Terpineols ist, wenn diese Körper mit Mineralsäuren gekocht werden, indem in diesen Fällen Dipenten das primäre Produkt darstellt. Beim Schütteln von Dipenten mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Phosphorpentoxyd entsteht Cymol.

Additionsprodukte der Limonene bzw. des Dipentens. Diese Kohlenwasserstoffe vermögen sowohl 1 wie 2 Mol. Halogenwasserstoff zu addieren.

Die Limonenmonohydrochloride und das Dipentenmonohydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, welche sich nur durch das optische Verhalten unterscheiden, entstehen durch Einleitung von völlig trockenem Chlor-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 3 (1887).

wasserstoff unter starker Kühlung in die über Natrium destillierten und mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnten Kohlenwasserstoffe als ölige Substanzen, welche bei 97 bis 98° unter 11 bis 12 mm Druck sieden und die Konstitution



besitzen [1]). Sie verhalten sich gegen trockenen Chlorwasserstoff völlig gesättigt und addieren nur in Gegenwart von Feuchtigkeit ein weiteres Molekül Halogenwasserstoff, nehmen aber Nitrosylchlorid, Halogene usw. leicht auf. Das Limonenmonohydrobromid geht, mit feuchtem Silberoxyd behandelt, in gewöhnliches Terpineol (S. 730) über (Semmler [2]).

Die Hydrochlorlimonennitrosochloride, $C_{10}H_{17}Cl.NOCl$, und -nitrosate, $C_{10}H_{17}Cl(NO).O.NO_2$, welche bei 109° bzw. 108 bis 109° schmelzen, liefern mit Basen in gewöhnlicher Weise gut charakterisierte Nitrolamine (Wallach [3]).

Die Additionsprodukte der Limonene und des Dipentens mit 2 Molen Halogenwasserstoff und Brom wurden früher (S. 597 u. 599) unter Menthan angeführt.

Nitrosochloride, $C_{10}H_{16}.Cl(N_2O_2)C_{10}H_{16}Cl$. Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid entstehen aus den beiden Limonenen je zwei Nitrosochloride, welche stereomer und doppelmolekular sind (Wallach [4]). Sie wurden als α- und β-Verbindungen unterschieden; man trennt sie durch kurzes Digerieren mit kaltem Chloroform, wobei die β-Verbindungen ungelöst bleiben.

Die α-Nitrosochloride der Limonene kristallisieren beim Verdunsten ihrer ätherischen, mit etwas Methylalkohol versetzten Lösungen in großen, glasglänzenden Kristallen, welche bei 103 bis 104° schmelzen und beim Aufbewahren schnell zerfallen.

Die β-Nitrosochloride wurden aus der Lösung in viel Chloroform mit Methylalkohol gefällt und durch Digerieren mit Äther, worin

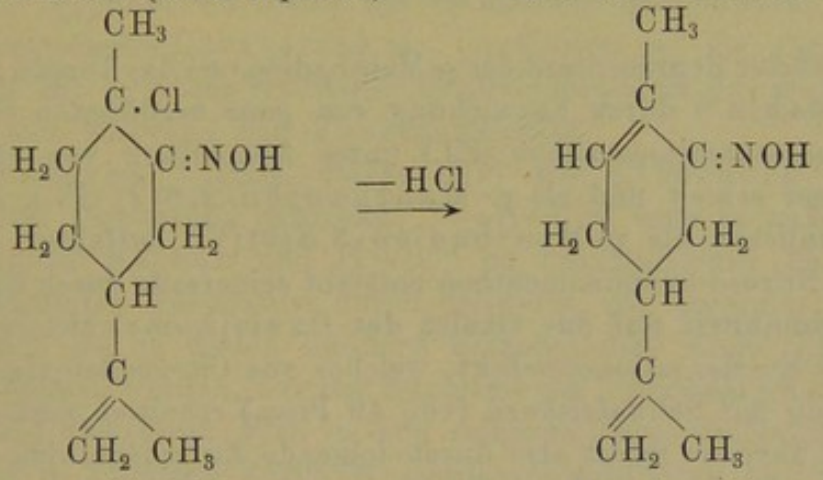
---

[1]) Wallach und Kremers, Ann. Chem. Pharm. **270**, 188 (1892). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2189 (1895). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 260 (1888); **270**, 191 (1892); Maißen, Gazz. chim. Ital. **13**, 99 (1884). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **252**, 106 (1889); **270**, 184 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1308, 1474 (1895); v. Baeyer, ibid. **28**, 648 (1885).

e schwer löslich sind, gereinigt. Sie bilden zarte, wollige Nadeln, ie bei ungefähr 100° schmelzen und sich längere Zeit unzersetzt auf-ewahren lassen.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali gehen sowohl die α- wie ie β-Nitrosochloride, welche in Lösung monomolekular reagieren, in ie zugehörigen Carvoxime über (H. Goldschmidt und Zürrer[1]), und war findet hierbei eine Umkehrung der Drehungsrichtung statt:

α- und β-Nitrosochlorid von d- und l-Limonen (sowie Dipenten) —HCl⟶ l-, d- und r-Carvoxim



Die vier Nitrosochloride setzen sich mit Basen zu je vier Nitrol-aminen um, welche sich paarweise zu den entsprechenden Nitrol-aminen des Dipentens racemisieren[2]). Letztere sind auch direkt aus len unten erwähnten Nitrosochloriden des Dipentens darstellbar.

Durch Zusammenbringen gleicher Teile von α-d- und α-l-Limonen-nitrosochlorid bzw. β-d- und β-l-Limonennitrosochlorid entstehen -- bzw. β-Dipentennitrosochlorid, welche leichter löslich und weniger gut charakterisiert sind als die aktiven Komponenten. Dipenten-nitrosochlorid geht, mit alkoholischem Kali gekocht, in inaktives Carv-oxim über.

Beim Erwärmen der Limonennitrosochloride mit alkoholischer Kaliumcyanidlösung wird das Halogen gegen die Cyangruppe ausgetauscht unter Bildung der entsprechenden Limonennitrosocyanide, $C_{10}H_{15}(NOH).CN$, welche Nitrile von Dihydrocarvoximcarbonsäuren sind, da sie bei der Hydrolyse durch Verlust von Kohlendioxyd in Oxime des Dihydrocarvons übergehen[3]).

Die α-Nitrosocyanide der Limonene schmelzen bei 90 bis 91°, die β-Nitrocyanide bei 140 bis 141°. Die racemischen Dipenten-nitrosocyanide schmelzen, die α-Verbindung bei 81°, die β-Verbin-dung bei 159 bis 160°.

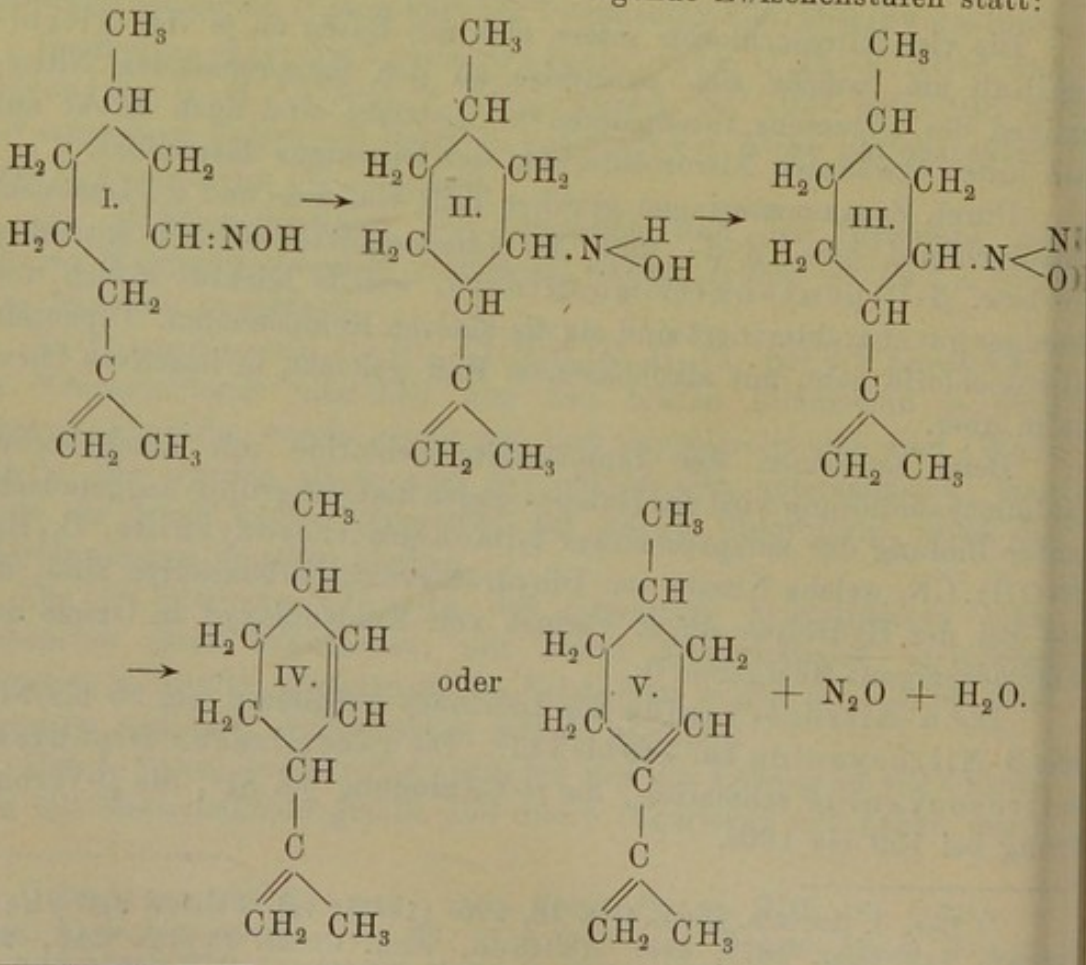
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2220 (1885); vgl. Tilden und Shen-stone, Jahresber. **1877**, 428; Wallach, Ann. Chem. Pharm. **246**, 227 (1888). — [2]) Wallach, ibid. **252**, 113 (1889); **270**, 180 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1311 (1895). — [3]) Tilden und Leach, Journ. Chem. Soc. **85**, 931 (1904); Leach, Journ. Chem. Soc. **87**, 413 (1905).

Die Benzoylderivate der d- und l-α-Limonennitrosocyanide bilden aus Alkohol dünne Platten vom Schmelzp. 108°, der d- und l-β-Limonennitrosocyanide treten in Nadeln auf, bei 121° schmelzen.

Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure auf die Eisessig aufgelösten Limonene bzw. Dipenten entstehen Nitrosate $C_{10}H_{16}(NO)(O.NO_2)$, unter denen die aktiven aus den Limonen flüssig sind und erst bei starker Abkühlung erstarren; das inaktive aus Dipenten ist fest und schmilzt bei 84° (Wallach[1]).

Als letzter Repräsentant der p-Menthadiëne sei das Terpen angeführt, welches Mahla[2]) durch Einwirkung von ganz verdünnten Säuren aus das Nitroso-oxaminomenthen (III.) unter Abspaltung von Stickoxyd und Wasser erhielt und als p-Menthadiën-2,8(9) (IV.), oder noch wahrscheinlicher als p-Menthadiën-3,8(9)(V.) auffaßte. Das oben erwähnte Nitroso-oxaminomenthen entsteht seinerseits durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Oxalat des Oxaminomenthens (II.), ein cyklisches Kondensationsprodukt, welches aus Citronellaloxim (I.) durch Behandlung mit Schwefelsäure (von 49 Proz.) erhalten wird. Die Bildung des Terpens findet also durch folgende Zwischenstufen statt:



[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 258, 270 (1888). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 489 (1903).

Der Kohlenwasserstoff (Formel IV. oder V.) destilliert bei 9 mm Druck zwischen 75 und 80° und besitzt das spez. Gew. 0,8491, sowie die Refraktion 38,1 eines Terpens. Er ist optisch aktiv und dreht im 10 ccm-Rohr um + 8,40 bei 20°. Der Geruch ist anisartig, mit Kaliumpermanganat und Brom reagiert der Körper momentan.

m-Menthadiëne.

Aus dem m-Menthan leitet sich nur ein in der Natur vorkommendes Terpen, das Sylvestren, sowie dessen inaktive Modifikation, das synthetisch dargestellte Carvestren ab. Außerdem ist ein ebenfalls auf dem Wege der Synthese erhaltener Kohlenwasserstoff, das m-Menthadiën-1,5 von Harries und Antoni, bekannt.

Sylvestren, $C_{10}H_{16}$, wurde 1877 von Atterberg[1]) in dem schwedischen Terpentinöl entdeckt. Wallach[2]) fand es außerdem im russischen, und Aschan und Hjelt[3]) im finnländischen Terpentinöl. Da die genannten Terpentine durch Schwelen von harzigen Stämmen und Wurzeln der in diesen Ländern einheimischen Kiefer (*Pinus silvestris*) gewonnen werden, war der Nachweis der letztgenannten Forscher wichtig, daß Sylvestren auch in dem reineren Terpentinöle vorhanden ist, welches in Finnland durch Wasserdampfdestillation aus dem ausgeflossenen Harze der Pinusarten bereitet wird, und somit ein Naturprodukt und keine durch Erhitzung anderer Terpene gebildete Umwandlungssubstanz darstellt. Ferner enthält auch deutsches Kienöl Sylvestren[4]), welches außerdem im Kiefernadelöl und Latschenkiefernöl (Bertram und Wahlbaum[5]) vorkommt.

Zur Bereitung des Sylvestrens wird der bei 174 bis 178° siedende, mit dem gleichen Volumen Äther verdünnte Anteil der genannten nordischen Terpentinöle mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und, nachdem der Äther nach zwei Tagen abdestilliert worden ist, der Rückstand in starker Winterkälte zum Erstarren gebracht. Das feste Produkt — ein Gemisch von Dipentendihydrochlorid und Sylvestrendihydrochlorid — wird auf Ton von öligen Beimengungen befreit und nach einmaligem Kristallisieren aus der gleichen Menge Alkohol durch Umkristallisieren aus wenig Äther von dem Dipentendihydrochlorid gereinigt, bis der Schmelzpunkt auf 72° steigt (Wallach). Aschan[6]) fand, daß wenn man die ersten, nur wenig gefärbten Terpentinöldestillate der Schwelöfen bearbeitet, man beträchtliche Mengen kristallisiertes Sylvestrendihydrochlorid schon bei längerem Stehen der unter Kühlung und ohne Ätherzuzatz gesättigten Fraktion 174 bis 178° bei gewöhnlicher Temperatur gewinnt; die abgeschiedenen großen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1206 (1877). — [2]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **230**, 240, 247 (1885); **239**, 24 (1887); **245**, 198, 272 (1888); Wallach und Conrady, ibid. **252**, 149 (1889). — [3]) Chem.-Ztg. **18**, 1566 (1894). — [4]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle (Berlin 1899), S. 331. — [5]) Arch. Pharm. **231**, 290 (1893). — [6]) Privatmitteilung.

Kristalle des Hydrochlorids sind schwach dunkelgefärbt und zeigen meistens bald den Schmelzp. 71 bis 72°. Um das Sylvestren abzuscheiden, wird das Hydrochlorid mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin (Atterberg) oder geschmolzenen Natriumacetats, in letzterem Falle unter Zugabe der doppelten Menge Eisessig eine halbe Stunde lang gekocht (Wallach). Der mit Wasserdämpfen destillierte Kohlenwasserstoff wird mit Kalilauge erwärmt, nachmals mit Wasserdampf destilliert und über Natrium fraktioniert.

Sylvestren siedet bei 175 bis 176°, besitzt bei 20° das spez. Gew. 0,848 und ist optisch aktiv, mit der höchsten beobachteten Drehung von $[\alpha]_D = +66{,}32$ (in Chloroformlösung). Sein Geruch ist angenehm, citronenartig und zugleich an frisches Kienholz erinnernd. Es ist sehr beständig und wird beim Erhitzen auf 250° zwar polymerisiert, aber weder hierbei noch bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in ein anderes Terpen verwandelt. Seine Lösung in Acetanhydrid wird durch einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure intensiv blau gefärbt. Diese Reaktion ist zum schnellen Nachweis des Sylvestrens (wie auch des Carvestrens) geeignet, gelingt aber nur bei den Terpentinölfraktionen, die verhältnismäßig reich an diesem Terpen sind.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas bildet Sylvestren das Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$ (siehe oben), welches in großen, glasglänzenden, monoklinen Tafeln vom Schmelzp. 72° kristallisiert. Es ist optisch aktiv (mit $[\alpha]_D = 18{,}99$) und liefert, wie oben angegeben, den Kohlenwasserstoff in optisch aktiver Form zurück, wodurch es sich von Limonendihydrochlorid unterscheidet. Auch das Dihydrobromid, $C_{10}H_{18}Br_2$, und das Dihydrojodid, $C_{10}H_{18}J_2$, kristallisieren gut; sie schmelzen bei 72 bzw. 67°.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Lösung des Sylvestrens in Eisessig entsteht das feste Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, neben öligen Isomeren, weshalb es nicht gelingt, den Kohlenwasserstoff aus Gemengen mit anderen Terpenen durch diese Verbindung abzuscheiden. Die feste Verbindung wird aus Äther oder Essigester gereinigt und schmilzt bei 135 bis 136°.

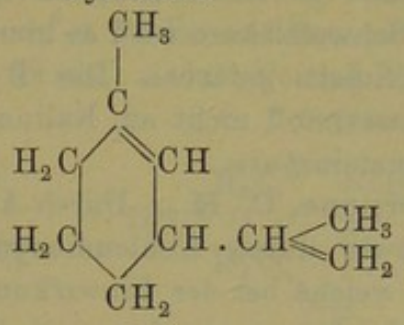
Sylvestrennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, kristallisiert aus Methylalkohol in bei 106 bis 107° schmelzenden Kristallen und ist stark rechtsdrehend. Mit Benzylamin behandelt, geht es in das Benzylnitrolamin, $C_{10}H_{16}(NO).NH.C_7H_7$, über, welches bei 71 bis 72° schmilzt und die Drehung $[\alpha]_D = +185{,}6$ zeigt.

v. Baeyer und Villiger[1]) fanden, daß Sylvestren beim Erhitzen mit überschüssigem Brom in m-Cymol überführbar ist. Sie faßten es als die rechtsdrehende Komponente des Carvestrens[2]) auf und erteilten dem Kohlenwasserstoff die folgende Konstitution (vgl. S. 127):

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2067 (1898). — [2]) Vgl. ibid. **27**, 3491 (1894).

Sylvestren



Die definitive Bestätigung dieser allerdings ziemlich wahrscheinlichen Formel steht noch aus.

Carvestren, $C_{10}H_{16}$, wurde von Baeyer[1]) durch Destillation von Carylamin- bzw. Vestrylaminhydrochlorid gewonnen (vgl. S. 126):

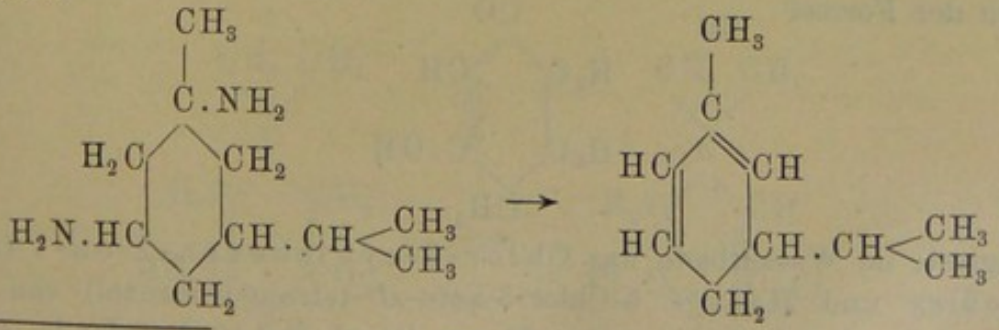
$$C_{10}H_{17}NH_2 . HCl = C_{10}H_{16} + NH_4Cl.$$

Er legte ihr die obige Formel des Sylvestrens bei; der Name trägt der Verwandtschaft einerseits mit diesem Kohlenwasserstoff, andererseits der genetischen Beziehung zur Carongruppe Rechnung. Carvestren wie auch Sylvestren wäre daher als m-Menthadiën-1,8(9) aufzufassen. Das über das Dihydrobromid, $C_{10}H_{18}Br_2$ (Schmelzp. 48 bis 50°), und durch Erhitzen mit Chinolin gereinigte Carvestren siedet bei 178°. Es zeigt, in Acetanhydrid aufgelöst und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, die tiefblaue Färbung, welche dem Sylvestren eigen ist. Durch Erhitzen mit Brom läßt es sich in m-Cymol überführen.

Das Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, wird durch Einleitung von Chlorwasserstoff in die Eisessiglösung des Carvestrens gebildet. Es kristallisiert aus Eisessig in langen Prismen vom Schmelzp. 52,5°.

Mit Eisessig und essigsaurem Silber liefert das Dihydrobromid ein Terpin der m-Reihe, welches in schönen, bei 127° schmelzenden quadratischen Pyramiden kristallisiert.

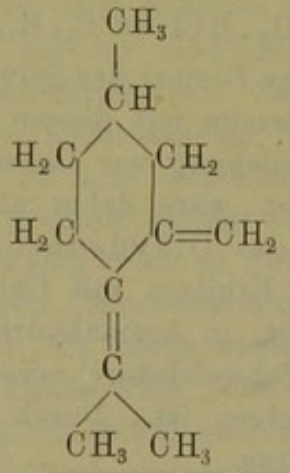
Das mit dem Carvestren isomere m-Menthadiën-1,5, $C_{10}H_{16}$, erhielten Harries und Antoni[2]) durch Erhitzen des Phosphates des Diamino-1-5-m-menthans, welches durch Reduktion aus dem entsprechenden Oxaminooxim des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen-6-ons-5 entsteht:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3485 (1894); v. Baeyer und Villiger, ibid. **31**, 1402, 1405 (1898); vgl. Semmler, ibid. **34**, 717 (1901). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **328**, 102, 117 (1903).

Es siedet bei 172 bis 174° und besitzt das spez. Gew. $D_4^{18.5} = 0{,}8411$. Mit konzentrierter Schwefelsäure wird es himbeerrot, mit Acetanhydrid-Schwefelsäure blauviolett gefärbt. Die Beckmannsche Mischung greift den Kohlenwasserstoff nicht an, Kaliumpermanganat liefert Oxalsäure und eine Bernsteinsäure.

Homologe Terpene, $C_{11}H_{18}$. Durch Anwendung der Grignardschen Reaktion, sowie durch Kohlendioxydabspaltung aus den ungesättigten Säuren, welche bei der Einwirkung von Bromessigester und Zink auf den Menthenonen entstehen (vgl. S. 695), sind Homoterpene erhalten worden. Diese scheinen eine Methylengruppe zu enthalten. Hierher gehören das von Grignard[1]) nach der ersten Methode aus Pulegon erhaltene, bei 177 bis 179° (Druck 744 mm) siedende Methylen-3-menthen-4,8, $C_{11}H_{18}$:

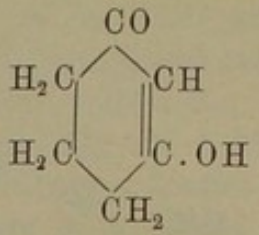


sowie folgende von Wallach und Thölke[2]) nach der zweiten Methode erhaltenen Homoterpene:

Kohlenwasserstoff, $C_{11}H_{18}$, aus Carvenon, Siedep. 194 bis 197°;
Kohlenwasserstoff, $C_{11}H_{18}$, aus Dihydrocarvon, Siedep. 191 bis 192°.

2. Halogensubstitutionsprodukte der Cyklohexadiëne.

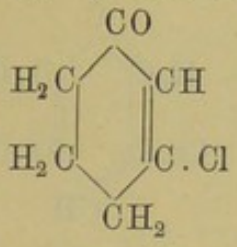
Durch Einwirkung von Phosphorhalogenen auf die Cyklohexandione vom Typus des Dihydroresorcins hat Croßley eine Reihe von Chlor- und Bromderivaten des Dihydrobenzols dargestellt. Somit entstehen bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Dihydroresorcin, welches nach der Formel

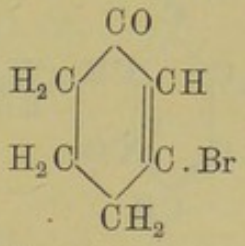


reagiert, im Wasserbade das Chlor-3-cyklohexen-2-on-1 (nach Croßley und Haas[3]) 5-Chlor-3-keto-Δ^4-tetrahydrobenzol) von der Formel I., eine farblose, unter 24 mm Druck bei 104° siedende, stark

[1]) Chem. Centralbl. 1901, II, 624. — [2]) Wallach und Thölke, ibid. 1902, I, 1294; II, 842. — [3]) Journ. Chem. Soc. 83, 494 (1903).

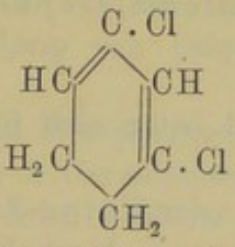
lichtbrechende Flüssigkeit, bei der Einwirkung von Phosphortribromid Brom-3-cyklohexen-2-on-1 (5-Brom-3-keto-Δ^4-tetrahydrobenzol), welches bei 132,5° (Druck 52 mm) siedet (Formel II.):

I. 

II. 

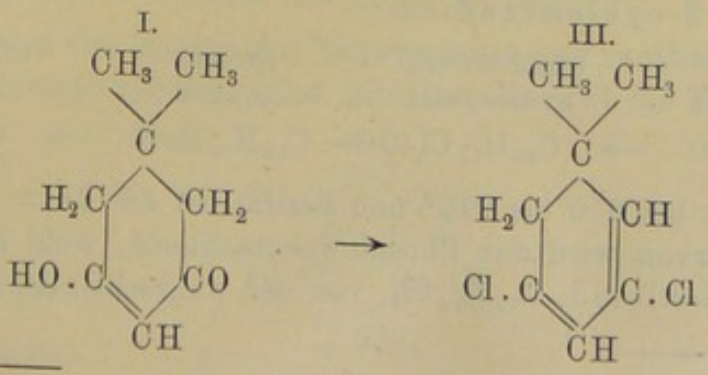
Beide liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Glutarsäure. Sie sind leicht zersetzlich und gehen beim Aufbewahren in Dihydroresorcinhydrochlorid, $C_6H_9O_2Cl$, bzw. Dihydroresorcinhydrobromid, $C_6H_9O_2Br$, über, welche bei 130 bis 135° bzw. 143 bis 145° unter Gasentwickelung und vorherigem Sintern schmelzen. Letztere zersetzen sich ihrerseits in Dihydroresorcin und Halogenwasserstoff.

Mit Phosphorpentachlorid reagiert Dihydroresorcin unter Bildung von Dichlor-1,3-cyklohexadiën-2,6 (von Croßley und Haas als 3,5-Dichlor-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol bezeichnet):



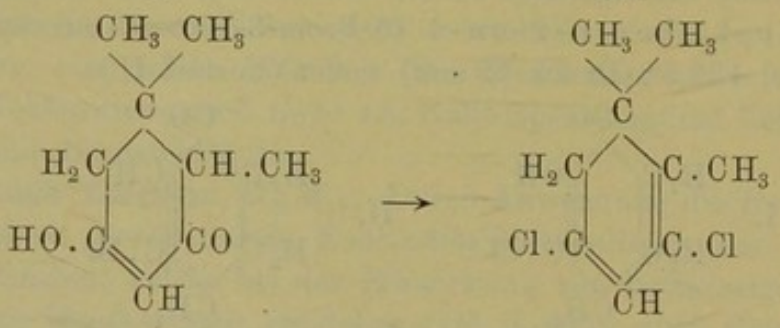
eine farblose, bei 88 bis 90° (Druck 29 mm) siedende Flüssigkeit, welche mit Kaliumpermanganat Bernsteinsäure liefert und mit überschüssigem Phosphorpentachlorid oder Brom in m-Dichlorbenzol, durch Natrium in wässerig-ätherischer Lösung in ein Gemisch von Dihydro- und Tetrahydrobenzol übergeht. Brom wirkt auf diese Mischung ein, unter Bildung von Dibromdihydrobenzol, $C_6H_8Br_2$, welches aus Petroläther in hexagonalen Prismen vom Schmelzp. 104,5° kristallisiert.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethyldihydroresorcin (I.) und Trimethyldihydroresorcin (II.) erhielt Croßley, zum Teil in Gemeinschaft mit Le Sueur[1]), die entsprechenden Dichlorverbindungen:



[1]) Croßley, Journ. Chem. Soc. **79**, 138 (1901); Chem. Centralbl. **1904**, I, 88. Croßley u. Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **81**, 821 (1902); **83**, 110 (1903).

II. IV.



Dimethyl-1,1-dichlor-3,5-cyklohexadiën-2,4, $C_8H_{10}Cl_2$ (III.), ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter 23 mm Druck bei 92° siedet und das spez. Gew. $D_{15}^{15} = 1{,}1394$ besitzt. Es ist leicht zersetzlich und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dimethylbernsteinsäure. Durch Einwirkung von Natrium auf die wässerig-ätherische Lösung entsteht Dimethyldihydrobenzol. Aus dem Dichlorid ist Croßley[1]) zu halogenisierten Benzolkörpern gelangt.

Trimethyl-1,1,2-dichlor-3,5-cyklohexadiën-2,4 (Formel IV.), $C_9H_{12}Cl_2$, schmilzt bei 77°.

Aus dem Dihydrocymol leiten sich folgende halogenisierte Cyklohexadiëne ab:

Dihydrochlorcymol oder Chlor-3-cyklohexadiën, $C_{10}H_{15}Cl$, erhielten Jünger und Klages[2]) durch Einwirkung von Chinolin auf das Bromsubstitutionsprodukt des Tetrahydrochlorcymols, welches aus Menthon vermittelst Phosphorpentachlorid entsteht:

Menthon		Tetrahydro-chlorcymol		Bromid-chlorid		Chlor-3-cyklo-hexadiën
$C_{10}H_{18}O$	$\rightarrow$	$C_{10}H_{17}Cl$	$\rightarrow$	$C_{10}H_{16}BrCl$	$\xrightarrow{-HBr}$	$C_{10}H_{15}Cl$.

Es siedet unter 35 mm Druck bei 112°, unter gewöhnlichem Druck bei 213°, und besitzt das spez. Gew. 0,990.

Von Carvomenthon ausgehend erhielten Klages und Kraith[3]) durch eine analoge Reihe von Reaktionen das Chlor-2-dihydrobenzol oder Chlor-2-cyklohexadiën:

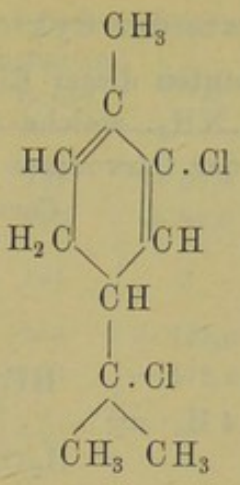
Carvo-menthon		Chlor-2-tetra-hydrocymol		Bromid-chlorid		Chlor-2-cyklo-hexadiën
$C_{10}H_{18}O$	$\rightarrow$	$C_{10}H_{17}Cl$	$\rightarrow$	$C_{10}H_{16}BrCl$	$\rightarrow$	$C_{10}H_{15}Cl$.

Es destilliert bei 210 bis 212° und besitzt bei 18° $D = 1{,}01$.

Aus Carvon wird mit Phosphorpentachlorid, wohl unter Umlagerung, ein Dichlorid, $C_{10}H_{14}Cl_2$, von der wahrscheinlichen Formel

---

[1]) Journ. chem. Soc. **85**, 264 (1904). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 316 (1896). — [3]) Ibid. **32**, 2550 (1899).



eines Dichlor-2,8-menthadiëns-2,6 gebildet. Es ist ein schweres Öl vom spez. Gew. 1,188 bei 18°.

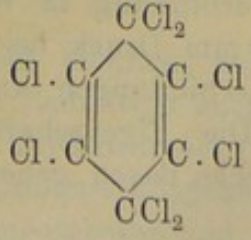
Dagegen entsteht aus Carvenon ein Monochlorsubstitutionsprodukt, das Chlor-2-menthadiën-1,3, $C_{10}H_{15}Cl$, vom Siedep. 207 bis 208° und spez. Gew. 1,023 bei 20°. Durch Erwärmen mit 90 proz. Schwefelsäure wird das Carvenon unter lebhafter Chlorwasserstoffentwickelung zurückgebildet. Ein ebenfalls bei 208° siedendes Chlor-2-menthadiën tritt bei analoger Behandlung von Dihydrocarvon auf (Klages und Kraith).

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf in Ligroin aufgelöstem d-Δ^6-Menthenon-2 (Carvotanaceton) erhielten Harries und Johnson[1]) das Chlor-2-menthadiën-2,6 oder Chlor-2-α-phellandren, $C_{10}H_{15}Cl$, dessen Bildung unten (S. 813) formuliert wird. Es ist ein stark lichtbrechendes, schwach ätherisch riechendes Öl, welches unter 15 mm Druck bei 108° siedet und linksdrehend ist mit $\alpha_D = -28$ im 1 dm-Rohr. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in methylalkoholischer Lösung entsteht α-Phellandren (S. 140).

Ein völlig chloriertes Dihydrobenzol, das p-Hexachlorbenzoldichlorid, C_6Cl_8, erhielt Barral[2]) durch Erhitzen von Hexachlorphenol mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 130 bis 135°. Es bildet aus Benzol farblose Prismen, die bei 159 bis 160° schmelzen, hat die Dichte 2,0618 bei 18° und wird bei etwa 204° nach der Formel

$$C_6Cl_8 = C_6Cl_6 + Cl_2$$

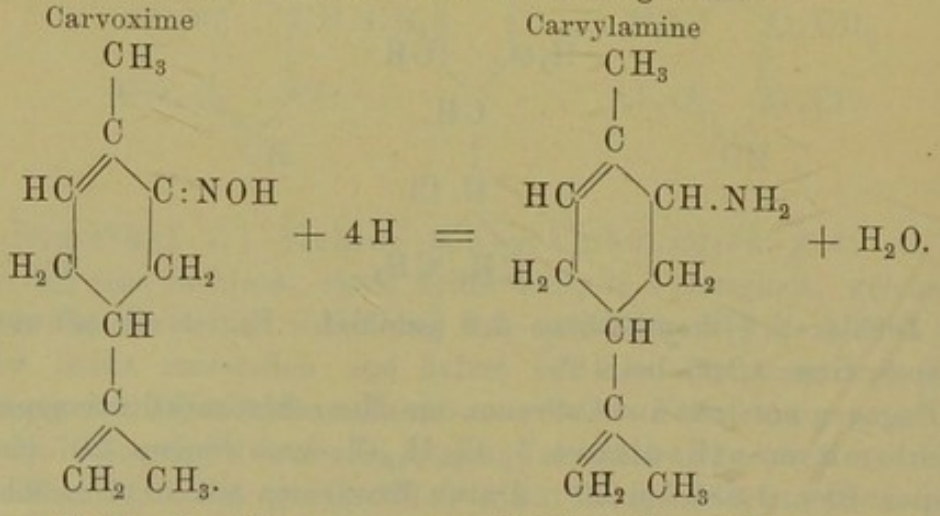
zersetzt. Da es von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure zu Chloranil oxydiert wird, gibt ihm Barral die Formel



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 1832 (1905). — [2]) Bull. soc. chim. [3] 13, 418 (1895).

3. Aminoderivate der Cyklohexadiënreihe.

Die einzigen Repräsentanten dieser Klasse von Verbindungen sind die Carvylamine, $C_{10}H_{15}.NH_2$, welche von H. Goldschmidt und Kisser[1]) durch Reduktion der Carvoxime dargestellt:



und von Goldschmidt zusammen mit Weiß[2]) und Fischer[3]) untersucht worden sind.

Da bei der Überführung der Oximgruppe in die Aminogruppe ein neues asymmetrisches System hinzukommt, lassen sich von jedem der beiden Carvoxime je zwei Carvylamine herleiten, welche im Verhältnis der cis-trans-Isomerie zueinander stehen. Es sind daher vier optisch aktive Carvylamine möglich, welche sich durch folgende schematische Formeln darstellen lassen, in denen $CH_3 = X$, $NH_2 = Y$, $C\lessdot^{CH_2}_{CH_3} = Z$ (weil das Methyl an einem tertiären Kohlenstoffatom gebunden ist, so fällt X in die Ringebene):

$$\underbrace{1.\ \overset{Y}{\underset{Z}{=}}X-;\quad 2.\ -X=\overset{Y}{\underset{Z}{}};}_{\text{trans-Form}}\qquad \underbrace{3.\ \overset{Y\,Z}{=}X-;\quad 4.\ -X=\dot{=}.}_{\text{cis-Form}}$$

Bei der Reduktion der alkoholischen Lösungen der beiden aktiven Carvoxime mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen in der Tat je zwei aktive Basen, α-d- und β-d-Carvylamin bzw. α-l- und β-l-Carvylamin. Die α-und β-Verbindungen lassen sich in beiden Fällen durch Umkristallisieren der Nitrate, $C_{10}H_{15}.NH_2.HNO_3$, ziemlich leicht trennen, indem das Nitrat der β-Verbindung in Wasser schwerer löslich ist. Die Basen sieden unter 10 mm Druck bei 94°. Die α-Verbindungen treten einerseits, die β-Verbindungen andererseits zu racemischen Mischungen zusammen. Die Eigenschaften der charakteristischen Benzoylverbindungen der sechs Basen gehen aus folgender Zusammenstellung hervor:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 486 (1887). — [2]) Ibid. **26**, 2084 (1893). — [3]) Ibid. **30**, 2069 (1897).

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$	Erhalten:
d-Benzoyl-α-carvylamin . .	169°	— 91,9	aus r-Carvoxim
l-Benzoyl-α-carvylamin . .	169	+ 92,6	aus l-Carvoxim
r-Benzoyl-α-carvylamin . .	141	0	durch Zusammenmischen der Komponenten
d-Benzoyl-β-carvylamin . .	103	+ 176,6	aus r-Carvoxim
l-Benzoyl-β-carvylamin . .	103	— 175,4	aus l-Carvoxim
r-Benzoyl-β-carvylamin . .	140	0	durch Zusammenmischen der Komponenten

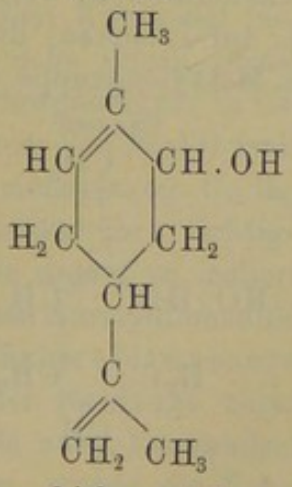
Die Benzoylverbindungen der β-Basen sind viel leichter löslich als die der α-Basen. Eigentümlich ist, daß der Schmelzpunkt der racemischen α-Verbindung niedriger, der Schmelzpunkt der racemischen β-Verbindung höher als der der Komponenten liegt (H. Goldschmidt und Fischer).

4. Alkohole der Cyklohexadiënreihe.

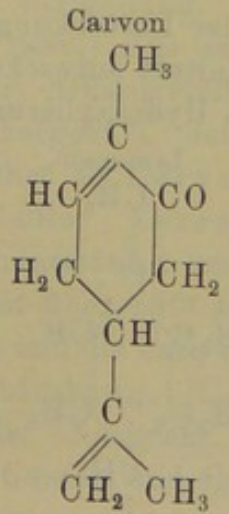
Wenn wir von den getrennt zu behandelnden Körpern der Chinolreihe (S. 832) absehen, so sind Alkohole, welche sich von Dihydrobenzol und seinen Homologen ableiten, bisher nur spärlich vertreten. Sicher gehört zu dieser Reihe nur das

Carveol, $C_{10}H_{15}.OH$, oder Limonelol, welches der dem Carvon (S. 807) entsprechende sekundäre Alkohol ist, da es bei der Oxydation in dieses übergeht:

Carveol



Carvon



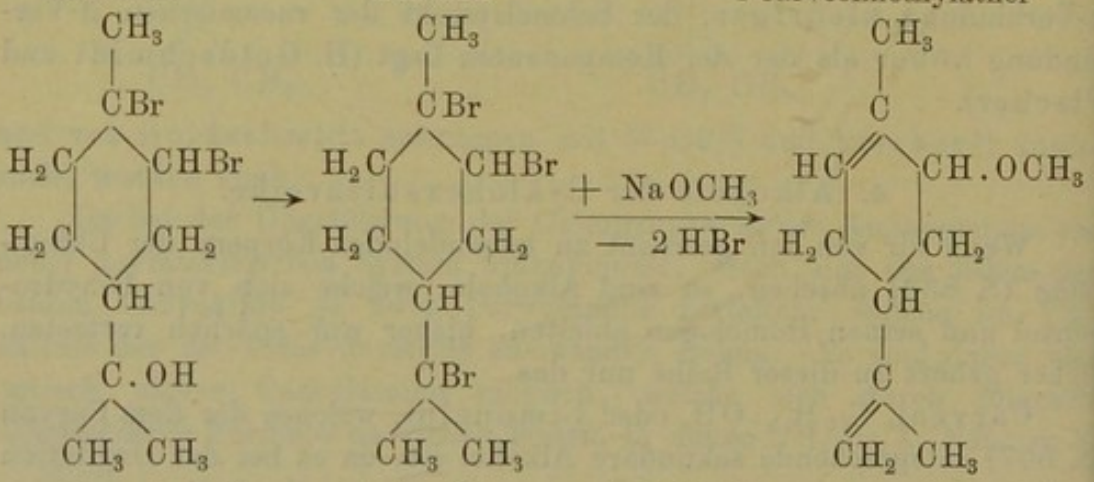
Dagegen war es bisher nicht möglich, das Carvon in Carveol überzuführen, da ersteres bei der Reduktion auch an der Kohlenstoffdoppelbindung affiziert wird und Dihydrocarveol (S. 734) liefert.

Das Carveol ist nur von Limonen ausgehend darstellbar. Wallach[1]) erhielt zunächst aus Limonentetrabromid den Methyläther des

[1]) Ann. Chem. Pharm. **281**, 129 (1894).

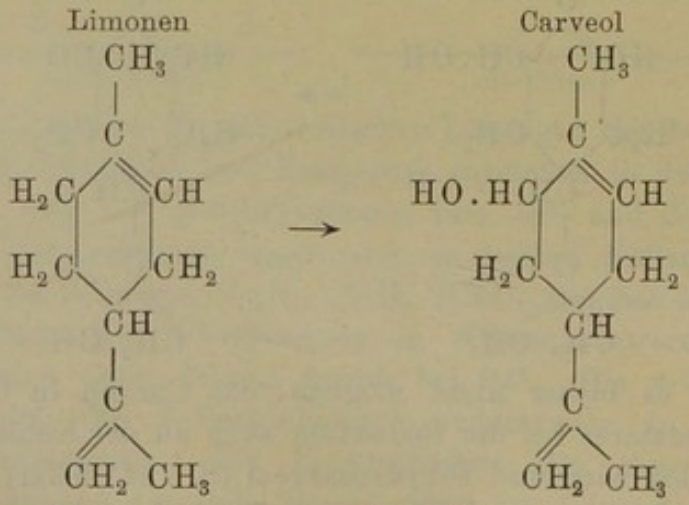
Carveols, $C_{10}H_{15}.OCH_3$. Durch Einwirkung einer Lösung von Natrium in Methylalkohol entsteht nämlich daraus auf dem Wasserbade ein Bromcarveolmethyläther, $C_{10}H_{14}Br.OCH_3$, welcher unter 14 mm Druck bei 137 bis 148° siedet und, mit Natrium und Alkohol behandelt, den Carveolmethyläther liefert. Letzterer ist optisch aktiv, siedet bei 208 bis 212°, besitzt das spez. Gew. 0,9065 bei 18° und enthält seinem Brechungsvermögen nach zwei Äthylenbindungen. Durch Chromsäure und Eisessig wird es zu inaktivem Carvon oxydiert. Ein inaktiver Carveolmethyläther entsteht ferner nach Wallach[1]) durch Einwirkung von Natriummethylat auf Tribrom-1,2,8-menthan, welches durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Terpineoldibromid erhalten wird:

Terpineoldibromid — Tribrom-1,2,8-menthan — i-Carveolmethyläther



Das freie Carveol oder Limonenol erhielt Genvresse[2]) in kleiner Ausbeute bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd, welches durch Erhitzen von Bleinitrat entwickelt wurde, auf Limonen; die Reaktion ist als eine direkte Hydroxylierung an der Methylengruppe 6 aufzufassen:

Limonen — Carveol



Das Carveol bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 135° (Druck 15 mm) siedet, das spez. Gew. 0,9669 bei 18° sowie

[1]) Ann. Chem. Pharm. **281**, 140 (1894). — [2]) Compt. rend. **132**, 414 (1901).

das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +19^0\,21'$ besitzt. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht ein Keton, Limonenon, $C_{10}H_{14}O$, dessen Oxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, sich bei 85,5° verflüssigt und nach dem Wiedererstarren bei 72° schmilzt, also den Schmelzpunkt der aktiven Carvoxime hat. Im Drehungsvermögen und dem Schmelzpunkt seiner Benzoylverbindung stimmt auch das Oxim mit aktivem Carvoxim überein.

Mit Carveol isomer ist das Isocarveol, $C_{10}H_{15}.OH$, ein sekundärer Alkohol, dessen Konstitution nicht festgestellt ist. Es entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Nitrat des Pinylamins als eine bei 207 bis 208° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,978. Es geht bei der Oxydation in Isocarvon, $C_{10}H_{14}O$, über, welches bei 222 bis 224° siedet und das spez. Gew. 0,989 bei 19° besitzt. Da sein molekulares Brechungsvermögen auf zwei Äthylenbindungen hinweist, enthält es, wie wahrscheinlich auch das Isocarveol, den bicyklischen Kern des Pinylamins nicht mehr, sondern ist monocyklisch. Doch scheint Isocarvon der p-Menthanreihe nicht anzuhören, da es nicht in Carvacrol übergeht[1]). Mit Schwefelwasserstoff tritt es zu einer weißen, amorphen Verbindung zusammen, mit Natriumbisulfit entsteht eine kristallisierte Verbindung, welche schon von Wasser zersetzt wird. Das Isocarvoxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, ist gut charakterisiert und schmilzt bei 98°.

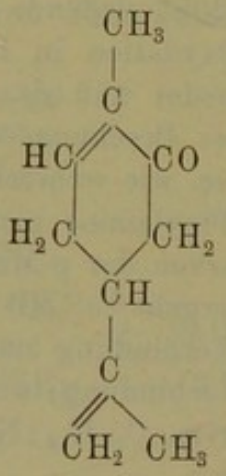
5. Ketone der Cyklohexadiëngruppe.

Carvon, $C_{10}H_{14}O$, oder p-Menthadiën-6,8(9)-on-2 ist eine seit längerer Zeit bekannte alicyklische Verbindung. Schweitzer fand 1841 in dem Kümmelöl (aus *Carum carvi*) eine sauerstoffhaltige Verbindung, welche durch Destillation mit Alkalimetallen, Kali, Jod oder glasiger Phosphorsäure in Carvacrol übergeht[2]). Jene Verbindung wurde später von Völckel[3]) isoliert, welcher sie Carvol nannte und ihr die Zusammensetzung $C_{30}H_{21}O_3$ zuerteilte. Varrentrapp[4]) ermittelte kurz darauf ihre richtige Zusammensetzung und lehrte sie in reinem Zustande derart zu isolieren, daß der über 190° siedende Anteil mit alkoholischem Ammoniumsulfid zersetzt, und die nach einigem Stehen abgeschiedene Schwefelwasserstoffverbindung, $(C_{10}H_{14}O)_2.H_2S$, mit alkoholischer Kalilauge zersetzt wurde. Nachdem Kekulé und Fleischer[5]) die nahe Verwandschaft von Carvon und Carvacrol nachgewiesen hatten, wurde die Ketonnatur des ersteren sowie seine Beziehungen zum Limonen von H. Goldschmidt und Zürrer[6]) endgültig festgestellt. Dem entsprechend wurde der ältere Name Carvol in die

[1]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 149 (1893); **279**, 387 (1894). — [2]) Journ. prakt. Chem. **24**, 271 (1841); **26**, 118 (1842). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **85**, 246 (1853). — [4]) Handwörterb. der Chemie **4**, 686 (Braunschweig 1849). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1087 (1873). — [6]) Ibid. **18**, 1729 (1885).

seiner Ketonnatur besser entsprechende Bezeichnung Carvon abgeändert.

Das Carvon des Kümmelöls ist rechtsdrehend (d-Carvon); dieselbe stereomere Modifikation kommt außerdem in dem über 200° siedenden Anteil des Fenchelöls (aus *Anethum foeniculum*) und des Dillöls (aus *Anethum graveolens*) vor; aus ersterem kann d-Carvon durch Fraktionieren in ziemlich reiner Form abgeschieden werden. Das linksdrehende Isomere, das l-Carvon, ist im Krauseminzöl (*Mentha viridis*) und Kuromojiöl (*Lindera sericea*) vorhanden, woraus es vermittelst der Schwefelwasserstoffverbindung abgeschieden wird. Seiner Konstitution nach:



welche weiter unten erörtert wird, sollte Carvon auch in zwei aktiven Formen auftreten können, wie aus folgendem Schema hervorgeht, worin $CH_3 = X$, $O = YY$ und $C\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix} = Z$ ist (wegen der Bindung des Methyls an einem Kohlenstoffatom $=C-$, fällt X in die Ringebene):

$$1.\ \begin{matrix}YZ\\ =X-\\Y\end{matrix};\quad 2.\ \begin{matrix}ZY\\ -X=\\Y\end{matrix}.$$

Die aktiven Carvone sind in reiner Form farblose, erst in starker Kälte erstarrende Flüssigkeiten von ausgesprochenem Kümmelgeruch. Ihre physikalischen Konstanten gehen aus folgender Zusammenstellung hervor (Beyer[1]):

	Siedepunkt	Spez. Gew. bei $\frac{20^\circ}{4}$	$[\alpha]_D$
d-Carvon	224°	0,9598	+ 62,07
l-Carvon	223 bis 224°	0,9593	— 62,41

[1]) Arch. Pharm. **221**, 286 ff. (1883).

Carvon geht beim Erhitzen für sich in Carvacrol über. Dieselbe Verwandlung erfolgt auch durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf die Lösung von Carvon in Eisessig. Bei der Bestimmung der Geschwindigkeit dieser Reaktion fand Dormaar[1]), daß letztere monomolekular sind, sowie, daß sich Carvon bei 205° zweimal schneller in Carvon umwandelt, als unter dem Einfluß von Eisessig und Phosphorpentoxyd bei 117°.

Carvon tritt mit Natriumbisulfit in der gewöhnlichen Art nicht zusammen, beim Kochen damit löst es sich auf, unter Bildung von carvondihydrodisulfonsaurem Natrium, $C_{10}H_{16}O(SO_3Na)_2$, ein weißes hygroskopisches Pulver. Die Reaktion erfolgt quantitativ und kann daher zur Bestimmung des Carvons in Gemischen mit Kohlenwasserstoffen dienen (Labbé[2]). Besonders charakteristisch für Carvon ist die oben genannte Schwefelwasserstoffverbindung, welche aus Eisessig in Nadeln kristallisiert.

Schön kristallisiert und theoretisch wichtig sind die Carvoxime, $C_{10}H_{14}:NOH$, welche nach Harries[3]) in der Weise in guter Ausbeute und reiner Form erhalten werden, daß 100 g Carvon mit einer Lösung von 50 g Hydroxylaminhydrochlorid in 400 ccm Methylalkohol gemischt und drei bis vier Tage stehen gelassen werden. Beim Eingießen der Mischung in das doppelte Volumen kalten Wassers wird das Oxim in kristallinischer Form erhalten. Die aktiven Carvoxime schmelzen bei 72°, das inaktive bei 93°.

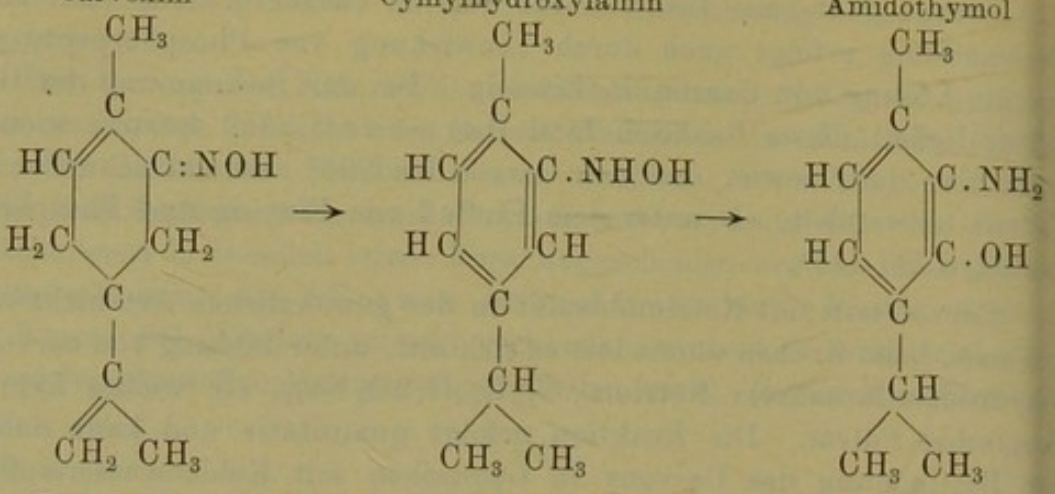
Carvoxim wurde zuerst von Tilden[4]) durch Behandlung von Limonennitrosochlorid mit alkoholischem Kali gewonnen. Später stellte es Goldschmidt[5]), von Carvon ausgehend, dar, und wies auf die Identität der beiden Produkte hin. Wallach[6]) zeigte dann, daß das aus d-α- und d-β-Limonennitrosochlorid (S. 794) erhaltene Carvoxim linksdrehend ist und dem l-Carvon angehört, das aus l-α- und l-β-Limonennitrosochlorid ist rechtsdrehend und korrespondiert mit dem d-Carvon. Aus α- und β-Dipentennitrosochlorid erhält man ferner das Oxim des r-Carvons. Diese Umwandlungen wurden schon S. 122 veranschaulicht.

Wallach[7]) fand, daß Carvoxim, wenn es in konzentrierte Schwefelsäure unter Vermeidung allzu großer Erwärmung eingetragen wird, in Amidothymol übergeht. Dieser Umwandlung geht offenbar eine Umlagerung in Cymylhydroxylamin voraus, welches dann, wie dies auch sonst in der Benzolreihe nachgewiesen worden, in Amidothymol übergeht:

---

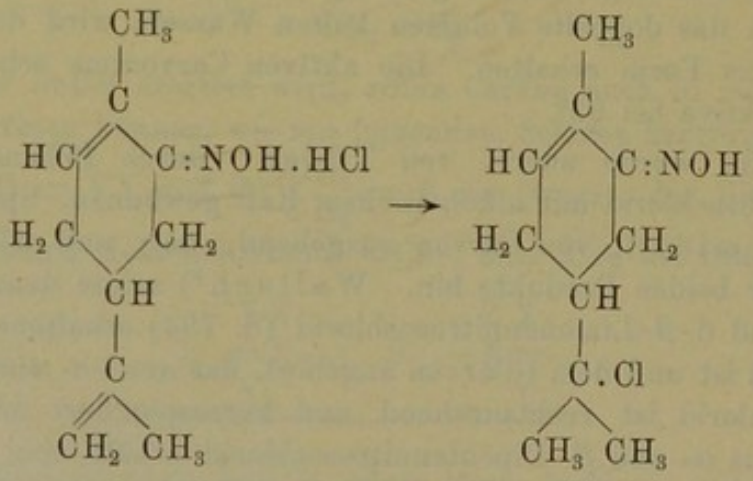
[1]) Chem. Centralbl. **1905**, I, 678. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **23**, 280 (1900). — [3]) Lehrbuch d. organ. Chemie von Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. 1, S. 939 (1902). — [4]) Jahresber. **1877**, 428. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1577 (1884); **18**, 1729, 2220 (1885). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 256, 268 (1888); **246**, 226 (1888); **270**, 171 (1892). — [7]) Ibid. **279**, 369 (1894).

Carvoxim → Cymylhydroxylamin → Amidothymol



Durch Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure oder Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge auf 230 bis 240° wird Carvoxim in Carvacrylamin verwandelt. Auch bei dieser Reaktion ist wohl Cymylhydroxylamin das erste Umwandlungsprodukt, welches dann zu dem zugehörigen Amin reduziert wird (Wallach[1]).

Die salzsauren und bromwasserstoffsauren Salze der Carvoxime lagern sich in die isomeren Additionsprodukte um, und zwar findet die Anlagerung in der Seitenkette statt[2]):



Die umgewandelten aktiven Hydrochlorcarvoxime, $C_{10}H_{15}Cl$:NOH, schmelzen bei 135°, das inaktive bei 125,5°, die entsprechenden Hydrobromcarvoxime, $C_{10}H_{15}Br$:NOH, bei 133 bis 134° bzw. 128 bis 129°.

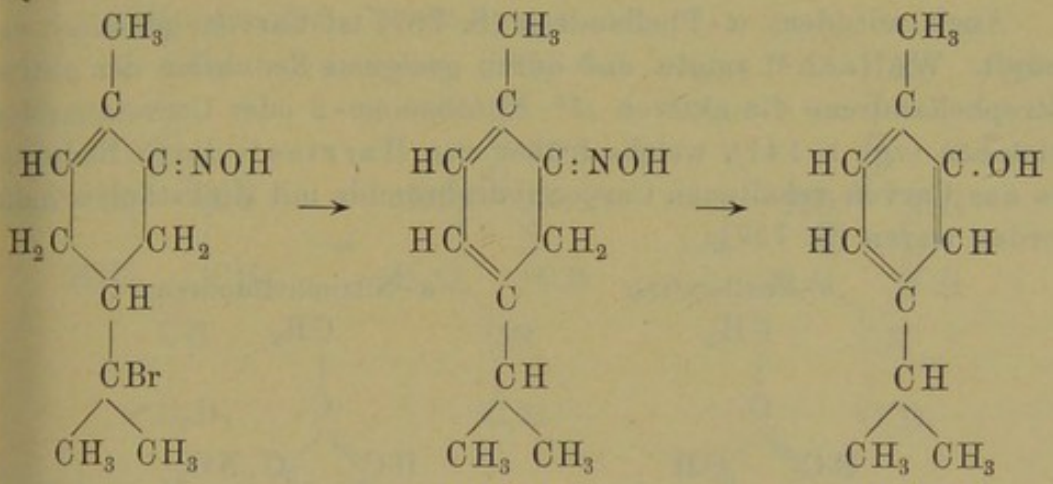
Bei der Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin oder alkoholischem Kali entsteht aus Hydrobromcarvoxim, neben wenig Carvoxim das sogenannte Isocarvoxim, $C_{10}H_{14}$:NOH, (Goldschmidt und Kisser[3]), welches bei 142 bis 143° schmilzt. Es ist aber diese Ver-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 118 (1893); **279**, 369 (1894). — [2]) Goldschmidt und Zürrer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1730 (1885); Goldschmidt und Kisser, ibid. **20**, 488 (1887); Wallach, Ann. Chem. Pharm. **270**, 178 (1892); v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 3 (1896). — [3]) Ibid. **20**, 2071 (1887); vgl. v. Baeyer, ibid. **29**, 3 (1896).

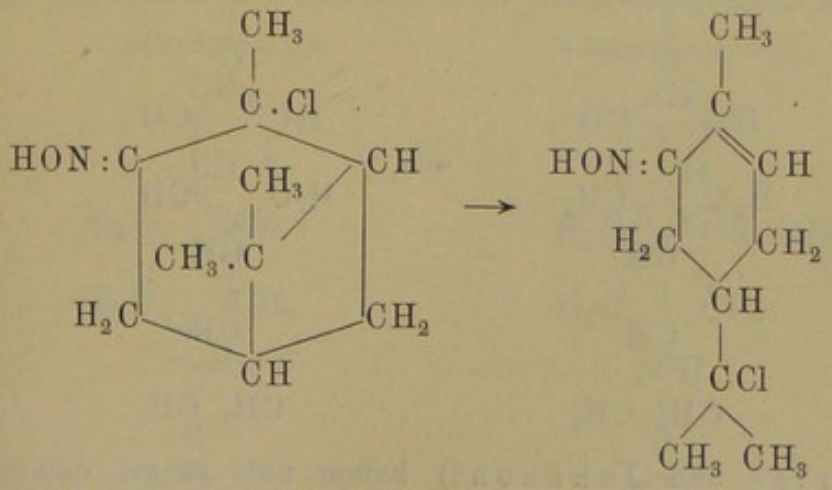
ndung nicht das Oxim des Isocarvons (S. 807), sondern das eines omeren und mit Carvacrol tautomeren Ketons, welches in der Weise ntstanden ist, daß bei der Entziehung des Halogenwasserstoffs zugleich e Doppelbindung aus der Seitenkette in den Ring übergeht:

Hydrobromcarvoxim → Isocarvoxim → Carvacrol



Es entsteht nämlich bei der hydrolytischen Spaltung des Isoarvoxims Carvacrol.

Hydrochlor- und Hydrobromcarvoxim entstehen auch aus den imonennitrosochloriden durch Einwirkung von alkoholischem Chlorasserstoff [1]) bzw. ätherischem Bromwasserstoff [2]). Da Hydrochlorarvoxim außerdem beim Stehen von Pinennitrosochlorid mit alkoholscher Salzsäure auftritt, vermittelt es fernerhin auch den Übergang on der Pinen- zu der Carvonreihe, was theoretisch wichtig ist. Die mwandlung findet statt nach der Gleichung:



Außer dem normalen Produkt, den Carvoximen, bildet Carvon bei er Einwirkung von zwei Molen freiem Hydroxylamin ein Oxaminoarvoxim, $C_{10}H_{15}\begin{matrix}NOH\\NH.OH\end{matrix}$, vom Schmelzp. 60°, welches an der

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **270**, 178 (1892). — [2]) v. Baeyer, c. cit.

Luft zu einem bei 194° schmelzenden Dioxim, $C_{10}H_{14}(NOH)_2$, oxydie wird[1]) (vgl. weiter unten).

Die Semicarbazone der aktiven Carvone schmelzen bei 162 b 163°, das des inaktiven Carvons bei 154 bis 156°[2]).

Auch mit dem α-Phellandren (S. 787) ist Carvon genetisch ve knüpft. Wallach[3]) zeigte, daß durch geeignete Reduktion der aktive Nitrophellandrene die aktiven Δ^6-Menthenone-2 oder Carvotanaceto entstehen (vgl. S. 141), welche früher von Harries[4]) durch Reduktio des aus Carvon erhaltenen Carvonhydrobromids mit Zinkstaub erhalte worden waren (S. 757):

α-Phellandren → α-Nitrophellandren

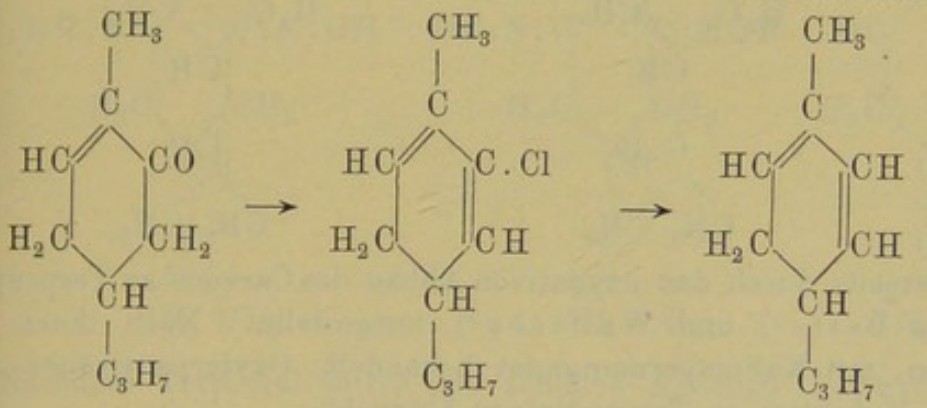
Δ^6-Menthenon-2 ← Carvonhydrobromid

Harries und Johnson[5]) haben nun jüngst den entgegen gesetzten Weg eingeschlagen und aus Δ^6-Menthenon-6 α-Phellandre dargestellt. Zu dem Zweck führten sie Δ^6-Menthenon (I.) durch Ein

[1]) Wallach und Schrader, Ann. Chem. Pharm. **279**, 368 (1894); Harries und Mayrhofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1345 (1899). — [2]) v. Baeyer, ibid. **27**, 1923 (1894); **28**, 640 (1895). — [3]) Wallach un Beschke, Ann. Chem. Pharm. **336**, 30 (1904). — [4]) Ber. d. deutsch. chem Ges. **34**, 1924 (1901). — [5]) Ibid. **38**, 1832 (1905).

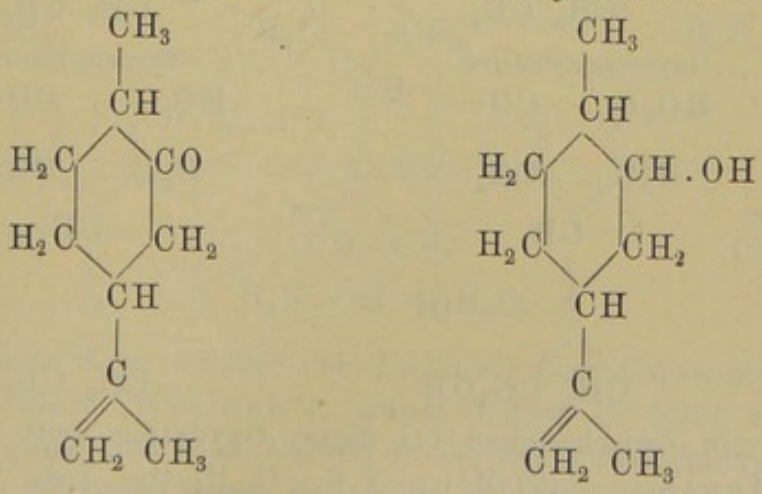
irkung von Phosphorpentachlorid in Chlor-2-phellandren (II.) über gl. S. 803) und reduzierten es mit Zinkstaub in methylalkoholischer ösung, wobei α-Phellandren (III.) entstand, welches vermittelst des itrites identifiziert wurde. Dadurch wurde zugleich die S. 140 erläuterte onstitution dieses Kohlenwasserstoffes bestätigt:

Δ^6-Menthenon-2 Chlor-2-α-phellandren α-Phellandren



Bei der Konstitutionsbestimmung des Carvons ist zunächst wichtig ine Verwandlung in Carvacrol bzw. in Derivate desselben (s. oben), oraus hervorgeht, daß es den Cymolkern, in welchem der Sauerstoff o-Stellung der Methylgruppe benachbart ist, enthält. Für die Frage, elche Stellung die chemisch und optisch nachweisbaren beiden Doppelindungen einnehmen, kommt zunächst in Betracht, daß Carvon durch eduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge in Dihydrorvon, durch stärkere Reduktionsmittel, wie Natrium und Alkohol, in ihydrocarveol übergeht. Für letztere sind, wie früher S. 735 u. 758 ngegeben, folgende Konstitutionsformeln sicher festgestellt worden:

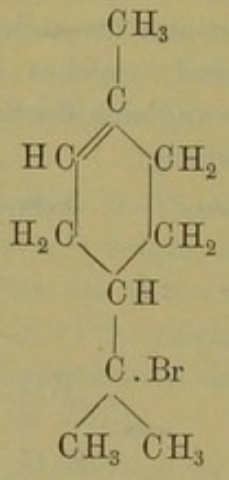
Dihydrocarvon Dihydrocarveol



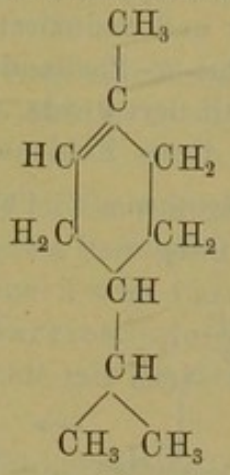
Eine doppelte Bindung im Carvon ist daher in der Stellung 8(9) orhanden. Daß die zweite die Lage Δ^6 einnimmt, wird einerseits urch die Reduktion des Carvonhydrobromides zu Carvotanaceton Harries[1]), dessen Konstitution bewiesen ist (vgl. S. 757):

[1]) Harries, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 1924 (1901).

Carvonhydrobromid

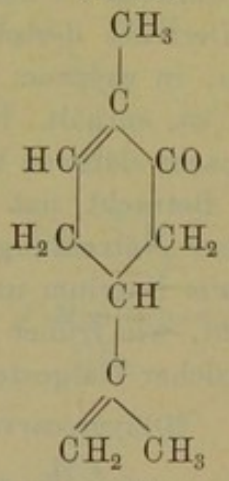


Carvotanaceton

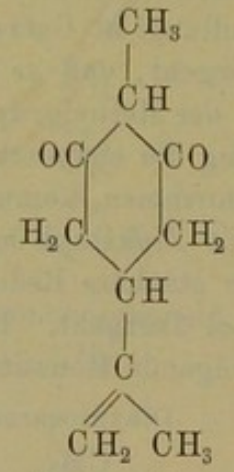


andererseits durch den oxydativen Abbau des Carvons zu Terpenylsäure seitens Bests[1]) und Wallachs[2]) festgestellt. Nach ihnen liefert Carvon, mit Kaliumpermanganat behandelt, Oxyterpenylsäure, welche durch Reduktion in Terpenylsäure übergeht:

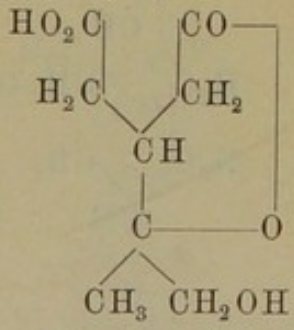
Carvon



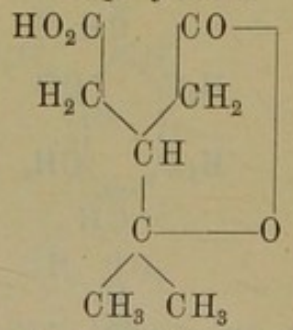
p-Menthen-8(9)-dion-2, 6



Oxyterpenylsäure



Terpenylsäure

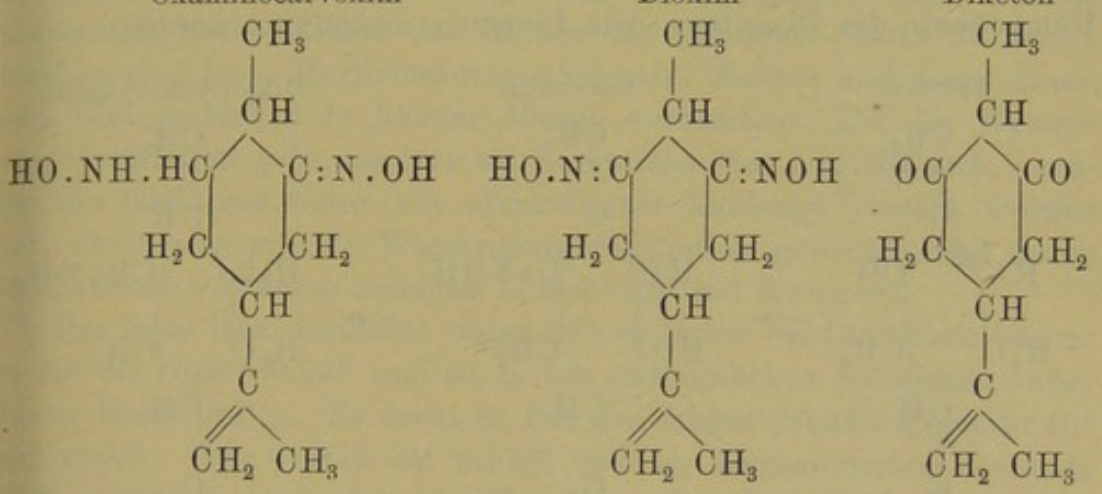


Als ein Zwischenglied bei dieser Oxydation tritt wahrscheinlich das p-Menthen-8(9)-dion-2,6, $C_{10}H_{14}O_2$, auf, welches durch Schütteln von Carvon in Gegenwart von Barythydrat mit Luft entsteht und bei 185 bis 187° schmilzt. Die Konstitution dieses Ketons geht daraus hervor, das es auch bei der Oxydation von Oxaminocarvoxim

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1218 (1894). — [2]) Ibid. 27, 14[9] (1894).

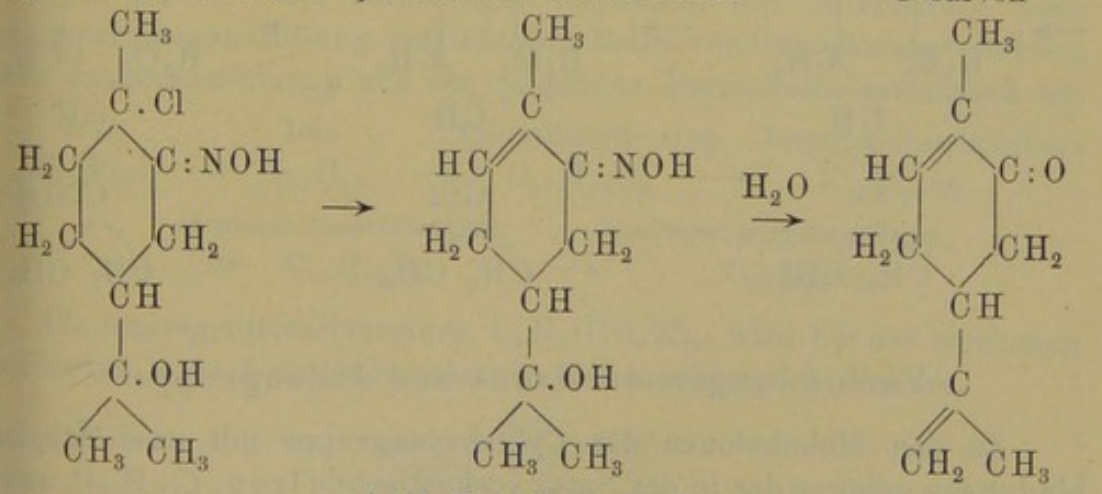
(S. 811) durch Luftsauerstoff als Endprodukt, nämlich bei der Spaltung des zunächst auftretenden Dioxims, $C_{10}H_{14}(NOH)_2$ (Harries[1]), entsteht:

Oxaminocarvoxim Dioxim Diketon



Nachdem Terpineol durch die schönen Arbeiten Perkins synthetisch dargestellt worden ist, ist auch das Carvon der totalen Synthese zugänglich. Wie auf S. 731 erwähnt ist, läßt sich Terpineolnitrosochlorid in inaktives Carvon überführen (Wallach[2]). Letzteres gibt nämlich leicht Chlorwasserstoff ab, unter Bildung des Oxims des p-Menthen-6-on-2-ols-8, woraus durch Kochen mit Säuren Carvon, neben Carvacrol gebildet wird:

Terpineolnitrosochlorid p-Menthen-6-on-2-ol-8-oxim i-Carvon

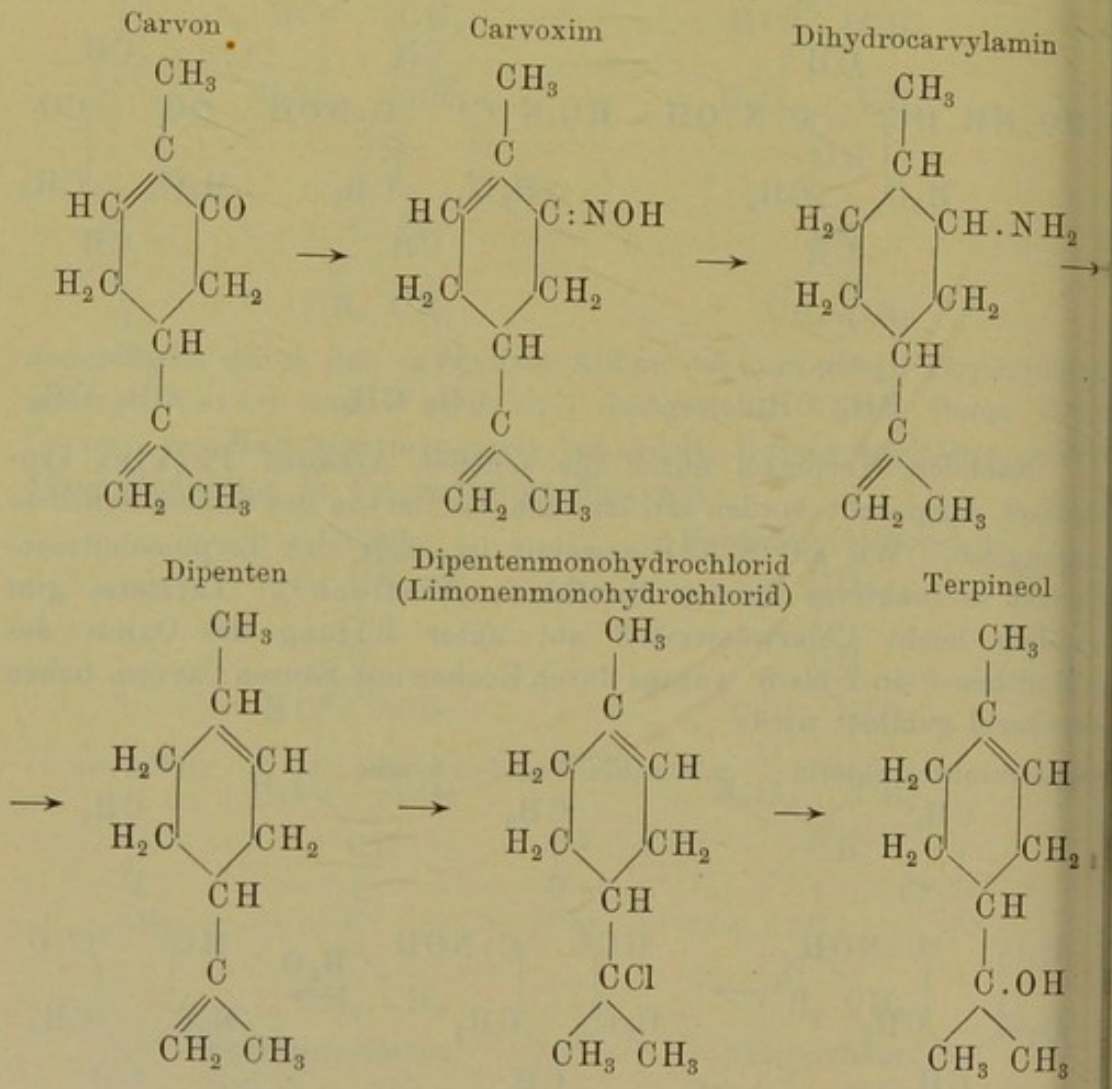


$+ H_2N.OH + H_2O.$

Ein zweiter Weg, welcher von Terpineol über Carveolmethyläther zum Carvon führt (Wallach[3]), wurde früher (S. 806) angegeben. Andererseits gelingt es auch, Carvon in Terpineol zurückzuverwandeln. Das aus dem Carvoxim durch Reduktion erhaltene Dihydrocarvylamin geht durch Einwirkung von salpetriger Säure zum Teil in Dipenten

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2105 (1901); Lehrb. d. organ. Chem. von Meyer-Jacobson, Bd. II, Tl. 1, S. 942 (1902). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **277**, 120 (1893); Wallach und Arny, ibid. **291**, 346 (1896). — [3]) Ibid. **281**, 140 (1894).

über; durch Addition von 1 Mol. Chlorwasserstoff wird dieses in Di
pentenmonohydrochlorid (S. 793) verwandelt, welches mit Silberoxy
Terpineol liefert (bisher ist diese Umwandlung doch nur mit der eine
Komponente des Dipentens, dem Limonen, ausgeführt worden):



Verbindungen der Iron- und Jonongruppe.

Zu den Monoketonen der Cyklohexangruppe mit zwei Äthylen
bindungen gehören das in der Natur vorkommende Iron, $C_{13}H_{20}O$, sowi
seine künstlich dargestellten Verwandten, α- und β-Jonon, $C_{13}H_{20}O$
welche indes eine der Doppelbindungen in einer Seitenkette enthalte
und daher Derivate des Tetrahydrobenzols sind.

Das Iron wurde von Tiemann und Krüger[1]) als Riechstoff de
Iriswurzel (von *Iris florentina*, *Iris germanica* und *Iris pallida*) erkannt
in reinem Zustande gewonnen und zur Konstitution aufgeklärt. Da
Veilchen- oder Irisöl stammt hauptsächlich aus den Wurzeln der erst

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2675 (1893); **28**, 1754 (1895); vgl
auch Tiemann und de Laire, ibid. **26**, 2010 (1893); Tiemann, ibid. 31
808 (1898); Haarmann und Reimer, ibid. **27**, Ref. 282 (1894).

genannten Pflanze; es wird besonders in der Provinz Florenz gewonnen und stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbliche Masse von ziemlich fester Konsistenz und intensivem Veilchengeruch dar. Seinem Hauptanteil nach besteht das Öl aus Myristinsäure (etwa 85 Proz.). Daneben sind Iron, Myristinsäuremethylester, Ölsäure und deren Ester, sowie Ölsäurealdehyd in kleiner Menge vorhanden. Bei der Wasserdampfdestillation geht das Iron am leichtesten über und läßt sich, nachdem die flüchtigen Ester mit alkoholischer Kalilauge verseift worden sind, durch eine erneute Wasserdampfdestillation gewinnen und durch Destillation im Vakuum reinigen (Tiemann und Krüger).

Das reine Iron destilliert unter 16 mm Druck bei 144° über, besitzt bei 20° die Dichte 0,939 und ist in den gewöhnlichen Solventien außer Wasser leicht löslich. Es dreht in 100 mm langer Schicht ungefähr 40° nach rechts. Der Geruch ist scharf und im konzentrierten Zustande völlig verschieden von dem der Veilchen. Das Oxim, $C_{13}H_{20}:NOH$, schmilzt bei 121,5°, das p-Bromphenylhydrazon, $C_{13}H_{20}:N_2H\,C_6H_3Br$, bei 140 bis 145°.

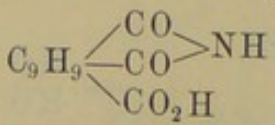
Wie erwähnt, stellten Tiemann und Krüger die Konstitution des Irons fest, und zwar sind folgende Abbaureaktionen von Wichtigkeit.

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor spaltet Iron 1 Mol. Wasser ab und geht in den Kohlenwasserstoff Iren, $C_{13}H_{18}$, über, ein an der Luft leicht verharzendes Öl vom Siedep. 113 bis 115° bei 9 mm Druck. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure- oder Kaliumpermanganatlösung entsteht eine Reihe von Oxydationsprodukten, deren Zusammensetzung aus der folgenden Formelreihe ersichtlich ist:

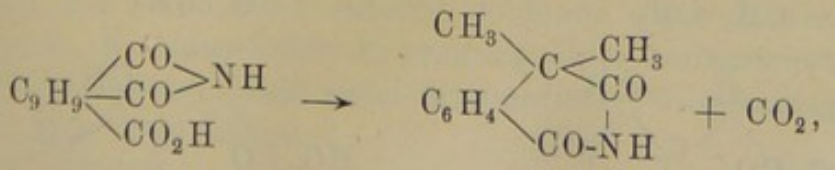
$$\underset{\text{Iron}}{C_{13}H_{20}O} \rightarrow \underset{\text{Iren}}{C_{13}H_{18}} \rightarrow \underset{\text{Trioxydehydroiren}}{C_{13}H_{16}O_3} \rightarrow \underset{\text{Iregenondicarbonsäure}}{C_{13}H_{14}O_5}$$

$$\rightarrow \underset{\text{Iregenontricarbonsäure}}{C_{13}H_{12}O_7} \rightarrow \underset{\text{Joniregentricarbonsäure}}{C_{12}H_{12}O_6}$$

Die Joniregentricarbonsäure, $C_9H_9(CO_2H)_3$, wird bei der trockenen Destillation ihres Ammoniumsalzes in die zugehörige Imidsäure,



verwandelt. Durch Erhitzen des Silbersalzes dieser Säure wird 1 Mol. Kohlendioxyd abgespalten, unter Bildung von Dimethylhomophtalsäureimid:

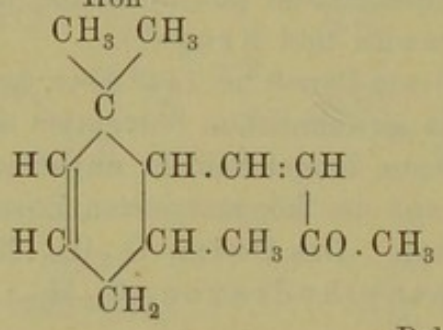


einer Verbindung, welche früher von Gabriel[1]) dargestellt worden war.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1198 (1887).

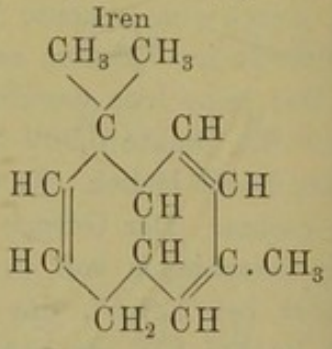
Aus dem Gang der Oxydation des Irens und den weiteren Umwandlungen der Joniregentricarbonsäure gelangten Tiemann und Krüger zu der aus folgendem Schema ersichtlichen Konstitution des Stammkörpers und seiner Abbauprodukte. Zunächst entsteht aus dem Iron, welches als Trimethyltetrahydrocinnamylmethylketon aufzufassen ist, unter Bildung eines neuen kondensierten Dihydrobenzolringes das Iren und in diesem wird durch die Oxydation ein Benzolkern, unter Bildung eines hypothetischen Kohlenwasserstoffes, des Dehydroirens, geschaffen.

Iron



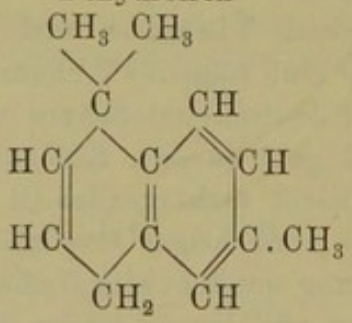
$\xrightarrow{-H_2O}$

Iren



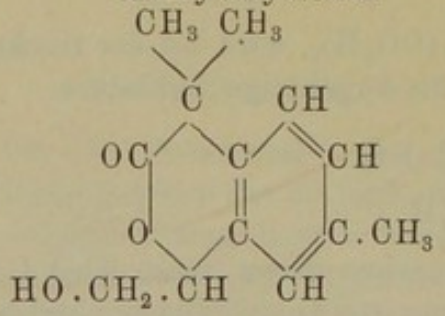
Dehydroiren

$\xrightarrow{-2H}$



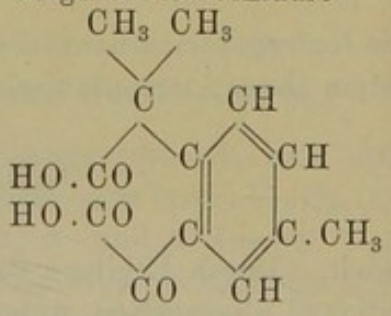
Dann findet der oxydative Eingriff in dem rückständigen Dihydrobenzol statt unter Erzeugung des Trioxydehydroirens, welches als ein Oxylakton aufgefaßt werden kann. Aus diesem leiten sich dann die übrigen Oxydations- und Abbauprodukte ab:

Trioxydehydroiren



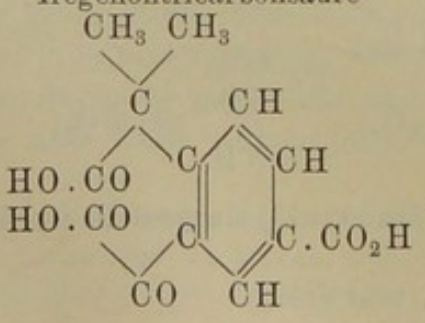
$\rightarrow$

Iregenondicarbonsäure



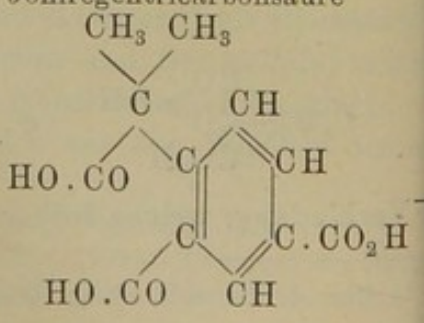
Iregenontricarbonsäure

$\rightarrow$



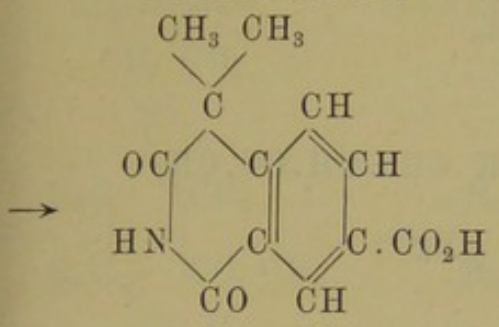
$\rightarrow$

Joniregentricarbonsäure

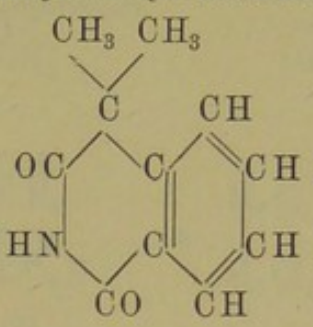


$\rightarrow$

Imid der letzteren



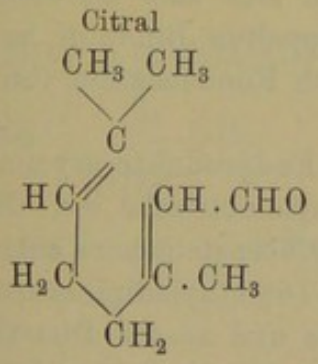
Dimethylhomophtalsäureimid



Da diese Abbauprodukte, mit Ausnahme des Irens, der Benzolreihe angehören, werden sie hier nicht weiter beschreibend berücksichtigt.

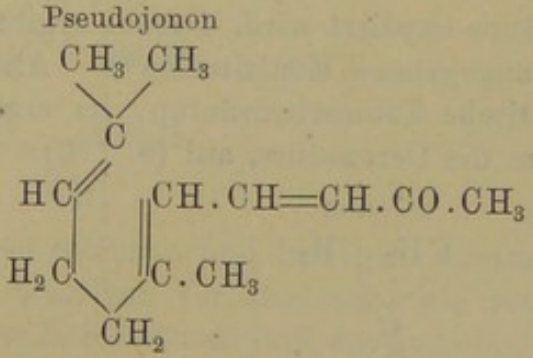
α- und β-Jonon, $C_{13}H_{20}O$, stellen die Produkte der synthetischen Versuche dar, welche Tiemann und Krüger, auf die obigen Resultate der oxydativen Spaltung des Irons gestützt, zu dem Wiederaufbau des wertvollen Riechstoffes ausführten[1]). Sie gingen dabei von dem als Naturprodukt (in dem „Lemongrasöl") leicht zugänglichen, ungesättigten aliphatischen Aldehyd Citral aus, und kondensierten es zunächst mit Aceton. Das dabei entstehende Pseudojonon, welches noch aliphatisch gebaut ist:

Citral



$+ CH_3.CO.CH_3 = H_2O +$

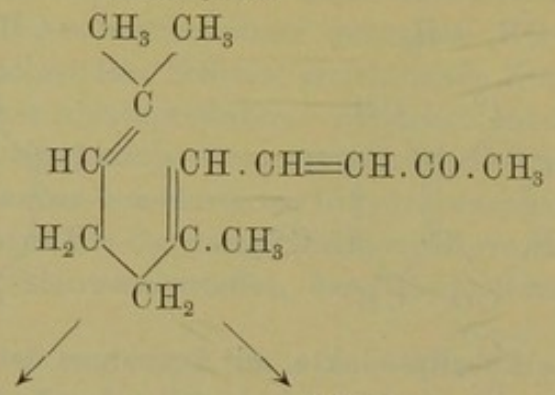
Pseudojonon

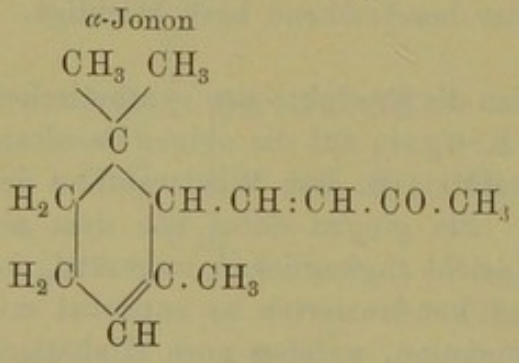


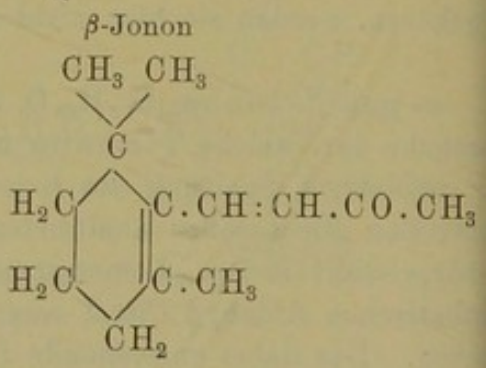
geht beim Kochen mit Schwefelsäure in ein Gemenge des α- und β-Jonons über, und zwar entsteht α-Jonon unter Anwendung einer verdünnten, β-Jonon unter Anwendung einer konzentrierteren Säure. Ihre Bildung erfolgt, wohl unter intermediärer Wasseranlagerung (vgl. S. 761), nach dem Schema:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2691; Haarmann und Reimer, ibid. **27**, Ref. 319, 768 (1894); Tiemann, ibid. **31**, 808, 867, 1736, 2313 (1898); **32**, 827 (1899); Tiemann und Schmidt, ibid. **33**, 3703 (1900).

Pseudojonon





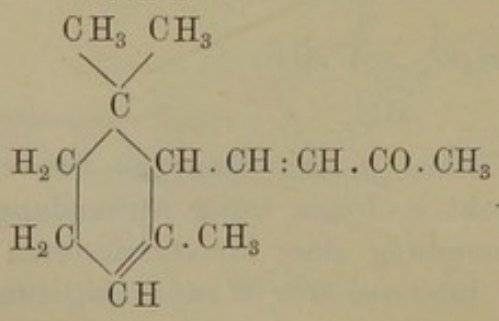


Wie hieraus ersichtlich, unterscheiden sich also die Jonone von dem Iron nur durch die Stellung der doppelten Bindung im Kerne.

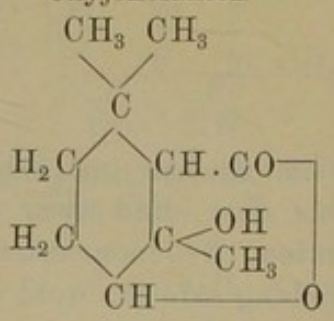
α- und β-Jonon entstehen ferner durch Kondensation von α- und β-Cyklocitral (S. 760) mit Aceton.

Bei der Oxydation liefert α-Jonon als Endprodukte asymmetrische ββ-Dimethyladipinsäure, woraus weiter asymmetrische αα-Dimethylglutarsäure und asymmetrische αα-Dimethylbernsteinsäure entstehen[1]). β-Jonon geht dagegen in asymmetrische αα-Dimethyladipinsäure über[2]), welche weiter zu as-αα-Dimethylglutarsäure und as-αα-Dimethylbernsteinsäure oxydiert wird. Daraus ergibt sich für die beiden Körper die oben angegebene Konstitution[3]). Als Zwischenprodukte treten zwei aliphatische Ketocarbonsäuren, im ersten Falle die Isogeronsäure, im zweiten die Geronsäure, auf (S. 770):

α-Jonon

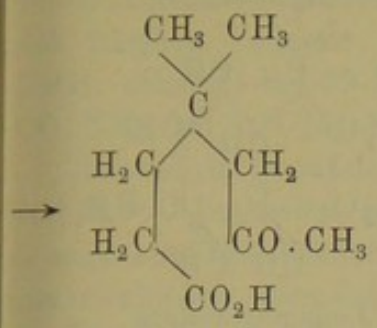


Oxyjonolakton

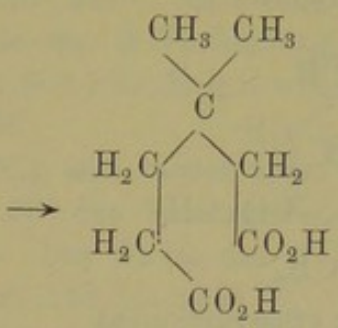


[1]) Tiemann u. Krüger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2693 (1893). — [2]) Tiemann, ibid. **31**, 872 (1898). — [3]) Vgl. auch Barbier u. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] **15**, 1002 (1896).

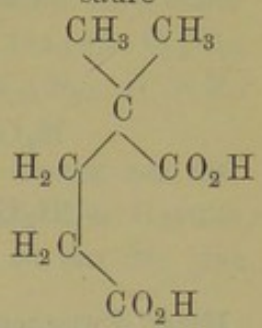
Isogeronsäure



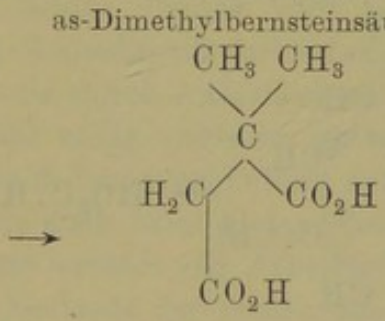
as-$\beta\,\beta$-Dimethyladipinsäure



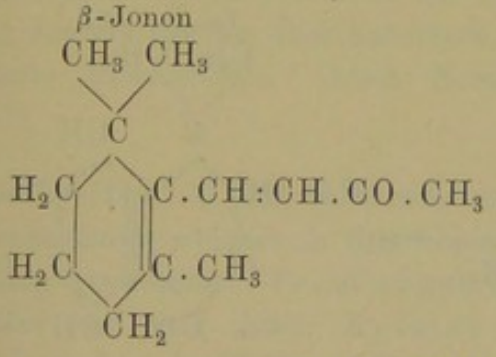
as-Dimethylglutarsäure



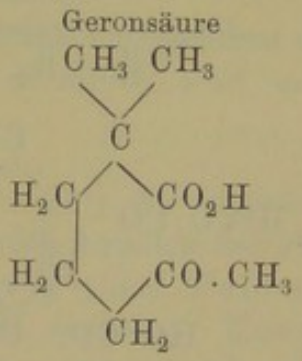
as-Dimethylbernsteinsäure



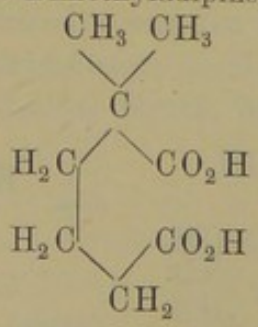
β-Jonon



Geronsäure



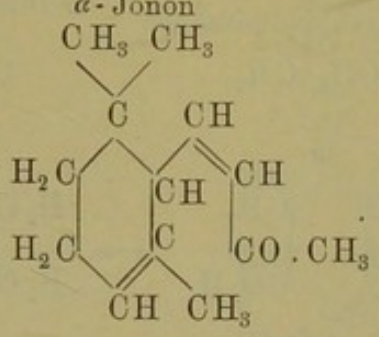
as-$\alpha\,\alpha$-Dimethyladipinsäure



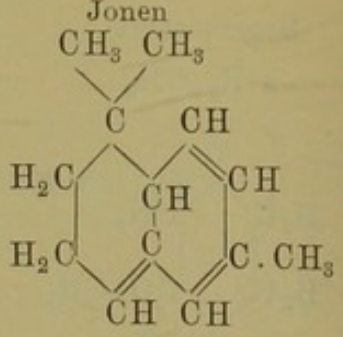
Der Zusammenhang zwischen α-Jonon und Iron geht daraus hervor, daß ersteres unter genau denselben Verhältnissen, wie von Iron zum Iren führt, einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Jonen, $C_{13}H_{18}$, liefert, welches unter 10 mm Druck bei 106 bis 107° siedet und das spez. Gew. 0,9338 bei 20° zeigt. Es ist mit Iren isomer und liefert, mit Chromsäure bzw. Kaliumpermanganat oxydiert, eine Reihe von Abbauprodukten, deren letzte Glieder, die Joniregentricarbonsäure und Dimethylhomophtalsäure, mit den Endprodukten der Oxydation von Iren (S. 817) identisch sind. Der Reihe nach haben Tiemann und Krüger[1]) folgende Körper beim Abbau des α-Jonons erhalten:

[1]) Tiemann u. Krüger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2693 (1893).

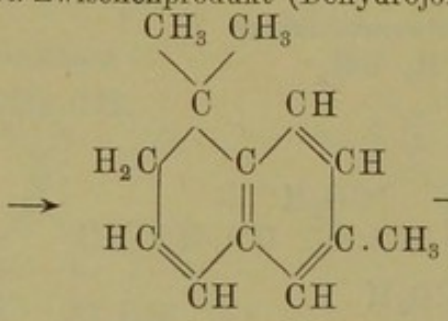
α-Jonon



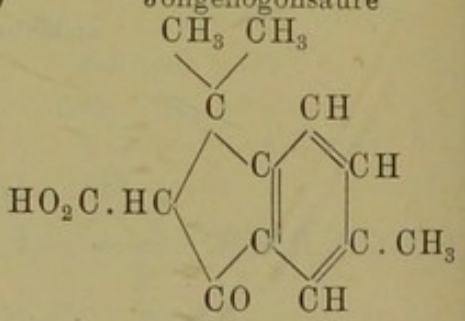
→ Jonen



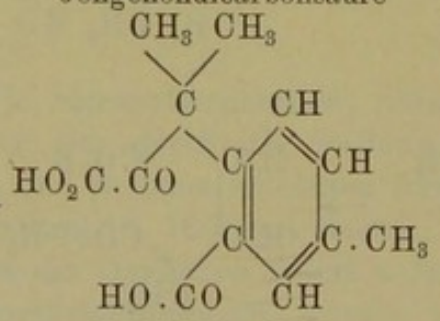
→ Hypot.-Zwischenprodukt (Dehydrojonen)



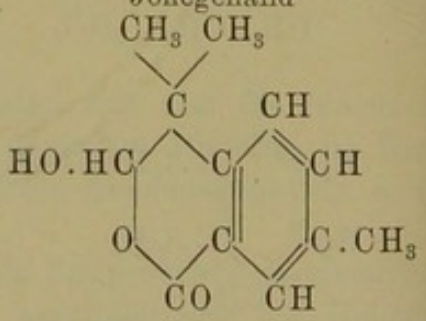
→ Jongenogonsäure



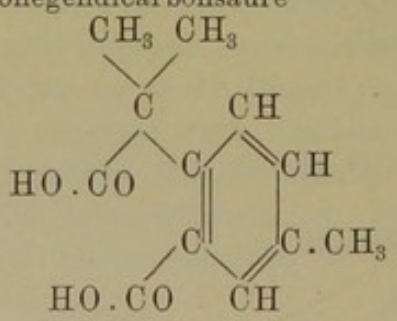
→ Jongenondicarbonsäure



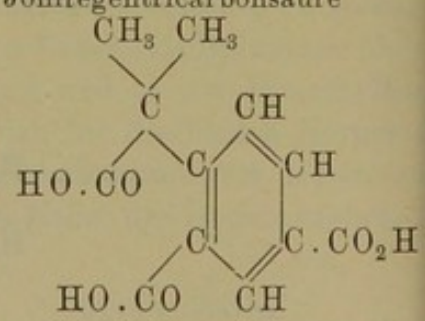
→ Jonegenalid



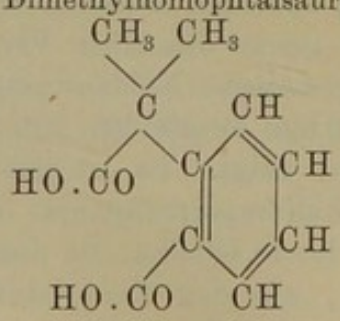
→ Jonegendicarbonsäure



→ Joniregentricarbonsäure



→ Dimethylhomophtalsäure



Bei der erschöpfenden Bromierung des Jonens aus α- und β-Jonon erhielten v. Baeyer und Villiger[1]) Derivate des Naphtalins.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2432 (1899).

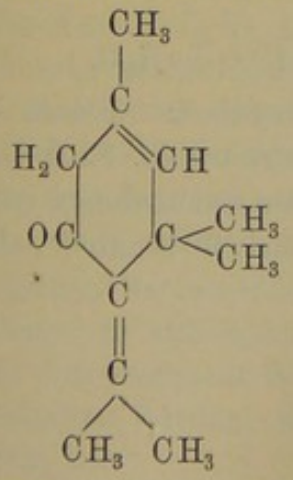
α-Jonon ist ein Öl, welches unter 12 mm Druck bei 127,6° siedet und die Dichte 0,9301 bei 20° hat[1]). Es riecht etwas voller und süßer nach frischen Veilchen, wie die β-Verbindung. Das Oxim, $C_{13}H_{20}$: NOH, schmilzt bei 89 bis 90°, das Semicarbazon, $C_{13}H_{20}$: N.NH. $CO.NH_2$, bei 107 bis 108°.

β-Jonon ist ebenfalls ölig und siedet unter 10 mm Druck bei 127 bis 128,5°. Es besitzt bei 20° das Volumgewicht 0,9442. Der Geruch ist angenehm veilchenartig. Das Oxim des β-Jonons ist ein Öl, das Semicarbazon schmilzt bei 148 bis 149°[2]).

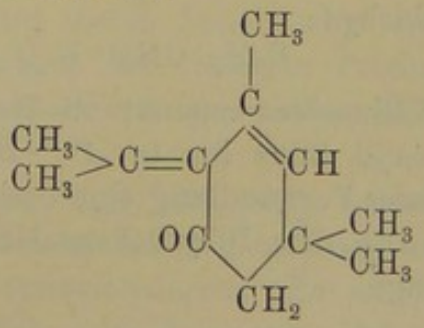
Die Trennung der beiden Jonone wird nach Tiemann durch Auskristallisieren der α-Jononbisulfitverbindungen beim Abkühlen erzielt. Chuit[1]) bewirkte sie durch Aussalzen mit Natriumchlorid, worin das α-Jononnatriumdisulfit völlig unlöslich ist und beim Abkühlen auskristallisiert, während die β-Jononverbindung entweder in Lösung bleibt oder als ölige Schicht, die auch beim Abdampfen keine Kristalle liefert, abgeschieden wird. Sonst enthält die Arbeit von Chuit eine sehr genaue Untersuchung der Derivate der beiden Jonone.

Die Jonone werden fabrikatorisch dargestellt und gehören zu den wichtigsten Riechstoffen. Auch Homologe derselben sind erhalten worden[3]).

Als Xyliton, $C_{12}H_{18}O$, wurde von Pinner[4]) ein ungesättigtes Keton bezeichnet, welches in den höher siedenden Anteilen der Phorondarstellung vorkommt. Es ist zuerst von Löwig[5]) und Weidmann[6]) beobachtet und von ihnen Xylitöl genannt worden. Kerp und Müller[7]), welche das Xyliton näher untersuchten, haben es als cyklische Verbindung angesprochen, der eine von den folgenden Formeln zukäme, da es eine Benzylidenverbindung, $C_{19}H_{24}O$, als bewegliches Öl vom Siedep. 230 bis 240° unter 14 mm Druck, liefert:



oder



[1]) Chuit, Chem. Centralbl. **1904**, I, 280. — [2]) Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 870, 874 (1898); vgl. Chuit, loc. cit. — [3]) Haarmann und Reimer, Chem. Centralbl. **1902**, I, 235, 445. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 589 (1882). — [5]) Pogg. Ann. **43**, 620 (1838). — [6]) Ibid. **49**, 301 (1840); **50**, 275 (1840). — [7]) Ann. Chem. Pharm. **299**, 203 (1898).

Das Xyliton ist ein schwerflüssiges, gelbes Öl von Geraniumgeruch, welches bei 120 bis 122° (Druck 14 mm) siedet und ein festes Semicarbazon vom Schmelzp. 174 bis 178° liefert. Dagegen ist das Oxim, $C_{12}H_{18}:NOH$, ölig; es siedet bei 162 bis 164° (Druck 14 mm). Xyliton addiert Brom, aber keinen Bromwasserstoff, und reduziert Kaliumpermanganat. Bei der Oxydation entstehen, neben anderen Produkten, Essigsäure und as-Dimethylbernsteinsäure.

6. Aldehyde der Cyklohexadiëngruppe.

Die einzige bisher bekannte Verbindung dieser Reihe ist das Dihydrobenzaldehyd, $C_6H_7.CHO$, welches Einhorn und Eichengrün[1]) durch Spaltung von Anhydroekgonindibromid, einem Derivat des Alkaloides Cocaïn, mit Soda erhielten:

$$CH_3.NC_7H_9Br_2(CO_2H)N + Na_2CO_3 = CH_3.NH_2 + C_6H_7.CHO + 2\,CO_2 + 2\,NaBr.$$

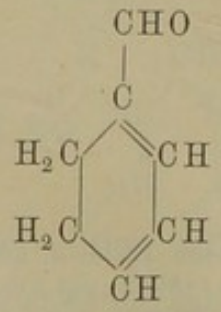
Es scheint auch bei der Einwirkung von Natriumbicarbonat auf n-Methyltroponinjodmethylat, welches mit Tropin verwandt ist, zu entstehen (Ciamician und Silber[2]):

$$C_7H_{10}ON(CH_3)_2J + NaHCO_3 = C_6H_7.CHO + NH(CH_3)_2 + NaJ + CO_2 + H_2O.$$

Der Dihydrobenzaldehyd ist eine nach Benzaldehyd stechend riechende, die Schleimhäute stark angreifende Flüssigkeit, welche unter 120 mm Druck bei 121 bis 122° siedet und das spez. Gew. 1,0202 bei 14,5° besitzt. Er zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds, vereinigt sich mit Natriumbisulfit und bildet ein Oxim, $C_7H_8:NOH$, vom Schmelzp. 43 bis 44°, sowie ein Phenylhydrazon, $C_7H_8:N_2H.C_6H_5$, welches bei 127 bis 128° schmilzt. Von Ferricyankalium wird er zu Benzaldehyd:

$$C_6H_7.CHO + O = C_6H_5.CHO + H_2O,$$

von Kaliumpermanganat zu Benzoësäure oxydiert. Frisch gefälltes Silberoxyd führt ihn in $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure (S. 825) über. Da bei dieser Verwandlung eine Umlagerung kaum anzunehmen ist, erteilte Einhorn dem Dihydrobenzaldehyd die Konstitution einer $\Delta^{1,3}$-Verbindung:



[1]) Einhorn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1227 (1887); **26**, 454 (1893); Einhorn u. Eichengrün, ibid. **23**, 2870 (1890). — [2]) Ibid. **29**, 492 (1896).

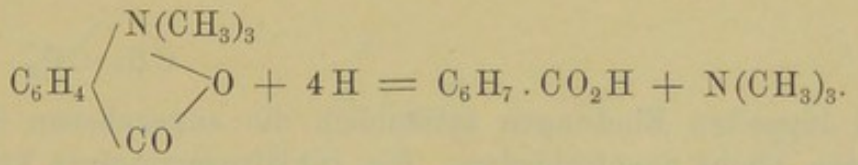
Nach Willstätter[1]) wäre ein unbeständiges Cycloheptadiënon als Zwischenprodukt bei der Spaltung des Ekgonindibromids anzunehmen, woraus dann der Dihydrobenzaldehyd hervorgehen würde.

7. Carbonsäuren der Cyklohexadiënreihe.

a) Einbasische Säuren.

Die einfachsten Glieder dieser Reihe stellen die Dihydrobenzoësäuren, $C_6H_7.CO_2H$, dar, von denen fünf Strukturisomeren zu erwarten sind aber nur eine, die

$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure oder Cyklohexadiën-1,3-carbonsäure-1, bekannt ist. Sie entsteht bei der Oxydation des oben genannten Dihydrobenzaldehyds (Einhorn und Eichengrün[2]), sowie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf m-Trimethylaminobenzoësäure (Willstätter und Kahn[3]):



Die Säure kristallisiert beim Ausfrieren der wässerigen Lösung in federartigen Kristallen vom Schmelzp. 94 bis 95°, besitzt einen an Caneel erinnernden Geruch, geht beim stärkeren Erhitzen in Benzoësäure über und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Von den Salzen ist das hellgrün gefärbte, in Wasser unlösliche Kupfersalz charakteristisch. Mit Brom verbindet sich die Säure zu einem bei 166° schmelzenden Dibromid, $C_6H_7Br_2.CO_2H$, sowie zu einem Tetrabromid, $C_6H_7Br_4.CO_2H$, welches bei 183° schmilzt.

Das Amid, $C_6H_7.CO.NH_2$, wird durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des flüssigen Produktes in starken Ammoniak erhalten. Es kristallisiert aus heißem Wasser in feinen, bei 105° schmelzenden Nadeln.

Ein isomeres Dihydrobenzamid, $C_6H_7.CO.NH_2$, erhielt Hutchinson[4]) durch Reduktion einer stets alkalisch gehaltenen wässerig-alkoholischen Benzamidlösung mit Natriumamalgam. Es scheidet sich aus Wasser in silberglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 152 bis 153° ab. Die entsprechende Säure konnte aus dem Amid in reinem Zustande nicht erhalten werden, da sie bei der Hydrolyse stets mit Benzoësäure vermischt ist.

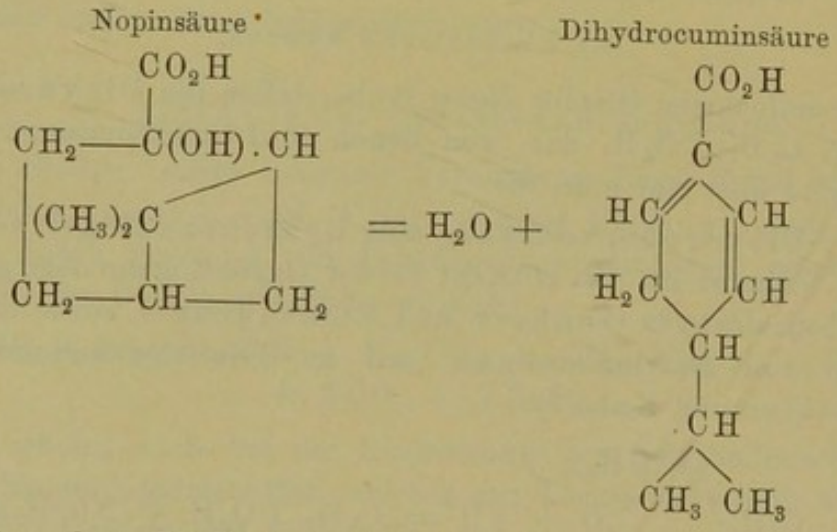
In analoger Weise stellte der genannte Forscher das Dihydro-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1545 (1898). — [2]) Ibid. **23**, 2886 (1890); Einhorn, **26**, 454 (1893). — [3]) Ibid. **37**, 1859 (1904). — [4]) Ibid. **24**, 173 (1891).

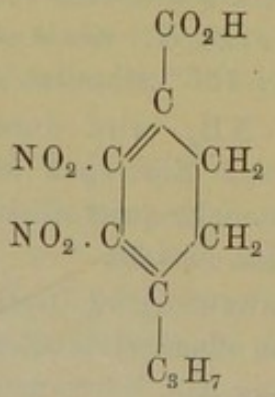
o-toluylamid, $CH_3 . C_6H_6 . CO . NH_2$, dar. Es schmilzt bei 155 bis 156°.

Dihydrocuminsäure oder Isopropyl-4-cyklohexadiën-carbonsäure-1, $C_3H_7 . C_6H_6 . CO_2H$, erhielten v. Baeyer und Villiger[1]) beim Erhitzen von Nopinsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade:



Ob die doppelten Bindungen tatsächlich die angegebenen Stellungen einnehmen, bleibt unentschieden. Die Dihydrocuminsäure kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gitterartig verwachsenen, prismatischen Kristallen, welche bei 130 bis 133° schmelzen und unter 14 mm Druck bei 176° unzersetzt sieden. Sie geht bei der Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung in Cuminsäure über.

Als eine Dinitro-5, 6-dihydrocuminsäure nachstehender Konstitution:



faßte Ditmar[2]) eine Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_6$ auf, welche durch Einwirkung von roter, rauchender Salpetersäure auf Kautschuk entsteht. Die Säure ist amorph und bildet einen Methylester, $C_{11}H_{14}O_6N_2$, woraus durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat gebildet wird. Letzteres ist ein orangerotes, bei 72° schmelzendes Pulver von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_7N_2$.

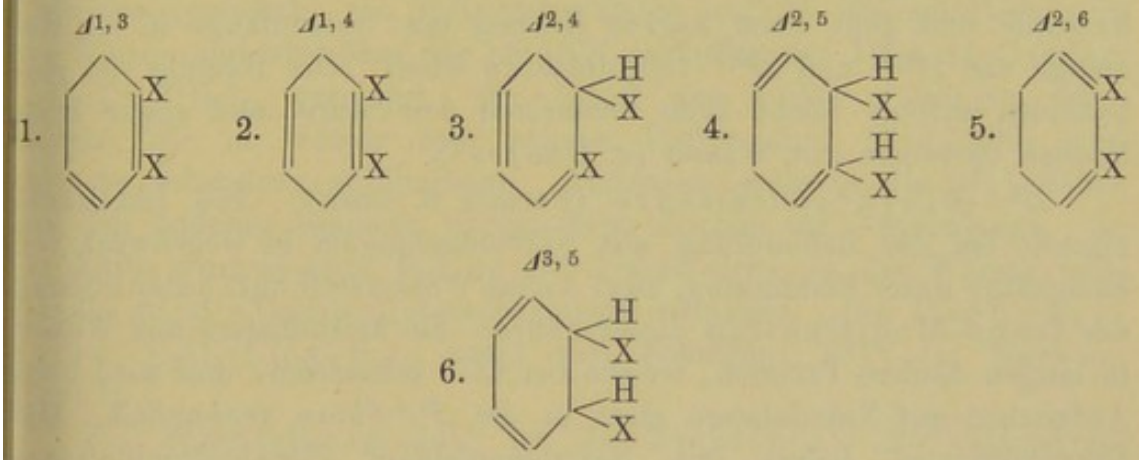
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1926 (1896). — [2]) Monatsh. f. Chem. **25**, 464 (1904); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2430 (1904).

b) Dicarbonsäuren.

Die einfachsten und zugleich theoretisch wichtigsten Glieder dieser Reihe stellen die Dihydrophtalsäuren und Dihydroterephtalsäuren dar, welche von v. Baeyer dargestellt und eingehend untersucht worden sind. In bezug auf ihre Bildung und Konstitution weisen wir auf S. 39 und 45 des theoretischen Teiles hin.

Dihydrophtalsäuren, $C_6H_6(CO_2H)_2$. Von den sechs nach der Theorie möglichen strukturisomeren Säuren dieses Typus (das Carboxyl wird mit X bezeichnet):



sind nur 2., 3., 5. und 6. dargestellt worden. Die Säure 6. kommt außerdem in zwei stereomeren Formen vor, deren Konfiguration auf cis-trans-Isomerie beruht.

Bei der alkalischen Hydrierung von Phtalsäure in der Kälte mit Natriumamalgam, unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlendioxyd, entsteht als erstes Produkt die $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure (v. Baeyer und Astie[1]). Dieselbe Säure (Formel 5. oben) erhielt v. Baeyer[2]) später durch Kochen von $\Delta^{2,4}$- und $\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure mit Natronlauge. Sie kristallisiert aus heißem Wasser in triklinen Nadeln, welche bei 215° schmelzen, und wird beim längeren Kochen mit konzentrierter Kalilauge zum Teil in die $\Delta^{2,4}$-Säure zurückverwandelt. Durch Hydrierung mit Natriumamalgam in der Wärme wird Δ^{2}- und Δ^{4}-Tetrahydrophtalsäure gebildet. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid, $C_6H_6(CO)_2O$, welches große, bei 83 bis 84° schmelzende Tafeln oder Prismen bildet.

$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure (Formel 3. oben) wird durch Kochen des Dihydrobromids der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure mit methylalkoholischem Kali, sowie durch Umlagerung der $\Delta^{2,6}$-Säure (siehe oben) erhalten (v. Baeyer[2]). Die über das Anhydrid gereinigte Säure ist in Wasser viel leichter löslich wie die $\Delta^{2,6}$-Säure und kristallisiert daraus in

[1]) Ann. Chem. Pharm. **258**, 188 (1898). — [2]) Ibid. **269**, 199 (1892).

kurzen, bei 178 bis 179° schmelzenden Prismen. Beim Aufkochen mit Acetanhydrid geben die Säure und ihr Anhydrid das Anhydrid der $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure. Natriumamalgam führt die $\Delta^{2,4}$-Säure in cis-Δ^{4}-Tetrahydrophtalsäure über.

Die Bildung des Anhydrids, $C_6H_6(CO)_2O$, der $\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure, welches bei 102 bis 104° schmilzt, erfolgt schon beim Stehen mit Acetanhydrid in der Kälte.

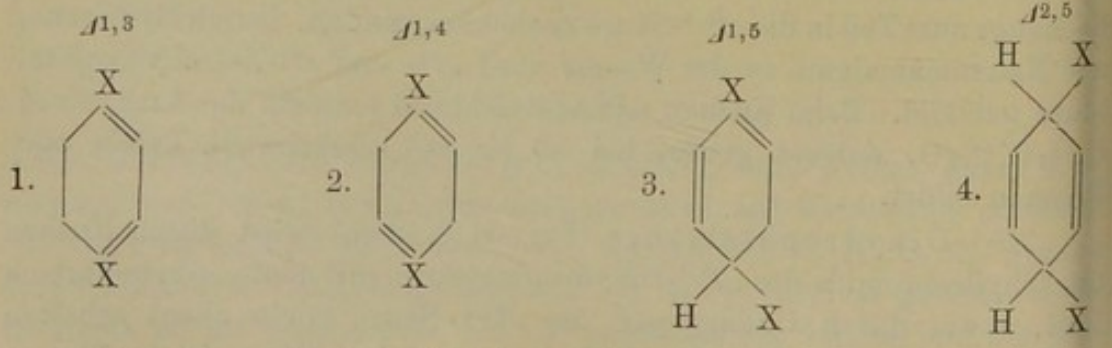
$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure (nach der obigen Formel 2. konstituiert) wird aus ihrem bei 134 bis 135° schmelzenden Anhydrid, $C_6H_6(CO)_2O$, dessen Bildung aus der $\Delta^{2,4}$-Säure oben angegeben wurde, bei der Hydrolyse erhalten. Sie bildet große, bei 153° schmelzende Kristalle und geht beim kurzen Kochen mit Natronlauge in ein Gemenge von $\Delta^{2,4}$- und $\Delta^{2,6}$-Dihydrosäure über. Die Bildung des Anhydrides erfolgt leicht beim Schmelzen der Säure und sogar beim Kochen derselben mit Wasser (v. Baeyer[1]).

$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure (Formel 6. oben). Die Phtalsäure nimmt, bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Gegenwart von Essigsäure unter Eiskühlung, zwei Atome Wasserstoff auf, unter Bildung der trans-Modifikation dieser Säure. Sie kristallisiert aus Wasser in langen flachen Prismen, welche bei 210° schmelzen, und wird beim Aufkochen mit Natronlauge glatt in die $\Delta^{2,6}$-Säure verwandelt. Das Dihydrobromid liefert mit Natriumamalgam Hexahydrophtalsäure (v. Baeyer[2]).

Die cis-Modifikation entsteht beim längeren Kochen der trans-Säure mit Essigsäureanhydrid und Erwärmen des Produktes mit Wasser. Die Säure wird über das Bleisalz gereinigt und scheidet sich aus Äther in großen Prismen aus, welche bei 173 bis 175° schmelzen. Sie verhält sich chemisch wie die trans-Modifikation (v. Baeyer).

Das Anhydrid, $C_6H_6(CO)_2O$, welches beim Erwärmen der Säure mit Essigsäureanhydrid entsteht, schmilzt bei 99 bis 100°.

Von den **Dihydroterephtalsäuren**, $C_6H_6(CO_2H)_2$, sind folgende vier Strukturisomeren möglich, die sämtlich bekannt sind:



Außerdem kommt die $\Delta^{2,5}$-Säure in zwei stereomeren Modifikationen vor.

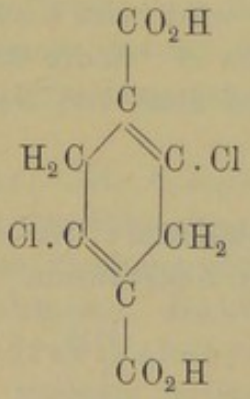
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **269**, 204 (1892). — [2]) Ibid. **269**, 189 (1892).

$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure (Formel 1.) ist durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus der $\alpha\alpha$-Dibromhexahydroterephtalsäure sowie dem Dibromid der Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure erhalten worden[1]). Sie wird aus heißem Wasser in mikroskopischen Kristallen erhalten, die erst in 19000 Tln. kalten Wassers löslich sind. Die Säure wird beim Kochen mit Natronlauge in die $\Delta^{1,4}$-Säure verwandelt und geht mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Eisessig in cis- und cis-trans-Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure über. Der Dimethylester, $C_6H_6(CO_2CH_3)_2$, schmilzt bei 85°, der Diphenylester, $C_6H_6(CO_2C_6H_5)_2$, bei 175°.

$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure (Formel 2. oben) ist das erste Einwirkungsprodukt von Natriumamalgam auf die Terephtalsäure in der Wärme und wird über den bei 130° schmelzenden Dimethylester, $C_6H_6(CO_2CH_3)_2$, gereinigt. Sie bildet aus heißen Lösungen feine Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind (1 : 17000) und ohne zu schmelzen sublimieren. Außerdem entsteht die $\Delta^{1,4}$-Säure aus den anderen isomeren Säuren beim Kochen mit Natronlauge. In der Kälte wird es zum Teil zu Δ^{2}-Tetrahydro-, in der Wärme vollständig zu Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure reduziert. Der Diphenylester, $C_6H_6(CO_2C_6H_5)_2$, zeigt den Schmelzp. 191° (v. Baeyer, Herb[2]).

Ein Substitutionsprodukt ist die Dichlor-2,5-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäure:



welche neben p-Dioxyterephtalsäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureester bei 100° entsteht[3]). Sie schmilzt, aus heißem, sehr verdünntem Alkohol kristallisiert, bei 272 bis 275° unter Zersetzung und bräunt sich vorher bei etwa 210°. Mit Natriumamalgam entsteht $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure neben Salicylsäure. Der Dimethylester, $C_6H_4Cl_2(CO_2CH_3)_2$, kristallisiert in Täfelchen und schmilzt bei 109 bis 110°.

---

[1]) v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **251**, 302 (1889); Herb, ibid. **258**, 23 (1890). — [2]) Vgl. Stollé, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 392 (1900). — [3]) Levy und Andreocci, ibid. **21**, 1464 (1888); Levy und Curchod, ibid. **22**, 2106 (1889).

$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure (Formel 3.), das erste Umwandlungsprodukt der sehr labilen $\Delta^{2,5}$-Säure, entsteht beim Kochen derselben mit Wasser und bildet aus heißem Wasser rhomboëderartige Kristalle, die unter Zersetzung schmelzen. Natronlauge führt sie, in der Kälte langsam, beim Kochen sofort in die $\Delta^{1,4}$-Säure über. Natriumamalgam reduziert sie in der Kälte zu Δ^{2}-Tetrahydroterephtalsäure. Der Dimethylester wird an der Luft rasch verharzt.

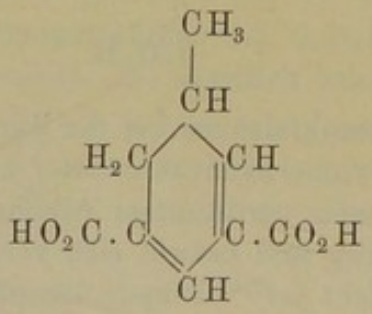
$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure, deren Konstitution aus der Formel 4. oben hervorgeht, kommt in zwei geometrischen isomeren Formen vor, welche gleichzeitig bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Kohlendioxyd auf die teilweise gefrorene Lösung der Terephtalsäure entsteht. Aus der fortwährend fast auf dem Gefrierpunkte gehaltenen Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure die trans-Säure, während die cis-Säure in der Lösung bleibt und mit Äther aufgenommen werden kann (v. Baeyer, Herb).

Die trans-Säure kristallisiert aus Essigester in Prismen, welche in 310 Tln. kalten Wassers löslich sind. Der Diphenylester, $C_6H_6(CO_2C_6H_5)_2$, schmilzt bei 146°.

Die cis-Säure ist in etwa 10 Tln. kalten Wassers löslich, äußerst leicht in heißem, und kristallisiert aus Wasser in großen Tafeln, aus Äther in Blättern. Der Dimethylester, $C_6H_6(CO_2CH_3)_2$, schmilzt bei 77°.

Die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure wird beim Kochen mit Wasser in die $\Delta^{1,5}$-Säure, mit Natronlauge in die $\Delta^{1,4}$-Säure übergeführt. Sie nimmt direkt vier Atome Brom auf, wird aber von Natriumamalgam nicht weiter hydriert.

Ein Derivat der Isophtalsäure ist die Dihydrouvitinsäure, $CH_3 . C_6H_5(CO_2H)_2$, von der Konstitution



Sie wurde von Wolff und Heip[1]) durch Kohlendioxydabspaltung aus der Methyldihydrotrimesinsäure (siehe unten) erhalten und bildet aus heißem Wasser kleine Prismen, welche bei 235 bis 236° schmelzen.

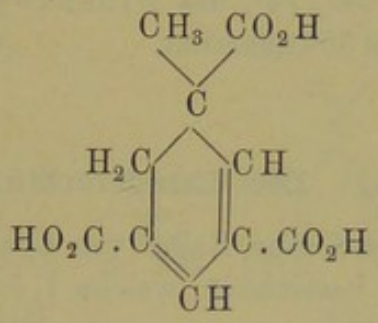
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **305**, 125 (1899); vgl. Fink, ibid. **122**, 182 (1862).

Von Natriumamalgam wird sie zu einer Tetrahydrouvitinsäure (S. 775) reduziert.

c) Tri- und Polycarbonsäuren.

Methyldihydrotrimesinsäure, $CH_3.C_6H_4(CO_2H)_3$, von der mutmaßlichen Konstitution einer $\Delta^{2,4}$-Säure:



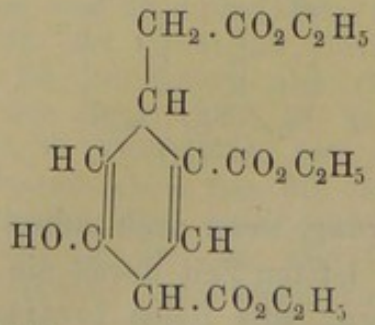
entsteht neben Oxalsäure durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit Natronlauge (Wolff und Heip[1]):

$$4\,C_3H_4O_3 = C_{10}H_{10}O_6 + C_2H_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Die Säure ist ein sandiges Pulver, welches 1 Mol. Kristallwasser enthält. Die bei 100° getrocknete Substanz zersetzt sich bei 195° unter Kohlendioxydentwickelung und Bildung unter anderen von Methyldihydrouvitinsäure (siehe oben). Die Abspaltung des einen Carboxyls findet auch sonst sehr leicht statt, wie beim Kochen mit Barytwasser und sogar durch heißes Wasser bei 90 bis 92°. Die Säure addiert kein Brom, wird aber von Natriumamalgam zu Methyltetrahydrotrimesinsäure hydriert.

Der Trimethylester, $CH_3.C_6H_4(CO_2CH_3)_3$, kristallisiert aus Äther in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 76°.

Durch Einwirkung von trocknem Natriumäthylat auf Glutaconsäureester erhielten v. Pechmann, Bauer und Obermüller[2]) den Triäthylester einer Dihydrooxyphenylessigdicarbonsäure bzw. dessen tautomere Ketoform, welchem vorläufig die folgende Konstitution gegeben wurde:



Der Ester schmilzt bei 82°.

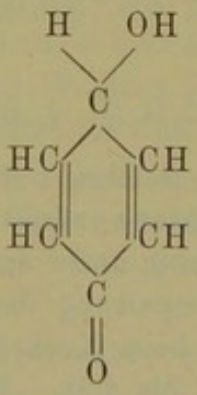
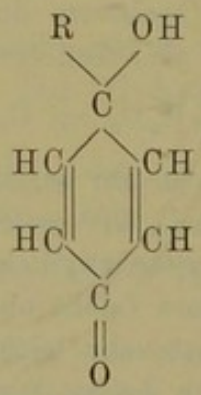
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 305, 125 (1899); vgl. Fink, ibid. 122, 182 (1862). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2113 (1904).

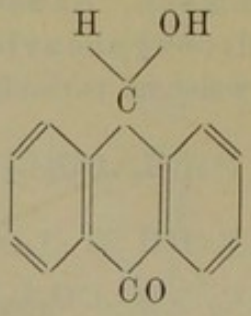
Durch Hydrierung von Diamidopyromellitsäureäthylester entsteht nach Nef[1]) der Dihydrodiamidopyromellitsäureäthylester, $C_6H_2(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_4$, welcher bei 212° schmilzt. Ferner erhielt der genannte Forscher durch Behandlung von Diacetyl- und Dibenzoyldioxypyromellitsäuremethylester mit Zinkstaub und Salzsäure die entsprechenden Dihydroester, von denen das Diacetylderivat, $C_6H_2(O.CO.CH_3)_2(CO_2CH_3)_4$, bei 173°, das Dibenzoylderivat, $C_6H_2(O.CO.C_6H_5)_2(CO_2CH_3)_4$, bei 135° schmilzt.

Anhang: Die Chinolverbindungen.

Als Chinole[2]) wird eine Reihe von Cyklohexadiën-2,5 sich ableitender Verbindungen bezeichnet, welche 1,4-Ketonalkohole nach den Typen

I.  und II. 

zusammengesetzt sind. Die mit dem Hydrochinon und seinen Homologen isomeren Körper der Formel I, die sekundären Chinole, sind unbeständig und lagern sich in erstere um; in der Kombination des Hexadiënkernes mit zwei Benzolkernen, wie sie in dem längst bekannten Oxanthranol von Gräbe und Liebermann[3]):



vorliegt, ist die Gruppierung, wenn auch unbeständig, existenzfähig.

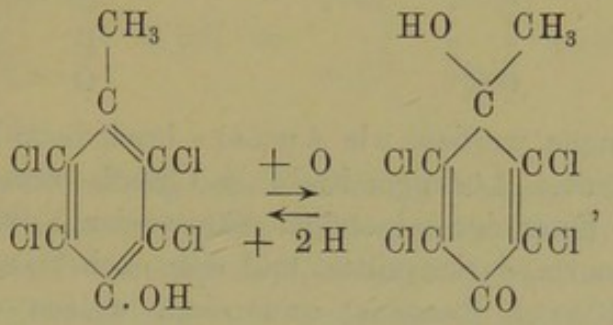
Dagegen ist in der letzten Zeit durch die Arbeiten von Zincke, Auwers und Bamberger eine Reihe tertiärer Chinole bekannt

---

[1]) Nef, Chem. Centralbl. **1890**, II, 234, 235. — [2]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3600 (1900). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 126 (1871); Liebermann, ibid. **212**, 65 (1882).

geworden, die nach der Formel II., worin R ein Alkyl bzw. ein arylsubstituiertes Alkyl darstellt, zusammengesetzt sind.

Den ersten Repräsentanten der tertiären einkernigen Chinole verdanken wir Zincke[1]), welcher im Jahre 1895 fand, daß Tetrachlor-p-kresol bei der Oxydation mit Salpetersäure ein Atom Sauerstoff aufnimmt, unter Bildung eines Körpers, welchem folgende Konstitution zugesprochen wurde:



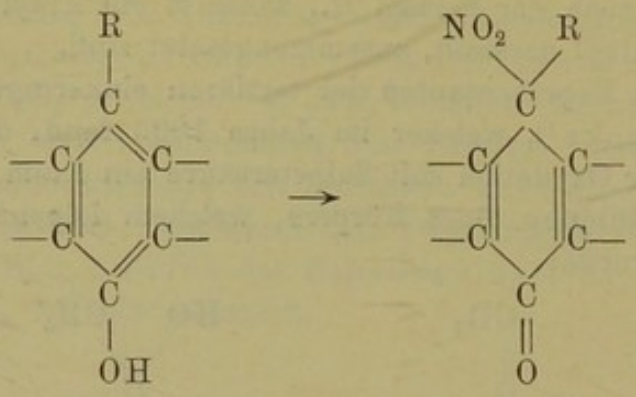
da er alkaliunlöslich und durch Reduktion in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelbar ist. Diese von Anfang an wahrscheinliche Annahme hat sich bei den zahlreichen weiteren Arbeiten des genannten Forschers[2]), sowie durch die eingehenden Untersuchungen von Auwers und seinen Schülern[3]) als richtig herausgestellt. Zur Klärung der Ansichten haben besonders die Arbeiten Bambergers[4]), welcher unter anderen die Darstellung nichtsubstituierter Chinole nach neuen Methoden entdeckte, sehr wesentlich beigetragen.

Für die Chinole sind folgende Darstellungsmethoden zurzeit bekannt:

1. Wie Zincke schon in seiner ersten Arbeit voraussetzte, lassen sich alle p-alkylierten Phenole durch geeignete Oxydation in Chinole überführen, wie oben bei dem Tetrachlor-p-kresol gezeigt wurde. Unter Anwendung von Salpetersäure bzw. Stickstoffdioxyd tritt hierbei häufig als erstes Produkt ein Nitroderivat auf [Auwers[5]) und Zincke[6])] nach dem Schema:

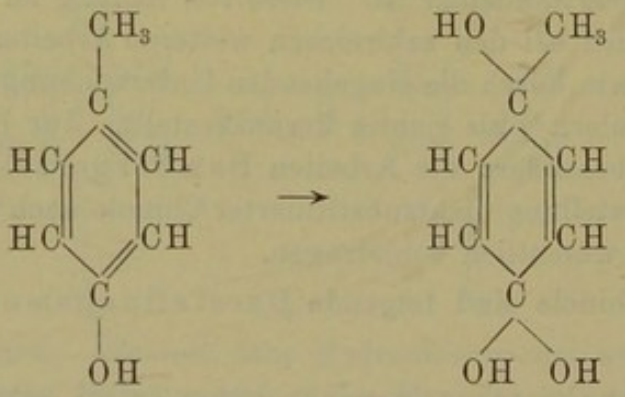
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 3121 (1895); Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 157 (1897). — [2]) Ibid. **58**, 441 (1898); **59**, 228 (1899); **61**, 561 (1900); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 253 (1901); Ann. Chem. Pharm. **320**, 145, 179, 199, 220 (1901); **322**, 220 (1902); **325**, 19, 44, 67 (1902); **328**, 261 (1903); **329**, 1 (1903); **330**, 61 (1903); **334**, 367; **335**, 157 (1904); **338**, 236 (1905). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 755 (1897); **32**, 17, 2978, 2987, 3005, 3016, 3034, 3297, 3309, 3440, 3454, 3466 (1899); **34**, 4256, 4267, 4283 (1901); **35**, 124, 131, 425, 443, 455, 465, 4207 (1902); **36**, 1861, 1878, 3902 (1903); **38**, 1693, 1697 (1905); Ann. Chem. Pharm. **302**, 76, 99, 107, 131, 153 (1898); **334**, 264 (1904). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3600; **35**, 3886 (1902); **36**, 1625, 2028 (1903). — [5]) Ibid. **17**, 2979 (1884); **18**, 2658 (1885); **29**, 1105 (1896); **30**, 755 (1897); **35**, 453, 455 (1902); Ann. Chem. Pharm. **302**, 153 (1898). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 3121 (1885); **34**, 253 (1901); Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 157 (1897).



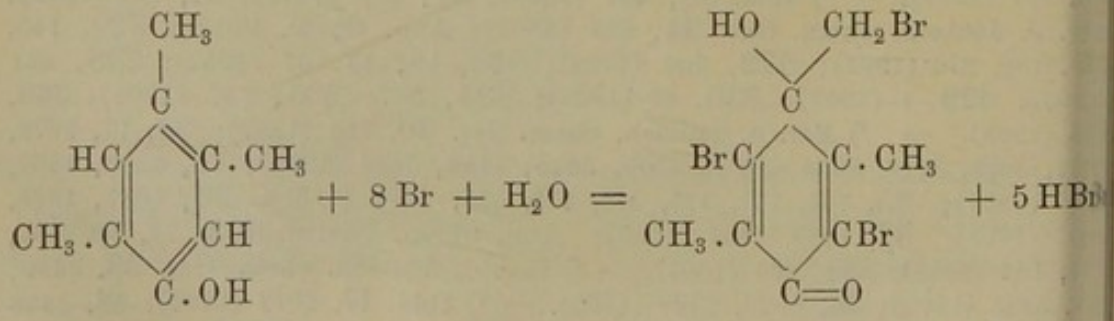
Diese Verbindungen werden, wie Auwers fand, beim Erhitzen für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln in Chinole verwandelt und sind daher entweder Ester der salpetrigen Säure oder Nitroketone.

Als weiteres Oxydationsmittel läßt sich nach Bamberger[1]) Sulfomonopersäure (Caros Reagens) anwenden, welche die p-alkylierten Phenole, unter Anlagerung der Elemente des Hydroperoxyds, in Chinole verwandelt, z. B.:



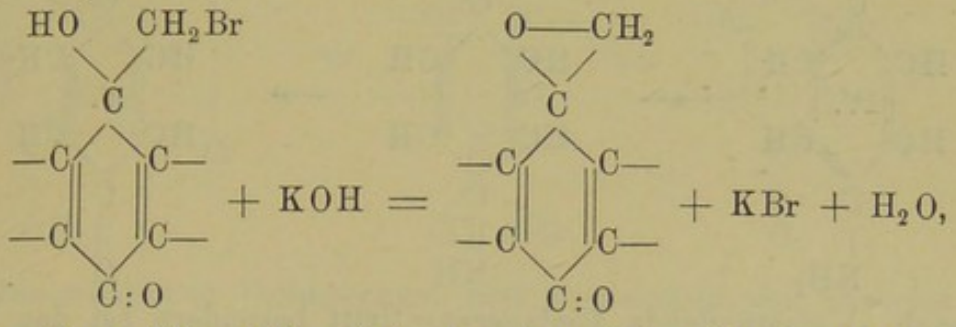
Doch ist die Ausbeute nach letzterem Verfahren gering, weshalb es keine präparative Bedeutung hat.

Auch Brom ist zur Verwandlung von p-Kresol und Homologen in Verbindungen des Chinoltypus anwendbar, doch entstehen hierbei in der Alkylgruppe bromierte Chinole. Einen Körper dieser Konstitution stellte Auwers[2]) zuerst dar, durch Einwirkung von Brom in Gegenwart von Eisessig auf Pseudocumenol, wobei folgender Körper entstand:

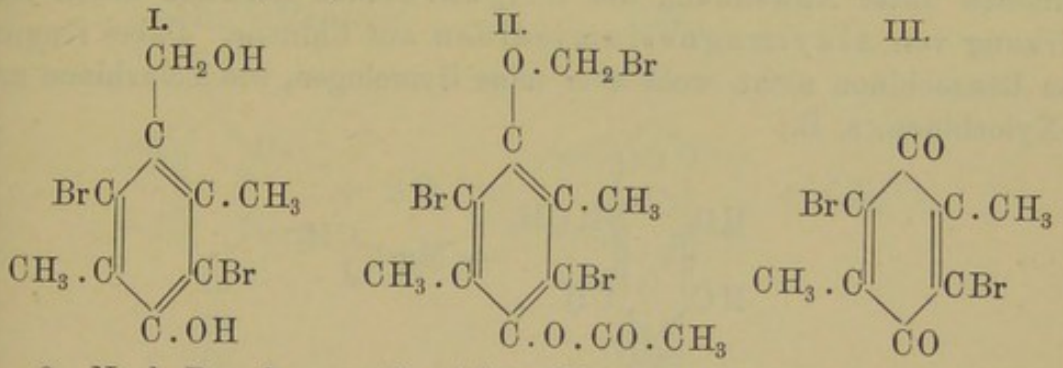


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2028 (1903). — [2]) Ibid. **28**, 288 (1895); **30**, 755 (1897); **32**, 3440 (1899); **35**, 425 (1902); Ann. Chem. Pharm. **302**, 76 (1898).

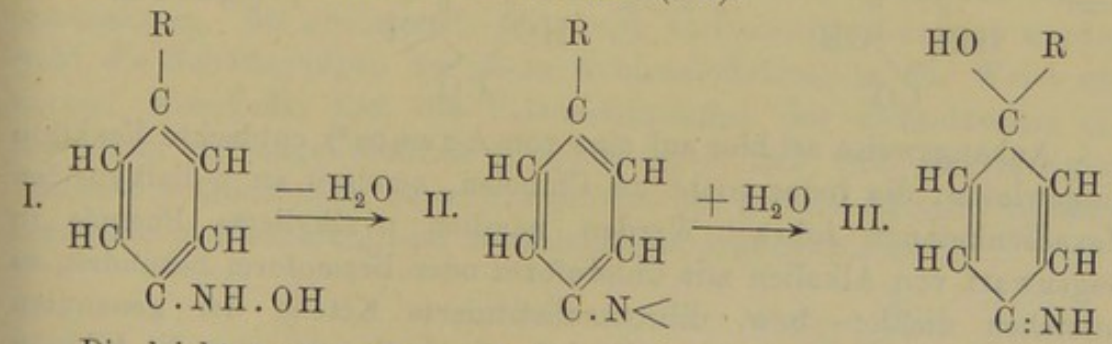
Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali werden aus diesen Pseudobromiden nach folgendem Schema eigenartige Oxyde gewonnen (Zincke):



welche sehr reaktionsfähig sind. Aus dem obigen Oxyd entsteht durch nascierenden Wasserstoff glatt Dibrompseudocumylalkohol (I.), und Acetylbromid liefert ein Additionsprodukt II, welches mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure in Dibrom-p-xylochinon (III.) übergeht (Auwers und Siegel[1]):



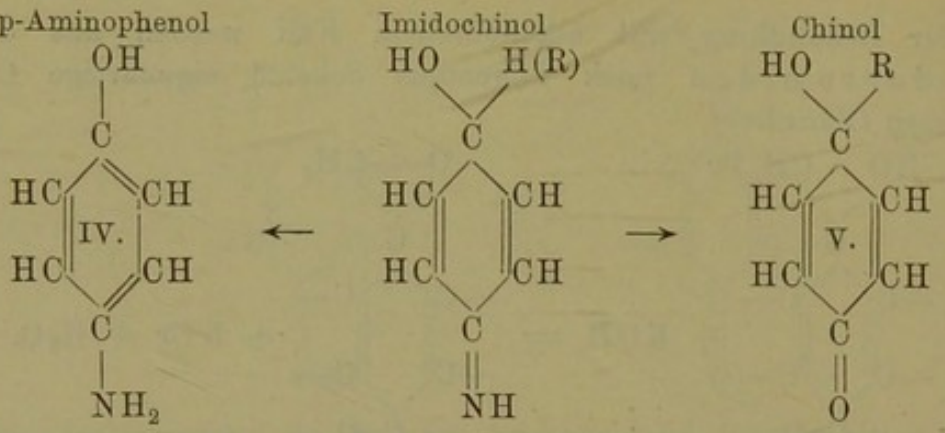
2. Nach Bamberger[2]) wirkt alkoholische Schwefelsäure auf p-alkylierte Hydroxylamine des Benzoltypus (I.) unter Bildung von Chinolen ein. Unter Wasserabspaltung entsteht intermediär ein Arylimid (II.), welches die Elemente des Wassers wieder addiert; das Produkt ist ein Imidochinol (III.):



Die leicht veränderlichen Imidochinole (III.) erleiden dann unter der Einwirkung von Wasserstoffionen (verdünnte Schwefelsäure) zweierlei Arten von Zustandsänderung. Sie lagern sich entweder a) in die isomeren p-Amidophenole (IV.) um, oder sie werden b) hydrolytisch in Ammoniak und Chinole (V.) zerlegt:

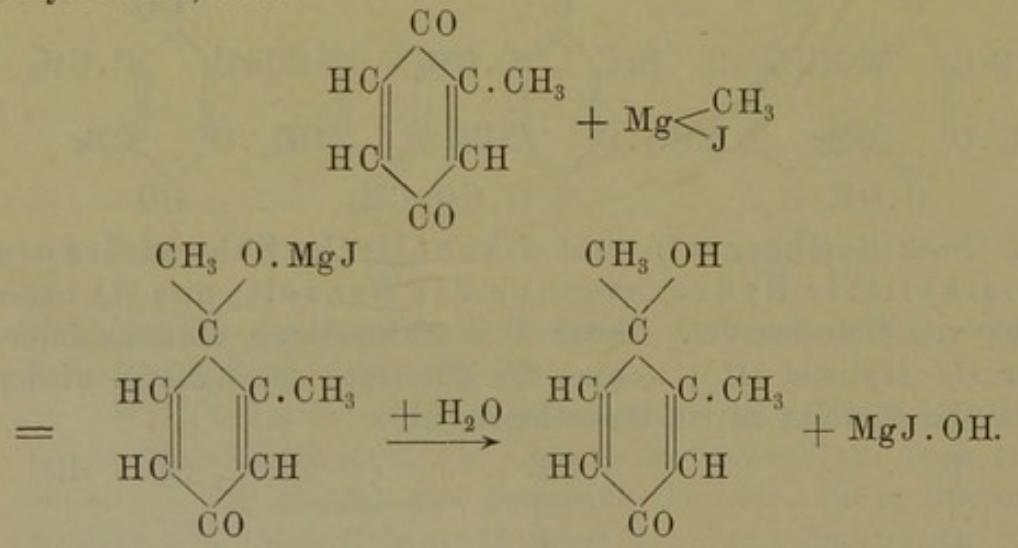
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 425 (1902). — [2]) Ibid. 33, 3600 (1900).



Die nach a) stattfindende Umlagerung tritt besonders bei den nicht p-alkylierten Imidochinolen, die nach b) verlaufende Reaktion bei den p-alkylierten ein; außerdem sind Nebenreaktionen, von denen unten die Rede sein soll, beobachtet worden.

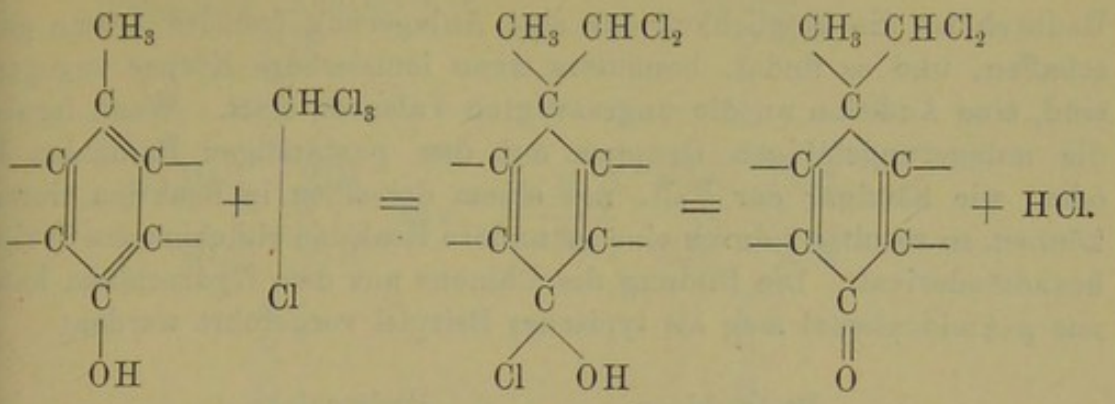
3. Nach Bamberger und Blangley[1]) erfolgt die Bildung von Chinolen unter Anwendung der Grignardschen Reaktion durch Einwirkung von Alkylmagnesiumjodiden auf Chinone. Dabei reagiert das Benzochinon nicht, wohl aber seine Homologen, wie Toluchinon und p-Xylochinon, z. B.:



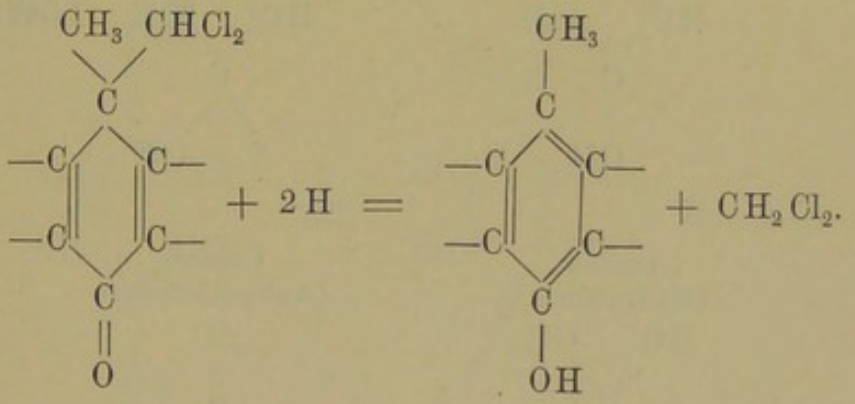
Anhangsweise sei hier auf eine von Auwers[2]) entdeckte Reaktion hingewiesen, die indes nicht zu Chinolen, sondern zu p-dialkylierten Hexadiënketonen führt. Werden nämlich p-alkylierte Phenole in Gegenwart von Alkalien mit Chloroform oder Bromoform behandelt, so entstehen dichlor- bzw. dibromsubstituierte Ketone der genannten Gattung. Offenbar ist dieser Reaktionsverlauf, wie auch die Bildung der Chinole nach dem Verfahren 1. oben, durch die eigentümliche Fähigkeit p-alkylierter Phenole bedingt, mit besonderer Leichtigkeit Anlagerungsprodukte zu liefern; er wurde von Auwers in folgender Weise formuliert:

---

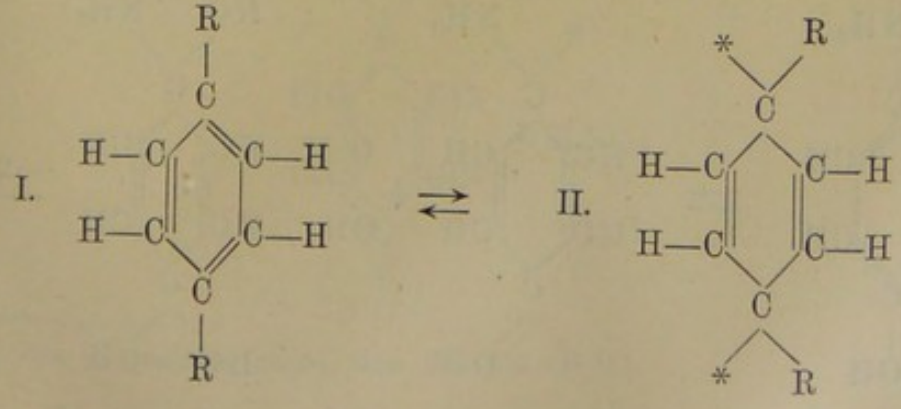
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1626 (1903). — [2]) Ibid. **17**, 2976 (1884); **18**, 2658 (1885); **35**, 465, 4207 (1902); **38**, 1693, 1697 (1905).



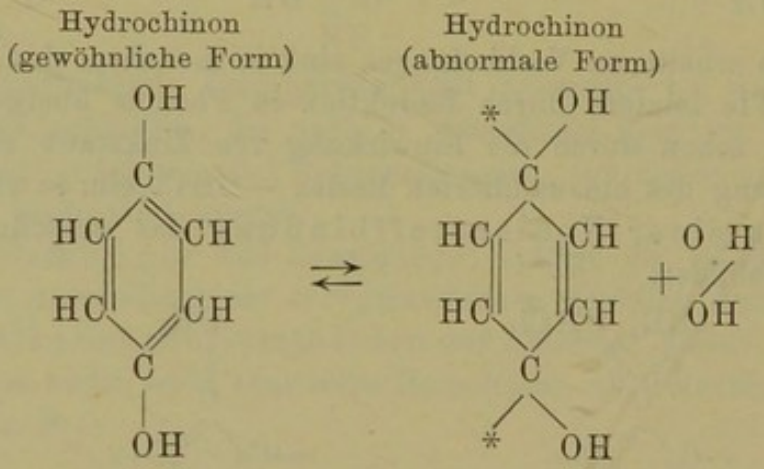
Die erhaltenen Verbindungen sind in manchem den Chinolen ähnlich. Wie letztere durch Reduktion in Phenole übergehen, tritt bei ersteren schon durch die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure Abspaltung des hinzuaddierten Restes $—CHCl_2$ ein; es wird also unter Lösung einer Kohlenstoffbindung das ursprüngliche Phenol zurückgebildet:

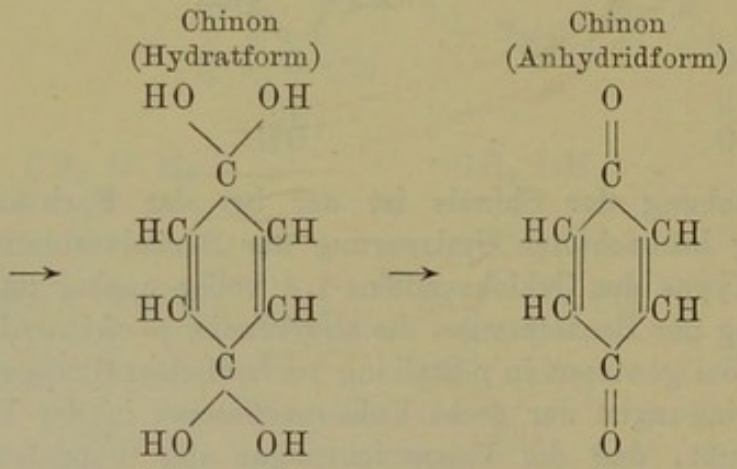


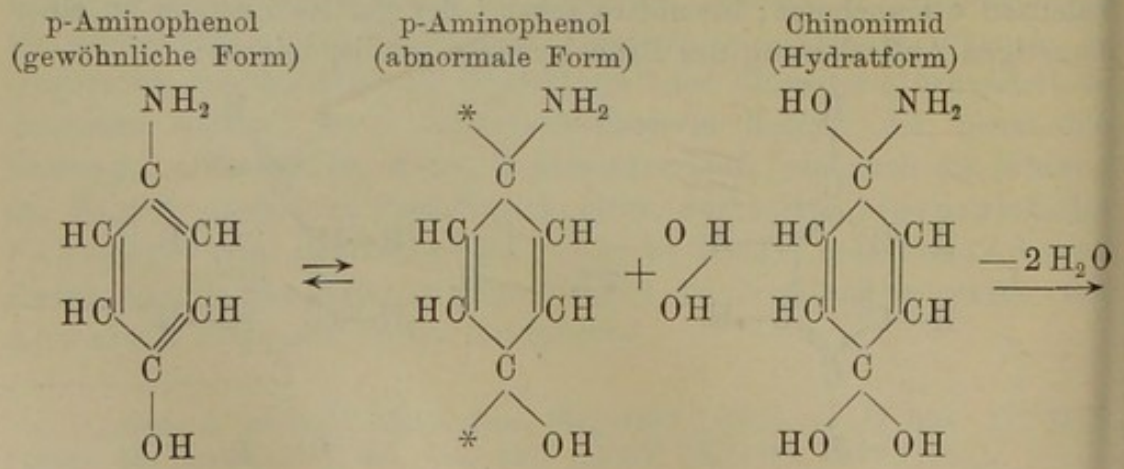
Die Entstehung der Chinole ist der bei der Farbstoffbildung (S. 313) häufig beobachteten Umlagerung der Benzolverbindungen in Körpern vom Typus des Cyklohexadiëns-1, 4 völlig analog und beruht auf der Neigung des Benzolkernes, die alicyklische p-chinoïde Gestalt anzunehmen. Bei gewissen in p-Stellung vorfindlichen Gruppen werden wohl die Schwingungen der sechs Kohlenstoffatome in der Weise abnormal beeinflußt, daß die Valenzrichtungen des Benzolkernes (I.) momentan die ungewöhnliche Gruppierung II. mit zwei ungesättigten Valenzen * einnehmen; besonders scheint der gelöste Zustand zu einer derartigen Auflockerung des Benzolsystems prädisponieren:



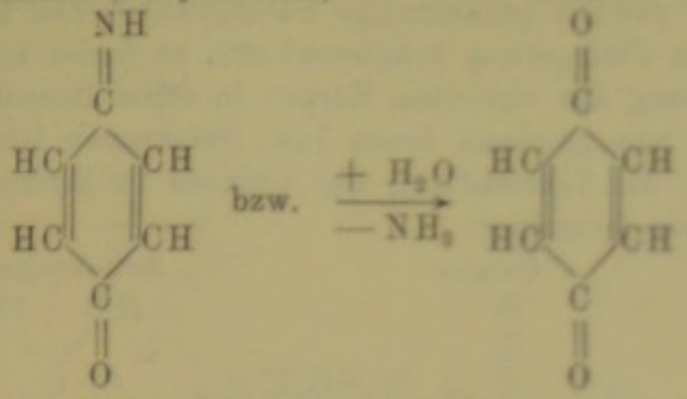
Dadurch ist die Möglichkeit für eine Anlagerung fremder Atome geschaffen, und es findet, besonders wenn ionisierbare Körper zugegen sind, eine Addition an die ungesättigten Valenzen statt. Wenn ferner die anlagerungsfähigen Gruppen mit den p-ständigen Radikalen R oder, wie häufiger der Fall, mit einem derselben in Reaktion treten können, so resultiert durch eine sekundäre Reaktion ein chinoïdes Cyklohexadiënderivat. Die Bildung des Chinons aus dem Hydrochinon bzw. aus p-Amidophenol mag als typisches Beispiel vorgeführt werden:



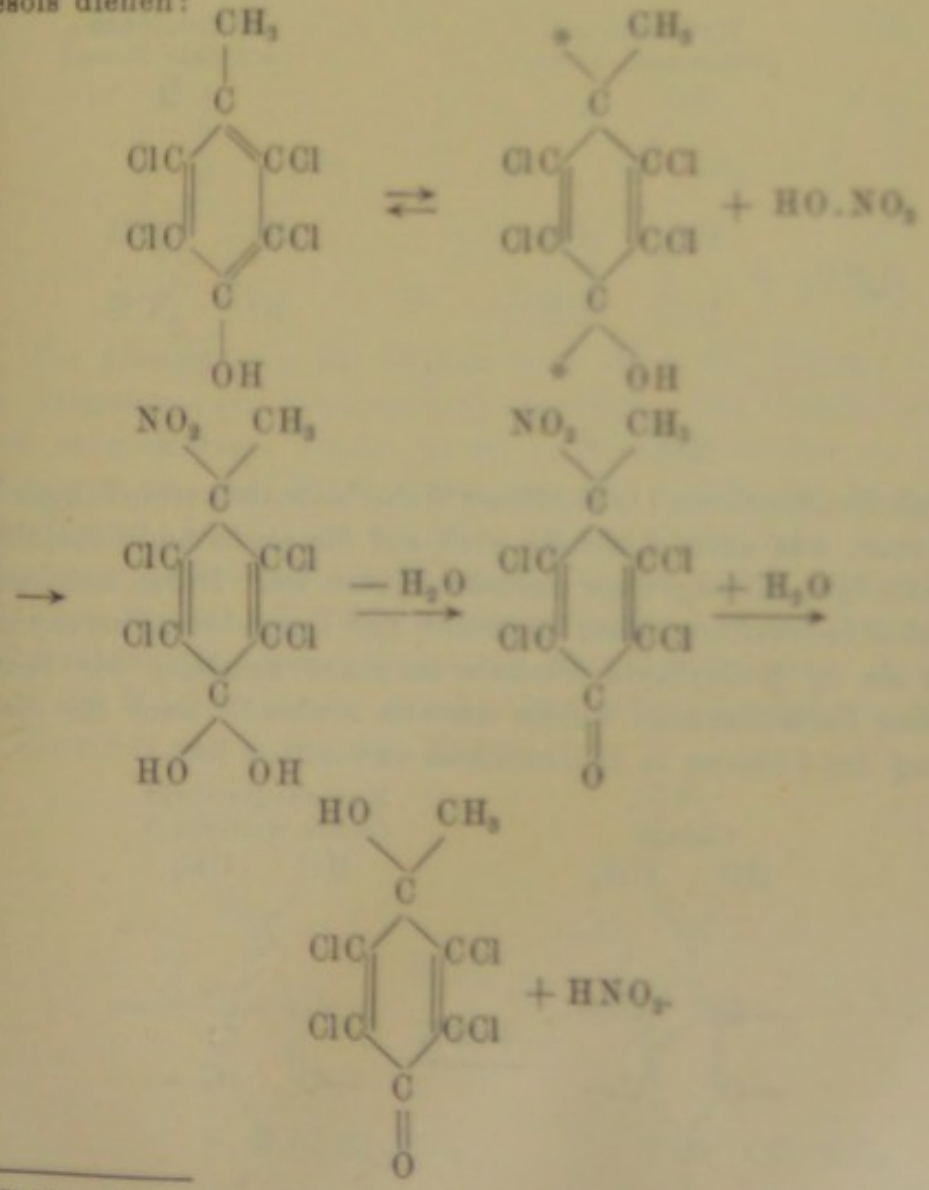




Chinonimid (Anhydridform) Chinon

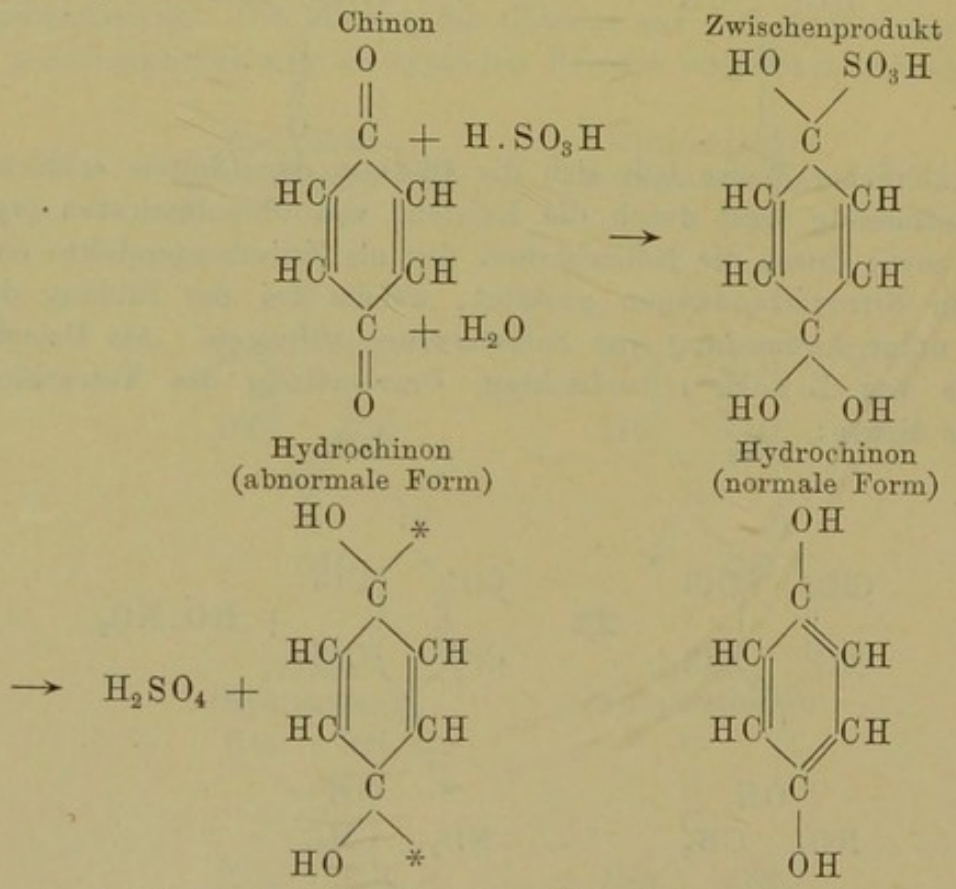


In ähnlicher Weise läßt sich die Bildung der Chinole erklären. Diese Auffassung wird durch die Existenz von Chinolhydraten (vgl. S. 845) sowie durch die Isolierbarkeit der als Zwischenprodukte entstehenden Nitroverbindungen gestützt, welche bei der Bildung der Chinole unter Anwendung von Salpetersäure auftreten. Als Beispiel mag die von Zincke[1]) beobachtete Umwandlung des Tetrachlor-p-kresols dienen:

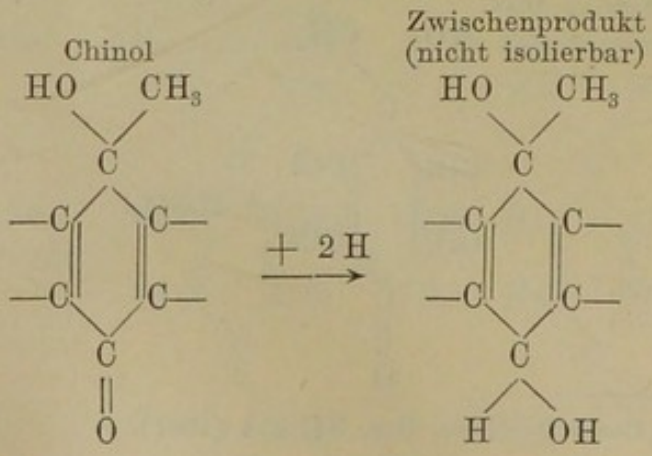


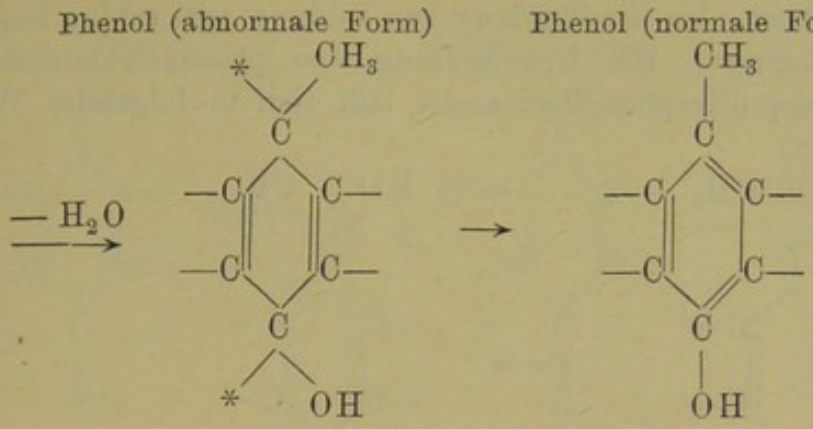
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 254 (1901).

Wie nun gewisse parastständige Substituenten den Benzolkern zu einer chinoïden Umlagerung prädisponieren, so findet umgekehrt eine Rückverwandlung der chinoïden Körper in echte Benzolverbindungen in Gegenwart von gewissen Ionen bzw. Substanzen leicht statt. Es sei hier z. B. die Verwandlung des Chinons in Hydrochinon durch schweflige Säure formuliert:

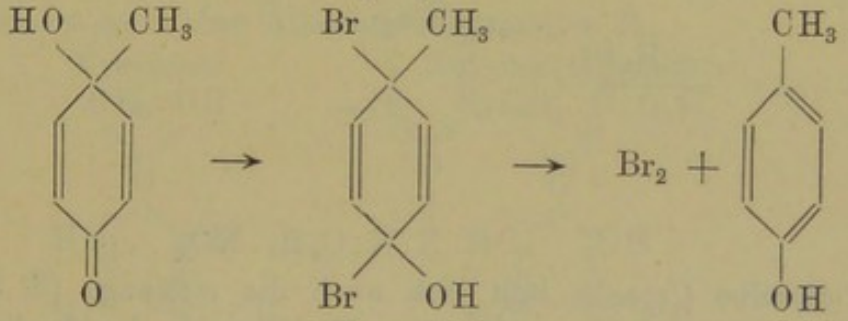


Auch die Chinole sind in ähnlicher Weise in Benzolverbindungen leicht überführbar, was allem Anschein nach auf die große Additionsfähigkeit der p-ständigen Ketongruppe zurückzuführen ist. Durch nascierenden Wasserstoff (schweflige Säure, Zinkstaub und Essigsäure, Ferrohydroxid) wurden sie in p-alkylierte Phenole zurückverwandelt; wir benutzen unten eine Formulierung, welche mutatis mutandis auch für die Verwandlung des Chinons in Hydrochinon anwendbar ist:

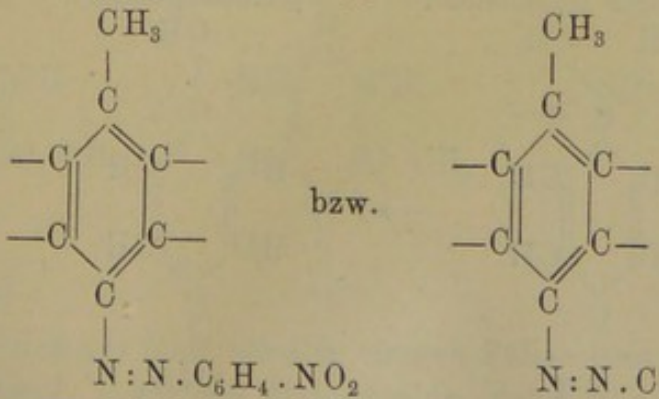




Sogar Bromwasserstoff und Phosphorpentabromid bewirken die Umwandlung, woraus hervorgeht, daß es sich um eine Reduktion in gewöhnlichem Sinne nicht handelt. Die Wirkung der beiden Reagentien könnte auf einen gemeinsamen Typus zurückgeführt werden, wenn man annimmt, daß die Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt und ein Bromwasserstoffmolekül an die Ketogruppe hinzuaddiert wird:

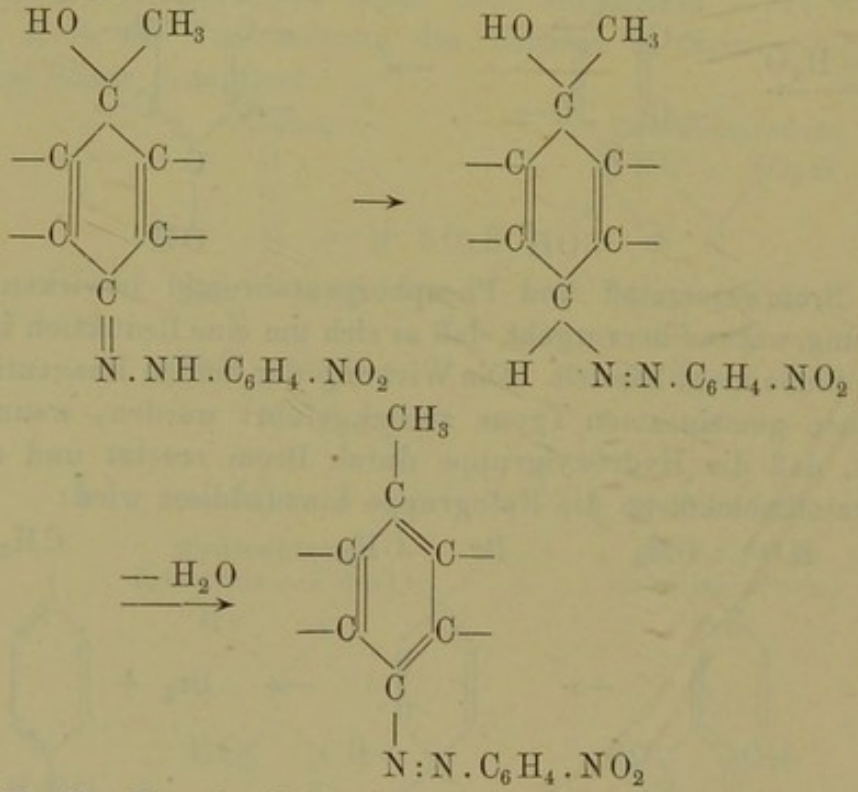


Die Alkoholnatur der Chinole wird durch die Bildung von Estern (der Essigsäure und Benzoësäure) angezeigt. Die Chinole besitzen zugleich schwach saure Natur, da sie in Alkalien leichter als in Wasser löslich sind und sich durch Säuren aus den alkalischen Lösungen ausfällen lassen. Als Ketone reagieren sie nur dann, wenn die beiden zur Ketogruppe orthoständigen Wasserstoffatome nicht substituiert sind, und zwar sowohl mit p-Nitrophenylhydrazin und Semicarbazid. Die Produkte sind aber keine Hydrazone bzw. Semicarbazone, sondern enthalten ein Molekül Wasser weniger und stellen aromatische Azokörper dar (Bamberger[1]), von den Typen:

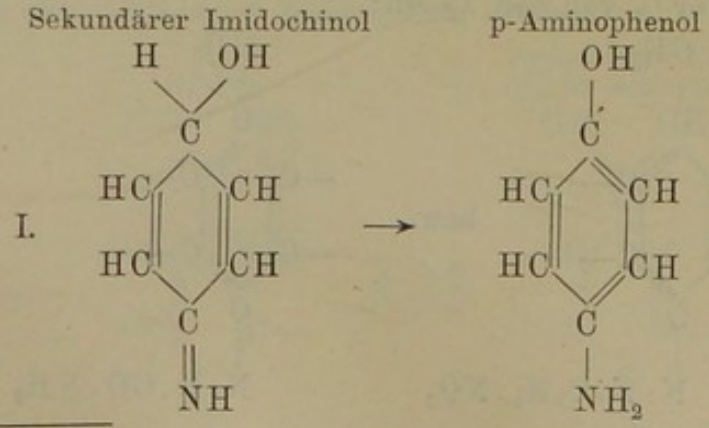


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3621 (1900); **35**, 1424 (1902).

Auch hier tritt also die Tendenz zur Bildung von echten Benzolverbindungen hervor. Die Umwandlung des primär entstandenen normalen Chinol-p-nitrophenylhydrazons läßt sich in folgender Weise veranschaulichen:

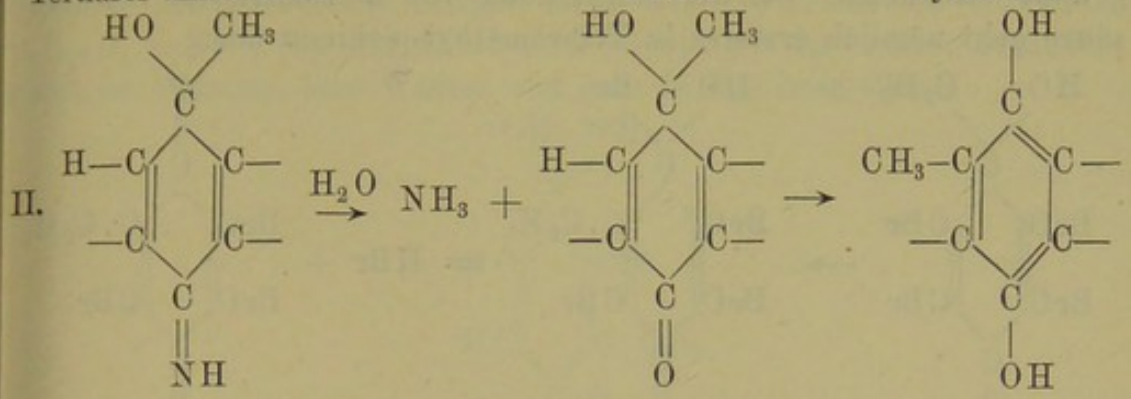


Auf dieselbe Ursache läßt sich auch die eingangs (S. 835) erwähnte, durch Schwefelsäure bewirkte Umlagerung der Arylhydroxylamine in p-Aminophenole, welche nach Bamberger[1]) auf intermediärer Bildung von unbeständigen Imidochinolen (Formelschema I.) beruht, zurückführen. Bei den Imidochinolen mit tertiärer Alkoholgruppe geht dagegen die Reaktion in anderer Richtung. Es wird nämlich ein echtes Benzolsystem bei der Einwirkung von Wasserstoffionen (verdünnte Schwefelsäure) in der Weise zurückgebildet, daß die Alkylgruppe, in der Art einer Pinakolinumlagerung, in die benachbarte o-Stellung wandert; als hauptsächliches Endprodukt tritt ein Hydrochinon auf (Formelschema II.):



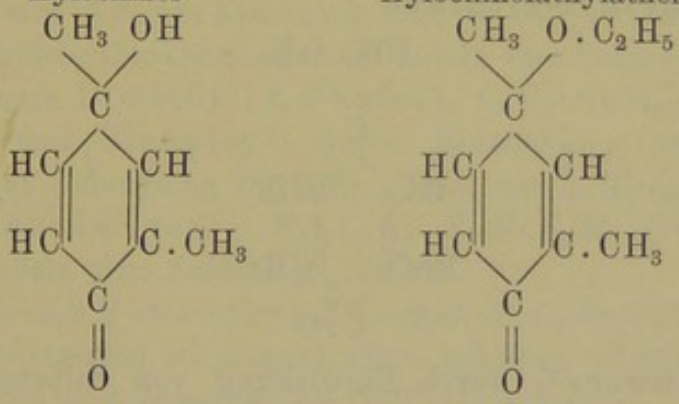
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3600 (1900).

Tertiärer Imidochinol Chinol Hydrochinon



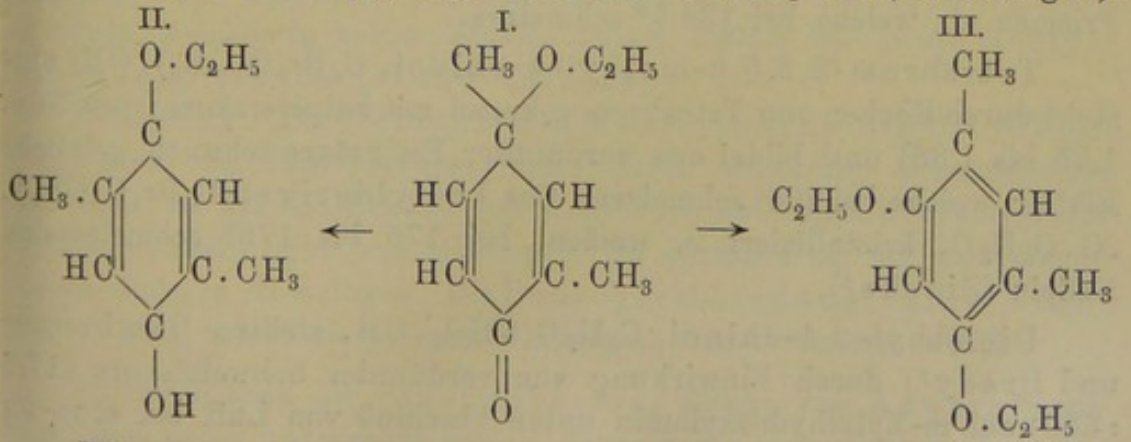
Die Neigung zur Rückbildung der echten Benzolderivate ist in diesem Falle so stark ausgeprägt, daß die zum Carbonyl in p-Stellung befindliche Methylgruppe ihren Platz verläßt und das o-ständige Wasserstoffatom verdrängt, welches nun zur Hydrierung des Ketoradikals verfügbar wird. Dieselbe Tendenz betätigt sich auch dann, wenn man die Chinole der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure überläßt. Zunächst findet wohl eine Ätherbildung statt, z. B.:

Xylochinol Xylochinoläthyläther



und dann verwandelt sich der Äther (I.) in ein Gemisch von monoäthylierten Hydrochinonen (II.) und diäthylierten Resorcinen (III.) um, im ersten Falle unter Wanderung der Methylgruppe, im zweiten unter Wanderung der Äthoxylgruppe nach der o-Stellung hin (Bamberger):

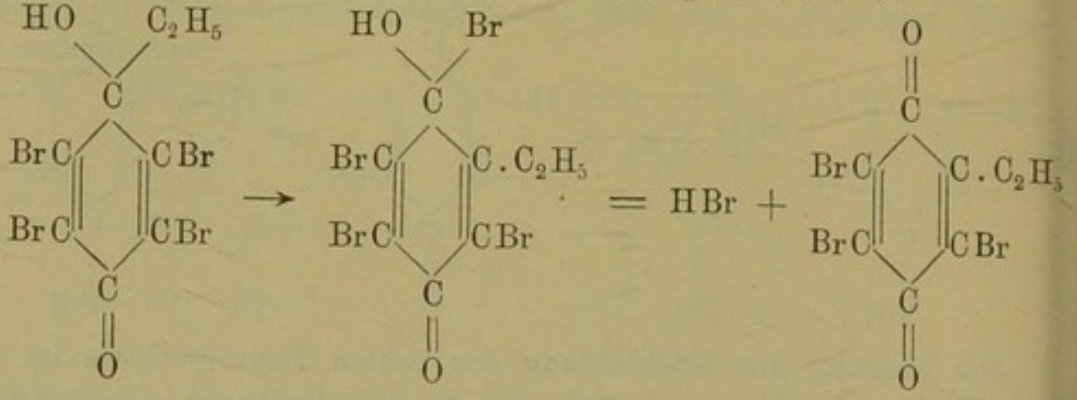
II. I. III.



Wie Zincke[1]) fand, wird in einigen Fällen, wie z. B. beim Tetrabromäthylchinol, sogar ein Halogenatom durch die p-ständige Alkyl-

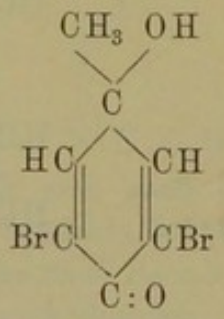
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 255 (1901).

gruppe verdrängt. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure geht nämlich ersteres in Tribromäthyl-p-chinon über:



Unter den einzelnen Chinolen seien nur folgende erwähnt. Bei ihrer Bezeichnung beginnt die Numerierung an dem Ketokohlenstoffatom.

Von dem bisher unbekannten Methyl-4-chinol leitet sich das Dibrom-2,6-methyl-4-chinol



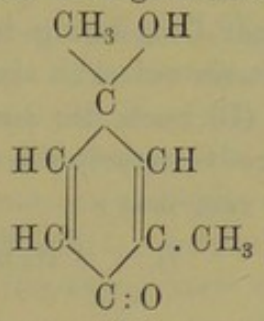
ab, welches Auwers[1]) durch Einwirkung von Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) auf o, o-Dibrom-p-kresol darstellte. Dabei wird zuerst das bei 62 bis 65° schmelzende Nitro-4-chinol (vgl. S. 833), $C_6H_2Br_2O(CH_3).NO_2$, gebildet, welches beim Erhitzen mit Eisessig den Chinol selbst liefert. Letzteres scheidet sich aus Eisessig in diamantglänzenden Prismen ab, welche bei 134,5° schmelzen.

Tetrabrom-2,3,5,6-methyl-4-chinol, $C_6Br_4O(CH_3).OH$, entsteht durch Kochen von Tetrabrom-p-kresol mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,35 bis 1,36) und bildet aus verdünnter Essigsäure schwach gelbliche Blätter, welche bei 205° schmelzen. Das Acetylderivat, $C_6Br_4O(CH_3).O.C_2H_3O$, kristallisiert in weißen, bei 175 bis 176° schmelzenden Nadeln (Zincke[2]).

Dimethyl-2,4-chinol, $C_6H_3O(CH_3)_2.OH$, stellten Bamberger und Brady[3]) durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure (17,5 : 350) auf m-Xylylhydroxylamin unter Abschluß von Luft bei etwa 22 bis 25° dar. Der aus kochendem Wasser in farblosen, glänzenden

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 455 (1902). — [2]) Ibid. **34**, 255 (1901). — [3]) Ibid. **33**, 3647 (1900).

Prismen kristallisierende Körper stellt das Hydrat des Chinols, $C_8H_{10}O_2 + H_2O$, dar und schmilzt bei 53 bis 54°. Es verliert, besonders leicht im Vakuum, sein Wasser und geht in das freie Chinol



über. Letzteres kristallisiert aus Ligroin in glasglänzenden, bei 73° schmelzenden farblosen Prismen, welche in kalter Natronlauge ziemlich löslich und schon bei 100° merklich flüchtig sind. Eisenchlorid entwickelt in der wässerigen Lösung nach kurzem Kochen den Geruch nach Xylochinon. Die Lösung des Chinols in Soda wird von Kaliumpermanganat sofort entfärbt. Das Benzoylderivat, $C_6H_3O(CH_3)_2.O.COC_6H_5$, schmilzt bei 73°. Mit p-Nitrophenylhydrazin liefert das Dimethylchinol eine Azoverbindung (vgl. S. 841), $C_6H_3(CH_3)_2.N:N.C_6H_4.NO_2$, welche dunkelorangerote Nadeln vom Schmelzp. 127° bildet.

Das isomere Dimethyl-3,4-chinol, $C_6H_3O(CH_3)_2OH$, erhielten Bamberger und Blangley[1]) durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Toluchinon (S. 836). Sein mit p-Nitrophenylhydrazin entstehendes Azoderivat, $(CH_3)_2C_6H_3.N:N.C_6H_4.NO_2$, bildet hellorangerote Nadeln vom Schmelzp. 135,5°.

Tribrom-3,5,6-dimethyl-2,4-chinol, $C_6Br_3O(CH_3)_2.OH$, aus dem Tribrom-m-xylenol mit Salpetersäure erhalten, schmilzt bei 176°, die Acetylverbindung desselben bei 129° (Zincke[2]).

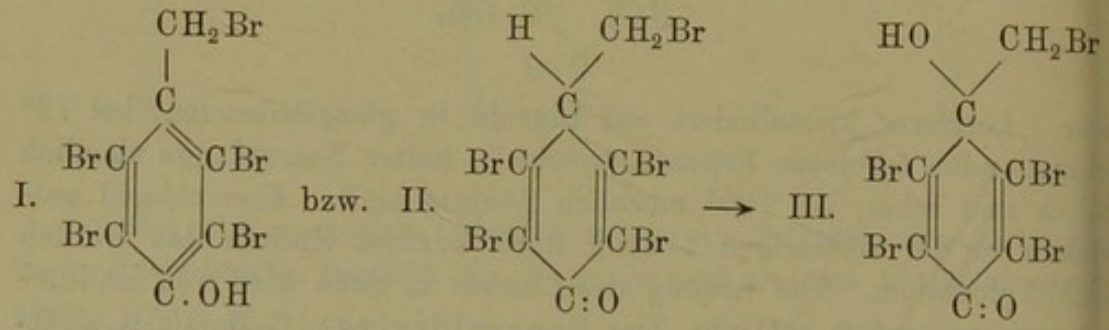
Tetrabrom-2,3,5,6-äthyl-4-chinol (vgl. S. 844), $C_6Br_4O(C_2H_5).OH$, entsteht beim Kochen des Tetrabromäthylphenols mit Salpetersäure (1:3). Es kristallisiert aus Benzin-Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 140° und wird von Natronlauge in ein Natronsalz verwandelt, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 124° (Zincke).

Trimethyl-2,4,6-chinol oder Mesitylchinol, $C_6H_2O(CH_3)_3.OH$, wird von Mesitylhydroxylamin durch verdünnte Schwefelsäure und sogar bei der Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gebildet (Bamberger und Rising[3]). Es schmilzt bei 46° und gleicht seinem niederen Homologen. Die Benzoylverbindung, $C_6H_2O(CH_3)_3.O.COC_6H_5$, bildet glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 128,5°.

Zu der Klasse der Pseudophenole, welche von Auwers[4]) entdeckt und näher untersucht wurde, gehören die sogenannten Pseudo-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1626 (1903). — [2]) Ibid. **34**, 255 (1901). — [3]) Ibid. **33**, 3636 (1900). — [4]) Ibid. **28**, 2888 (1895); Ann. Chem. Pharm. **302**, 76 (1898).

bromide (siehe oben S. 835), welche entweder Phenole oder Chinole sind. Sie entstehen durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf p-methylierte Phenole und enthalten in der p-ständigen Methylgruppe ein Bromatom, welches einer Umsetzung leicht zugänglich ist. Da sie fernerhin in Alkalien meistens unlöslich sind, so kommt bei ihnen außer der Formel eines Phenols (I.) noch die eines Chinols (II.) in Betracht, was an dem von Zincke[1]) untersuchten Tetrabrom-p-kresol-pseudobromid erläutert sein mag:



Durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure werden die Pseudobromide in Chinole verwandelt. Das oben formulierte Pseudobromid geht somit in den Pentabrommethyl-4-chinol (Formel III.) vom Schmelzp. 195° über.

D. Arylderivate der Cyklohexanreihe.

Die phenylierten Verbindungen, welche sich von Cyklohexan, Cyklohexen bzw. Cyklohexadiën ableiten, sind nicht besonders zahlreich vertreten. Aus diesem Grunde werden die gesättigten und ungesättigten Derivate der verschiedenen Reihen nicht getrennt behandelt. Da sie außerdem meistens nach den bei den alkylierten Verbindungen erläuterten Methoden dargestellt werden und daher in theoretischer Hinsicht ein spezielleres Interesse nicht beanspruchen, so stellen wir sie nur kurz zusammen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Durch Einwirkung von Chlorcyklohexan auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen, wie Kursanow[2]) zeigte, Phenylcyklohexan sowie Diphenyl-1,2-cyklohexan und Diphenyl-1,3-cyklohexan. Die Gegenwart der letzteren Verbindung wurde nur durch die Bildung von Isophtalsäure nachgewiesen, welche nach vorhergehender Behandlung mit verdünnter Salpetersäure entstand.

Phenylcyklohexan, $C_6H_{11}.C_6H_5$, stellt nach der Reinigung durch Ausfrieren eine ölige, stark aromatisch riechende Flüssigkeit

---

[1]) Zincke u. Wiederhold, Ann. Chem. Pharm. **320**, 212, 218 (1902). — [2]) Ibid. **318**, 309 (1901).

dar. Es siedet bei 239° (Druck 745 mm) und schmilzt bei 7°. Das spez. Gew. beträgt $D_0^{20} = 0{,}9441$. Bei der Oxydation geht es in Benzoësäure über. Von rauchender Schwefelsäure wird es gelöst, unter Bildung einer Sulfonsäure, $C_6H_{11}.C_6H_4.SO_3H$, vom Schmelzp. 114 bis 116° unter Zersetzung. Rauchende Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure bildet das p-Cyklohexylnitrobenzol (Schmelzp. 58°), dessen Konstitution durch die Oxydation zu p-Nitrobenzoësäure festgestellt wurde. Beim Reduzieren entsteht daraus das p-Cyklohexylaminobenzol, $C_6H_{11}.C_6H_4.NH_2$, welches in Blättern vom Schmelzp. 54 bis 56° kristallisiert. Diazotiert man es und kocht die Lösung, so resultiert p-Cyklohexylphenol, $C_6H_4<^{C_6H_{11}}_{OH}$, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und bei 132 bis 133° schmilzt.

Das Phenylcyklohexan entsteht auch durch Einwirkung von 60 proz. Schwefelsäure auf Chinit (Cyklohexandiol-1, 4), wie Willstätter und Lessing[1]) gefunden haben.

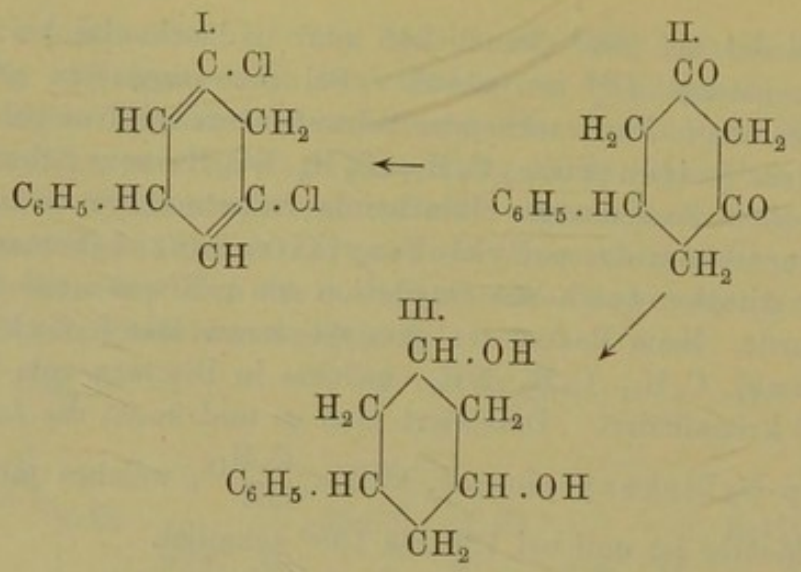
Diphenyl-1, 2-cyklohexan, $C_6H_{10}(C_6H_5)_2$ (Darstellung siehe oben), kristallisiert aus heißem Alkohol in Nadeln oder Plättchen vom Schmelzp. 169 bis 170°.

Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Anlagerungsprodukt von Malonsäureester an Benzylidenacetessigester, oder direkter auf die Mischung der beiden letzteren Körper in der Kälte, erhielt Knövenagel[2]) das Kaliumsalz des Phenyl-5-cyklohexandion-1, 3-dicarboxäthyls-4, 6, und daraus durch Verseifen mit Kalilauge das Phenyl-5-cyklohexandion-1, 3 oder Phenyldihydroresorcin (II.), eine bei 187 bis 188° schmelzende Verbindung. Dieselbe war früher von Michaël und Freer[3]) als Endprodukt der Einwirkung von Zimtsäureester auf Acetessigester, sowie von Vorländer[4]) durch Kondensation von Benzylidenaceton und Natriummalonsäureester, Verseifung des zunächst auftretenden Phenyldihydroresorcylsäureesters und Kohlendioxydabspaltung aus der entsprechenden Säure erhalten worden.

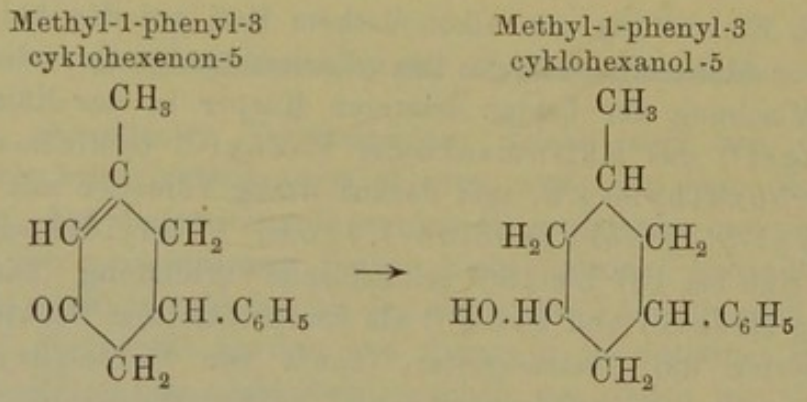
Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid geht das Phenyldihydroresorcin in Dichlordihydrodiphenyl oder Dichlor-1, 3-phenyl-5-cyklohexadiën über, dem Knövenagel die Formel I. (?) gegeben hat und welches unter 22 mm Druck bei 178 bis 179° siedet. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhielt er das Phenyl-5-cyklohexandiol-1, 3 (III.) als einen schönen, aus Wasser kristallisierenden Körper vom Schmelzp. 157°.

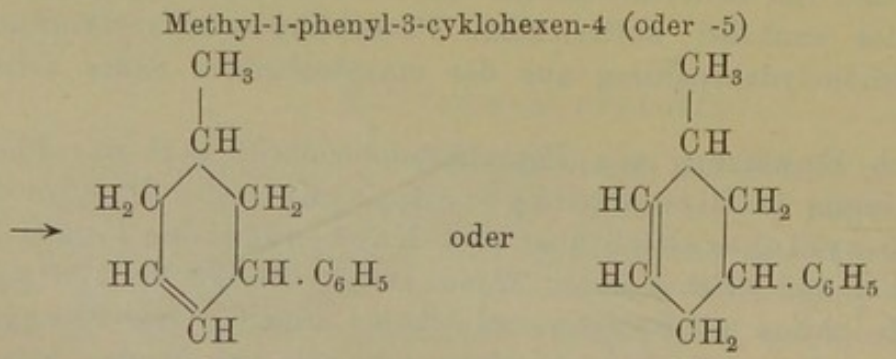
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 506 (1901). — [2]) Ibid. 27, 2340 (1894). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] 43, 390 (1891). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2053 (1894).



Aus den durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf 2 Mol. Acetessigester (S. 413) sowie cyklische Kondensation entstandenen arylierten Cyklohexenonen (vgl. unten S. 850) haben Knövenagel und Goldsmith[1]) einige Arylcyklohexene dargestellt, und zwar durch Wasserabspaltung vermittelst Phosphorpentoxyd aus den Arylcyklohexanolen, welche aus den Ketonen durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen, z. B.:





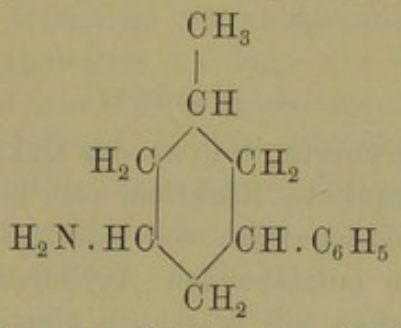
Dieses m-Methyltetrahydrodiphenyl, $CH_3 . C_6H_8 . C_6H_5$, siedet bei 248 bis 252° und ist eine bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gew. $D_4^{22} = 0{,}9581$.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **303**, 259 (1898).

2. Amine.

Unter den Aminen der Arylcyklohexane seien, außer dem oben erwähnten p-Cyklohexylaminobenzol, folgende erwähnt.

Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyklohexan:



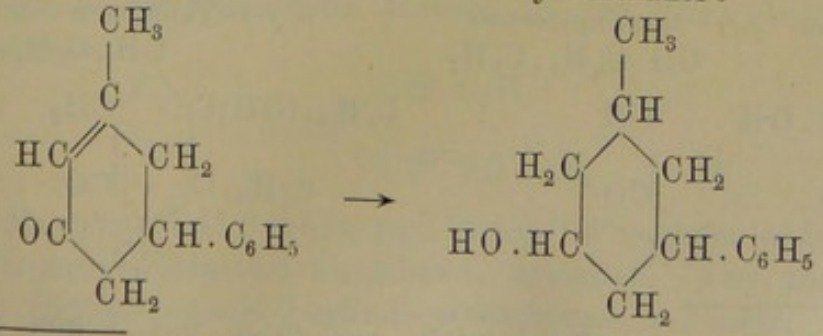
entsteht durch Reduktion des Oxims des Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanons-5. Es siedet unter 40 mm Druck bei 180 bis 185° und liefert ein Hydrochlorid, welches aus Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 205 bis 207° kristallisiert (Knövenagel und Goldsmith[1]).

Aus der Benzylidenverbindung des Methyl-1-cyklohexanons-3 stellten Wallach und Dorrance[2]) durch Überführung des letzteren in das Oxim und Reduktion desselben mit Natrium und Alkohol Methyl-1-benzyl-2 (oder -4)-amino-3-cyklohexan oder Benzylhexahydro-m-toluidin, $C_6H_9(NH_2)<^{CH_3}_{CH_2.C_6H_5}$, dar, eine flüssige Base, welche bei 235 bis 245° siedet. Sein Carbamid, $C_{14}H_{19}.NH.CO.NH_2$, schmilzt bei 185°, das Acetylderivat, $C_{14}H_{19}.NH.CO.CH_3$, bei 168°.

3. Alkohole.

Durch Reduktion der arylierten Cyklohexenone, welche aus Acetessigester mit Aldehyden der Benzolreihe nach der Methode von Knövenagel (S. 413) entstehen, sind Cyklohexanole erhalten worden, welche gesättigt sind und Arylgruppen an dem Ring substituiert enthalten, z. B.:

Methyl-1-phenyl-3-cyklohexenon-5 → Methyl-1-phenyl-3 cyklohexanol-5

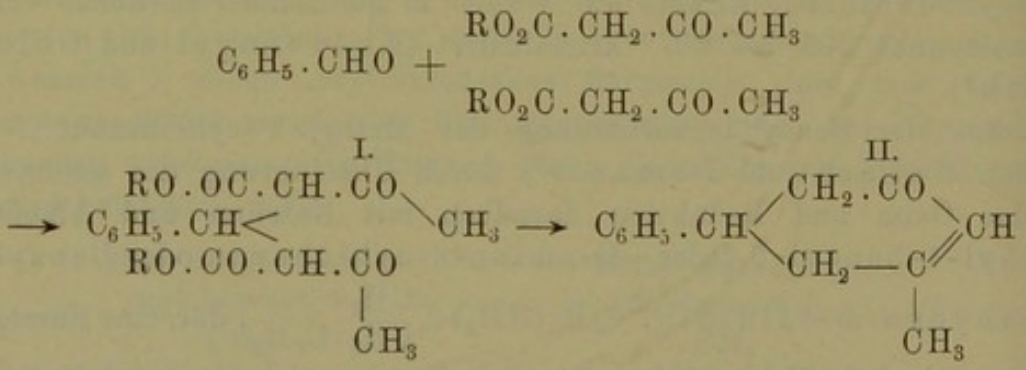


[1]) Ann. Chem. Pharm. **303**, 259 (1898). — [2]) Chem. Centralbl. **1897**, I, 321.

Das Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanol-5, $C_{13}H_{17}.OH$, stellt eine zähe Flüssigkeit von angenehmem, anhaftendem Geruch dar, welche unter 10 mm Druck bei 166 bis 169° siedet und das spez. Gewicht $D_4^{18} = 1{,}024$ besitzt. Der Essigester, $C_{13}H_{17}.O.CO.CH_3$, ist leicht flüssig und siedet unzersetzt bei 294 bis 297° unter gewöhnlichem Druck [1]).

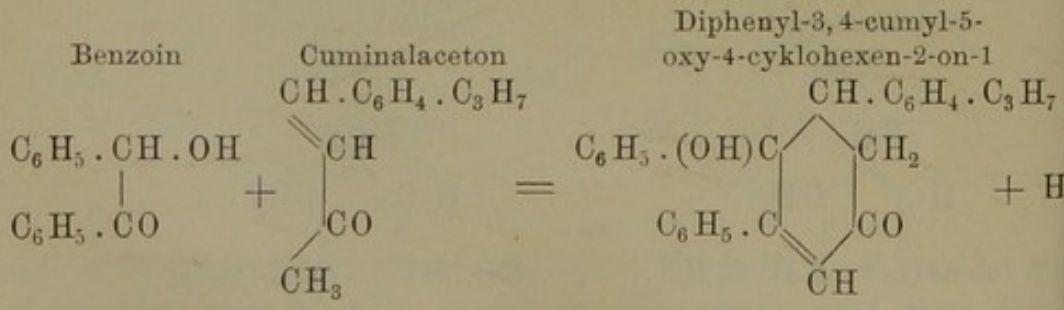
4. Ketone.

Zur Darstellung arylierter Ketone der Cyklohexanreihe eignet sich die oben mehrfach erwähnte Reaktion von Knövenagel (vgl. auch S. 92). Die durch Kondensation von Aldehyden der Benzolreihe mit 2 Molen Acetessigester entstehenden Arylidenbisacetessigester (I.) erleiden leicht durch Kochen mit Salzsäure eine cyklische Kondensation, und die Produkte werden durch Kalilauge zu arylierten Cyklohexenonen (II.) verseift [2]), z. B.:



Das der Formel II. entsprechende Methyl-1-phenyl-3-cyklohexen-6-on-5, $C_6H_6O{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$, welches auch aus Benzaldehyd und 2 Mol. Acetondicarbonsäureester und Verseifen des zunächst entstehenden Benzylidenbisacetondicarbonsäureesters entsteht, schmilzt bei 35° und siedet unter 18 mm Druck bei 188 bis 189°. Das Oxim, $C_{13}H_{14}:NOH$, schmilzt bei 115°.

Mehrfach arylierte Cyklohexenone, welche zugleich Alkohole sind, entstehen nach Garner [3]) durch Einwirkung von Ketolen der Benzoinreihe auf ungesättigte Ketone des Benzalacetontypus, z. B.:

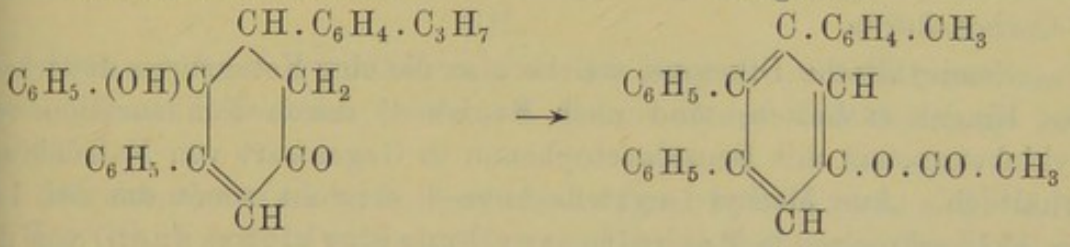


---

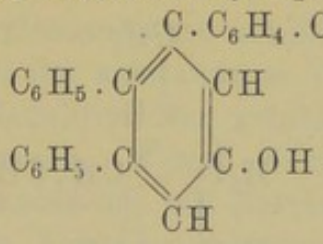
[1]) Knövenagel u. Goldsmith, Ann. Chem. Pharm. **303**, 259 (1898). — [2]) Ibid. **281**, 25 (1894); **288**, 321 (1896); **303**, 223, 259 (1898). — [3]) Americ. chem. Journ. **31**, 143 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, I, 806.

Die Synthese wird in der Weise bewirkt, daß die absolut alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen des Ketols und Ketons in der Kälte mit Natriumäthylat versetzt wird. Als Ketole wurden Benzoin, Cuminoin, Anisoin und Piperoin, als Ketone Benzalaceton, Cuminalaceton, p-Methoxybenzalaceton und Piperonylenaceton angewandt. Statt der letzteren können auch Gemische der entsprechenden Benzaldehyde und Aceton mit Vorteil angewandt werden, nur müssen dann die Komponenten kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die Produkte sind gut kristallisiert. Durch Kochen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid entstehen unter Wasserabspaltung Essigester der entsprechenden wahren, tautomeren Phenole, welche dann durch Verseifen der Ester gewonnen werden können, z. B.:

Diphenyl-3, 4-cumyl-5-oxy-4-cyklohexen-2-on-1 → Essigester

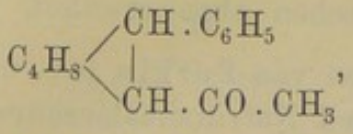


Diphenyl-3, 4-cumyl-5-phenol-1



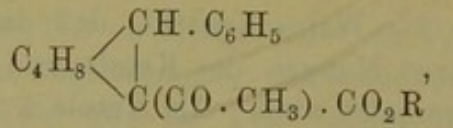
Zu gesättigten Ketonen dieser Reihe gelangten Knövenagel und Goldsmith[1]) durch Oxydation der oben erwähnten arylierten Cyklohexanole mit der Beckmannschen Chromsäuremischung. Aus Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanol-5 entsteht z. B. Methyl-1-phenyl-3-cyklohexanon, $C_6H_8O<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$, ein farbloses Öl, dessen Oxim, $C_{13}H_{16}:NOH$, bei 105° schmilzt.

Ein ziemlich einfach zusammengesetztes Keton, welches indes die Ketogruppe in der Seitenkette enthält, ist das Phenyl-1-acetyl-2-cyklohexan,

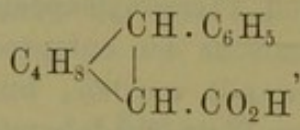


welches Kipping und Perkin jun.[2]), von 1-Phenylpentandibromid-1, 5 und Natriumacetessigester ausgehend, erhielten. Der zunächst entstehende Phenyl-1-acetyl-2-cyklohexancarbonsäure-2-ester,

[1]) Loc. cit. — [2]) Chem. Centralbl. 1890, I, 114.



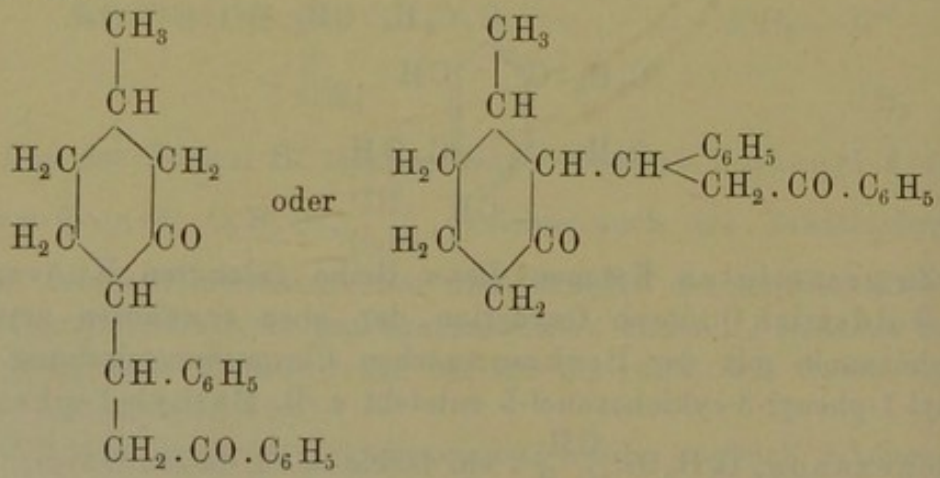
gibt bei der Verseifung Phenyl-1-cyklohexancarbonsäure-2,



welche bei 104 bis 105° schmilzt, und das Phenyl-1-acetyl-2-cyklohexanon. Letzteres ist fest, schmilzt bei 78 bis 79° und siedet unter 40 mm Druck bei 187 bis 190°.

Phenylierte Diketone vom Typus des Dihydroresorcins entstehen, wie das oben (S. 847) erwähnte Phenyldihydroresorcin (Vorländer, Knövenagel), durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus den zugehörigen β-Carbonsäuren.

Semicyklische Diketone, welche also die eine Ketogruppe außerhalb des Ringes enthalten, sind nach Stobbe[1]) durch Kondensation von Cyklohexanonen mit Benzalacetophenon in Gegenwart von Natronlauge erhältlich. Aus Methyl-1-cyklohexanon-3 entsteht somit das bei 149 bis 151° schmelzende Methylfenacylbenzylcyklohexanon, von der Konstitution:

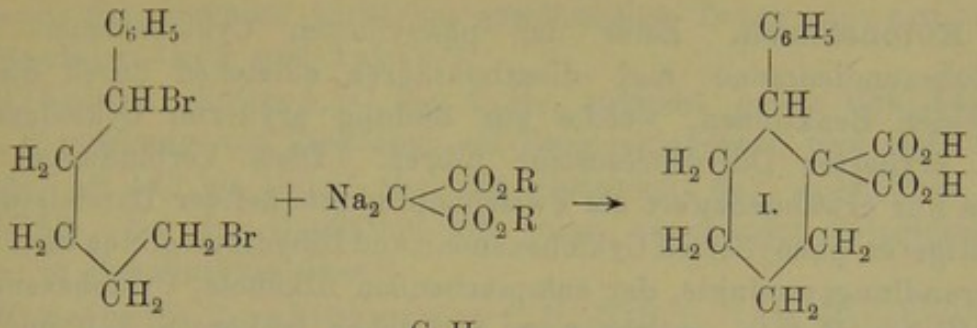


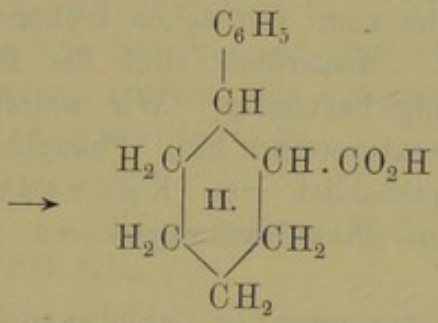
5. Carbonsäuren.

Die Bildung der Phenyl-1-cyklohexancarbonsäure-2[2]), $C_6H_{10}\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\CO_2H\end{matrix}$, wurde schon oben erwähnt. Sie entsteht außerdem nach folgendem Verfahren von Perkin jun. und Kipping[3]). Phenyl-1-pentandibromid-1,5 und Natriummalonsäureester vereinigen sich zu dem Ester der Phenyl-1-cyklohexandicarbonsäure-2,2; die zugehörige Säure (I.) geht dann bei 180 bis 200° in die Monocarbonsäure (II.) über:

---

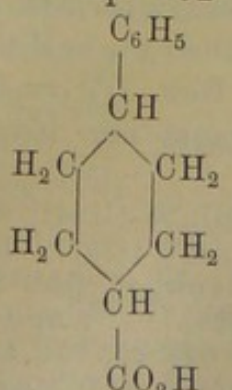
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1447 (1902). — [2]) Chem. Centralbl. **1890**, I, 114. — [3]) Journ. chem. Soc. **57**, 304 (1890).





Letztere Säure kristallisiert, über das Baryum- und Ammoniumsalz gereinigt, aus Petroläther in kurzen, dicken Säulen vom Schmelzp. 104 bis 105°.

Die isomere Phenyl-1-cyklohexancarbonsäure-4, $C_6H_5 . C_6H_{10} . CO_2H$, tritt in zwei stereomeren Formen auf, deren Verschiedenheit auf cis-trans-Isomerie beruht. Sie wurden von Rassow[1]) durch Hydrierung der p-Phenylbenzoësäure mit Natriumamalgam, Behandlung des halbfesten Gemenges der entstandenen Tetrahydrosäuren mit Bromwasserstoffsäure und Reduktion der gebildeten Hydrobromide mittels Natriumamalgam gewonnen. Durch Kochen der amylalkoholischen Lösung der p-Phenylbenzoësäure mit Natrium gelangt man rascher zu der Verbindung. Beim Kristallisieren der Rohsäure aus Äther oder verdünnter Essigsäure erhält man die Phenylcyklohexancarbonsäure (trans-Form?) in glänzenden, bei 202° schmelzenden Blättchen. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170 bis 180° geht diese Säure in die stereomere Iso-Phenylcyklohexancarbonsäure vom Schmelzp. 113° über, welche auch in den niedriger schmelzenden Anteilen der Rohsäure vorhanden ist und feine, glänzende Nädelchen aus siedendem Wasser bildet. Sie geht umgekehrt beim Erhitzen mit Salzsäure in die Säure vom Schmelzp. 202° über. Die beiden Säuren besitzen die Konstitution:



[1]) Ann. Chem. Pharm. **282**, 139 (1894).

Ketonsäuren. Ester der phenylierten Cyklohexenon- bzw. Cyklohexandionmono- und -dicarbonsäuren entstehen durch die allgemeinen Reaktionen, welche zur Bildung arylierter Cyklohexenone bzw. arylierter Dihydroresorcine führen. Diese Verbindungen sind indes nur erwähnenswert als Zwischenprodukte bei der Darstellung der wichtigeren phenylierten Cyklohexenone und Dihydroresorcine bzw. deren Umwandlungsprodukte, der entsprechenden Alkohole, Cyklohexene und gesättigten Ketone, welche zum Teil schon früher (S. 849 und 850) besprochen worden sind. Außerdem sind die freien Säuren, als β-Ketonsäuren, nur wenig beständig. Wir weisen daher hier nur auf die betreffenden Literaturstellen hin. Phenylierte Cyklohexenoncarbonsäuren sind hauptsächlich von Knövenagel und seinen Schülern[1]), die arylierten Dihydroresorcylsäuren von Vorländer[2]) dargestellt worden.

Phenylierte Dicarbonsäureester von Cyklohexanolone wurden ferner von Rabe und Elze[3]) erhalten.

5. Gruppe des Cykloheptans oder Heptamethylens.

A. Gesättigte Verbindungen.

1. Kohlenwasserstoffe.

Der Stammkohlenwasserstoff, das Cykloheptan oder Suberan, C_7H_{14}, wurde von Markownikow[4]) durch Reduktion des vom Suberon und Suberylalkohol erhaltenen Suberyljodids gewonnen. Wird der Suberylalkohol dagegen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf 230 bis 235° erhitzt, so wird der Siebenring zu dem Sechsring isomerisiert, und als hauptsächliches Derivat entsteht Methylcyklohexan[5]). Cykloheptan ist eine Flüssigkeit von reinem Naphtageruch. Es siedet bei 117 bis 117,3° (Druck 736 mm) und zeigt das spez. Gew. $D_0^0 = 0{,}8253$; $D_0^{20} = 0{,}8093$; $D_{15}^{15} = 0{,}816$. Es soll auch in dem kaukasischen Erdöl vorkommen (Markownikow). Brom führt es beim Erhitzen im Rohr oder in Gegenwart von Aluminiumchlorid teilweise in Pentabromtoluol über.

Behandelt man das Bromcykloheptan mit Natrium, so entsteht das Dicycloheptyl oder Disuberyl, $C_7H_{13}.C_7H_{13}$, welches bei 290 bis 291° siedet und das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}9069$ zeigt. Es wird von alkalischem Kaliumpermanganat nur langsam angegriffen, und auch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **281**, 25 (1894); **288**, 321 (1896); **303**, 223, 259 (1898). — [2]) Ibid. **294**, 269, 273 (1897); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2053 (1894); vgl. auch Knövenagel, ibid. **27**, 2340 (1894); Knövenagel und Faber, ibid. **31**, 2768 (1898). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **323**, 83 (1902). — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 364, 547 (1893); **34**, 904, 917 (1902); Ann. Chem. Pharm. **327**, 59 (1903). — [5]) Markownikow, Compt. rend. **110**, 466 (1890).

rauchende Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur träge ein (Markownikow und Jakob[1]).

Äthylcycloheptan, $C_7H_{13}.C_2H_5$, entsteht neben Cycloheptan durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Bromcycloheptan und stellt eine farblose, bei 163 bis 163,5° siedende Flüssigkeit dar; spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}8152$. Bei der Oxydation mit roter, rauchender Salpetersäure geht es in Pimelinsäure über[1]).

Dimethyl-1,2-cycloheptan, $C_7H_{12}(CH_3)_2$. Als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Natrium auf eine wässerig-ätherische Lösung von $\omega\omega$-Diacetylpentan entsteht das entsprechende Pinakon, das Dimethyl-1,2-cycloheptandiol-1,2:

$$H_2C\begin{<}CH_2.CH_2.CO.CH_3\\CH_2.CH_2.CO.CH_3\end{>} + 2H = H_2C\begin{<}CH_2.CH_2.C(OH).CH_3\\CH_2.CH_2.C(OH).CH_3\end{>}$$

eine dicke Flüssigkeit von scharfem, bitterem Geschmack und mentholartigem Geruch, welche bei 201 bis 202° (Druck 180 mm) siedet. Wird es mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 230 bis 250° erhitzt, so resultiert ein Kohlenwasserstoff, C_9H_{18}, welcher bei 150 bis 152° siedet (Perkin jun. und Kipping[2]). Ob derselbe noch den Cycloheptanring enthält, bleibt in Anbetracht seiner Darstellung unter starkem Druck und hoher Temperatur fraglich.

2. Amine des Cycloheptans.

Aminocycloheptan oder Suberylamin, $C_7H_{13}.NH_2$, wurde zuerst von Markownikow[3]) durch Reduktion des Suberonoxims mit Natrium und Alkohol oder mit Natriumamalgam, später von Willstätter[4]) aus Cycloheptancarbonsäureamid vermittelst Natriumhypobromit gewonnen. Es ist ein leichtflüssiges, bei 169° (Druck 751°) siedendes Öl, welches in Wasser teilweise löslich ist und seinerseits leicht Wasser auflöst. Mit der Kohlensäure der Luft bildet es eine feste Verbindung. Das Hydrochlorid, $C_7H_{13}.NH_2.HCl$, ist eine in Wasser äußerst leicht lösliche Kristallmasse, welche aus Ätheralkohol gut kristallisiert. Das Chloroplatinat, $(C_7H_{16}N)_2PtCl_6$, ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und bildet gelbe, kugelige Aggregate.

Die Base besitzt ihrer Bildung nach die Konstitution:

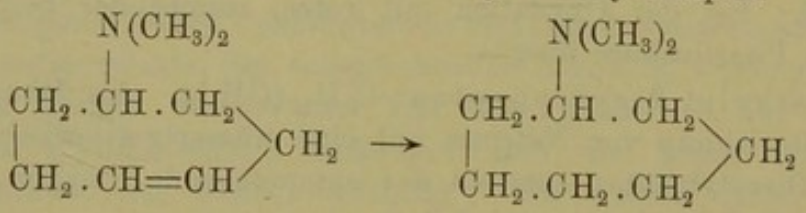
$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\|\qquad\qquad\quad\end{matrix}\!\!>\!CH.NH_2.$$
$$CH_2.CH_2.CH_2$$

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 904 (1902); Chem. Centralbl. **1903**, I, 568; Ann. Chem. Pharm. **327**, 59 (1903). — [2]) Chem. News **60**, 267 (1889); **63**, 122 (1891). — [3]) Compt. rend. **110**, 466 (1890); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 364 (1893); Chem. Centralbl. **1893**, II, 859. — [4]) Ber d. deutsch. chem. Ges. **34**, 131 (1901).

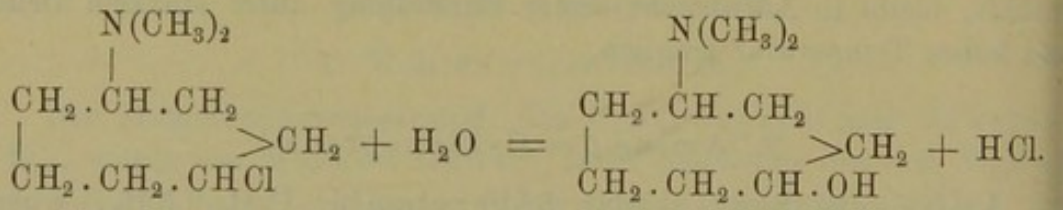
Dimethylaminocycloheptan, $C_7H_{13}.N(CH_3)_2$, erhielt Willstätter[1]) durch Reduktion des Δ^4-Methyltropans oder Dimethylamino-1-cycloheptens-4, und zwar durch Einwirkung von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure auf das Salzsäureadditionsprodukt desselben:

Δ^4-Methyltropan Dimethylaminocycloheptan



Das Dimethylaminocycloheptan ist ein bei 190° siedendes Öl vom spez. Gew. $D_4^{14} = 0{,}8680$. Das Platinsalz, $(C_9H_{19}NH)_2PtCl_6$, schmilzt bei 191 bis 193°. Das Jodmethylat, $C_9H_{19}N.CH_3J$, bildet farblose Prismen, welche sich gegen 260° zersetzen; es liefert nach Behandlung mit Silberoxyd Cyklohepten (S. 862).

Wird das Additionsprodukt von Chlorwasserstoff an Δ^4-Dimethyltropan (Dimethylamino-1-cyklohepten-4, siehe oben u. S. 866) mit 20proz. Salzsäure auf 100° erhitzt, so entsteht Dimethylamino-1-cycloheptanol-4:



Dieses Alkin ist ein mit Wasser mischbares, dickflüssiges Öl vom Siedep. 251°, welches wahrscheinlich ein Gemisch von Stereomeren darstellt (Willstätter[2]). Es bildet den Übergang zu den Alkoholen der Cycloheptanreihe.

3. Alkohole des Cycloheptans.

Cycloheptanol oder Suberylalkohol, $C_7H_{13}.OH$, erhielt Markownikow[3]) durch Reduktion der feucht-ätherischen Lösung des Suberons mit Natrium als ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von schimmelartigem Geruch und brennendem Geschmack. Es siedet bei 184 bis 185° und besitzt das spez. Gew. $D_{15}^{15} = 0{,}9595$. Cycloheptanol entsteht außerdem, wie Demjanow[4]) fand, bei der Einwirkung von Silbernitrit auf das Hydrochlorid des Cyklohexanmethylamins, unter Umlagerung der Kohlenstoffkette (vgl. S. 240):

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 138 (1901); Ann. Chem. Pharm. **317**, 267 (1901). — [2]) Ibid. **326**, 7 (1903). — [3]) Loc. cit. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 166 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, I, 1214.

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH.CH_2.NH_2.HCl \\ |\qquad\quad|\qquad\qquad\qquad + AgNO_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2 \\ |\qquad\quad\quad \end{array}\!\!>\!CH.OH + AgCl + N_2 + H_2O.$$
$$\quad CH_2.CH_2.CH_2$$

Das Urethan, $C_7H_{13}.O.CO.NH.C_6H_5$, entsteht mit Carbanil und schmilzt bei 85°.

Bei der Einwirkung von konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren auf den Alkohol entstehen folgende Monohalogensubstitutionsprodukte des Cycloheptans (Markownikow[1]):

Chlorcycloheptan, $C_7H_{13}.Cl$; Siedep. 175° (Druck 746 mm); $D_0^{20} = 0{,}9957$.

Bromcycloheptan, $C_7H_{13}.Br$; Siedep. 101,5° (Druck 40 mm); $D_{15}^{15} = 1{,}299$.

Jodcycloheptan, $C_7H_{13}J$; $D_{15}^{15} = 1{,}572$.

Das dem Cycloheptanol entsprechende Suberopinakon,

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2 \\ |\qquad\quad\quad \end{array}\!\!>\!C(OH).(HO)C\!<\!\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \qquad\quad\ | \end{array}$$
$$CH_2.CH_2.CH_2 \qquad\qquad CH_2.CH_2.CH_2$$

ist flüssig.

Der oben (S. 855) beschriebene zweiwertige Alkohol, der Dimethyl-1,2-cycloheptandiol-1,2 liefert ein Diacetat, $(CH_3)_2.C_7H_{10}(O.C_2H_3O)_2$, welches bei 199 bis 202° (Druck 65 mm) siedet, und geht bei der Einwirkung von Phosphorbromid in die zugehörige Halogenverbindung, das Dimethyl-1,2-dibromcycloheptan, $(CH_3)_2C_7H_{10}Br_2$, über, eine dicke Flüssigkeit. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird der Glykol in das Jodhydrin, $(CH_3)_2C_7H_{10}\!<\!\begin{matrix}OH\\J\end{matrix}$, verwandelt, eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit (Kipping und Perkin jun.[2]).

4. Ketone der Cycloheptanreihe.

Suberon oder Cycloheptanon, $C_7H_{12}O$, ist eins der am längsten bekannten Körper der alicyklischen Reihe. Es wurde zuerst von Boussingault[3]) bei der Destillation von Korksäure mit Kalk gewonnen, und nachher wurde ihm die Formel $C_8H_{14}O$ und der Name Suberyl-

---

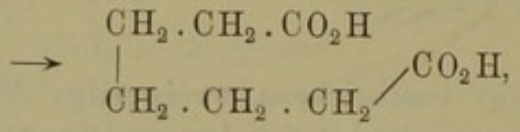
[1]) Loc. cit., sowie Ann. Chem. Pharm. **327**, 59 (1903). — [2]) Journ. chem. Soc. **59**, 214 (1891); Chem. News **63**, 122 (1891). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **19**, 308 (1836).

wasserstoff zuerteilt, da es bei der Oxydation wieder Korksäure geben sollte. Dagegen erhielt Tilley[1]) bei seiner Oxydation neben Korksäure eine andere Säure, und schloß daraus, daß es das Radikal der Korksäure nicht enthielt. Nachdem Gerhardt[2]) darauf hingewiesen hatte, daß die Formel $C_8H_{14}O$ die Entstehung des Suberons nicht erklärte, dagegen die seiner Ansicht nach wahrscheinlichere Formel $C_7H_{12}O$ der Rückbildung der Korksäure nicht genügte, stellten Dale und Schorlemmer[3]) die Zusammensetzung der Verbindung endgültig fest. Sie fanden, daß bei der Oxydation keine Korksäure, wohl aber α-Pimelinsäure entsteht. Obwohl sie letztere als die normale Säure betrachteten, hielten sie doch Suberon nicht für ein Cycloheptanderivat, weil Verbindungen mit dem Siebenring damals nicht bekannt waren. Später zeigten Wislicenus und Mager[4]), daß die α-Pimelinsäure mit der von Perkin jun. aus Natriummalonsäureester und Trimethylenbromid dargestellten normalen Pimelinsäure identisch ist, indem beide unter anderem dieselbe Leitfähigkeit zeigten. Dadurch wurde es außer jeden Zweifel gestellt, daß Suberon Cycloheptanon ist:

Korksäure

Suberon

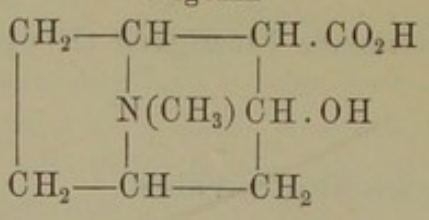
Normale Pimelinsäure



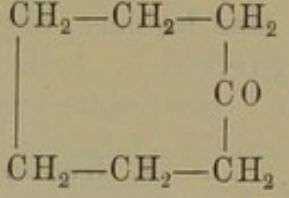
was später zum Überfluß nochmals von Markownikow[5]) wiederholt wurde, welcher das Suberon auch in anderer Beziehung näher untersucht hat[6]).

Suberon entsteht auch, wie Willstätter[7]) fand, bei dem Abbau des Ecgonins:

Ecgonin



Suberon



Zur Darstellung des Suberons wird trockenes, korksaures Calcium in kleinen Mengen aus Retorten mit Eisenhüllen destilliert. Das Roh-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **39**, 167 (1841). — [2]) Lehrbuch der organischen Chemie **2**, 844 (1854); vgl. Kekulé, Lehrbuch **2**, 41. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 806 (1874); Ann. Chem. Pharm. **199**, 147 (1879). — [4]) Ibid. **275**, 356 (1893). — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 547 (1893). — [6]) Ibid. **25**, 364 (1893); Compt. rend. **110**, 466 (1890). — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2498 (1898).

destillat enthält Wasser und n-Hexan; von 170 bis 190° destilliert unreines Suberon als hellgrünes Öl über. Es wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und mittels konzentrierter Natriumbisulfitlösung gefällt. Die Natriumbisulfitverbindung, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Äther weiße, perlmutterglänzende Blättchen bildet, wird durch Erwärmen mit konzentrierter Sodalösung zersetzt, und das abgehobene Suberon getrocknet und destilliert (Wislicenus und Mager).

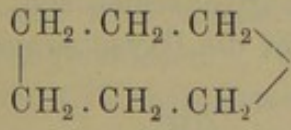
Das Suberon ist eine farblose, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche bei 178,5° (Druck 742 mm) siedet und das spez. Gewicht $D_0^0 = 0{,}9685$ besitzt.

Das Oxim, $C_7H_{12}:NOH$, ist ein campherartig riechender Körper, welcher bei 23,3° schmilzt und bei 230° siedet (Markownikow).

Das Semicarbazon schmilzt bei 163°[1]). Mit Benzaldehyd kondensiert sich Suberon in Gegenwart von Natriumäthylat zu der Dibenzalverbindung, $C_7H_8O(CH.C_6H_5)_2$, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 107 bis 108° schmilzt[2]). Mit Mercaptan gemischt und mit Salzsäuregas gesättigt geht Suberon in das Mercaptol über, welches bei der Oxydation das Cycloheptanonsulfonal, $C_7H_{12}(SO_2.C_2H_5)_2$, liefert. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in derben Prismen vom Schmelzp. 136 bis 138°[3]).

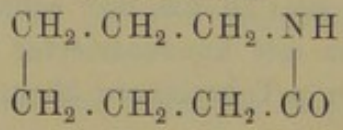
Bei der Oxydation mit Caros Reagens liefert Suberon das Lakton der ζ-Oxyönanthylsäure[4]). Das durch Behandlung von Suberonoxim mit wässerig konzentrierter Schwefelsäure erhältliche Suberonisoxim, $C_7H_{13}NO$, eine basische, bei 156° unter 8 mm Druck siedende Verbindung, wird durch konzentrierte Salzsäure zu ζ-Aminoönanthylsäure aufgespalten[5]):

Suberonoxim

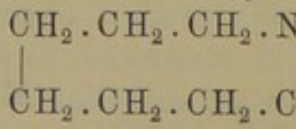


$\rightarrow$

Suberonisoxim



ζ-Aminoönanthylsäure



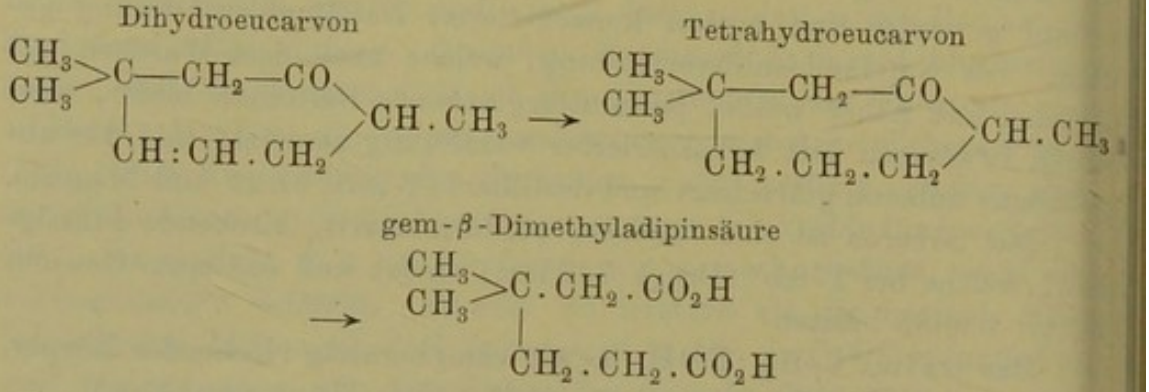
Es zeigt sich daher, daß das Cycloheptanon sich in jeder Hinsicht wie seine niederen Ringhomologen verhält.

Ein höheres Homologe des Suberons bildet nach den Untersuchungen v. Baeyers[6]) das Tetrahydroeucarvon, $(CH_3)_3.C_7H_{10}O$, welches Trimethyl-1,4,4-cycloheptanon-2 darstellt. Es entsteht durch

---

[1]) Demjanow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 166 (1904); Chem. Centralbl. **1904**, I, 1214. — [2]) Wallach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1600 (1896). — [3]) Derselbe, ibid. **31**, 339 (1898). — [4]) v. Baeyer, ibid. **33**, 862 (1900). — [5]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **309**, 19 (1899); **312**, 205 (1900). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1922 (1894); **31**, 207 (1898).

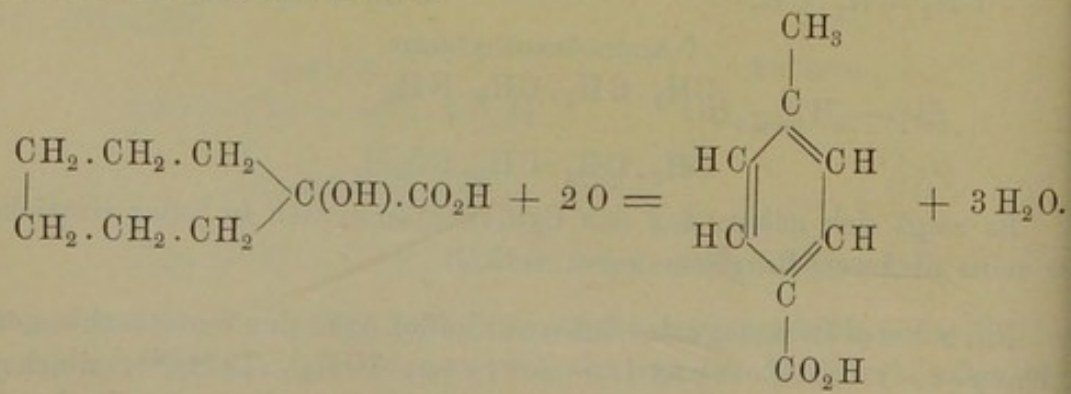
Reduktion des Hydrojodis des Dihydroeucarvons (S. 870) mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure bei 0°:



als Flüssigkeit, welche unter 20 mm Druck bei 108 bis 115° siedet. Sein Semicarbazon, $C_{11}H_{21}N_3O$, entsteht neben einer niedriger schmelzenden Verbindung durch Einwirkung von Semicarbazid und schmilzt bei 191°. Bei der Oxydation liefert Tetrahydroeucarvon, neben einer Ketonsäure, die oben abgebildete gem-Dimethyladipinsäure.

5. Cycloheptancarbonsäure und Derivate.

Suberon verbindet sich, wie Spiegel[1]) fand und was später von Buchner und seinen Schülern[2]) bestätigt wurde, mit nascierender Blausäure zu einem Cyanhydrin, $C_7H_{12}(OH).CN$, einer farblosen Flüssigkeit, welche von konzentrierter Salzsäure zu Oxysuberancarbonsäure oder Oxy-1-cycloheptancarbonsäure-1 verseift wird. Letztere kristallisiert aus Wasser mit einem halben Molekül Kristallwasser in Tafeln, aus heißem Benzol in wasserfreien, glänzenden Nadeln, welche bei 79 bis 80° schmelzen und alaunartig schmecken. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure geht die Oxysuberancarbonsäure in p-Toluylsäure über:



Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird die Oxysuberancarbonsäure in Chlorsuberancarbonsäure (Chlor-1-cycloheptancarbonsäure-1) verwandelt (Spiegel), welche unter Anwendung von

[1]) Ann. Chem. Pharm. **211**, 117 (1882). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1949 (1897); **31**, 399, 2004, 2244 (1898).

Phosphorpentachlorid und Zersetzen des zunächst gebildeten Säurechlorides mit Wasser in besserer Ausbeute erhalten wird[1]). Sie bildet nach dem Umkristallisieren aus 15 proz. Alkohol Blättchen, welche bei 42 bis 44° unscharf schmelzen, und geht, mit Natrium und Wasser behandelt, in die

Suberancarbonsäure oder Cycloheptancarbonsäure, $C_7H_{13}.CO_2H$, über (Spiegel). Diese Säure entsteht auch durch Behandlung der Cyklohepten-1-carbonsäure[1]) bzw. Isophenylessigsäure[2]) mit Natrium und Amylalkohol und, wie Zelinsky[3]) fand, aus dem Bromcycloheptan nach der Reaktion von Grignard, nämlich durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Suberylmagnesiumbromid:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ | \qquad\qquad \diagdown \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix} \!\!> CH.MgBr + CO_2 + H_2O$$

$$= \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ | \qquad\qquad \diagdown \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix} \!\!> CH.CO_2H + MgBr(OH).$$

Ferner wurde Cycloheptancarbonsäure durch Hydrierung der Hydrotropilidencarbonsäure[4]), sowie Tropilidencarbonsäure[5]) mit Natrium und Alkohol erhalten.

Die Cycloheptancarbonsäure ist eine fettsäureähnlich riechende Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 15 mm bei 139° siedet und das spez. Gew. $D_4^{17} = 1{,}0354$ besitzt. Das Baryumsalz scheidet sich beim Sieden seiner wässerigen Lösung in Nadeln aus; das Calciumsalz ist dagegen in heißem Wasser leicht löslich und kristallisiert in Nadeln (Zelinsky).

Das Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, ist in kochendem Wasser schwer löslich und wird daraus in flachen, bei 194 bis 195° schmelzenden Nadeln abgeschieden.

Wird Cycloheptancarbonsäure mit Brom und Phosphor nach Volhard, und das Reaktionsprodukt mit siedendem Wasser behandelt, so erhält man die der obigen Chlorsuberancarbonsäure entsprechende Brom-1-cycloheptancarbonsäure, $C_7H_{12}Br.CO_2H$, welche, aus siedender Ameisensäure kristallisiert, bei 94° unscharf schmilzt[1]).

Die isomere β-Verbindung, Brom-2-cycloheptancarbonsäure-1, $C_7H_{12}Br.CO_2H$, erhielt Willstätter[6]) durch Addition von Bromwasserstoff an Cyklohepten-1-carbonsäure als farbloses, nicht kristallisierendes Öl vom Siedep. 167 bis 168° (Druck 25 mm). Durch

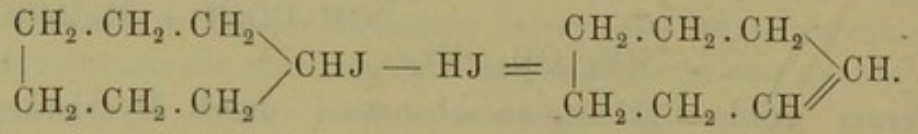
[1]) Einhorn und Willstätter, Ann. Chem. Pharm. **280**, 96 (1894); die Säure wurde von den Autoren 1,4-α-Bromäthylcyklopentancarbonsäure genannt; Buchner und Jacobi, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2007 (1898). — [2]) Buchner, ibid. **31**, 2244 (1898). — [3]) Ibid. **35**, 2691 (1902). — [4]) Willstätter, ibid. **31**, 2502 (1898). — [5]) Einhorn und Willstätter, Ann. Chem. Pharm. **280**, 140 (1894). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 134 (1901); Ann. Chem. Pharm. **317**, 239 (1901).

Kochen mit Chinolin liefert sie ein Gemenge von der ursprünglichen Säure und Cyklohepten-2-carbonsäure. Letztere wird von Schwefelsäure in das Lakton der Oxy-3-cycloheptancarbonsäure-1, $C_8H_{12}O_2$, verwandelt, welches aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in zugespitzten Prismen vom Schmelzp. 103 bis 104° kristallisiert.

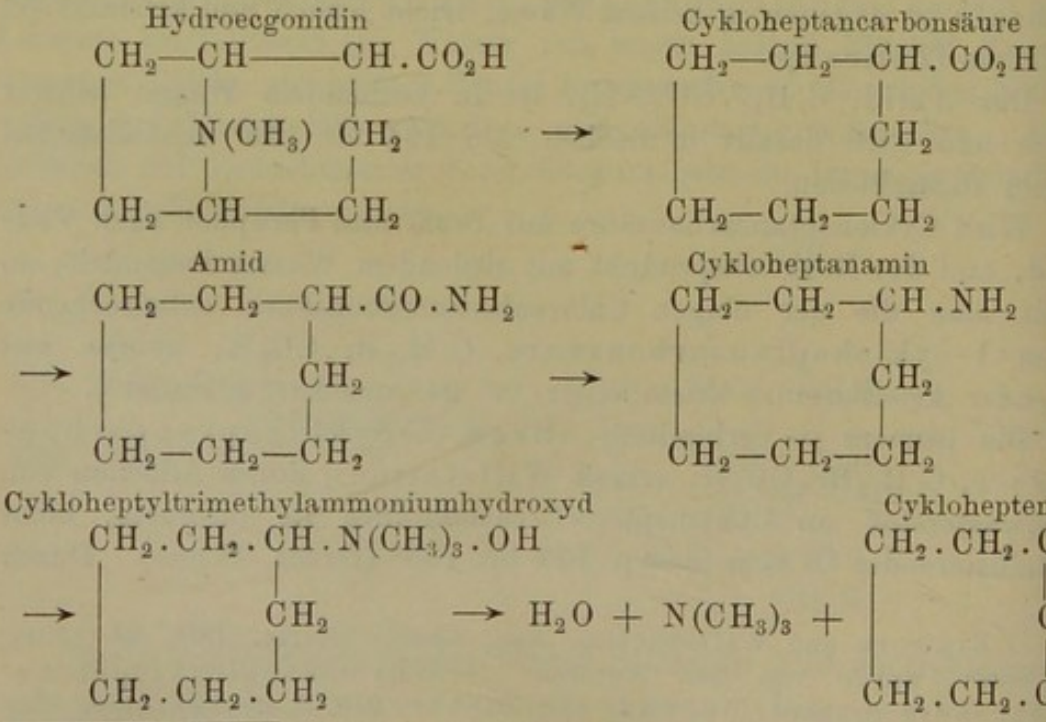
B. Cyklohepten und Derivate.

1. Kohlenwasserstoffe.

Cyklohepten, C_7H_{12}, welches auch Suberonylen bzw. Suberylen genannt worden ist, wurde von Markownikow[1]), neben Suberyläther, $C_7H_{13}.O.C_2H_5$, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Jodcycloheptan, sowie neben Disuberyl (S. 854) erhalten, wenn Natrium auf die absolut-ätherische Lösung des Bromcycloheptans einwirkt:



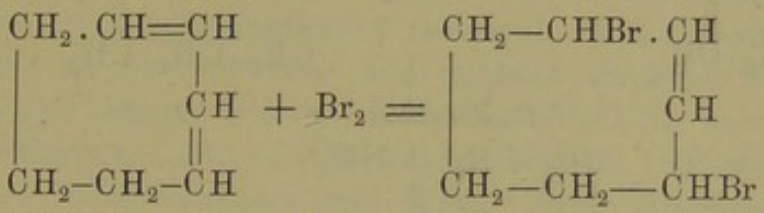
Außerdem entsteht Cyklohepten, wie Willstätter[2]) fand, aus der durch Abbau des Hydroecgonidins[3]) erhaltenen Cycloheptancarbonsäure (S. 861), $C_7H_{13}.CO_2H$, deren Amid mittels Natriumhypobromit in Cycloheptanamin, $C_7H_{13}.NH_2$, übergeht. Letzteres, welches auch durch Reduktion von Suberonoxim darstellbar ist, liefert dann bei erschöpfender Methylierung Cyklohepten:



[1]) Compt. rend. **110**, 466 (1890); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 547 (1893); **34**, 904 (1902); Chem. Centralbl. **1894**, I, 459; **1903**, I, 568; Ann. Chem. Pharm. **327**, 59 (1903). — [2]) Ibid. **317**, 219 (1901); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 131 (1901). — [3]) Ibid. **31**, 2502 (1898).

Cyklohepten ist ein zugleich an die Acetylenkohlenwasserstoffe und die Cyklopentene bzw. Cyklohexene erinnernder, ziemlich kräftig riechender Kohlenwasserstoff, der bei 115° siedet und das spez. Gewicht $D_0^0 = 0{,}8407$; $D_{20}^{20} = 0{,}8245$ besitzt. Es zeigt ungesättigte Natur und liefert mit Brom in Eisessiglösung, unter Kühlung behandelt, das Dibrom-1,2-cycloheptan oder Suberylendibromid, $C_7H_{12}Br_2$, eine schwere, gegen 330° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit von Terpentingeruch.

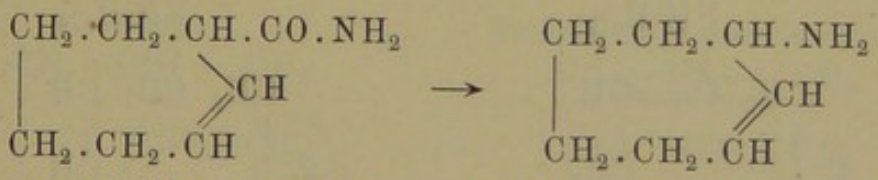
Das Dibromid des Cycloheptadiëns, $C_7H_{10}Br_2$, stellt das Dibrom-1,4-cyklohepten-2 dar:



Es ist ein dickflüssiges Öl, welches unter 15 mm Druck bei 123° siedet (Willstätter).

2. Aminoderivate.

Amino-1-cyklohepten-2, $C_7H_{11}.NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf das Amid der Cyklohepten-2-carbonsäure-1:



Das Amin bildet ein farbloses, leicht bewegliches Öl vom Siedep. 166°. Der Geruch ähnelt den Terpenbasen, besonders dem des Dihydrocarvylamins. Die Base ist schwer in kaltem, noch schwerer in heißem Wasser löslich und zieht Kohlensäure begierig an. Bei dem Abbau durch erschöpfende Methylierung entsteht Cycloheptadiën (Hydrotropiliden, vgl. S. 873):

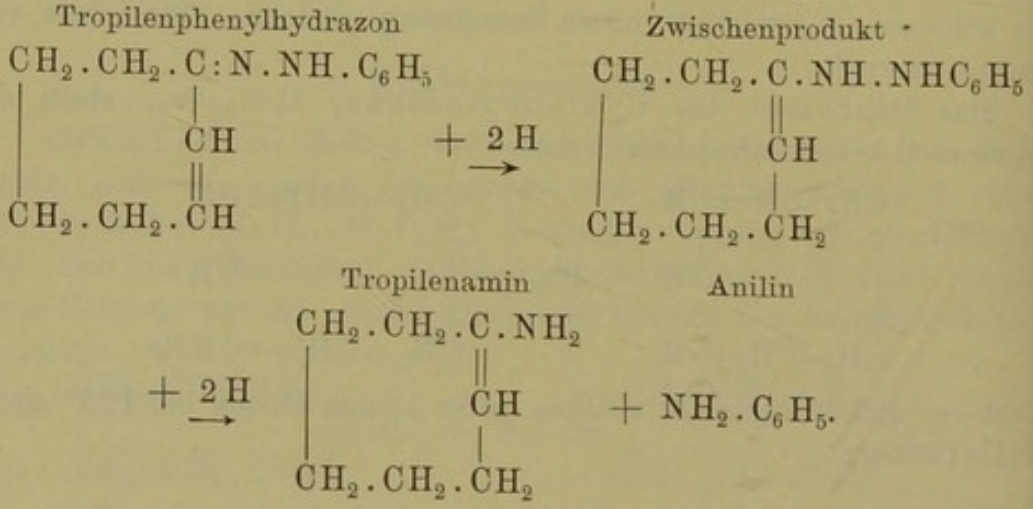
$$C_7H_{11}.NH_2 \longrightarrow C_7H_{11}.N(CH_3)_3OH \longrightarrow C_7H_{10} + N(CH_3)_3 + H_2O.$$

Das Hydrochlorid, $C_7H_{13}N.HCl$, kristallisiert in hygroskopischen Nadeln, welche bei 172 bis 174° unter Zersetzung schmelzen. Mit Phenylsenföl liefert die freie Base den Phenylsulfoharnstoff, $C_7H_{11}.NH.CS.NH.C_6H_5$, der aus verdünntem Alkohol in sechseckigen Täfelchen vom Schmelzp. 129,5 bis 130° kristallisiert (Willstätter[1]).

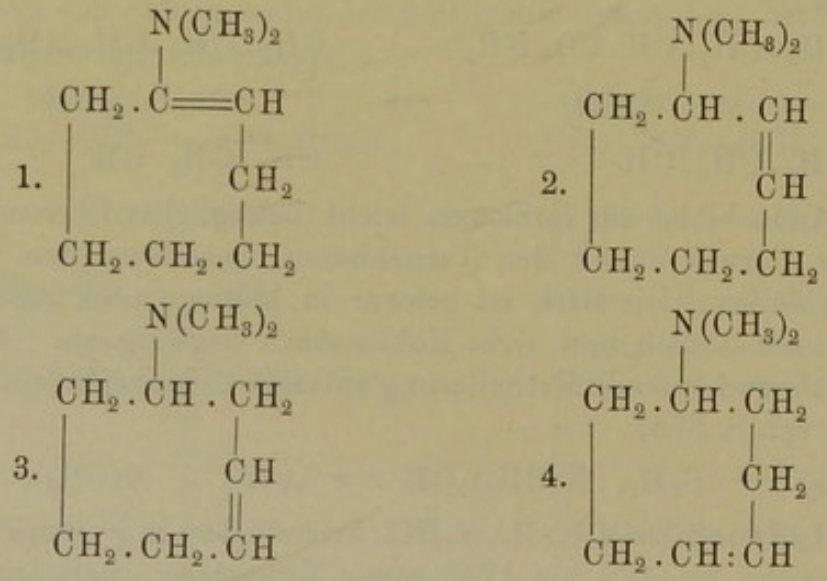
Eine isomere Base, $C_7H_{11}.NH_2$, das Tropilenamin, entsteht durch Behandlung des Tropilenphenylhydrazons mit Natriumamalgam in essigsaurer, alkoholischer Lösung. Sie siedet unter 724 mm Druck

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 133 (1901); Ann. Chem. Pharm. 317, 204 (1901).

bei 163° und löst sich in kaltem Wasser bis zum gleichen Gewicht; die Lösung trübt sich beim Erhitzen. Der Phenylsulfoharnstoff der Base, $C_7H_{11}NH.CS.C_6H_5$, schmilzt bei 124 bis 125° und bildet rautenförmige Tafeln. Von Willstätter[1]), welcher das Tropilen als Cycloheptenon auffaßte, wurde das Tropilenamin als Amino-1-cyklohepten-1, nach der folgenden Bildungsgleichung entstanden, angesprochen:



Die Dimethylaminocycloheptene, $C_7H_{11}.N(CH_3)_2$, sind mit dem Tropin nahe verwandt. Von den vier theoretisch möglichen Strukturisomeren, welche sich durch den Ort der Doppelbindung unterscheiden:

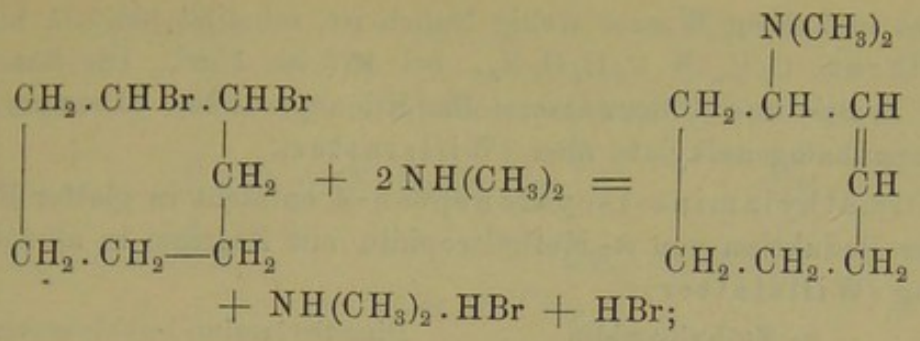


sind 2., 3. und 4. von Willstätter[1]) dargestellt und als Δ^2-, Δ^3- und Δ^4-Methyltropan bezeichnet worden.

Dimethylamino-1-cyklohepten-2 oder Δ^2-Methyltropan wurde auf drei verschiedenen Wegen erhalten: 1. durch Einwirkung einer Benzollösung von Dimethylamin auf das Cycloheptendibromid (S. 863):

---

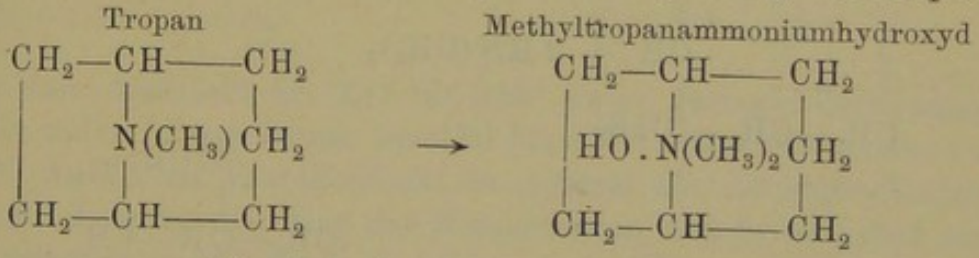
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 133 (1901); Ann. Chem. Pharm. **317**, 204 (1901).

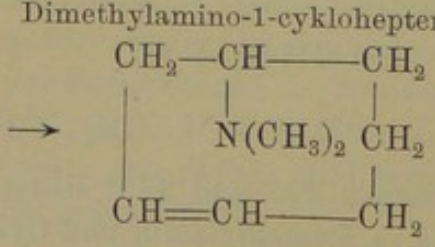


+ $NH(CH_3)_2.HBr$ + HBr;

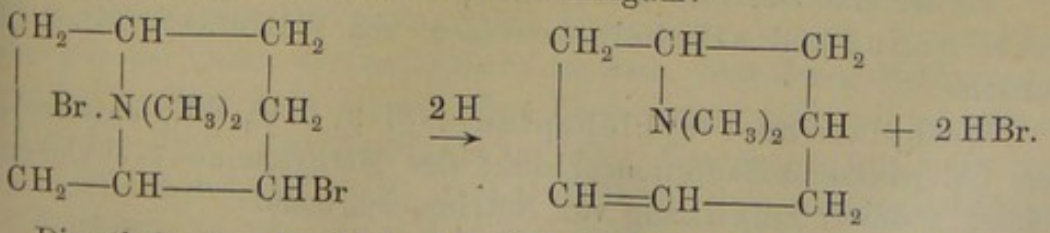
2. durch Einwirkung von Dimethylamin auf das Hydrobromid des Cycloheptadiëns (Brom-1-cycloheptens-2; vgl. S. 874); 3. durch Methylierung des Amino-1-cycloheptens-2 (s. oben). Das Dimethylamino-1-cyklohepten-2 ist ein narkotisch und zugleich stechend riechendes Öl vom Siedep. 188°, dessen Pikrat, $C_9H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$, bei 162 bis 163°, und Jodmethylat, $C_7H_{11}.N(CH_3)_3J$, bei 162 bis 163° schmilzt. Die Base addiert leicht Salzsäure und Brom. Zum Unterschied von den Additionsprodukten aus Dimethylamino-1-cyklohepten-3 und Dimethylamino-1-cyklohepten-4 erleiden die Additionsprodukte mit Brom und Salzsäure keine Umwandlung in dicyklische Ammoniumverbindungen.

Dimethylamino-1-cyklohepten-3 (Formel 3. oben) entsteht auch nach mehreren Methoden, allerdings nicht rein, sondern anscheinend mit geringen Mengen von Dimethylamino-1-cyklohepten-4 verunreinigt, und zwar 1. durch erschöpfende Methylierung von Tropan:





2. durch Reduktion von Methyltropin mit Natrium in alkoholischer Lösung, sowie 3. am reinsten bei der Reduktion von Bromtropanbrommethylat mit Zinkstaub oder Natriumamalgam:

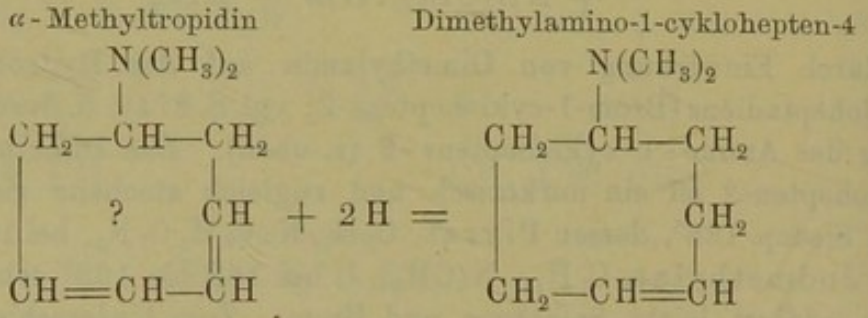


+ 2HBr.

Dimethylamino-1-cyklohepten-3 siedet bei 188 bis 189° und besitzt das spez. Gew. $D_4^{14} = 0{,}8899$. Sein Platinsalz, $(C_9H_{17}NH)_2PtCl_6$,

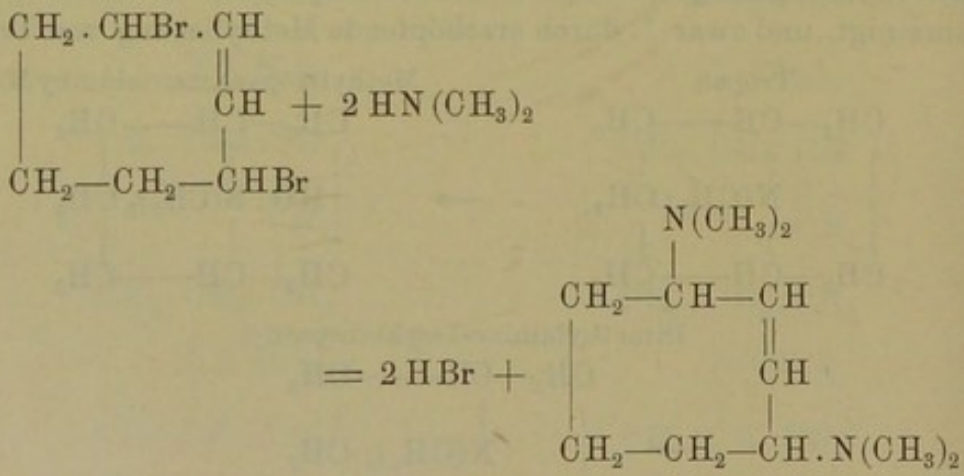
welches in kaltem Wasser wenig löslich ist, schmilzt bei 191 bis 192°, das Pikrat, $C_9H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$, bei 157 bis 158°. Die Base bildet leicht Brom- und Chlorwasserstoffadditionsprodukte. Letztere gehen in Tropanhalogenalkylate über (Willstätter).

Dimethylamino-1-cyklohepten-4 entsteht in glatter Reaktion bei der Reduktion von α-Methyltropidin mit Natrium in alkoholischer Lösung (Willstätter):



Die Base siedet bei 189°; $D_4^{14} = 0{,}8866$. Sie addiert leicht Brom und Chlorwasserstoff zu Produkten, welche in Tropan- und Tropidinabkömmlinge verwandelt werden können.

Bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Dibrom-1,4-cyklohepten-2 (S. 863) entsteht Tetramethyldiamino-1,4-cyklohepten-2, $C_7H_{10}[N(CH_3)_2]_2$:



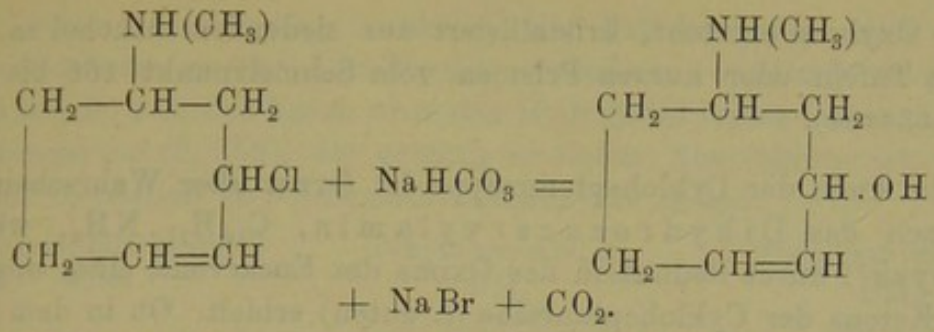
eine ölige Base, die zwischen 225 und 235° siedet. Bei erschöpfender Methylierung zerfällt sie in Trimethylamin und Cycloheptatriën (S. 876) oder Tropiliden.

Ferner sind Derivate des Cycloheptens, welche zugleich dimethylierte Amine und Alkohole darstellen, von Willstätter[1]) erhalten worden.

Methylamino-1-cyklohepten-4-ol-3, $C_8H_{15}ON$, entsteht aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt des Methylamino-1-cycloheptadiëns-2,4 durch Einwirkung von Natriumbicarbonat:

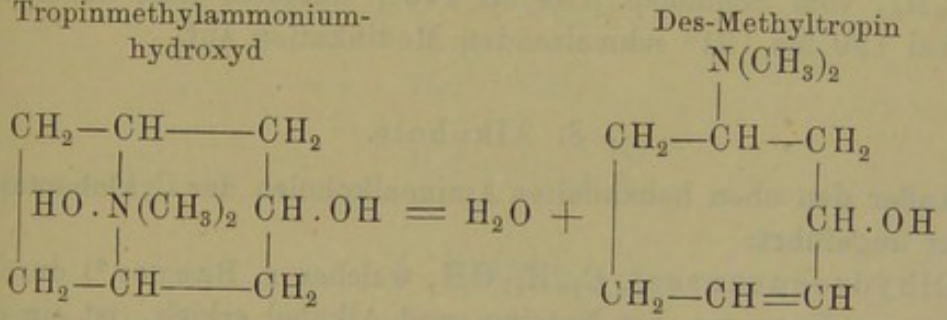
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 326, 1 (1903)



Das Produkt siedet unter 12 mm Druck bei 133° und ist ein sehr zähflüssiges Öl, welches zum Teil erstarrt. Die feste Base, welche wohl mit der flüssigen stereoisomer ist, schmilzt bei 103 bis 104°, zieht aus der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure an und ist gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung unbeständig.

Dimethylamino-1-cyklohepten-4-ol-3, $C_9H_{17}ON$, erhielt Willstätter[1]) bei der erschöpfenden Methylierung des Tropins und wurde von ihm Des-Methyltropin genannt:



Die Base destilliert bei 247 bis 248° unter geringer Zersetzung, unzersetzt unter 12 mm Druck bei 130 bis 131°. Das Chloroaurat, $C_9H_{18}ON.AuCl_4$, ist charakterisch; es entsteht als milchiger Niederschlag beim Zusammenmischen der Komponenten und kristallisiert aus warmer verdünnter Salzsäure in schön ausgebildeten, flächenreichen Prismen vom Schmelzp. 96°. Durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf die Benzollösung der Base entsteht die Benzoylverbindung, deren salzsaures Salz, $C_9H_{16}(O.C_7H_5O)N.HCl$, in Alkohol leicht löslich ist und daraus auf Zusatz von Äther in Büscheln feiner Nadeln vom Schmelzp. 171 bis 172° kristallisiert.

Dimethylamino-1-cyklohepten-4-ol-3 oder Des-ψ-Methyltropin, $C_9H_{17}ON$, welches wohl mit der obigen Base stereomer ist, entsteht ähnlich wie diese durch erschöpfende Methylierung des mit Tropin stereomeren ψ-Tropins. Die Umsetzung könnte in derselben Weise wie bei dieser veranschaulicht werden. Das des-ψ-Methyltropin siedet bei 242 bis 244° beinahe ohne Zersetzung, unter 11 mm Druck bei 128 bis 129°. Das Goldsalz ist ölig. Das salzsaure Salz der Benzoylverbindung, $C_9H_{16}(O.CO.C_6H_5)N.HCl$, welches auf Zusatz von Salzsäure zu dem Einwirkungsprodukt von Benzoësäureanhydrid

[1]) Loc. cit.

auf die Oxybase entsteht, kristallisiert aus siedendem Alkohol in vierseitigen Tafeln oder kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 166 bis 167° (Willstätter).

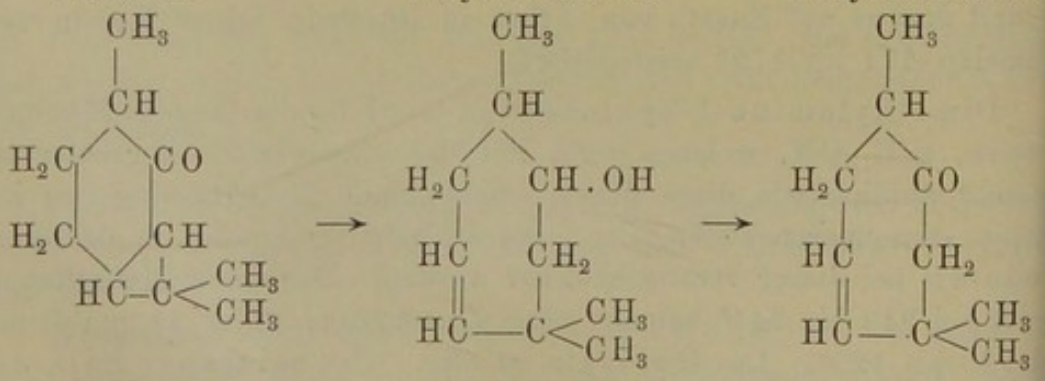
Ein Amin der Cycloheptengruppe ist ferner aller Wahrscheinlichkeit nach das Dihydroeucarvylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, welches v. Baeyer[1]) durch Reduktion des Oxims des Eucarvons, eines ungesättigten Ketons der Cycloheptanreihe (s. unten) erhielt. Ob in dem Amin dasselbe Kohlenstoffskelett vorhanden, ist unentschieden. Dasselbe ist ungesättigt und liefert mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat, $C_{10}H_{17}.NH.CO.C_6H_5$, welches aus Essigester in langen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 156° kristallisiert. Von den Derivaten der Base, welche von Wallach und Löhr[2]) dargestellt worden sind, seien angeführt das Carbamid, $C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$, vom Schmelzp. 122 bis 126°, das Phenylcarbamid, $C_{10}H_{17}.NH.CO.NH.C_6H_5$, vom Schmelzp. 142°, sowie das Thiophenylcarbamid, $C_{10}H_{17}NH.CS.NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 144 bis 145°; letzteres tritt außerdem in einer bei 120 bis 121° schmelzenden Modifikation auf.

3. Alkohole.

Außer den oben behandelten Aminoalkoholen der Cycloheptanreihe sei hier angeführt:

Dihydroeucarveol, $C_{10}H_{17}OH$, welches v. Baeyer[3]) durch Reduktion von Eucarvon mit Natrium und Alkohol erhielt, ist ein dickes Öl vom Siedep. 109 bis 110° bei 21 mm Druck und riecht campherartig. Von der Beckmannschen Chromsäuremischung wird der Alkohol zu Dihydroeucarvon (s. unten) oxydiert. v. Baeyer nimmt an, daß bei der Reduktion des der älteren Auffassung nach bicyklischen Eucarvons, unter Aufspaltung des Trimethylenringes eine Erweiterung des Sechsringes zum Siebenring stattfindet, entsprechend den Formeln (vgl. auch unter Eucarvon[4]):

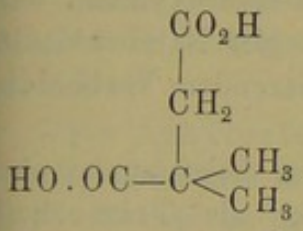
Eucarvon → Dihydroeucarveol → Dihydroeucarvon



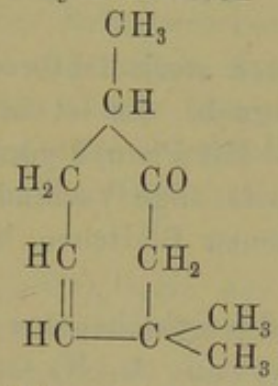
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3487 (1894). — [2]) Chem. Centralbl. **1898**, I, 573; Ann. Chem. Pharm. **305**, 237 (1899). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1922 (1894); **31**, 2067 (1898). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **339**, 94 (1905).

Letztere Anschauung beruht auf der Tatsache, einerseits, daß Dihydroeucarvon zu as-Dimethylbernsteinsäure oxydiert wird, und andererseits, daß das Keton über das Hydrojodid seines Oxims in Tetrahydroeucarvon (S. 859), ein gesättigtes Keton, überführbar ist, welches bei der Oxydation as-$\beta\beta$-Dimethyladipinsäure liefert:

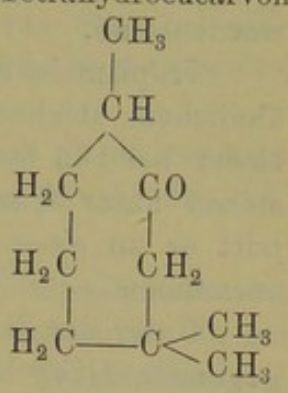
as-Dimethylbernsteinsäure



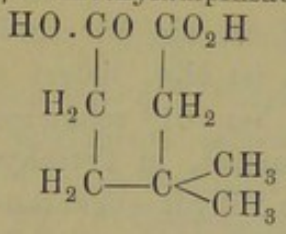
Dihydroeucarvon



Tetrahydroeucarvon



as-$\beta\beta$-Dimethyladipinsäure

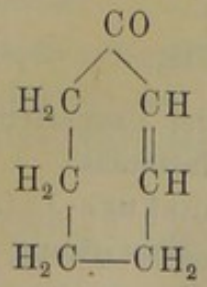


4. Ketone.

Tropilen, $C_7H_{10}O$, wurde von Ladenburg[1]) aus Dimethyltropin unter Anwendung der Hofmannschen Methode sowie durch Zerlegung des Methyltropidinjodids gewonnen. Außerdem entsteht der Körper durch hydrolytische Spaltung des β-Methyltropidins durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, Alkalien oder anhaltendes Kochen mit Wasser (Merling[2]):

$$C_7H_9.N(CH_3)_2 + H_2O = C_7H_{10}O + HN(CH_3)_2.$$

Merling faßte das Tropilen als Tetrahydrobenzaldehyd auf. Nachdem Willstätter[3]) gefunden hatte, daß das Tropin und seine Abkömmlinge den carbocyklischen Siebenring enthalten, wurde der Körper als ein ungesättigtes Keton der Cycloheptanreihe angesprochen:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2403 (1881); Ann. Chem. Pharm. **217**, 132, 138 (1883). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3123 (1891). — [3]) Ibid. **31**, 1545 (1898); **34**, 133 (1901).

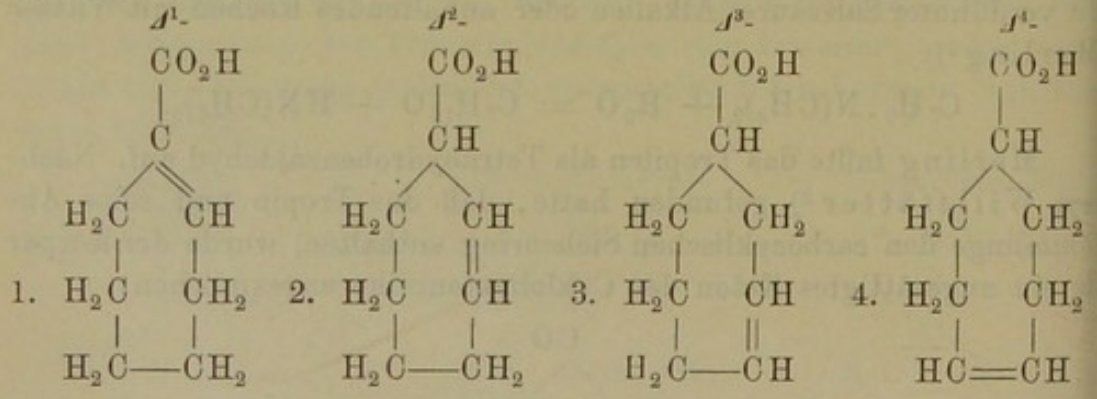
Dafür, daß im Tropilen ein Keton und kein Aldehyd vorliegt, sprechen, außer dem hohen Siedepunkt, folgende Umstände. Tropilen läßt sich nicht zu Tetrahydrobenzoësäure oxydieren. Mit Benzaldehyd entsteht eine Benzalverbindung, $C_7H_8(CH.C_6H_5)O$, und eine Oxymethylenverbindung, $C_7H_8(CH.OH)O$, welche Reaktionen nur bei Ketonen, welche die Gruppe $—CH_2.CO—$ enthalten, beobachtet worden sind.

Tropilen ist ein leichtes, stark lichtbrechendes Öl von bittermandelähnlichem, stechendem Geruch. Es ist in Wasser schwer löslich und siedet bei 186 bis 188°. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin entstehen unter Wasseraustritt ölige Verbindungen. Mit Natriumbisulfit tritt es zu einer in schönen Blättchen kristallisierenden Verbindung zusammen.

Unter den Ketonen des Cycloheptens ist ferner bekannt das oben genannte Dihydroeucarvon, $C_{10}H_{16}O$, welches als Trimethyl-1,4,4-cyklohepten-5-on-2 aufzufassen ist (siehe oben). Es siedet unter 14 mm Druck bei 86 bis 88° und riecht nach Campher und Pfefferminze. Sein Oxim ist ölig, liefert aber mit Jodwasserstoff-Eisessig ein schwerlösliches, bei 161° schmelzendes Hydrojodid, $C_{10}H_{17}J:NOH$, welches, wie genannt, in Tetrahydroeucarvon überführbar ist. Das Semicarbazon des Dihydroeucarvons schmilzt bei 189 bis 191°. Mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht leicht ein Nitrosoderivat, welches bei 119 bis 120° schmilzt [1]).

5. Säuren.

Aus dem Cyklohepten leiten sich theoretisch folgende vier Monocarbonsäuren ab:



und in der Tat sind deren vier dargestellt worden, obwohl die Konstitution nur für zwei sicher feststeht.

Cyklohepten-1-carbonsäure-1 (Δ^1-), $C_7H_{11}.CO_2H$, wurde zuerst von Spiegel [2]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf

---

[1]) v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1922 (1894). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **211**, 117 (1882); vgl. Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1949 (1897).

α-Chlorcycloheptancarbonsäure dargestellt und Suberencarbonsäure genannt. Später erhielten Einhorn und Willstätter[1]) die Säure durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die heiße Lösung der sogenannten p-Methylendihydrobenzoësäure, welche bei der Spaltung des Anhydroecgonins entsteht, hielten sie aber für eine Δ^1-1,4-Äthylcyklopentencarbonsäure. Nachdem Buchner und Jacobi[2]) auf die Ähnlichkeit der letzteren mit der Suberencarbonsäure von Spiegel aufmerksam gemacht hatten, die sich auch in einigen Derivaten abspiegelte, wurde die Identität der beiden Säuren festgestellt.

Die Cyklohepten-1-carbonsäure-1 kristallisiert aus 15 prozentigem Alkohol in winzigen glänzenden Täfelchen, welche bei 51 bis 53° schmelzen.

Der Äthylester, $C_7H_{11}.CO_2C_2H_5$, aus der absolut-alkoholischen Lösung der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten, ist ein bei 108° (Druck 14 mm) siedendes Öl von intensiv fruchtätherigem Geruch (Buchner und Scheda[3]).

Das Amid, $C_7H_{11}.CO.NH_2$, schmilzt bei 126°.

Cyklohepten-2-carbonsäure-1 (Formel 2. oben), $C_7H_{11}.CO_2H$, stellt die $\Gamma\alpha$-Δ^2-1,4-Äthylcyklopentencarbonsäure dar, welche nach Einhorn und Willstätter[4]) durch Reduktion der p-Methylendihydrobenzoësäure vom Schmelzp. 32° (δ-Cycloheptatriëncarbonsäure) resultiert. Braren und Buchner[5]) erhielten die Säure, neben der als Hauptprodukt entstehenden Cyklohepten-1-carbonsäure-1, bei der Reduktion der aus α-Isophenylessigsäuredihydrobromid erhältlichen, bei 150 bis 151° schmelzenden Bromcycloheptencarbonsäure, sowie durch Reduktion der β-Isophenylessigsäure mit Natriumamalgam. Die rohe Säure destilliert bei 250 bis 253° (Druck 735 mm) und wird durch Verseifen ihres bei 159° schmelzenden Amides, $C_7H_{11}.CO.NH_2$, in reinem Zustande erhalten. Sie wird beim Abkühlen fest und schmilzt bei 18 bis 20°. Die Säure ist gegen Kaliumpermanganat unbeständig und addiert Brom zu einem niedrig schmelzenden Dibromid. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie in die Δ^1-Säure umgelagert.

Das Calciumsalz, $(C_8H_{11}O_2)_2Ca + 4H_2O$, kristallisiert aus heißem Wasser in sternförmig gruppierten Nadeln. Das Kupfersalz enthält zwei Mole Kristallwasser.

Eine dritte Cycloheptencarbonsäure wurde von Einhorn und Willstätter bei der Reduktion der δ-Cycloheptatriëncarbonsäure (p-Methylendihydrobenzoësäure) dargestellt und als geometrisch isomer

---

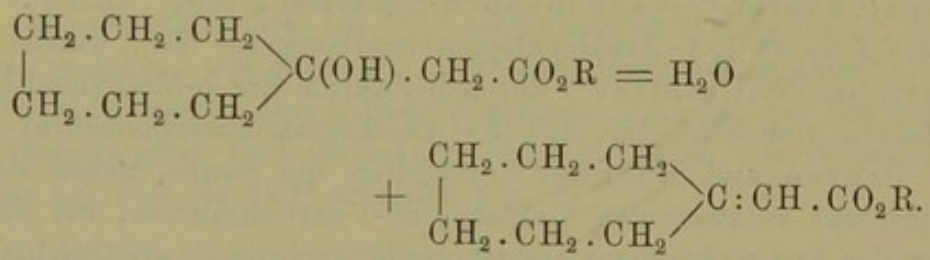
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2823 (1894); Ann. Chem. Pharm. **280**, 136 (1894). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 400 (1898); Buchner, ibid. **32**, 705 (1899); vgl. Willstätter, ibid. **31**, 1547 (1898); **32**, 1638 (1899). — [3]) Ibid. **37**, 934 (1904). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **280**, 126 (1894); vgl. auch Willstätter, ibid. **317**, 204 (1901). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 686 (1900).

mit Cyklohepten-2-carbonsäure-1 gehalten. Von dieser wird sie durch ihr bei 185° schmelzendes Amid, $C_7H_{11}.CO.NH_2$, unterschieden.

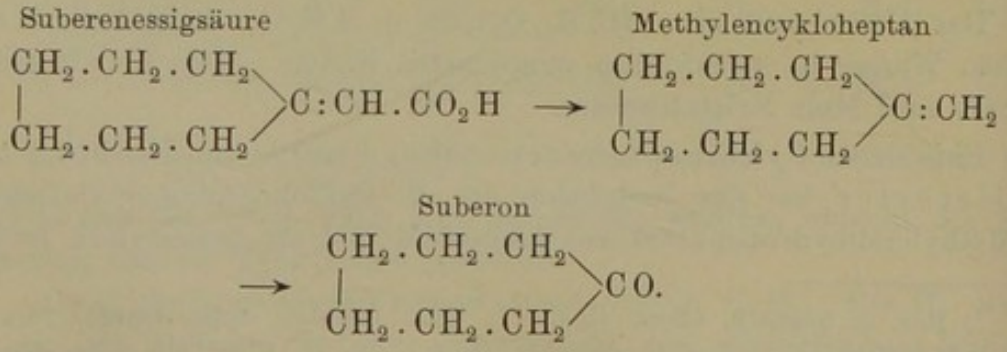
Eine vierte Cycloheptencarbonsäure erhielten Braren und Buchner[1]) bei der Reduktion des Dihydrobromids der α-Isophenylessigsäure (S. 878). Sie ist ölig und liefert ein Amid von dem Schmelzp. 90 bis 92°.

Verschiedene Bromcycloheptan- und Bromcycloheptencarbonsäuren sind von Einhorn und Willstätter[2]) sowie von Buchner und seinen Schülern[3]) durch Addition von Brom bzw. Bromwasserstoff an die Cycloheptadiën- und Cycloheptatriëncarbonsäuren erhalten worden.

Durch Wasserabspaltung aus dem durch Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Suberon und Bromessigester entstehenden Suberolessigmethylester, $C_7H_{12}(OH).CH_2.CO_2CH_3$ (Siedep. 249 bis 257°), wird der Methylester der Suberenessigsäure, $C_7H_{12}:CH.CO_2CH_3$, erhalten, welcher bei 125 bis 126° (Druck 13 mm) siedet (Wallach und van Beeck-Vollenhofen[4]):



Die zugehörige Säure, Suberenessigsäure, $C_7H_{12}:CH.CO_2H$, welche unter einem Druck von 17 mm bei 158 bis 159° siedet, spaltet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Kohlendioxyd ab und liefert Methylencycloheptan, $C_7H_{12}:CH_2$. Letzteres ist ein petroleumartig riechendes Liquidum, welches bei 138 bis 140° siedet und das spez. Gew. 0,824 bei 20° zeigt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert der Kohlenwasserstoff reichlich Suberon, woraus seine Konstitution weiter hervorgeht:



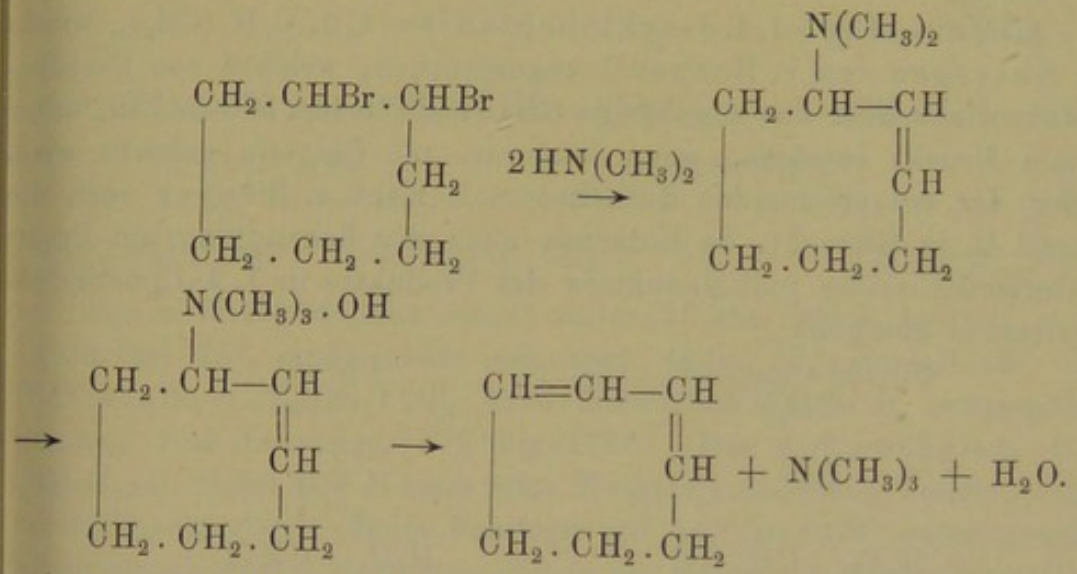
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 685 (1900). — [2]) Loc. cit. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 636 (1897); **31**, 2248 (1898). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **314**, 147 (1901).

C. Cycloheptadiën und Derivate.

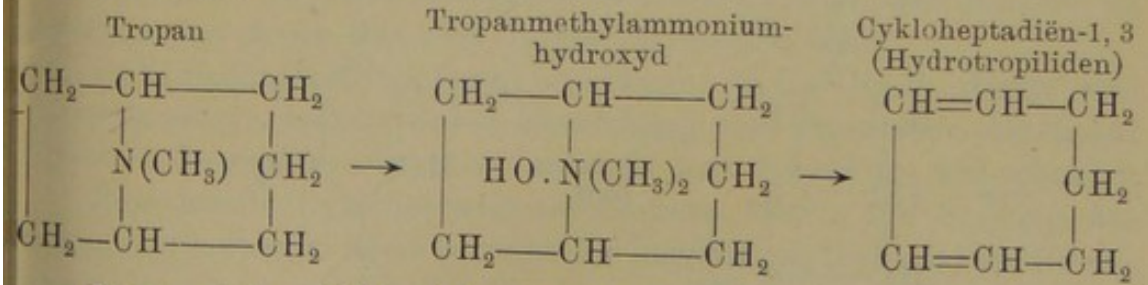
1. Kohlenwasserstoffe.

Cycloheptadiën-1, 3, C_7H_{10}, entsteht nach Willstätter[1]), wenn man das Dibromid des Cycloheptens mit einer Lösung von Dimethylamin in Benzol erwärmt. Als erstes Produkt entsteht dabei Dimethylamino-1-cyklohepten-2 (S. 864), welches bei erschöpfender Methylierung und Destillation des zugehörigen Trimethylammoniumhydroxydes den Kohlenwasserstoff liefert:



Ferner entsteht Cycloheptadiën durch erschöpfende Methylierung des aus Cyklohepten-2-carbonsäure-1-amid entstehenden Amino-1-cycloheptens-2 (Willstätter).

Der Kohlenwasserstoff, dessen Konstitution durch die Synthese feststeht, zeigte sich identisch mit dem Hydrotropiliden, C_7H_{10}, welches Willstätter[2]) früher durch erschöpfende Methylierung des Tropans erhalten hatte:



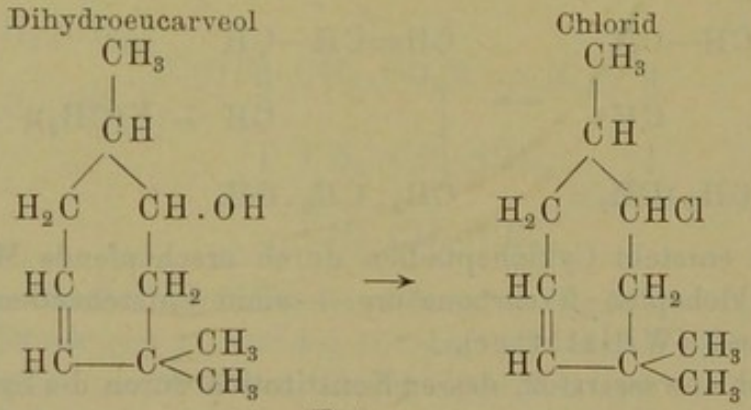
Dagegen ist es nicht mit dem sogenannten Suberoterpen identisch, welches Markownikow[3]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Cycloheptendibromid erhielt. Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffes (120 bis 126°) zeigt, daß ein reiner Körper kaum vorliegt.

---

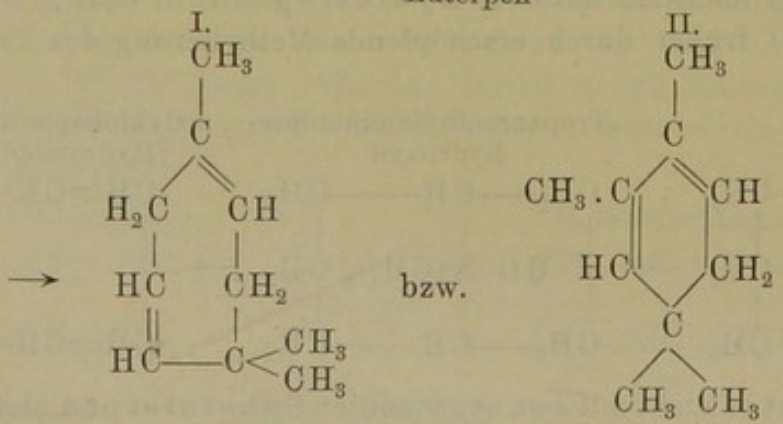
[1]) Ann. Chem. Pharm. **317**, 204 (1901); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 131 (1901). — [2]) Ibid. **30**, 727 (1897). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 285 (1895); **34**, 904 (1902); Ann. Chem. Pharm. **327**, 67 (1903).

Cycloheptadiën-1,3 siedet bei 120 bis 121°. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem, eigentümlichem, lauchähnlichem Geruch, der etwas an Petroleum erinnert. Das spez. Gew. liegt ungewöhnlich hoch: $D_4^0 = 0{,}8809$. Der Kohlenwasserstoff entfärbt Kaliumpermanganatlösung und Brom momentan und verbindet sich beim Schütteln mit Bromwasserstoff-Eisessig zu dem Hydrobromid, $C_7H_{11}Br$, welches ein süßlich riechendes, im Vakuum unzersetzt destillierendes Öl darstellt. In Chloroformlösung nimmt Cycloheptadiën zwei Atome Brom auf, unter Bildung des Dibrom-1,4-cycloheptens-5 (S. 863).

Als Trimethyl-1,4,4-cycloheptadiën-1,5, $C_7H_7(CH_3)_3$, wurde das Euterpen von v. Baeyer[1]) angesprochen, welches von Dihydroeucarveol aus über das zugehörige Chlorid (Siedep. 100 bis 110° unter 29 mm Druck) entsteht, wenn letzteres mit Chinolin gekocht wird. Außer der entsprechenden Konstitution I. zieht v. Baeyer auch die Formel II. in Betracht, da Euterpen nach der Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig und Reduktion des Produktes in 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol übergeht:



Euterpen

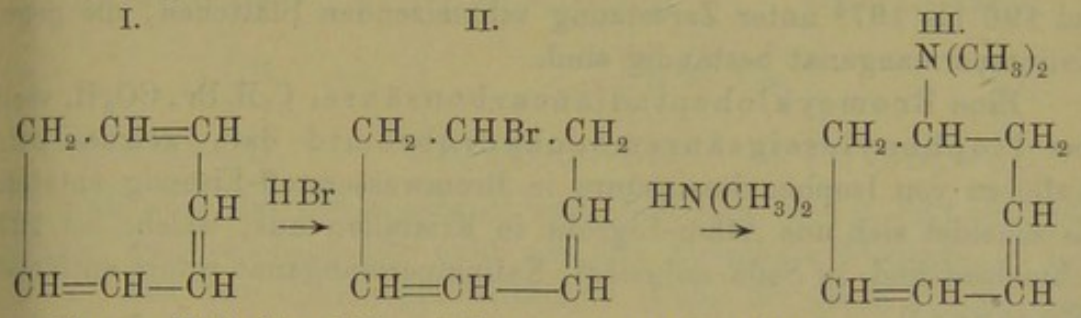


Das Euterpen siedet bei 161 bis 165°. Es liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat as-Dimethylbernsteinsäure, woraus hervorgeht, daß es die gem-Dimethylgruppe enthält. Da die Darstellung kristallisierter Derivate nicht gelang, so konnte die Einheitlichkeit des Kohlenwasserstoffes nicht festgestellt werden.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2077 (1898).

2. Amine.

α-Methyltropidin, $C_7H_9.N(CH_3)_2$, welches von Roth in unreinem Zustande durch Destillation von Tropidinmethylammoniumhydroxyd und später von Merling[1]) in derselben Weise rein dargestellt wurde, ist nach den neueren Untersuchungen Willstätters[2]) wahrscheinlich das Dimethylamino-1-cycloheptadiën-3,5. Letzterer Forscher stellte es synthetisch von Cycloheptatriën (I.) ausgehend dar, dessen Hydrobromid (II.) mit einer Benzollösung von Dimethylamin α-Methyltropidin (III.) liefert:



Das α-Methyltropidin siedet unter 10 mm Druck bei 66°, unter 15 mm bei 73°, und besitzt das spez. Gew. $D_4^{14} = 0{,}9125$. Das Platinsalz, $(C_9H_{16}N)_2PtCl_6$, kristallisiert aus Wasser in orangegelben Prismen vom Schmelzp. 172 bis 173°. Das Jodmethylat, $C_7H_9.N(CH_3)_3J$, bildet aus Wasser oder Methylalkohol feine Nadeln, welche bei 162° schmelzen. Beim Erhitzen auf 140 bis 150° unter gewöhnlichem Druck geht α-Methyltropidin in das isomere β-Methyltropidin, $C_7H_9.N(CH_3)_2$, über, welches bei 204 bis 205° siedet und ein stark lichtbrechendes, eigentümlich riechendes Öl vom spez. Gew. 0,922 bei 15° ist. Seine Spaltung in Dimethylamin und Tropilen (Cycloheptenon) wurde schon S. 869 erwähnt.

3. Carbonsäuren.

Von den Cycloheptadiëncarbonsäuren sind acht Isomere zu erwarten, von denen nur zwei dargestellt worden sind.

Cycloheptadiën-2,7-carbonsäure, $C_7H_9.CO_2H$, dürfte eine Substanz sein[3]), welche durch Einwirkung von kochendem Alkali auf Dibrom-1,2-suberancarbonsäure entsteht und bei 49 bis 50° schmilzt.

Eine zweite Cycloheptadiëncarbonsäure, worin die Stellung der doppelten Bindungen nicht bekannt ist, liegt in der Hydrotropilidencarbonsäure, $C_7H_9.CO_2H$, vor, welche Willstätter[4]) durch erschöpfende Methylierung von Hydroecgonidin erhielt. Das Methylhydroecgonidinesterjodmethylat spaltet beim Erhitzen mit 50 proz. Natronlauge Trimethylamin ab und geht unter gleichzeitiger Verseifung in die Hydrotropilidencarbonsäure über:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3109 (1891). — [2]) Ibid. **34**, 136 (1901); Ann. Chem. Pharm. **317**, 267 (1901). — [3]) Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2008, 2243 (1898). — [4]) Ibid. **30**, 718 (1897); **31**, 2503 (1898).

$$C_7H_{10}\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\N(CH_3)_3.J\end{matrix} + NaOH = NaJ + C_2H_5.OH + C_7H_9.CO_2H + N(CH_3)_3.$$

Die Säure kristallisiert aus heißem Weingeist in langen, glänzende Kristallnadeln, welche bei 74 bis 75° schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem beträchtlich löslich und besitzt einen an Hydrobenzoësäure erinnernden Geruch. Sie entfärbt Kaliumpermanganat und verbindet sich leicht mit Bromwasserstoff und Brom. Das Tetrabromid $C_7H_9Br_4.CO_2H$, kristallisiert aus heißer Ameisensäure in glänzenden bei 196 bis 197° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen, die gegen Kaliumpermanganat beständig sind.

Eine Bromcycloheptadiëncarbonsäure, $C_7H_8Br.CO_2H$, stellt das Isophenylessigsäuremonohydrobromid dar, welches beim Auflösen von Isophenylessigsäure in Bromwasserstoff-Eisessig entsteht. Es scheidet sich aus Äther-Ligroin in Kristallen aus, welche bei 127° schmelzen und, in Soda aufgelöst, Kaliumpermanganat sofort entfärben (Buchner[1]).

D. Cycloheptatriën und Derivate.

1. Cycloheptatriën.

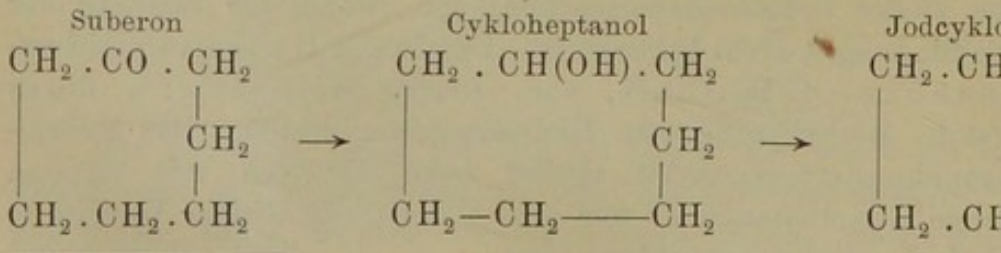
Cycloheptatriën, C_7H_8, ist seit längerer Zeit unter dem Namen Tropiliden bekannt gewesen. Es wurde zuerst von Ladenburg[2] durch Destillation des sogenannten Dimethyltropidinjodids, des Additionsproduktes von Methyljodid an α-Methyltropidin, mit Kali gewonnen:

$$C_7H_9.N(CH_3)_3J + KOH = C_7H_8 + N(CH_3)_3 + H_2O + KJ.$$

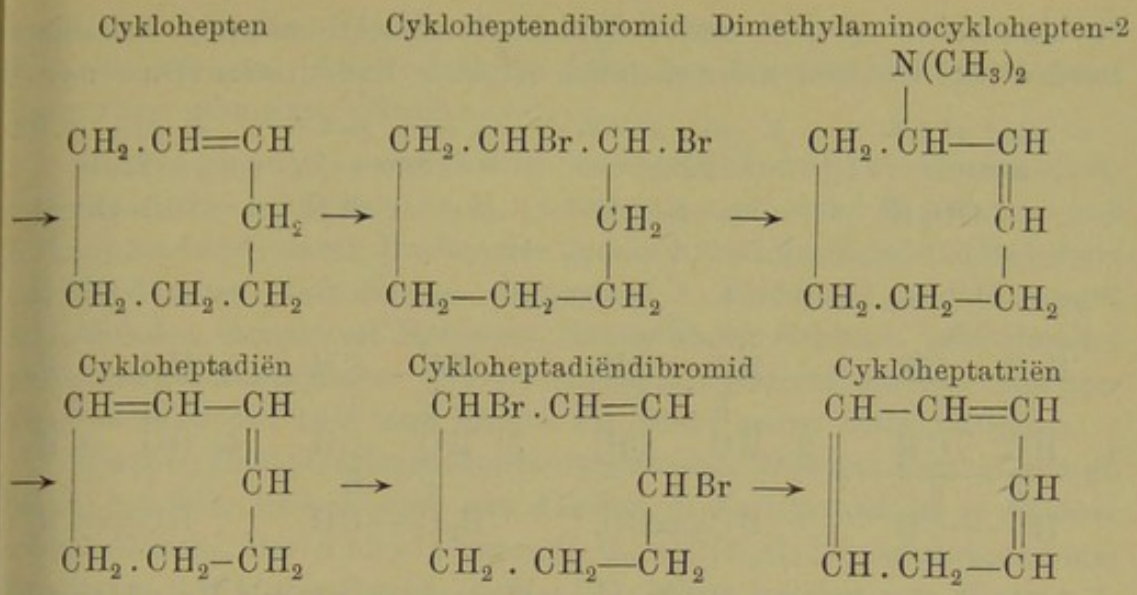
Tropiliden entsteht auch, wie Merling[3]) fand, beim Kochen der wässerigen Lösung des entsprechenden Ammoniumhydroxyds:

$$C_7H_9.N(CH_3)_3OH = C_7H_8 + N(CH_3)_3 + H_2O,$$

und wurde von ihm als Methylendihydrobenzol aufgefaßt. Willstätter[4] stellte später den Kohlenwasserstoff von Suberon ausgehend dar und zeigte, daß die auf den beiden Wegen erhaltenen Substanzen identisch sind. Aus dem Suberon wurde es durch die folgende Reihe von Umwandlungen erhalten:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 636 (1897). — [2]) Ibid. **14**, 2403 (1881); Ann. Chem. Pharm. **217**, 132 (1883). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3121 (1891). — [4]) Ibid. **34**, 130, 135 (1901); Ann. Chem. Pharm. **317**, 204 (1901).



Statt über das Cycloheptanol usw. läßt sich, wie S. 863 und 873 erwähnt, das Cycloheptadiën auch aus dem Amino-1-cyklohepten-2 darstellen. Aus dem Cycloheptadiënbromid (siehe die obige Formelreihe) wird das Cycloheptatriën beim Erhitzen mit Chinolin bei 150 bis 160° glatt erhalten (Willstätter). Ferner entsteht es bei der erschöpfenden Methylierung des Tetramethyldiaminocycloheptens (S. 866).

Cycloheptatriën siedet bei 116° und besitzt das spez. Gewicht $D_4^0 = 0{,}9082$. Von Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird es zu Benzaldehyd und Benzoësäure oxydiert (Merling). In einer Lösung von Schwefelkohlenstoff nimmt Cycloheptatriën zwei Atome Brom auf, unter Bildung des Dibromides, $C_7H_8Br_2$, eines campherartig riechenden Öles, welches im Wasserbade zum Teil in Benzylbromid übergeht:

$$C_7H_8Br_2 = HBr + C_6H_5.CH_2Br.$$

Mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt, geht das Cycloheptatriën in ein Monohydrobromid, C_7H_9Br, und ein Dihydrobromid, $C_7H_{10}Br_2$, über. Ersteres siedet unter 8 bis 9 mm Druck bei 74 bis 75° und ist ein intensiv riechendes Öl; letzteres zeigt unter 15 mm Druck den Siedep. 125 bis 126°, ist ebenfalls ölig und riecht durchdringend. Das Monohydrobromid reagiert mit einer Auflösung von Dimethylamin in Benzol unter Bildung von α-Methyltropidin (S. 875), eine Reaktion, welche für die Konstitution des Cycloheptatriëns und der Verbindungen der Tropingruppe von erheblicher Wichtigkeit ist (Willstätter). Mit Benzophenon bzw. Oxalester läßt sich Cycloheptatriën, trotz der mit dem Cyclopentadiën ähnlichen Konstitution (vgl. S. 576), nicht kondensieren (Thiele[1]).

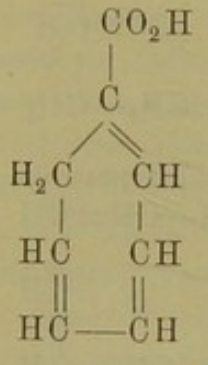
2. Cycloheptatriëncarbonsäuren.

Von den Monocarbonsäuren des Cycloheptatriëns, $C_7H_7.CO_2H$, sind alle vier möglichen Strukturisomeren dargestellt worden.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 319, 226 (1901).

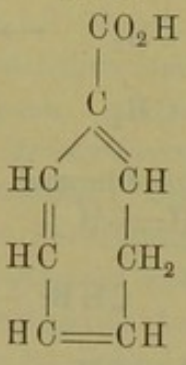
Sie sind als α-, β-, γ- und δ-Cycloheptatriëncarbonsäuren bezeichnet worden und besitzen wahrscheinlich folgende Konstitution (Buchner[1]):

α- oder $\Delta^{1,3,5}$-Säure



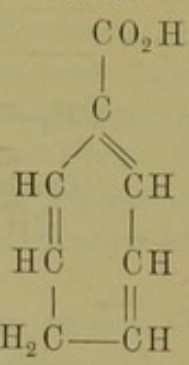
1.

β- oder $\Delta^{1,4,6}$-Säure



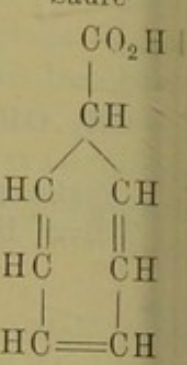
2.

γ- oder $\Delta^{1,3,6}$-Säure



3.

δ- oder $\Delta^{2,4,6}$-Säure



4.

Sie sind teils von Einhorn in Gemeinschaft mit Friedländer, Tahara und Willstätter als Abbauprodukte der Coca-Alkaloide dargestellt und zunächst als Methylendihydrobenzoësäuren aufgefaßt, teils von Buchner, sowie von Buchner und Ling aus der Pseudophenylessigsäure, deren Ester durch Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol entsteht, erhalten worden. Buchner und Willstätter haben die Natur dieser Säuren als Cycloheptanderivate gleichzeitig erkannt.

α-Isophenylessigsäure oder Cycloheptatriën-1,3,5-carbonsäure-1 (Formel 1. oben), $C_7H_7 . CO_2H$, erhielt Buchner[2]) beim Kochen des Pseudophenylacetamids (des Amids der Norcaradiëncarbonsäure, siehe dieses) mit Natronlauge, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar war. Aus der alkalischen Lösung ausgefällt und aus kochendem Wasser umkristallisiert, bildet die Säure flache Nadeln vom Schmelzp. 71°, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Amid $C_7H_7 . CO . NH_2$, kristallisiert aus kochendem Äther, Benzol oder Essigester in gelblichen, flachen Nadeln, welche bei 129° schmelzen.

Mit 4 bzw. 8 Tln. Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte behandelt, nimmt die Säure ein bzw. zwei Mole Bromwasserstoff auf. Das Monohydrobromid, $C_7H_8Br . CO_2H$, schmilzt bei 127°, das Dihydrobromid, $C_7H_9Br_2 . CO_2H$, bei 164; beide sind ungesättigt. Das Dihydrobromid liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure Bromcycloheptencarbonsäure (S. 871) bzw. Cycloheptencarbonsäure, mit Natrium in amylalkoholischer Lösung Cycloheptancarbonsäure (S. 861).

Mit Bromwasserstoff auf 100° erhitzt, geht die α-Cycloheptatriëncarbonsäure, teils unter Umlagerung in Dibromtetrahydro-p-toluylsäure[3]) (Zersetzungspunkt 164°), zum Teil in ihr gesättigtes Trihydro-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2242; vgl. Willstätter, ibid. **31**, 2503 (1898). — [2]) Ibid. **30**, 632 (1897); **31**, 2243, 2246 (1898); **33**, 684 (1900). — [3]) Vgl. Einhorn und Willstätter, Ann. Chem. Pharm. **280**, 152 (1894).

bromid, $C_7H_{10}Br_3.CO_2H$, über. Letzteres bildet nach dem Umkristallisieren aus Äther farblose Rhomben, welche bei 199° unter Zersetzung schmelzen (Buchner[1]).

β-Isophenylessigsäure oder Cycloheptatriën-1, 4, 6-carbonsäure-1, $C_7H_7.CO_2H$, wurde zuerst von Einhorn und Friedländer[2]) durch Kochen des Jodmethylats des Ecgoninäthylesters mit verdünnter Natronlauge dargestellt. Buchner und Lingg[3]) erhielten den Äthylester derselben Säure durch Erhitzen von Pseudophenylessigsäureäthylester (Norcaradiëncarbonsäureäthylester) im evakuierten Rohr auf 150° und daraus die Säure selbst beim Verseifen.

Die β-Cycloheptatriëncarbonsäure schmilzt, über das Amid gereinigt, bei 55 bis 56°, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln und ist in Wasser schwer löslich. Der Äthylester, $C_7H_7.CO_2C_2H_5$, siedet unter 15 mm Druck bei 115°, das Amid, $C_7H_7.CO.NH_2$, welches aus Wasser in feinen, glänzenden Nadeln kristallisiert, schmilzt bei 101 bis 102°[4]). Bei der Reduktion der β-Säure entsteht Cyklohepten-2-carbonsäure-1 (S. 871[5]).

Mit Eisessig-Bromwasserstoff tritt sie zu einem Dihydrobromid zusammen, welches mit dem Dihydrobromid der α-Säure identisch ist und bei 164° schmilzt. Mit der berechneten Menge Brom in Eisessiglösung zusammengebracht, entsteht ein Tetrabromid, $C_7H_7Br_4.CO_2H$, welches bei 194° unter völliger Zersetzung schmilzt und auch aus der α-Säure in der gleichen Weise entsteht.

γ-Isophenylessigsäure oder Cycloheptatriën-1, 3, 6-carbonsäure-1, $C_7H_7.CO_2H$ (Formel 3. oben), erhielten Einhorn und Willstätter[4]) durch längeres Kochen der β- und δ-Säure mit alkoholischem Kali. Dies wurde von Buchner[6]) bestätigt, was eine wichtige Stütze für die Identität der aus Cocaïn einerseits und aus Pseudophenylessigsäure andererseits erhaltenen Säuren bildete. Die γ-Säure ist ölig, siedet unter 20 mm Druck bei etwa 160° und erstarrt selbst durch Abkühlen auf — 20° nicht. Das Amid, $C_7H_7.CO.NH_2$, scheidet sich aus Wasser in Öltropfen ab, welche bald zu farblosen, flachen Kristallblättern erstarren, die bei 90° schmelzen.

Die δ-Säure oder Cycloheptatriën-2, 4, 6-carbonsäure-1, $C_7H_7.CO_2H$ (Formel 4. oben), wurde von Einhorn und Tahara[7]) aus dem Jodmethylat des Anhydroecgoninesters (I.) durch die Behandlung desselben mit Silberhydroxyd und Kochen des Zwischenproduktes (II.) mit Alkalilauge:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 636 (1897); **31**, 2246 (1898). — [2]) Ibid. **26**, 1490 (1893). — [3]) Ibid. **31**, 402, 2247 (1898). — [4]) Einhorn u. Willstätter, ibid. **27**, 2828 (1894). — [5]) Einhorn u. Willstätter, loc. cit.; Braren und Buchner, ibid. **33**, 687 (1900). — [6]) Ibid. **31**, 2249 (1898). — [7]) Ibid. **26**, 329 (1893); Willstätter, Ann. Chem. Pharm. **317**, 204 (1901).

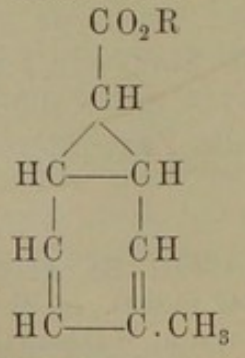
$$\underset{\text{I.}}{HO.(CH_3)_2N.C_7H_9.CO_2.C_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{II.}}{(CH_3)_2N.C_7H_8.CO_2H}$$
$$\longrightarrow C_7H_7.CO_2H + NH(CH_3)_2$$

erhalten und als p-Methylendihydrobenzoësäure bezeichnet.

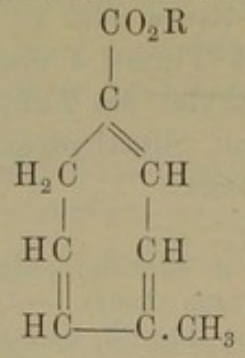
Die Säure kristallisiert aus Ligroin, bei starker Abkühlung de Lösung, in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 32°. Sie ist in kalte Wasser schwer, in heißem leicht löslich und siedet unter 21 mm Druc bei 163,5°. Durch Natriumamalgam wird sie zu Cyklohepten-2-carbon säure hydriert. Das Amid, $C_7H_7.CO.NH_2$, schmilzt bei 125 bis 126 Das Dibromid, $C_7H_7Br_2.CO_2H$, kristallisiert aus absolutem Alkoho in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 135°. Beim Erhitzen der Säure in Druckrohr mit Bromwasserstoff-Eisessig entsteht p-Toluylsäuredihydro bromid vom Schmelzp. 153°.

Ein Homologes der oben genannten Säuren bildet die Methyl-3 cycloheptatriëncarbonsäure, $CH_3.C_7H_6.CO_2H$, welche aus der rohen, durch Einwirkung von Diazoessigester auf Toluol entstehenden Methyl-3-norcaradiëncarbonsäureester abgeschieden wird. Beim länr geren Schütteln desselben mit wässerigem Ammoniak wird nur de Methylnorcaradiëncarbonsäureester in das Amid verwandelt, währen der Ester der Methyl-3-cycloheptatriëncarbonsäureester unangegriffe bleibt (Buchner und Feldmann[2]). Beim Verseifen des letzteren un partieller Ausfällung des Natriumsalzes gelingt es die feste Methyl-3 cycloheptatriëncarbonsäure aus der öligen Rohsäure abzuscheiden. Si ist in kaltem Wasser fast unlöslich, kristallisiert aus kochendem i flachen, bei 107 bis 108° schmelzenden Nadeln und wird von soda alkalischer Kaliumpermanganatlösung augenblicklich oxydiert. Da Amid, $CH_3.C_7H_6.CO.NH_2$, scheidet sich aus heißem Wasser in Öl tropfen aus, die bald zu langen Nadeln erstarren, welche bei 99 schmelzen. Die Konstitution der Säure ist nicht festgestellt; vielleich könnte die aus folgendem Schema hergeleitete Formel in Betrach kommen:

3-Methyl-norcaradiëncarbonsäure-7-ester



3-Methyl-cycloheptatriën-2, 4, 7-carbonsäure-7-ester



[1]) Curtius u. Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2378 (1885) Buchner u. Kurtz, ibid. 29, 106 (1896). — [2]) Ibid. 36, 3509 (1903).

6. Gruppe des Cyklooktans.

a) Cyklooktanon oder Azelaïnketon, $C_8H_{14}O$.

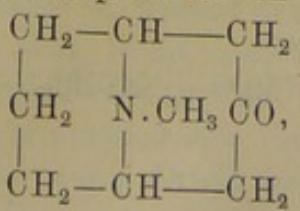
Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes der Azelaïnsäure erhielt Mager[1]), außer normalem Heptan, ein bei 180 bis 240° siedendes Öl, aus welchem durch fraktionierte Destillation im Vakuum ein Keton, $C_8H_{14}O$, isoliert wurde. Diese als Azelaïnketon bezeichnete Verbindung siedet unter 23 mm Druck als wasserhelle Flüssigkeit mit pfefferminzartigem Geruch. Sie wird von Salpetersäure energisch oxydiert und geht, mit Kaliumpermanganat behandelt, in eine Säure, $C_8H_{14}O_5$, über, welche gegen 100° schmilzt und als Oxykorksäure angesprochen wurde. Miller und Tschitschkin[2]) destillierten gleiche Anteile Azelaïnsäure und Natronkalk in kleinen Portionen und bestätigten die Bildung des Ketons, welches, über das Oxim gereinigt, Verbindungen mit Natriumbisulfit lieferte. Schon die bei 180 bis 200° siedenden Anteile haben die für Azelaïnketon berechnete Zusammensetzung, aber erst die über 200° siedenden Fraktionen gaben bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Korksäure, woraus der Siedepunkt des Ketons zu 205° geschätzt wurde. Die Existenz des Cyklooktanons, welches im Vergleich mit den niedrigeren Ringhomologen in weit geringerer Menge entsteht, scheint demnach gesichert.

Andere Derivate des Cyklooktans sind aus dem Azelaïnketon nicht dargestellt worden.

Dagegen haben Versuche von Buchner und Scheda[3]) ergeben, daß Cyklohepten-1-carbonsäureester und Diazoessigester unter Bildung von Verbindungen reagieren, welche ungesättigt sind und allem Anschein nach den Cyklooktanring enthalten. Diese Verbindungen sind noch nicht in reinem Zustande isoliert worden.

b) Ungesättigte Verbindungen der Cyklooktanreihe.

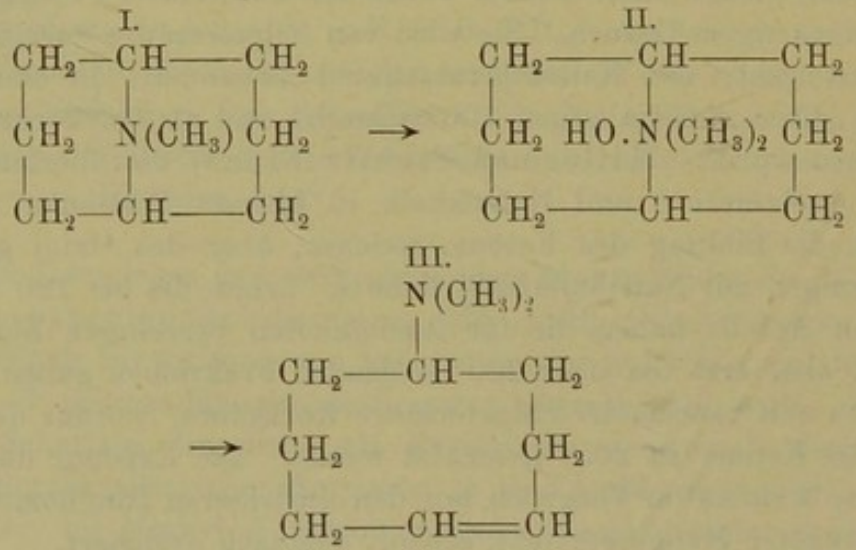
Nachdem es der experimentellen Kunst Willstätters gelungen war, vom Tropin ausgehend eine größere Anzahl von Cycloheptanderivaten von verschiedenem Sättigungsgrad zu gewinnen (S. 854 ff.), hat derselbe Forscher zusammen mit Veraguth[4]) in der allerletzten Zeit Versuche veröffentlicht, welche unter Anwendung eines Kernhomologen des Tropinons, des in der Rinde des Granatbaumes vorvommenden Alkaloides Pseudopelletierin oder Methylgranatonin von der Formel



[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 363 (1893). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 414 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, II, 181. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 931 (1904). — [4]) Ibid. **38**, 1975, 1984 (1905).

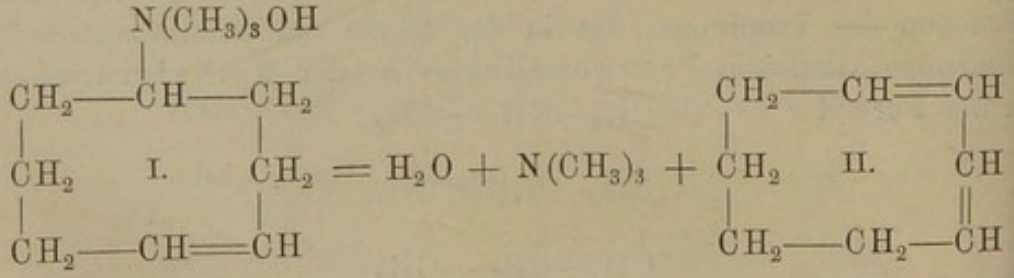
die Darstellung ähnlicher Derivate der Cyklooktanreihe bezweckten. Die Hauptergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden erläutert.

Die durch Reduktion von Methylgranatonin [1]) erhaltene sauerstoffreie Stammsubstanz derselben, das N-Methylgranatanin (I.), geht bei erschöpfender Methylierung in die Ammoniumbase (II.) über, welche bei der Destillation in Wasser und Δ^4-*des*-Dimethylgranatanin (III.) zerfällt:



Δ^4-*des*-Dimethylgranatanin oder Dimethylamino-1-cyklookten-4, $C_8H_{13}.N(CH_3)_2$, welches dem Δ^3-Methyltropan (S. 865) entspricht, ist ein farbloses Öl von narkotischem Geruch, welches bei 89,5 bis 92° unter 14,5 mm Druck siedet und die Dichte $D_4^0 = 0{,}916$ besitzt. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat unbeständig. Das Pikrat schmilzt bei 155°, das Chloroaurat ist ölig, das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$, kristallisiert aus Wasser in breiten Spießen vom Schmelzp. 178 bis 180° unter Zersetzung.

Mit Methyljodid tritt die Base zu dem leichtlöslichen Jodmethylat $C_8H_{13}.N(CH_3)_3J$, zusammen, welches bei 264° unter Zersetzung schmilzt. Wird dasselbe mit Silberoxyd behandelt, und die eingeengte Lösung des Ammoniumhydroxyds (I.) destilliert, so zerfällt es nach folgender Gleichung:



unter Bildung von

[1]) Ciamician u. Silber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2750 (1893); Piccinini, Gazz. chim. Ital. **32**, I, 260 (1902).

Cyklooktadiën-1, 3, C_8H_{12} (Formel II.). Dieser Kohlenwasserstoff könnte seiner Bildung nach entweder Cyklooktadiën-1, 4 oder Cyklooktadiën-1, 5 sein, doch ist nach Willstätter und Veraguth die Annahme der Stellung 1, 3 für die Äthylenbindungen ebenso berechtigt, da bei der analogen Verwandlung von Tropan zum Cycloheptadiën die Doppelbindungen in die konjugierte Stellung wandern.

Cyklooktadiën läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht destillieren, weil es dabei rasch und explosionsartig polymerisiert wird, wohl aber geht es unter 16,5 mm Druck bei 39,5° als leichtflüssiges Öl vom spez. Gew. $D_4^0 = 0{,}889$ über. Der Kohlenwasserstoff besitzt einen höchst penetranten Geruch, wird in alkoholischer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure orangegelb gefärbt und entfärbt Kaliumpermanganat momentan.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird Cyklooktadiën schnell und vollständig polymerisiert. Dabei entsteht das Dicyklooktadiën, $C_{16}H_{24}$, welches aus niedrig siedendem Gasolin oder Äther in dünnen, zu Rosetten angeordneten Blättchen kristallisiert, welche bei 106° erweichen und bei 114° schmelzen. An der Luft verharzt es unter Sauerstoffaufnahme. Das Polymerisationsprodukt des Cyklooktadiëns in der Hitze besteht aus einem höheren Polymeren, $(C_8H_{12})x$, welches fest und pulverförmig ist.

Cyklooktadiën nimmt Brom begierig auf, jedoch immer unter gleichzeitiger Bromwasserstoffentwickelung. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum läßt sich aus dem Produkt ein bei 142 bis 143° (Druck 14 mm) siedendes Dibromid, $C_8H_{12}Br_2$, und ein Bromcyklooktadiën, $C_8H_{11}Br$, welches unter 17 mm Druck bei 93,5 bis 94,5° siedet, gewinnen. Beide stellen allem Anschein nach Gemische von Stereomeren, vielleicht auch von Stellungsisomeren dar. Beim Erhitzen mit Chinolin, zwecks Verwandlung in ein Cyklooktatriën, wurden Produkte erhalten, welche nur zum Teil aus letzterem bestehen. Reiner wurde das

Cyklooktatriën, C_8H_{10}, nach der Methode der erschöpfenden Methylierung erhalten. Es wurde das oben genannte Gemisch vom Cyklooktadiëndibromid und dem Bromcyklooktadiën mit einer Benzollösung von Dimethylamin auf 130 bis 140° erhitzt, und die erhaltenen Amine, von der Zusammensetzung $C_8H_{11}.N(CH_3)_2$, welche unter 11 mm Druck bei 64 bis 79° übergingen, in die Jodmethylate, $C_8H_{11}.N(CH_3)_3J$, verwandelt, von denen zwei, ein in Chloroform und Alkohol schwer und ein in diesen Solventien sowie in Wasser sehr leicht lösliches, erhalten wurden. Wird das aus dem leicht löslichen Jodmethylat erhaltene Ammoniumhydroxyd, $C_8H_{11}.N(CH_3)_3.OH$, destilliert, so entsteht das Cyklooktatriën im Zustande annähernder Reinheit.

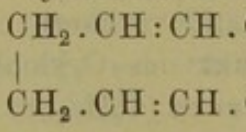
Letzteres siedet unter 13 mm Druck zwischen 36 und 40°, besitzt einen angenehm süßlichen Geruch und erinnert auch in anderer Hinsicht an Cycloheptatriën, so in der totalen Unbeständigkeit gegen Kaliumpermanganat und in der Orangefärbung mit alkoholischer Schwefelsäure.

Cyklooktatriën verharzt, aber polymerisiert sich nicht. Mit Alkalimetall tritt keine Salzbildung, mit Diazobenzol keine Kuppelung ein. Ammoniakalische Silberlösung wird selbst in der Wärme nicht reduziert. Brom wirkt heftig ein unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Bei der Einwirkung von Chinolin auf das Produkt entsteht indes kein Cyklooktatetren, C_8H_8, sondern Gemische von doppelt und dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

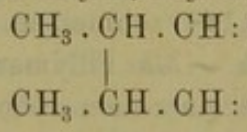
Aus den Arbeiten Willstätters und Veraguths ist ersichtlich, daß der Kohlenstoffachtring der Dehydrogenisation einen viel zäheren Widerstand entgegensetzt, als der Fünf-, Sechs- und Siebenring.

Als doppelt ungesättigte Verbindungen der Cyklooktanreihe sind ferner (vgl. jedoch unten) folgende drei Kohlenwasserstoffe angesprochen worden, die von Doebner[1]) durch Destillation von β-Vinylakrylsäure, Sorbinsäure und Cinnamenylakrylsäure mit Baryt erhalten worden sind:

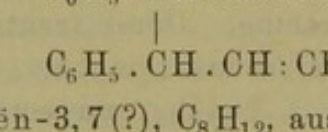
Cyklooktadiën-3, 7



Dimethyl-1, 2-cyklooktadiën-3, 7



Diphenyl-1, 2-cyklooktadiën-3, 7



Cyklooktadiën-3, 7 (?), C_8H_{12}, aus der β-Vinylakrylsäure, ist ein aromatisch riechendes, bei 50 bis 52° unter 17 mm Druck siedendes Öl, welches die Dichte 0,8564 bei 20,7° zeigt.

Dimethyl-1, 2- und Diphenyl-1, 2-cyklooktadiën, $C_8H_{10}(CH_3)_2$ und $C_8H_{10}(C_6H_5)_2$, sieden, ersteres unter 15 mm Druck bei 68 bis 71° (Dichte = 0,8623 bei 13°), letzteres bei 204 bis 205° unter 10 mm Druck (Dichte = 1,018 bei 15,3°). Sie entstehen in der angegebenen Art aus Sorbinsäure bzw. Cinnamenylakrylsäure.

Da diese Kohlenwasserstoffe kein Brom additionell aufnehmen, sind dieselben allem Anschein nach tricyklisch gebaut. Diphenylcyklooktadiën ist außerdem gegen Kaliumpermanganat beständig.

---

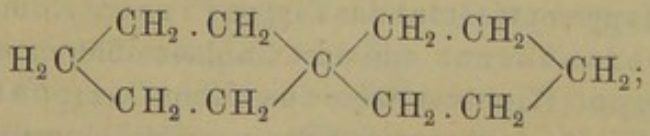
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2129, 2538 (1902); Doebner und Staudinger, ibid. 36, 4318 (1903).

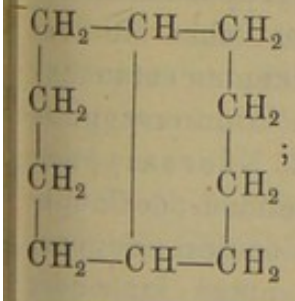
Dritter Abschnitt.

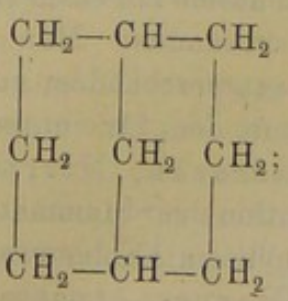
Bicyklische Verbindungen.

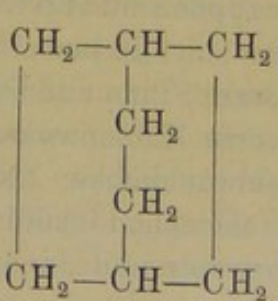
1. Einleitung.

Die Verbindungen, welche zwei miteinander kombinierte[1]) carbocyklische Ringkerne enthalten, sind unter den alicyklischen Verbindungen bei weitem nicht so zahlreich vertreten wie die einkernigen, doch herrscht in betreff der Gliederzahl der beteiligten Ringkerne eine größere Abwechselung. Theoretisch liegt für jeden einfachen alicyklischen Kern die Möglichkeit vor, mit jedem anderen existenzfähigen carbocyklischen Kern kombiniert aufzutreten. Wenn auch alle denkbaren Kombinationen bis auf weiteres nicht verwirklicht worden sind, so ist doch eine beträchtliche Anzahl derselben bekannt. Die Zahl wird außerdem durch die wechselnde Anzahl der für die beiden Ringsysteme gemeinsamen Kohlenstoffatome vermehrt. An zwei kombinierten Cyklohexankernen könnten beispielsweise ein, zwei, drei oder vier Kohlenstoffatome beteiligt sein, wie folgende Formelbilder zeigen:









[1]) Ein Doppelkern wird als „kombiniert“ bezeichnet, wenn ein oder mehrere Kohlenstoffatome für beide Kerne gemeinsam sind, zum Unterschied von den „miteinander verbundenen“ Ringkernen, bei deren Verbindung je ein Kohlenstoffatom der beiden Ringe direkt zusammengetreten sind, wie z. B. im Cyklohexylcyklohexan, $C_6H_{11} . C_6H_{11}$.

Die nachstehend befolgte Einteilung des Stoffes beruht auf dem Prinzip, daß zunächst die Kombinationen des Cyklopropans (Trimethylens) mit anderen Ringkernen und zwar unter Beachtung der wachsenden Gliederzahl dieser Ringkerne, dann die Kombinationen des Cyklobutans (Tetramethylens), des Cyklopentans (Pentamethylens) usw. behandelt werden. Wie bei den einkernigen alicyklischen Verbindungen werden in jedem Falle zuerst die gesättigten, dann die ungesättigten, und zwar der Reihe nach die Verbindungen mit einem, mit zwei und mit drei Doppelbindungen behandelt. Zu den Körpern mit drei Doppelbindungen werden auch die sogenannten Benzoverbindungen[1]) gerechnet, die einen Benzolkern mit einem alicyklischen Kern in Stellung 1, 2 kombiniert enthalten. Obwohl letztere eigentlich Benzolverbindungen sind, gehören sie nämlich, ihrer Zwitternatur nach, auch zu den alicyklischen Verbindungen.

2. Nomenklatur.

Bis auf weiteres ist die Nomenklaturfrage bei den bicyklischen Verbindungen der alicyklischen Reihe überhaupt nicht kompliziert. Den Bezeichnungen in den einzelnen Gruppen liegt gewöhnlich ein Trivialname irgend einer bekannteren Verbindung der Gruppe zugrunde, und da die Zahl der Glieder gewöhnlich nicht groß ist, bietet dies keine besonderen Schwierigkeiten.

Für die zahlreicher vertretenen Gruppen, welche mit den Terpenen verwandt sind, wird dagegen schon eine rationelle Nomenklatur angewandt. Es sind dies 1. die Kombination des Cyklopropans mit dem Cyklohexan: die **Carangruppe,** deren Bezeichnung von dem Keton Caron herrührt; 2. die Kombination des Cyklobutans und des Cyklohexans mit drei gemeinsamen Kohlenstoffatomen: die **Pinangruppe** (Hauptrepräsentant das Terpen Pinen); 3. die Kombination zweier Cyklopentankerne, mit drei Kohlenstoffatomen gemeinsam: die **Camphangruppe** (Hauptvertreter das Keton Campher). In diesen Gruppen sind drei Kohlenstoffatome in Form von Methylgruppen außerhalb der bicyklischen Systeme vorhanden. Man bezeichnet daher die dem Caran, Pinan und Camphan entsprechenden, noch unbekannten entmethylierten Kohlenwasserstoffe mit den für entmethylierte Naturerzeugnisse gebräuchlichen Namen Norcaran, Norpinan und Norcamphan. Nachstehend ist die Konstitution der Stammkohlenwasserstoffe, der Hauptvertreter und der entmethylierten Kohlenwasserstoffe der drei Gruppen, denen noch ein (auf v. Baeyers Angaben [siehe unten] fußendes)

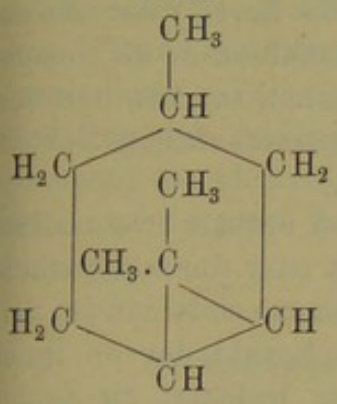
---

[1]) Für Verbindungen dieser Konstitution wird häufig auch die Bezeichnung „Phen-“ gebraucht, welcher wir doch die obige, in anderen Werken (z. B. in der organischen Chemie von Roscoe-Schorlemmer) allgemein benutzte vorziehen.

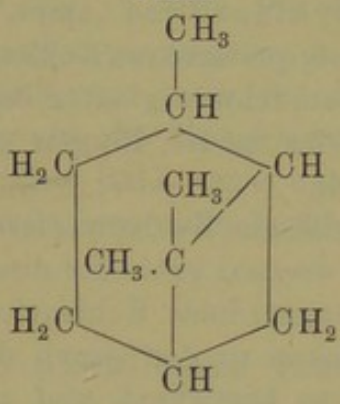
Nomenklaturschema mit Ziffern für die Derivate angefügt ist, angegeben worden:

1. Carangruppe: **2. Pinangruppe:** **3. Camphangruppe:**

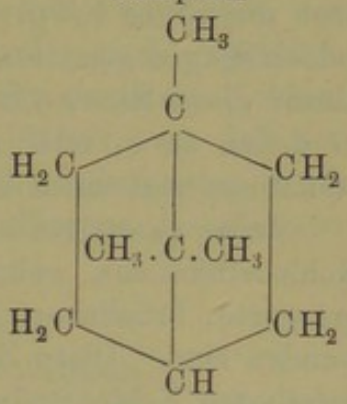
Caran



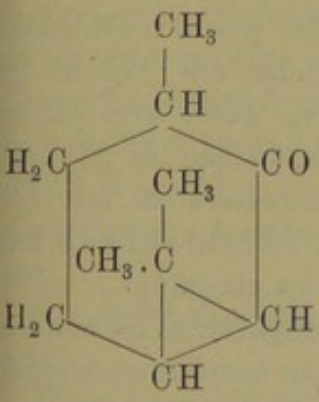
Pinan



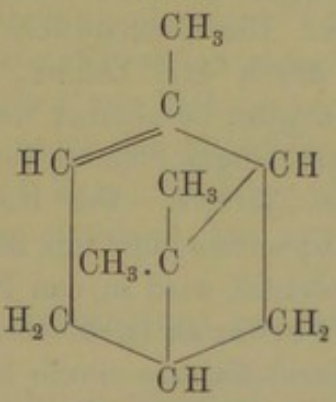
Camphan



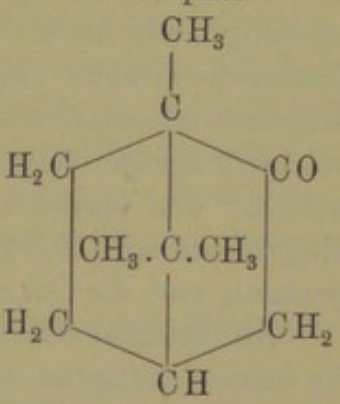
Caron



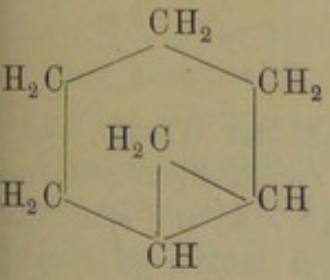
Pinen



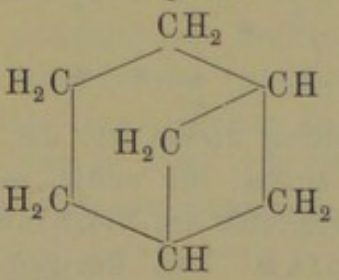
Campher



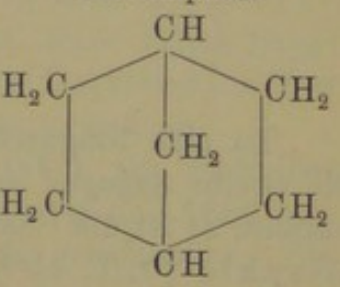
Norcaran



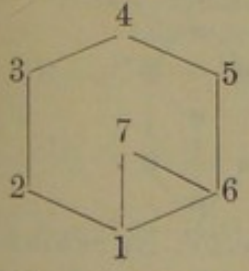
Norpinan



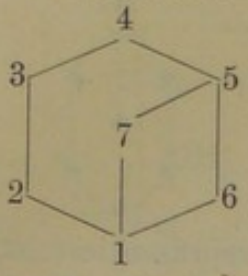
Norcamphan



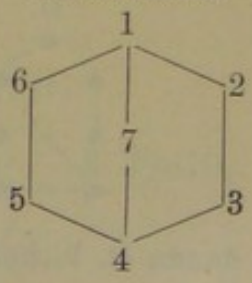
Zifferschema



Zifferschema



Zifferschema



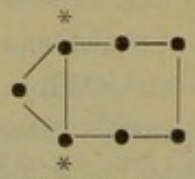
Dieser Bezeichnung nach wäre z. B. das Caron Trimethyl-4, 7, 7-norcaranon-5, das Pinen Trimethyl-4, 7, 7-norpinen-3 und der Campher Trimethyl-1, 7, 7-norcamphanon-2.

Um den früher oder später sich einstellenden Bedürfnissen einer auf allgemeinen Prinzipien beruhenden Nomenklatur zu genügen, hat

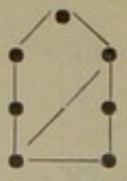
v. Baeyer[1]) eine Reihe von Vorschlägen für bicyklische Systeme gemacht, die an dieser Stelle kurz wiedergegeben werden sollen[2]). Sie betreffen weder solche Systeme („Biscyklane"), welche kein beiden Ringen gemeinschaftliches Kohlenstoffatom, z. B. Diphenyl enthalten, noch diejenigen („Spirocyklane" von „spira," die Brezel) mit einem beiden Ringen gemeinsamen quaternären Kohlenstoffatom, da die Nomenklatur dieser Klassen keinen Schwierigkeiten begegnet, sondern Systeme, in denen zwei oder mehr beiden Ringen gemeinschaftliche Kohlenstoffatome vorhanden sind.

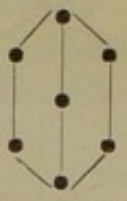
Jeder gesättigte bicyklische Kohlenwasserstoff enthält zwei tertiäre Kohlenstoffatome, welche dreimal entweder direkt oder durch zwischengelagerte, brückenartig angeordnete Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind. Diese Brücken werden durch die Anzahl der an ihnen beteiligten Kohlenstoffatome bezeichnet, und zwar bedeutet die Zahl 0 die direkte Verbindung der beiden tertiären Atome, die Zahl 1 die Zwischenlagerung eines Atoms usw. Die Konstitution eines jeden bicyklischen Kohlenwasserstoffs kann durch drei Zahlen, welche die Anzahl der Brückenkohlenstoffatome angibt, bezeichnet werden. Diese drei Zahlen, welche in eckigen Klammern eingeschlossen werden, heißen die „Charakteristik" des bicyklischen Systems. Der Kohlenwasserstoff mit fünf Ringatomen wird Bicyklopentan, der mit sechs Bicyklohexan usw. genannt, und die Charakteristik wird in den Namen eingefügt.

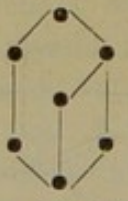
Als Beispiel sei das Norcaran (siehe oben) angeführt, in welchem die beiden tertiären Kohlenstoffatome durch Sterne bezeichnet werden:

I. 

Da eine Ringverbindung direkt ist, die Zahl der Glieder also 0, die zweite dagegen aus einem, die dritte aus vier Kohlenstoffatomen besteht, so ist die Charakteristik des Norcarans [0, 1, 4] und sein Name Bicyklo-[0, 1, 4]-heptan. Den übrigen drei möglichen Bicycloheptanen:

II. 

III. 

IV. 

von denen II. bisher nicht repräsentiert ist, III. bzw. IV. Norcamphan und Norpinan darstellen, kämen die Bezeichnungen: für II. Bicyklo-[0, 2, 3]-heptan, für III. Bicyklo-[1, 2, 2]-heptan; für IV. Bicyklo-[1, 1, 3]-heptan zu.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3771 (1900). — [2]) Auf einen älteren Vorschlag von M. Richter, (ibid. **29**, 586 [1896]) wird hier nur hingewiesen.

Um die Stellung der Substituenten anzugeben, wird ein tertiäres Kohlenstoffatom als 1. bezeichnet, bei der weiteren Zählung durchläuft man zuerst die längste, dann die mittlere und endlich die kürzeste Brücke unter Überspringung des Anfangspunktes. Als Beispiele seien die Zifferschemas, welche oben (S. 887) für die Numerierung in der Caran-, Pinan- und Camphangruppe angewandt worden sind, angeführt. In zweifelhaften Fällen wählt man unter den beiden tertiären Kohlenstoffatomen den Anfangspunkt der Numerierung derart aus, daß der Substituent die kleinmöglichste Zahl, wenn nur eine Substitution stattfindet, und bei zwei Substitutionen die leichtere Gruppe die kleinere Zahl erhält.

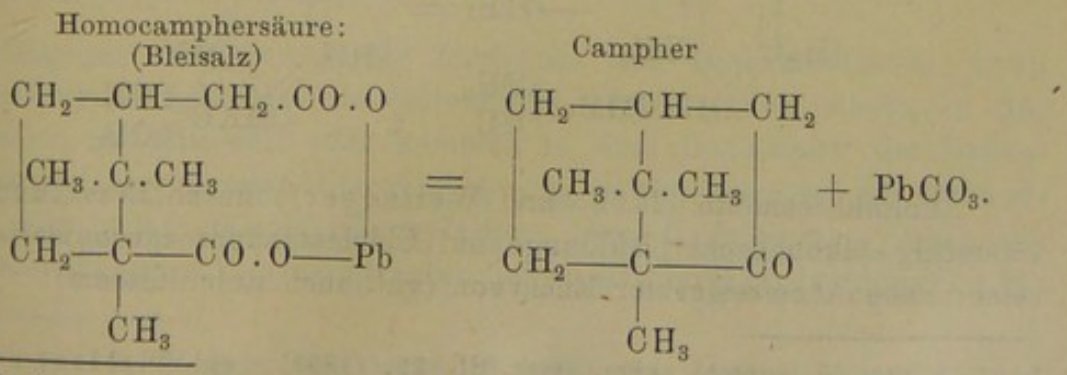
3. Synthesen bicyklischer Verbindungen.

Diejenigen Methoden, welche entweder durch direkte Substitution (wie Nitrierung, Halogenisierung) oder unter Umbildung bzw. Umtausch einer Gruppe in eine andere (Reduktion eines Nitroderivates, Alkoholbildung aus einem Amin usw.) zur Bildung von Derivaten bicyklischer Körper führen, sind schon unter den allgemeinen Darstellungsmethoden (S. 402 ff.) angeführt worden. Es genügt daher, hier diejenigen Reaktionen zu besprechen, welche eine Synthese des bicyklischen Kernes herbeiführen.

1. Synthesen durch Ketonbildung aus monocyklischen Dicarbonsäuren.

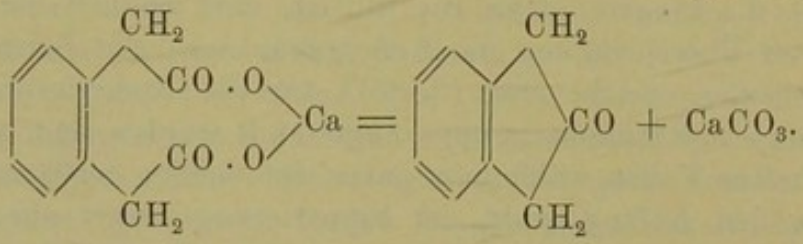
Diese Reaktion entspricht der Synthese monocyklischer Ketone aus den zweibasischen Fettsäuren (S. 411). Wird von einer monocyklischen Dicarbonsäure ausgegangen, welche zu einer neuen Ringschließung geeignet ist, so wird bei der trockenen Destillation des Kalk- oder Bleisalzes ein bicyklisches Keton erhalten.

Die Reaktion wurde zuerst 1887 von Haller[1]) zur partiellen Synthese des Camphers aus Homocamphersäure benutzt und 1896 von ihm[2]) sowie von Bredt und Rosenberg[3]) näher beschrieben. Sie findet nach folgender Gleichung statt:

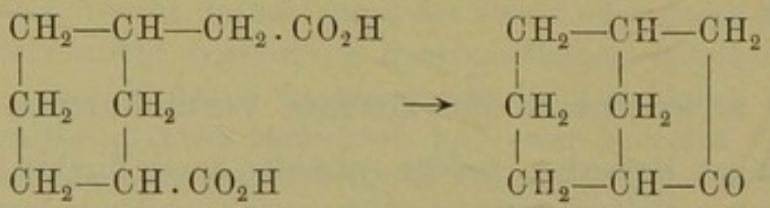


[1]) Revue Scientifique, Oktober 1887, nach einer an die Société chimique de Paris den 2. Juni gemachten Mitteilung. — [2]) Compt. rend. **122**, 446 (1896); Bull. soc. chim [3] **15**, 324, 342 (1896). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 1 (1896).

Zu dieser Reihe gehört ferner die Bildung von β-Hydrindon durch trockene Destillation des Kalksalzes der o-Phenylendiessigsäure (Schad[1]):



In der gleichen Weise gelangten Komppa und Hirn[2]) aus Homoisophtalsäure zu dem Bicyklo-[1, 2, 3]-oktanon-6:

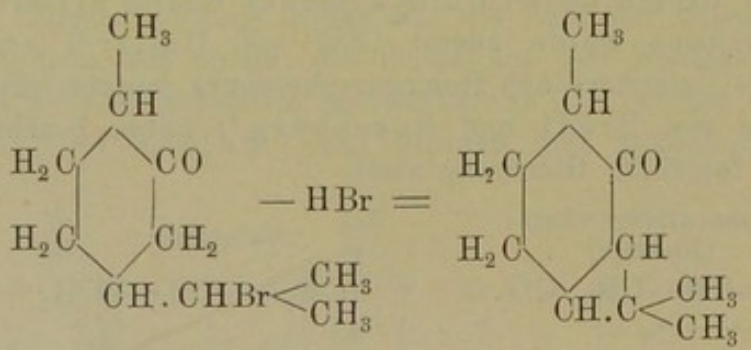


Bis auf weiteres ist also nur in der angegebenen Art die Bildung eines neuen Fünfringes, aber sowohl von einer Cyklopentan- wie von einer Cyklohexandicarbonsäure ausgehend, verwirklicht worden[3]).

2. Durch Halogenwasserstoffabspaltung.

Die bei aliphatischen Halogenverbindungen unter geeigneten Bedingungen unter Halogenwasserstoffabspaltung auftretende Ringschließung (S. 420) ist vereinzelt auch bei monocyklischen Verbindungen mit Seitenketten beobachtet worden. Der resultierende Körper ist dann bicyklisch gebaut.

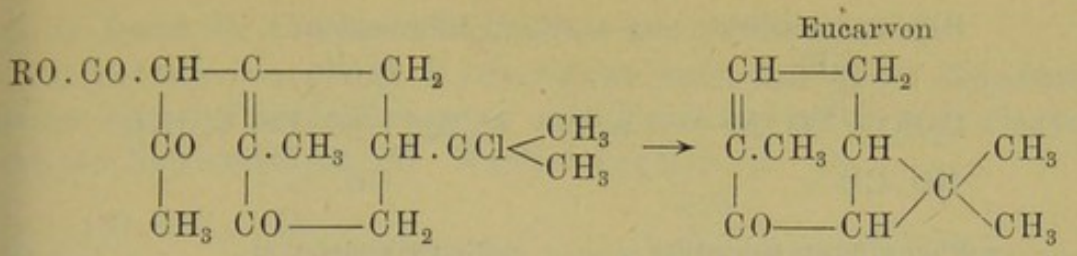
In der angegebenen Art gelangte v. Baeyer[4]) vom Brom-8-menthanon-2 oder Hydrobromdihydrocarvon durch Behandlung mit methylalkoholischem Kali zu dem Caron:



Ähnlich erhielten Rabe und Weilinger[5]) durch Einwirkung von wässerig-alkoholischer Kalilauge auf Chlortetrahydrocarvonylacetessigester neben Acetessigester Eucarvon (vgl. auch unter diesem):

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 222 (1893); vgl. Wislicenus und Benedikt, Ann. Chem. Pharm. **275**, 351 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3610 (1903); Hirn, Dissert. Helsingfors 1905. — [3]) Vgl. Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3801 (1901). — [4]) Ibid. **27**, 1915 (1894); **28**, 639, 1586 (1895); **29**, 3 (1896). — [5]) Ibid. **36**, 234 (1903).

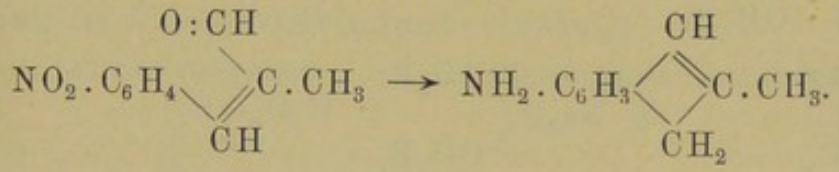


Daß die erneute Ringschließung gerade in diesen Fällen so leicht eintritt, obwohl die Gelegenheit zur Bildung einer doppelten Bindung außerdem vorhanden ist, dürfte auf dem auflockernden Einfluß der Ketongruppe auf das benachbarte Wasserstoffatom beruhen.

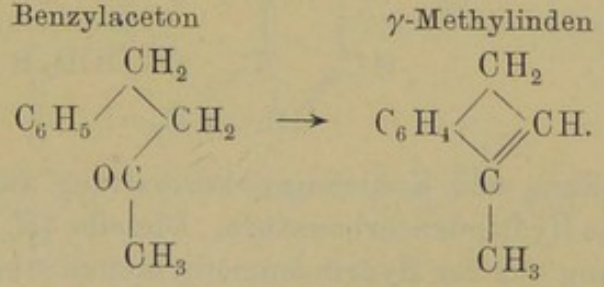
3. Durch Wasserabspaltung.

Derivate des Benzocyklopentadiëns oder Indens entstehen vergleichnismäßig leicht aus den meisten Benzolderivaten des Typus $C_6H_5.C.C.CO.R$, welche also eine Seitenkette von wenigstens drei Kohlenstoffatomen mit einem Sauerstoffatom am dritten desselben enthalten.

Es gehen z. B. die m-nitrierten α-Alkylzimtaldehyde bei der Reduktion in Amino-β-alkylindene über (v. Miller und Kinkelin[1]):



Ferner spalten Ketone, welche wie Benzylaceton und Benzylacetessigester, den obigen Bedingungen begnügen, beim Erwärmen mit Schwefelsäure leicht unter Ringschließung Wasser ab (Roser[2]), z. B.:

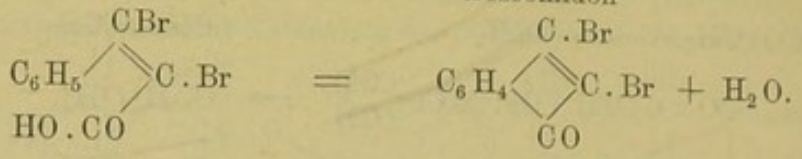


Dagegen reagieren weder Zimtsäure und Hydrozimtsäure, noch Zimtaldehyd. Ist aber die Seitenkette oder der Benzolkern in der Zimtsäure substituiert, oder kommen in dem Benzolkern der Hydrozimtsäure Halogen- oder Nitrogruppen vor, so entstehen bei der Behandlung mit heißer Schwefelsäure Indone bzw. Hydrindone. Auch die alkylsubstituierten Hydrozimtsäuren liefern alkylierte Hydrindone[3]), z. B.:

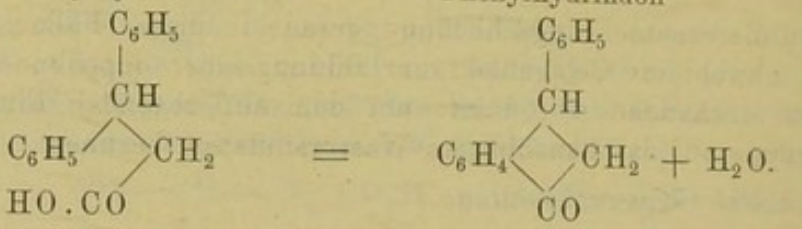
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1249, 1520 (1886); v. Miller und Rohde, ibid. **22**, 1830 (1889). — [2]) Ibid. **20**, 1574 (1887); Ann. Chem. Pharm. **247**, 157 (1888); vgl. v. Miller u. Rohde, loc. cit. — [3]) Roser, loc. cit.; sowie Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2095 (1892); Liebermann und Hartmann, ibid. **25**, 2128 (1892).

Dibromzimtsäure — Dibromidon

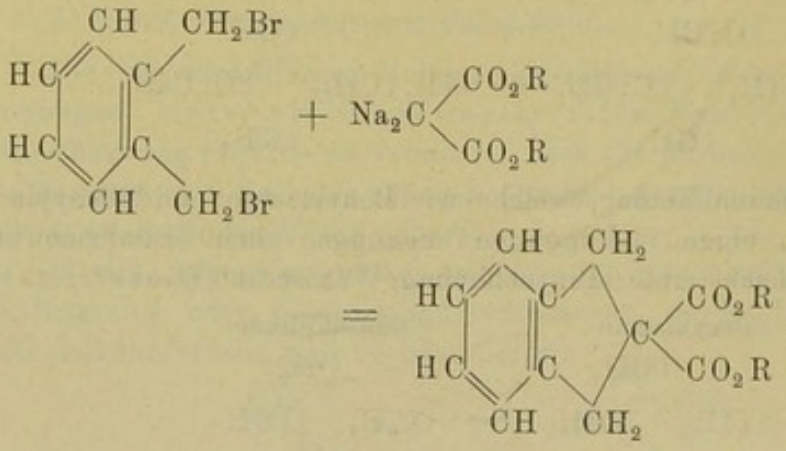


α-Phenylhydrozimtsäure — α-Phenylhydrindon

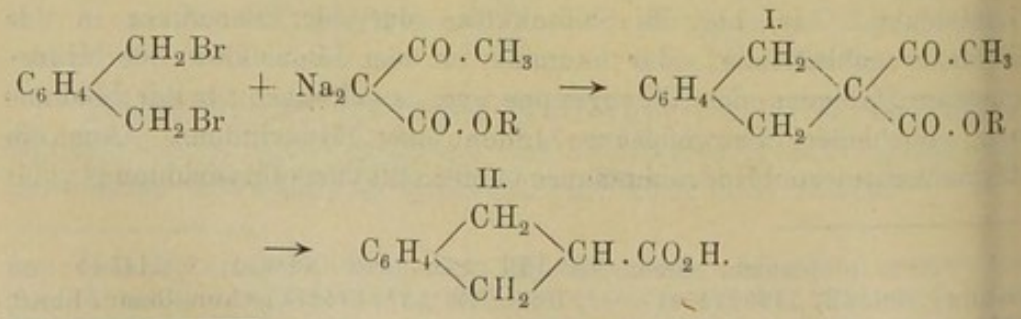


4. Durch die Malonsäureester- und Acetessigestersynthese.

Auch in der bicyklischen Reihe wiederholt sich die Ringschließung unter Anwendung der Methode von Perkin jun. (S. 417). Somit erfolgt z. B. durch Einwirkung von o-Xylylenbromid auf Dinatriummalonsäureester die Bildung von Hydrindendicarbonsäureester (v. Baeyer und Perkin[1]):



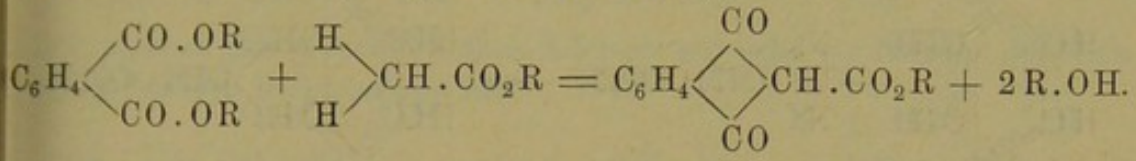
Durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung aus der Dicarbonsäure resultiert die Hydrindencarbonsäure. Dieselbe (II.) entsteht ferner durch Säurespaltung aus der Hydrindenmethylketoncarbonsäureester (I.), welche aus o-Xylylenbromid und Dinatriumacetessigester erhalten wird:



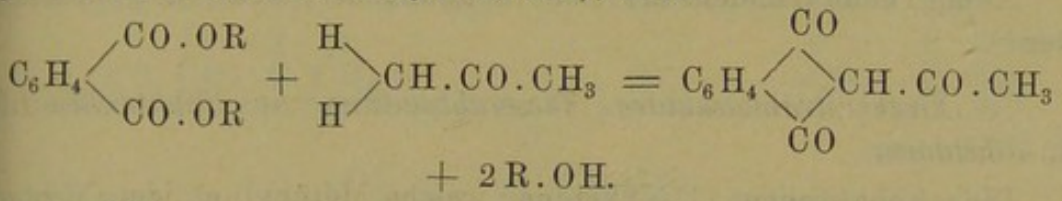
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 125 (1884); Scherks, ibid. **18**, 378 (1885).

5. Durch die Claisensche Reaktion aus o-Phtalsäureester.

Diketoderivate des Hydrindens entstehen durch Kondensation von o-Phtalsäureester mit Fettsäureestern in Gegenwart von Natriumäthylat (W. Wislicenus[1]), z. B.:



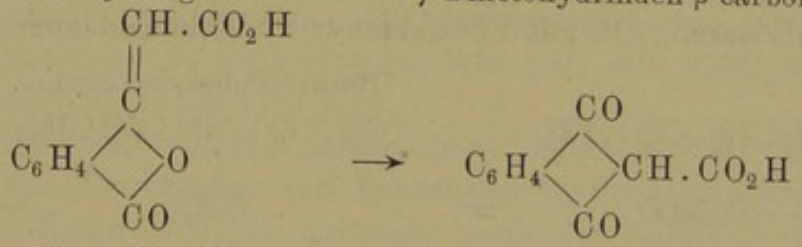
Unter Anwendung von Ketonen liefert Phtalsäureester in analoger Art Triketone des Hydrindens[2]), z. B.:



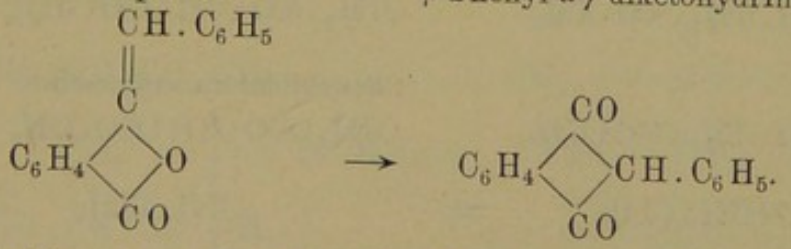
6. Bildung von Diketohydrindenen aus den isomeren Alkylidenphtaliden.

Die genannten Verbindungen erleiden, wie Gabriel[3]) gefunden hat, unter Einwirkung von Natriumäthylat, eine eigentümliche Umlagerung im Diketohydrindenderivate:

Phtalylessigsäure — $\alpha\gamma$-Diketohydrinden-β-carbonsäure



Benzalphtalid — β-Phenyl-$\alpha\gamma$-diketohydrinden



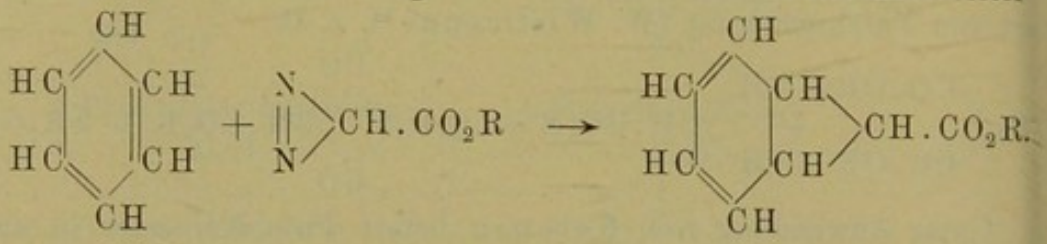
7. Synthesen von Norcaradiëncarbonsäuren nach Buchner.

Die für die Chemie der Cyklopropanderivate wichtige Synthese derselben durch Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Verbindungen der Fettreihe (S. 82 u. 421), ist auch für die Benzolkohlenwasserstoffe anwendbar. Es entsteht, wie Curtius und Buchner[4]) fanden, z. B. aus Benzol die Pseudophenylessigsäure. Diese ist nach Buchners[5]) späteren Arbeiten als Norcaradiëncarbonsäure aufzufassen,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **246**, 347 (1888); **252**, 72 (1889). — [2]) Schwerin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 104 (1894). — [3]) Gabriel und Neumann, ibid. **26**, 951; Nathanson, ibid. **26**, 2576 (1893). — [4]) Ibid. **18**, 2377 (1885). — [5]) Ibid. **29**, 106 (1896); **30**, 632 (1897); **31**, 2241 (1898); **33**, 684 (1900); Braren und Buchner, ibid. **33**, 3454 (1900); **34**, 982 (1901).

welche aus einem ungesättigten Cyklohexanring und einem damit kombinierten Cyklopropanring besteht:

Benzol Diazoessigester Norcaradiëncarbonsäureester

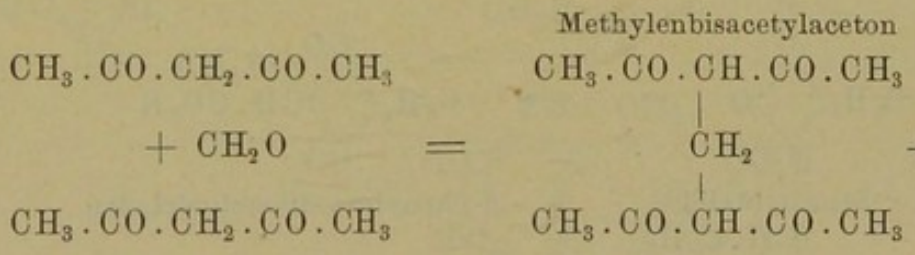


Auch Toluol kondensiert sich in ähnlicher Weise mit Diazoessigester [1]).

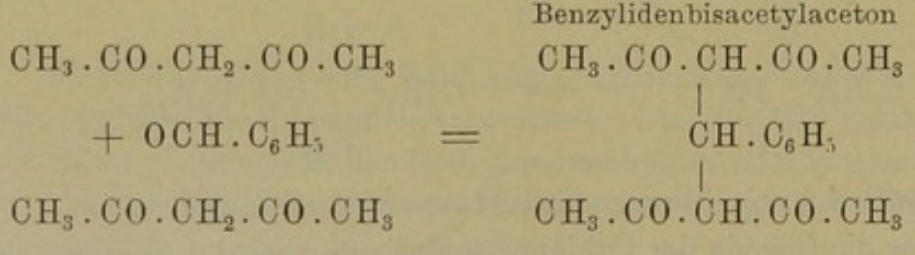
8. Durch intramolekulare Wasserabspaltung aus aliphatischen Bis-1, 5-diketonen.

Die aliphatischen 1, 5-Diketone, welche Methyl an dem Carbonyl enthalten, gehen, wie schon früher (S. 413) erörtert, leicht unter Wasserabspaltung in ungesättigte Monoketone der Cyklohexanreihe über. Diese Reaktion läßt sich, wie Knövenagel [2]) gezeigt hat, zweimal bei Tetraketonen durchführen, welche 1, 5-Ketogruppen zweimal in ihrem Molekül enthalten. Solche Tetraketone entstehen leicht durch Kondensation von Acetylaceton mit Aldehyden in Gegenwart von organischen Basen, z. B. mit Formaldehyd und Benzaldehyd:

Methylenbisacetylaceton



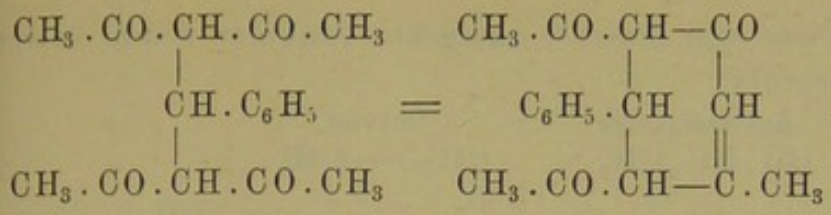
Benzylidenbisacetylaceton



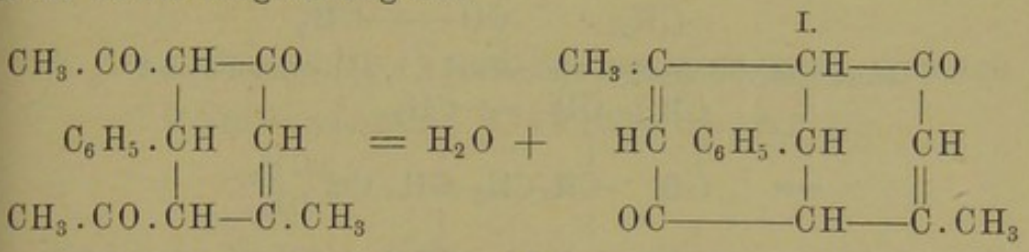
Die in dieser Art gewonnenen Tetraketone gehen, durch Einleitung von Chlorwasserstoff in ihre absolut alkoholische Lösung, bzw. durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, direkt in die bicyklischen Ketone über. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Chloroformlösung des Benzylidenbisacetylacetons findet zunächst die eine Ringschließung statt:

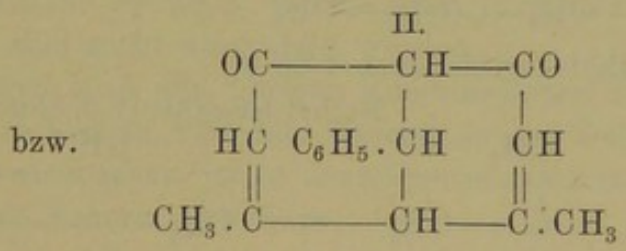
---

[1]) Buchner und Feldmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 350 (1903). — [2]) Knövenagel und Werner, Ann. Chem. Pharm. 281, 8 (1894); Knövenagel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2136 (1903).



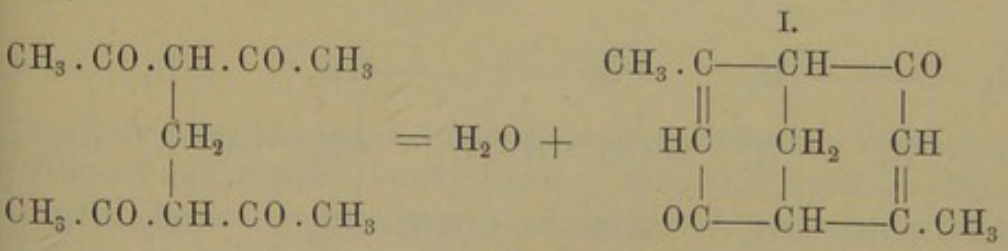
durch Kochen des monocyklischen Körpers mit sehr verdünnten Alkalien tritt die zweite Ringbindung ein:

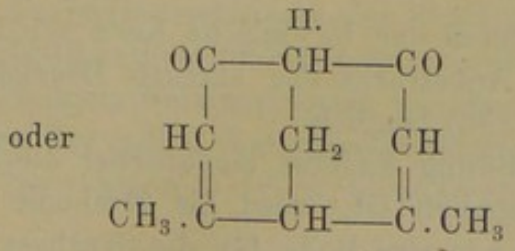




Dabei bleibt es unentschieden, ob das resultierende Derivat die Formel I. oder II. besitzt. In einigen Fällen, wie bei dem aus Acetaldehyd und Acetylaceton erhältlichen Äthylidenbisacetylaceton, treten in der Tat zwei verschiedene Reaktionsprodukte auf, die unter zweimaliger Wasserabspaltung entstanden sind.

Methylenbisacetylaceton (siehe oben) liefert dagegen direkt, und zwar bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, nur ein bicyklisches Keton, welches entweder nach der Formel I. oder II. zusammengesetzt ist:

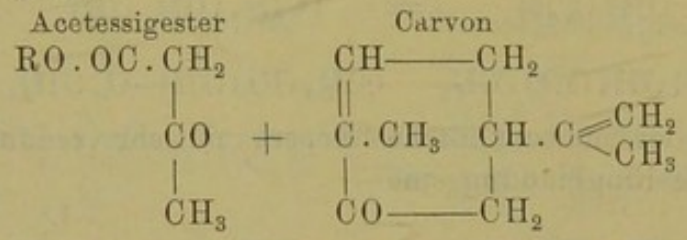




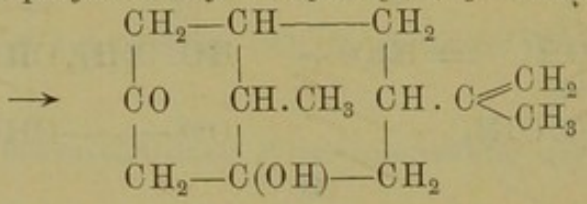
9. Durch Anlagerung von Acetessigester an Cyklohexenone.

Cyklohexenone, welche eine Doppelbindung der Carbonylgruppe benachbart enthalten, kondensieren sich, in Gegenwart von Natriumäthylat, mit Acetessigester zu Verbindungen, welche bei der Verseifung Kohlendioxyd abgeben und in bicyklische Ketonalkohole

übergehen. Diese von Rabe[1]) entdeckte Reaktion wurde zuerst be dem Carvon erprobt:

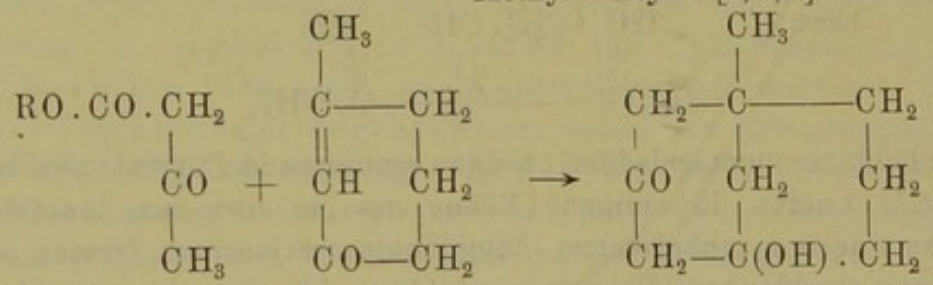


Isopropenyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonanol-5-on-7

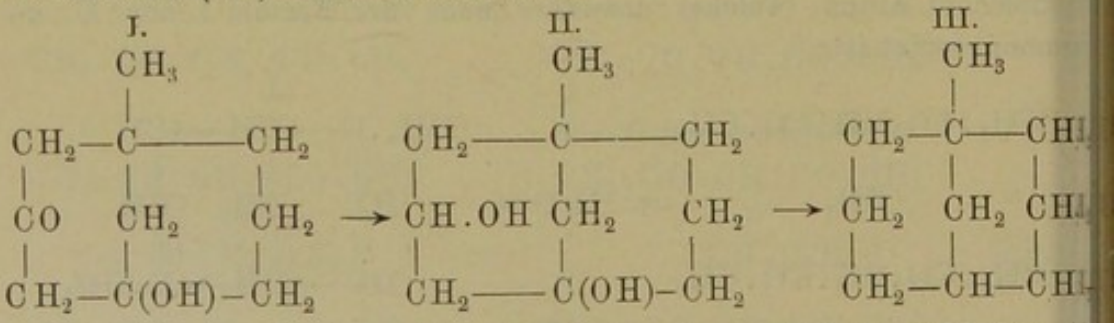


Ähnlich reagiert Methyl-1-cyklohexen-1-on-3:

Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonanol-5-on



Die Bicyklononanolone (I.) gehen, bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, in Diglykole (II.) über, welche durch Erhitzen mit Jo wasserstoffsäure und Phosphor die entsprechenden bicyklischen Kohle wasserstoffe (III.) liefern sollen, z. B.:



Ob in den letzteren der bicyklische Kern erhalten geblieben i erscheint jedoch in Anbetracht des starken Druckes und der hoh Temperatur (vgl. S. 236) fraglich.

Da auch die Bildung anderer bicyklischer Derivate aus den I cyklononanolonen möglich ist, wird die Methode von Rabe alle Anschein nach eine wichtige Rolle für die Synthese der zweikernig alicyklischen Verbindungen spielen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1896 (1898); **36**, 225 (1903); Ra und Weilinger, ibid. **36**, 227, 234 (1903); **37**, 1667, 1671 (1904).

1. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklopropanring.

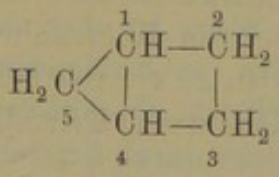
Bicyklische Systeme, welche zwei kombinierte Cyklopropankerne enthalten, sind nicht dargestellt worden.

Dagegen sind alle übrigen Kombinationen des Cyklopropankernes mit anderen Kernen, von dem Vierring bis zu dem Siebenring, bekannt. Wie leicht einzusehen, ist in denselben ersterer in der Stellung 1, 2 mit den anderen Kernen verbunden.

A. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cyklobutankern.

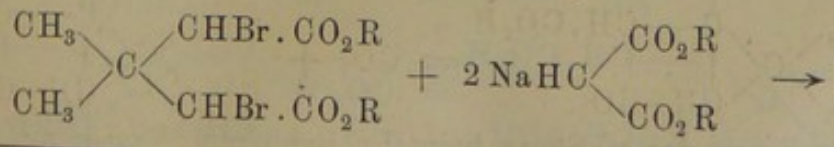
Derivate des Bicyklo-[0, 1, 2]-pentans.

Die dieser Gruppe angehörigen Verbindungen leiten sich von dem noch unbekannten Kohlenwasserstoff Bicyklo-[0, 1, 2]-pentan ab:

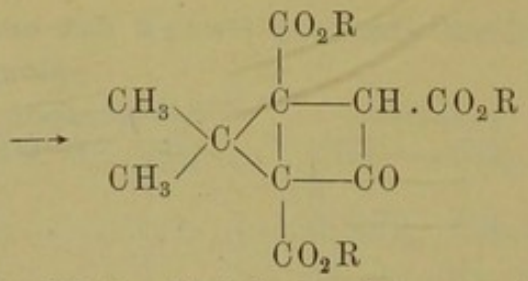


Derivate desselben liegen zunächst in einer Reihe von Verbindungen vor, welche Perkin jun., Thorpe und C. Walker[1]) von $\alpha\alpha$-Dibrom-$\beta\beta$-dimethylglutarsäureester ausgehend dargestellt haben. Sie sind zugleich Keto- und Carbonsäurederivate des Bicyklopentans.

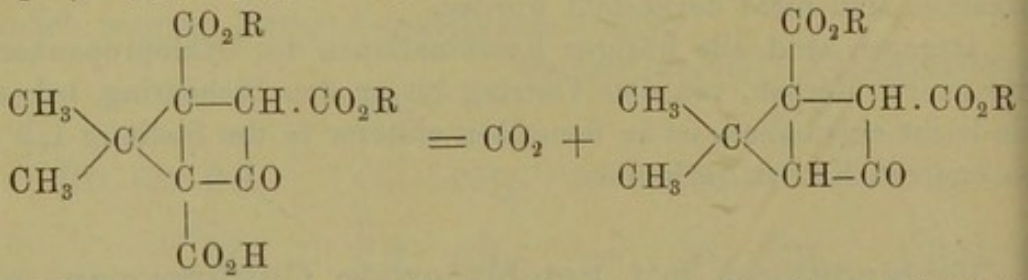
$\alpha\alpha$-Dibrom-$\beta\beta$-dimethylglutarsäureester kondensiert sich, in Gegenwart von überschüssigem Natriumäthylat, mit zwei Molekülen Natriummalonsäureester zu der gelben Natriumverbindung des Dimethyl-5,5-bicyklo-[0, 1, 2]-pentanon-3-tricarbonsäure-1, 2, 4-esters, $C_5HO(CH_3)_2(CO_2R)_3$:



[1]) Proc. chem. Soc. **16**, 149 (1900); **17**, 110 (1901); Chem. Centralbl. 1900, II, 319; **1901**, I, 1287; Journ. Chem. Soc. **79**, 729 (1901).



Der Körper färbt sich in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid tief ro
und liefert bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali das Mono
kaliumsalz einer Estersäure, $C_5HO(CH_3)_2(CO_2R)_2 . CO_2H$, welche au
verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 75° kristallisiert un
bei der Destillation unter vermindertem Druck in den Ester der Di
methyl-5, 5-bicyklo-[0, 1, 2]-pentanon-3-dicarbonsäure-1, 2
$C_5H_2O(CH_3)_2(CO_2H)_2$, übergeht:

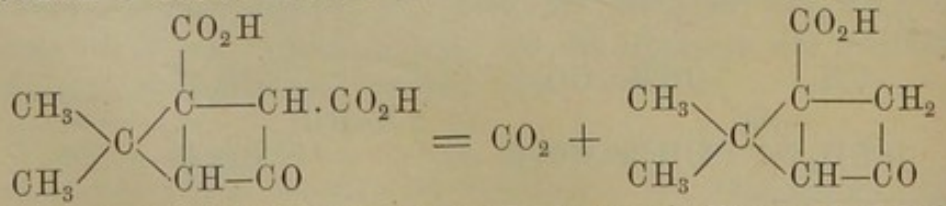


Die aus dem Ester durch Verseifen dargestellte Säure kristallisier
aus konzentrierter Salzsäure in dicken Prismen, welche bei 180° schmelze
und mit Ferrichlorid Rotfärbung geben.

Der ursprüngliche Dimethyl-5, 5-bicyklopentanontricarbonsäure
1, 2, 4-ester geht bei der Verseifung mit alkoholischem Kali in da
Trikaliumsalz, $C_5HO(CH_3)_2(CO_2K)_3$, der entsprechenden Säure übe
Die daraus erhaltene freie Säure ist aber unbeständig und zerfällt, bei
Ansäuern des Kaliumsalzes, in Kohlendioxyd und zwei isomere Di
methyl-5, 5-bicyklo-[0, 1, 2]-pentanon-3-dicarbonsäure
$C_5H_2O(CH_3)_2(CO_2H)_2$, welche durch Kristallisieren aus verdünnter Sal
säure getrennt werden.

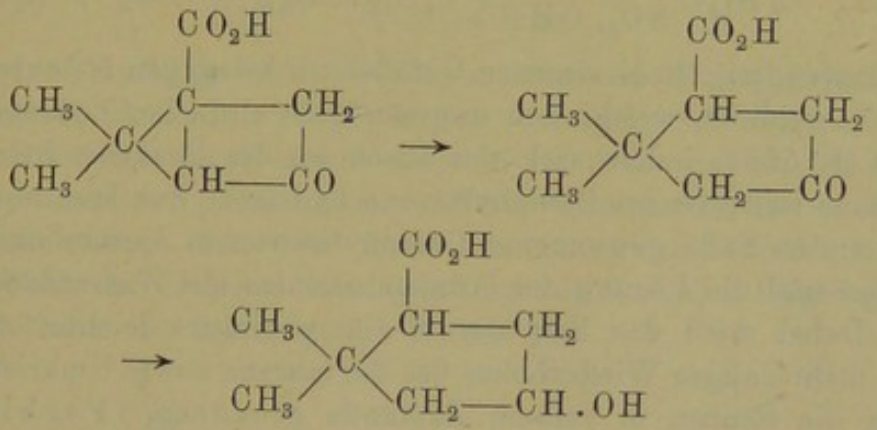
Die leichter lösliche Säure, welche α-Säure genannt wurde, i
mit der oben genannten Dimethylbicyklopentanon-3-dicarbonsäure-1,
identisch. Die isomere β-Säure, welche in Nadeln kristallisiert, gib
auch mit Ferrichlorid eine starke Rotfärbung.

Wenn die β-Säure über ihren bei 154 bis 155° liegenden Schmel
punkt erhitzt wird, so liefert sie die Dimethyl-5, 5-bicyklo-[0, 1, 2
pentanon-3-carbonsäure-1:



welche auch aus der α-Säure beim Erhitzen mit Wasser auf 200° en
steht. Die Monocarbonsäure bildet aus Wasser Nadeln, welche bei 18

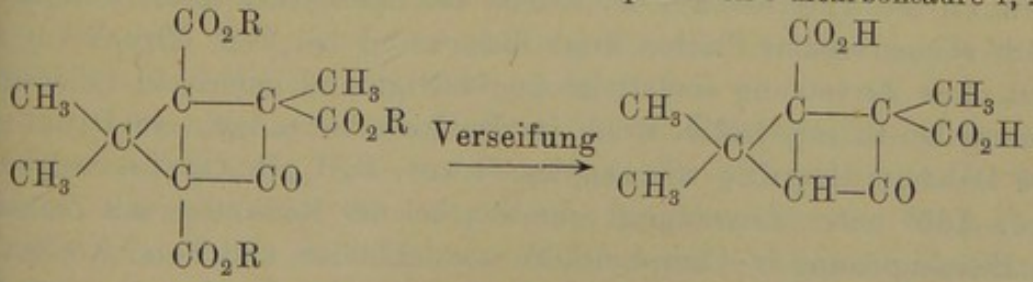
schmelzen und in langen, seideähnlichen Nadeln sublimieren. Die Bildung eines bei 255° (Zersetzung) schmelzenden Semicarbazons und eines Hydrazons vom Schmelzpunkt 217° zeigt die Ketogruppe in ihrem Molekül an. Die Säure wird von konzentrierter Salpetersäure zu $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure, von verdünnter zu $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure oxydiert. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam wird die Ketogruppe nicht angegriffen, wohl aber wird zunächst die bicyklische Brückenbindung zerstört, unter Bildung von Dimethyl-5, 5-cyklopentanon-3-carbonsäure-1; bei energischer Einwirkung resultiert die Dimethyl-5, 5-cyklopentanol-3-carbonsäure-1:



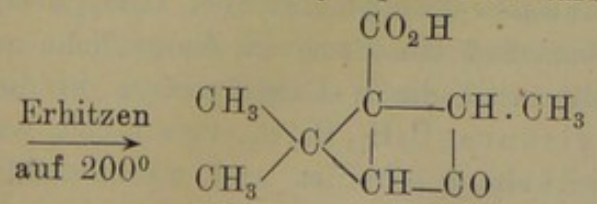
Eine zweite Reihe von Bicyklopentanderivaten, welche in der Stellung 2 ein weiteres Methyl enthalten, entstehen bei Behandlung der Natriumverbindung des ursprünglichen Dimethyl-5, 5-bicyklopentanontricarbonsäureesters (s. oben) mit Jodmethyl (Perkin, Thorpe und C. Walker), und zwar werden folgende Verbindungen der Reihe nach erhalten:

1. Trimethyl-2, 5, 5-bicyklopentanon-3-tricarbonsäure-1, 2, 4-ester

2. Trimethyl-2, 5, 5-bicyklopentanon-3-dicarbonsäure-1, 2



3. Trimethyl-2, 5, 5-bicyklopentanon-3-carbonsäure-1



Die Dicarbonsäure, $(CH_3)_3C_5HO(CO_2H)_2$, kristallisiert aus Benzol in glänzenden Platten, die bei 146° schmelzen, die Monocarbonsäure, $(CH_3)_3C_5H_2O(CO_2H)$, bildet aus Wasser Platten vom

Schmelzp. 134°. Letztere liefert ein Semicarbazon, ein sandiges Pulver, welches sich bei 230° zersetzt.

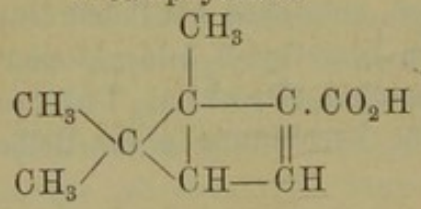
Als ungesättigte Derivate des Bicyklo-[0, 1, 2]-pentans wurden ferner von Perkin jun.[1]) die α- und β-Camphylsäure, $C_9H_{12}O_2$, betrachtet, welche neben α-Dicamphylsäure (s. unten) und αα-Dimethylbernsteinsäure beim Schmelzen von Sulfocamphylsäure (S. 571) mit Ätznatron in einer Nickelschale entstehen:

Sulfocamphylsäure α- und β-Camphylsäure

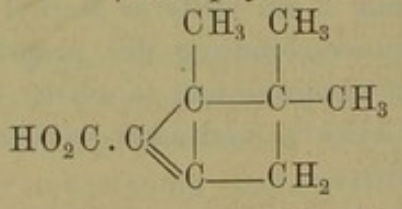
$$C_8H_{12}\begin{matrix}CO_2H\\SO_2.OH\end{matrix} = C_8H_{11}.CO_2H + SO_2 + H_2O;$$

unter Anwendung eines eisernen Gefäßes wird dagegen Isolauronolsäure $C_9H_{14}O_2$, gebildet, welche den ungesättigten einfachen Cyklopentanring enthält (S. 563), indem sich das Eisen an der Reaktion beteiligt und die primär auftretenden Camphylsäuren hydriert. Zur Trennung werden die im ersten Falle gewonnenen Camphylsäuren in Ammoniakflüssigkeit aufgelöst und die Lösung der Ammoniumsalze mit Wasserdampf destilliert. Dabei wird das Salz der α-Camphylsäure leichter dissociiert. Durch mehrmaliges Wiederholen des Verfahrens sowie Umkristallisieren werden die Säuren in reinem Zustande gewonnen. Perkin erteilte ihnen die Konstitution:

α-Camphylsäure



β-Camphylsäure

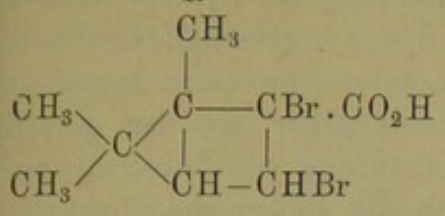


α-Camphylsäure[2]) oder Trimethyl-1, 5, 5-bicyklo-[0, 1, 2]-penten-2-carbonsäure-2, welche aus Petroläther in vierseitigen, bei 148° schmelzenden Platten kristallisiert und bei 248° (Druck 740 mm) fast ohne Zersetzung siedet, ist ungesättigt und liefert, in Chloroformlösung bei 0° mit 1 Mol. Brom im Dunkeln behandelt, ein Dibromid, die Dibromdihydro-α-camphylsäure, $C_9H_{12}Br_2O_2$ (I.), welche bei etwa 165° unter Zersetzung schmilzt, bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung α-Camphylsäure zurückbildet und beim Kochen mit Eisessig unter Abspaltung von Bromwasserstoff in die bei 107° schmelzende Monobrom-α-camphylsäure, $C_9H_{11}BrO_2$ (II.), übergeht. Mit einem Überschuß von Brom im Sonnenlicht und in Chloroformlösung behandelt, wird die α-Camphylsäure in die Tribromdihydro-α-camphylsäure, $C_9H_{11}Br_3O_2$, verwandelt, welche bei etwa 178° unter Gasentwickelung schmilzt und wahrscheinlich nach der Formel III. zusammengesetzt ist:

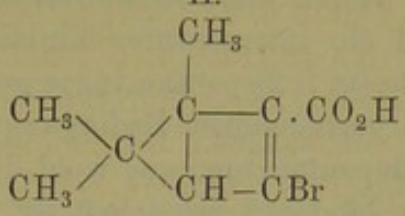
---

[1]) Journ. Chem. Soc. **83**, 835 (1903). — [2]) Vgl. Kachler, Ann. Chem. Pharm. **169**, 183 (1873).

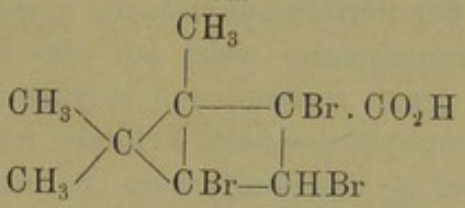
I.



II.

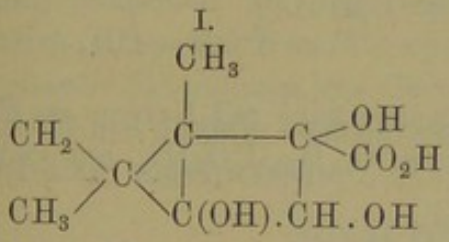


III.

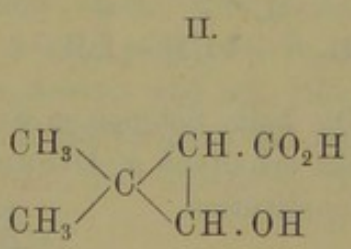


Bei der Oxydation von α-Camphylsäure mit Kaliumpermanganat bei 0° entsteht die Trioxydihydro-α-camphylsäure, welche aus Äther in Kristallen erhalten wird, die bei 145° erweichen, bei 148 bis 150° unter Zersetzung schmelzen und von Chromsäure zu einer Säure $C_6H_{10}O_3$ (Schmelzp. etwa 185° unter Zersetzung) und Aceton oxydiert werden. Falls der ersteren Säure die folgende Formel I. beigelegt wird, kommt vielleicht der letzteren die Formel II.:

I.



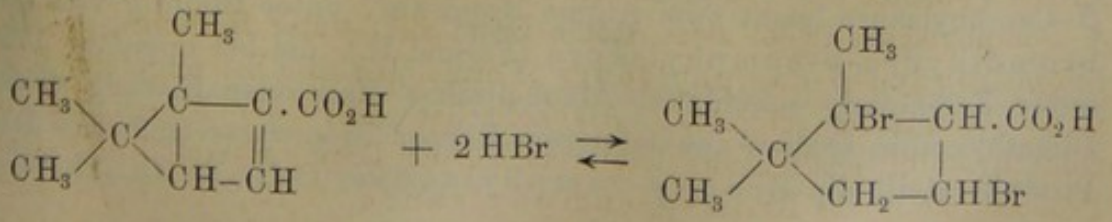
II.



einer Oxydimethylcyklopropancarbonsäure zu.

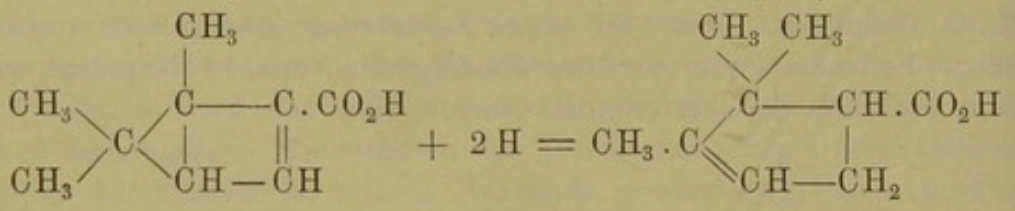
Das α-Camphylsäurechlorid, $C_8H_{11}.COCl$, mit Phosphorpentachlorid aus der Säure erhalten, siedet unter 60 mm Druck bei 138 bis 140° und liefert mit Alkohol den Äthylester, $C_8H_{11}.CO_2C_2H_5$, vom Siedep. 132° (Druck 70 mm), mit ätherischer Anilinlösung das Anilid, $C_8H_{11}.CO.NH.C_6H_5$, welches aus verdünntem Alkohol in Prismen kristallisiert und bei 111 bis 112° schmilzt.

Sämtliche oben genannte Derivate der α-Camphylsäure enthalten noch den kombinierten Drei- und Vierring. Es gibt aber mehrere Reaktionen, durch welche der bicyklische Ringkern an der Stelle 1, 4 (vgl. das Zifferschema S. 897) unter Bildung von Cyklopentanderivaten aufgespalten wird. Bei der Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff entsteht somit die bei 156° schmelzende Dibromtetrahydro-α-camphylsäure, welche ein Derivat der Dihydroisolauronolsäure (S. 497) ist und an feuchter Luft wieder in Bromwasserstoff und α-Campholytsäure zerfällt:

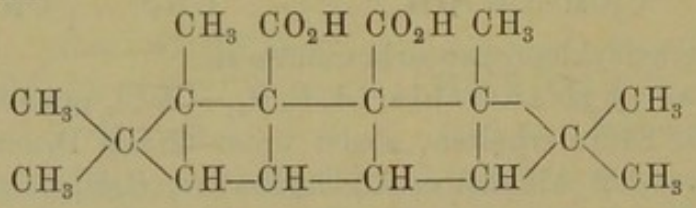


Durch diese leicht verlaufende Rückbildung des Cyklopentankernes wird ein interessanter Einblick in die Spannungsverhältnisse des Bicyklo-[0, 1, 2]-pentanringes gewonnen. Letzterer erscheint danach unter den vorhandenen Bedingungen sogar beständiger als der gesättigte Cyklopentanring, was wohl durch die Anhäufung von Substituenten an dem letzteren erklärlich ist. Aber auch die Bildungsmöglichkeit der Camphylsäuren aus der Sulfocamphylsäure, einem Derivat des Cyklopentans, in der Natronschmelze weist auf eine verhältnismäßig große Beständigkeit des in jenen vorhandenen bicyklischen Ringes hin. Dagegen wird die α-Camphylsäure beim Erhitzen mit Natriumamalgam in die inaktive Form der α-Campholytsäure (S. 561) übergeführt, wobei zugleich, außer der Aufspaltung des Bicyklopentankernes, eine Umlagerung des Kohlenstoffringes, wie bei dem Übergang von Isolauronolsäure in α-Campholytsäure und umgekehrt (S. 217 ff.), eintritt:

α-Camphylsäure α-Campholytsäure



Die beim Schmelzen der Sulfocamphylsäure mit Natron als Nebenprodukt erhaltene α-Dicamphylsäure, $C_{16}H_{22}(CO_2H)_2$, hat vielleicht die Konstitution

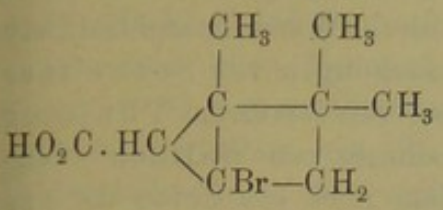


Sie bildet aus Methylalkohol lange Nadeln, welche bei 220 bis 225° erweichen und bei 230° schmelzen. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt sie in α-Camphylsäure.

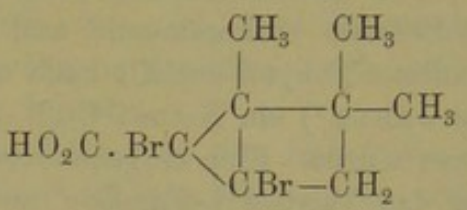
β-Camphylsäure, $C_9H_{12}O_2$, deren Bildung, Reindarstellung und Konstitution oben erwähnt wurde, wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure gereinigt. Sie kristallisiert in Platten vom Schmelzp. 105 bis 106° und siedet bei etwa 248° (Druck 740 mm) unter geringer Zersetzung. In ihr wird der Doppelring durch Bromwasserstoff-Eisessig nicht aufgespalten. Es entsteht dabei lediglich die bei etwa 137 bis 138° schmelzende Isobromdihydro-β-camphylsäure (Formel I.). In Eisessig- oder Chloroformlösung nimmt die β-Camphylsäure leicht zwei Atome Brom auf, unter Bildung von Dibromdihydro-β-camphylsäure (Formel II.), die bei ungefähr 172° unter Zersetzung schmilzt. Alkoholisches Kali oder Eisessig sowie Dimethylanilin spalten aus letzterem Körper Bromwasserstoff ab. Das Produkt stellt die Brom-γ-camphylsäure, $C_8H_{10}Br.CO_2H$, vom

Schmelzp. 152° dar, welchem Körper die Konstitution III. von Perkin angesprochen wurde:

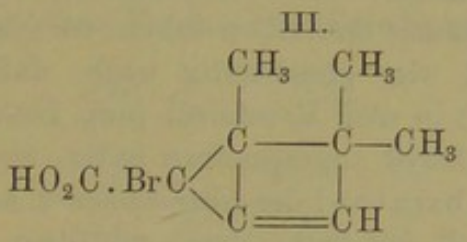
I.



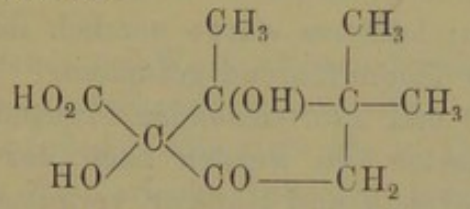
II.



III.



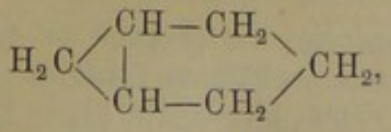
Bei derjenigen Anordnung der Substituenten und Bindungen, welche in β-Camphylsäure vorhanden ist, ist daher der Bicyklo-[0, 1, 2]-pentanring noch stabiler als in der α-Säure. Erst bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei 0° in Gegenwart von Soda findet eine Aufspaltung desselben zu dem Cyklopentanring statt. Der dabei entstehenden sirupösen Ketodioxydihydro-β-camphylsäure, welche bei weiterer Behandlung mit Chromsäure in Aceton und αα-Dimethylbernsteinsäure zerfällt, wurde nämlich von Perkin jun. die folgende Konstitution angesprochen:



B. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cyklopentankern.

Derivate des Bicyklo-[0, 1, 3]-hexans.

Das natürlich vorkommende gesättigte Keton Thujon, $C_{10}H_{16}O$, oder Tanaceton, sowie der ungesättigte Alkohol Sabinol, $C_{10}H_{14}.OH$, der ebenfalls ein Erzeugnis des Pflanzenlebens ist, enthalten allem Anschein nach das System des Bicyklo-[0, 1, 3]-hexans:



wenn auch diese von Semmler ausgesprochene und durch mehrere Tatsachen gestützte Anschauung (vgl. S. 142 u. 186) noch der endgültigen Bestätigung bedarf.

1. Thujon (Tanaceton) und Derivate.

Das in den Blättern und Zweigenden des Lebensbaumes (*Thuja occidentalis*) vorkommende und daraus durch Wasserdampfdestillation erhaltene Thujaöl enthält nach den Untersuchungen von Schweitzer[1]) und Jahns[2]) ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, welches von letzterem Thujon genannt wurde. Eine eingehendere Untersuchung von Wallach[3]) zeigte, daß das Thujaöl l-Fenchon und außerdem noch ein Keton der angegebenen Zusammensetzung enthält, welchem der Name Thujon beigelegt wurde. Semmler[4]) wies gleichzeitig nach, daß das Tanaceton, welches Bruylants[5]) in dem Rainfaröl (aus *Tanacetum vulgare*) aufgefunden und als Aldehyd angesprochen hatte, ein Keton $C_{10}H_{16}O$ ist, und ferner, daß das Absinthol des Absinthöles[6]), sowie der als Salveol bezeichnete Bestandteil des Salbeiöles[7]) mit dem Tanaceton identisch ist. Letzteres wurde außerdem zunächst von Semmler als mit dem Thujon identisch erklärt; weil aber die beiden Verbindungen Verschiedenheiten in den Eigenschaften aufwiesen, wurde dies in einer späteren Abhandlung[8]) wieder für unwahrscheinlich erklärt. Wallach[9]) glaubte auch zunächst, daß die aus den sämtlichen erwähnten ätherischen Ölen vermittelst Natriumbisulfit abgeschiedenen Bestandteile der Formel $C_{10}H_{16}O$ identisch seien, gelangte aber in der letzten Zeit[10]) endgültig zu der Ansicht, daß wenigstens zwei stereomere Thujone in den oben genannten ätherischen Ölen, sowie in dem Artemisiaöl (von *Artemisia Barrelieri*) vorkommen; letzteres wurde nämlich im Laboratorium von Schimmel u. Co. als Thujonführend gefunden.

Die zwischen 200 und 205° siedenden Fraktionen der vorher mit Wasserdampf rektifizierten Öle wurden nach der zuletzt erwähnten Untersuchung von Wallach und Böcker vermittelst Semicarbazid in zwei Komponenten getrennt, die α-Thujon und β-Thujon (Tanaceton) genannt wurden. Dabei zeigte es sich, daß Thujaöl wesentlich α-Thujon, Rainfaröl vornehmlich β-Thujon enthält. Die Ketone des Salbei- und Artemisiaöles sind Gemische von den beiden Körpern; Wermutöl ist sehr reich an β-Thujon, enthält aber außerdem auch von der α-Verbindung.

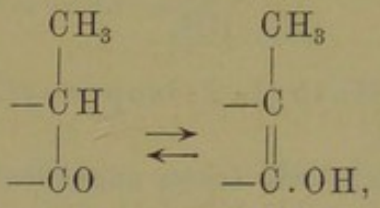
Das Verhalten des reinen α-Thujons, welches aus seinem bei 186 bis 188° schmelzenden Semicarbazon (es liefert außerdem ein amorphes Semicarbazon vom Schmelzp. etwa 110°) mittels Phtalsäureanhydrid regeneriert wird, ist im wesentlichen dasselbe, wie das der um

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **52**, 398 (1844). — [2]) Arch. Pharm. **221**, 748 (1883). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **272**, 99 (1893). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3343 (1892). — [5]) Ibid. **11**, 450 (1878). — [6]) Beilstein u. Kupfer, Ann. Chem. Pharm. **170**, 290 (1873). — [7]) Muir und Sigiura, Jahresber. **1877**, 957; **1878**, 980. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 897 (1894). — [9]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 179 (1893); **279**, 383 (1894); **286**, 90 (1895). — [10]) Wallach und Böcker, Ann. Chem. Pharm. **336**, 247 (1904).

200° siedenden Fraktionen des Thujaöles, in denen geringe Mengen von l-Fenchon und β-Thujon außerdem vorhanden sind. α-Thujon ist linksdrehend mit $[\alpha]_D = -10{,}23$, sein Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, welches ölig ist, dreht ebenfalls nach links ($[\alpha]_D = -25{,}25$ in ätherischer Lösung), das oben genannte Semicarbazon dagegen nach rechts ($[\alpha]_D = +59{,}9$ in methylalkoholischer Lösung).

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali geht das linksdrehende α-Thujon teilweise in das rechtsdrehende β-Thujon über, wohl unter intermediärer Bildung eines Enols unter Beteiligung der Gruppen



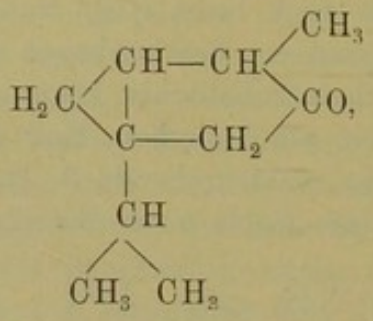
wodurch die räumliche Lage des Methyls beeinflußt wird. Organische Säuren invertieren ersteres kaum in der Kälte, siedende Ameisensäure bewirkt dagegen langsam die Verwandlung in β-Thujon. Letzteres entsteht auch vorübergehend durch alkoholische Schwefelsäure; als Endprodukt tritt hierbei Isothujon auf (siehe unten). Sowohl α- wie β-Thujon werden von Kaliumpermanganat bei 0° zu der α-Thujaketonsäure (S. 188) oxydiert. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert α-Thujon Thujylalkohol, welcher aber mit Chromsäure wesentlich in β-Thujon übergeht.

β-Thujon, welches von Wallach und Böcker auch Tanaceton genannt wurde, ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ = etwa $+70°$. Es stellt, wie ersichtlich, nicht das Spiegelbildisomere des α-Thujons dar, obwohl es damit stereomer ist, und erleidet, obwohl stabiler, eine analoge Invertierung wie α-Thujon. Das Oxim des β-Thujons schmilzt bei 54 bis 55° und ist in methylalkoholischer Lösung rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +105{,}1$), das Semicarbazon ist dimorph und tritt in einer hexagonalen, bei gewöhnlicher Temperatur labilen Form (Schmelzp. 174 bis 175°) und einer rhombischen vom Schmelzp. 170 bis 172° auf.

Außer α- und β-Thujon begegneten Wallach und Böcker in Artemisiaöl und in den Produkten der Invertierung, besonders in denen des β-Thujons, eine schwach rechtsdrehende (α = etwa $+20°$) Form des Thujons, dessen Semicarbazon von denen der ersteren deutlich abweicht, dagegen beim Umkristallisieren zu seinen Eigenschaften veränderlich ist. Man hat es aber wahrscheinlich nicht mit einer dritten Modifikation des Thujons zu tun; das Semicarbazon besteht vielleicht aus Mischkristallen, oder es zeigt partielle Racemie.

Obwohl Thujon mit soda-alkalischer Kaliumpermanganatlösung reagiert und Brom entfärbt, ist es seinen physikalischen Eigenschaften nach gesättigt und daher bicyklisch. Seine Reaktionsfähigkeit mit den genannten Reagenzien, sowie das etwas zu hohe molekulare Brechungs-

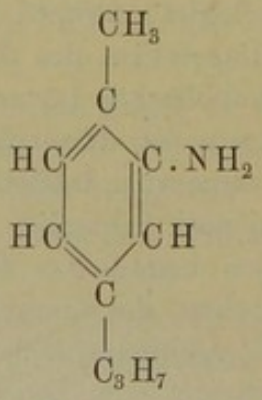
vermögen (Tschugaeff[1]) findet durch die Annahme (vgl. S. 282) eine genügende Erklärung, daß es einen Cyklopropanring in Übereinstimmung mit folgender von Semmler[2]) vorgeschlagenen Konstitution (S. 189)



enthält, wonach es Methyl-2-isopropyl-5-bicyklo-[0, 1, 3]-hexanon-3 wäre.

Thujon verbindet sich, wie schon angegeben, mit Natriumbisulfit, und verhält sich in dieser Hinsicht von dem Campher und dem Fenchon abweichend. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur wird es in das isomere Carvotanaceton umgelagert (Semmler, vgl. S. 756), mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht es in Isothujon, ein Dimethyl-isopropylcyklopentenon (S. 555), über (Wallach[3]). Derselbe fand, daß Thujon beim Kochen mit Ferrichlorid Carvacrol liefert.

Das Oxim des β-Thujons siedet unter 20 mm Druck bei 135 bis 136° und erstarrt, wenn es aus einem über die Bisulfitverbindung gereinigten Thujon dargestellt worden ist, in der Vorlage zu langen, bei 54 bis 55° schmelzenden Nadeln, wie oben angegeben wurde. Bei der Reduktion geht es in Thujylamin (s. unten) über, erwärmt man es mit alkoholischer Schwefelsäure, so entsteht folgendes Cymidin oder Carvakrylamin (Semmler):



Das Tribromid, $C_{10}H_{13}Br_3O$, ist für das Thujon charakteristisch. Es wird dargestellt durch Auflösen von 5 g Thujon in 30 ccm Petroläther und Zugabe von 5 ccm Brom auf einmal. Nach der plötzlich eintretenden stürmischen Reaktion scheidet sich das Tribromid beim Ver-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3122 (1900). — [2]) Ibid. **33**, 275 (1900); **36**, 4367 (1903). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 164 (1893); **286**, 109 (1895).

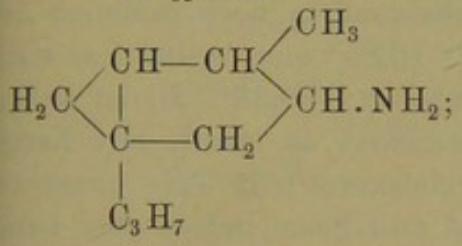
dunsten des Lösungsmittels als Kristallmasse aus, welche auf Ton gestrichen und nach Umkristallisieren von Essigester bei 121 bis 122° schmilzt. Beim Behandeln mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol wird es nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{13}Br_3O + 2\,NaOCH_3 = 2\,NaBr + CH_3.OH + C_{10}H_{11}Br(OH).OCH_3,$$

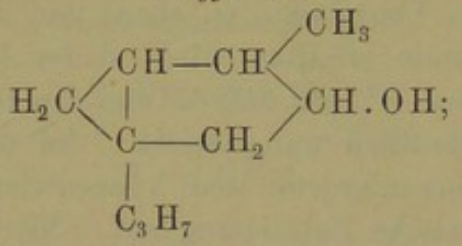
in ein aromatisches Phenol umgewandelt, welches als Methoxybromcarvacrol aufgefaßt werden kann.

Mit Thujon nahe verwandt sind

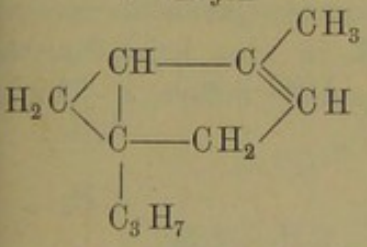
Thujylamin



Thujylalkohol

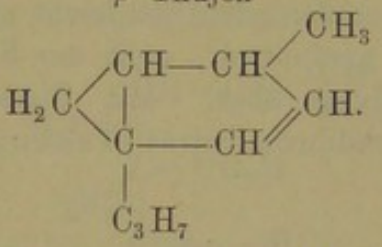


α-Thujen



und

β-Thujen



Aus der oben genannten Untersuchung von Wallach und Böcker zu schließen, sind Thujylamin und Thujylalkohol als Gemische von Stereomeren aufzufassen.

Thujylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, erhielten Semmler[1]) sowie Wallach[2]) durch Reduktion des Thujonoxims mit Natrium und Alkohol. Es wurde von ersterem als Tanacetylamin, von letzterem als Thujylamin bezeichnet. Die Base siedet bei 195° und besitzt das spez. Gew. 0,8735. Sie verbindet sich mit der Kohlensäure zu dem bei 106 bis 107° schmelzenden carbaminsauren Salze. Der mit Carbanil entstehende Phenylharnstoff, $C_{10}H_{17}.NH.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 120°.

Wird das bei 260 bis 261° schmelzende Hydrochlorid der Base destilliert, so geht es in das Isothujen über, ein Terpen, welches monocyklisch ist und zwei Doppelbindungen enthält (S. 142). Bei der erschöpfenden Methylierung läßt sich indes Thujylamin in das bicyklische Thujen verwandeln (Tschugaeff[3]):

$$C_{10}H_{17}.N(CH_3)_3OH = C_{10}H_{16} + H_2O + N(CH_3)_3.$$

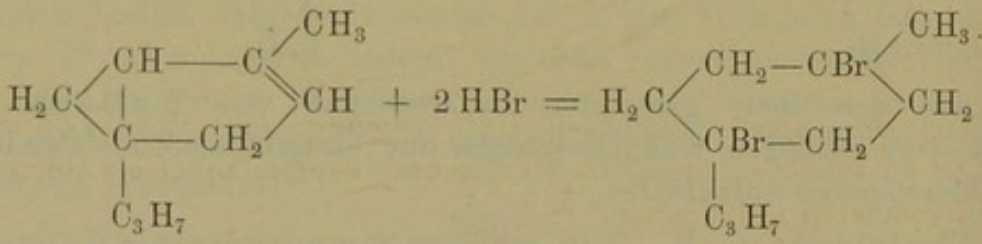
Thujylalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, der dem Thujon entsprechende

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3345 (1892). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **286**, 96 (1895). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2276 (1901).

sekundäre Alkohol, entsteht nach Semmler[1]) in quantitativer Ausbeute, wenn das Keton mit Natrium und Alkohol reduziert wird. Er siedet unter 13 mm Druck bei 92,5°, besitzt das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}9210$ und die Drehung $[\alpha]_D = +69{,}49°$. Er ist gesättigt und läßt sich mit Phosphorpentachlorid in das Thujylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, überführen, einen beständigen Körper, welcher, mit Anilin gekocht, keinen Chlorwasserstoff abspaltet.

Wird er aber in den Methylxanthogensäureester verwandelt und dieser destilliert, so entsteht nach Tschugaeff[2])

α-Thujen, $C_{10}H_{16}$, eine leicht bewegliche Flüssigkeit von zartem, an Thuja und Tanne erinnerndem Geruch. Das Terpen, welches auch aus Thujylamin (s. oben) und dabei anscheinend in noch reinerem Zustande erhalten wird, siedet bei 151 bis 152,5° und besitzt das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}8263$ und die Drehung $[\alpha]_D = -8{,}23°$. Es ist außerordentlich unbeständig. An der Luft verharzt es leicht, mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure tritt eine charakteristische Rotfärbung auf. Nitrosylchlorid und Brom liefern aber keine kristallisierten Derivate. Säuren greifen es, selbst in verdünntem Zustande, außerordentlich leicht an. Mit konzentrierter Quecksilberacetatlösung geschüttelt, geht der Kohlenwasserstoff in eine kristallinische Verbindung über. Mit Eisessig-Bromwasserstoff liefert α-Thujen Dipentendibromhydrat (Tschugaeff[3]):



Tschugaeff fand[4]), daß, wenn der aus Thujol erhaltene Methylxanthogenester vorsichtig erhitzt wird, ein Teil desselben unter Bildung des oben genannten α-Thujens, leichter zersetzt wird. Wird der restierende Teil des Thujylxanthogensäureesters nach Entfernung der Zersetzungsprodukte von neuem erhitzt, so resultiert ein isomerer Kohlenwasserstoff, das

β-Thujen, $C_{10}H_{16}$, welches fest ist, bei 150 bis 151° (Druck 750 mm) siedet und das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}8248$ zeigt; $[\alpha]_D = +77{,}43°$. Mit Bromwasserstoff-Eisessig entstehen flüssige bromhaltige Produkte.

Die Bildung zweier Terpene läßt sich dadurch erklären, daß bei der Reduktion zwei stereomere Thujylalkohole entstehen, weshalb die

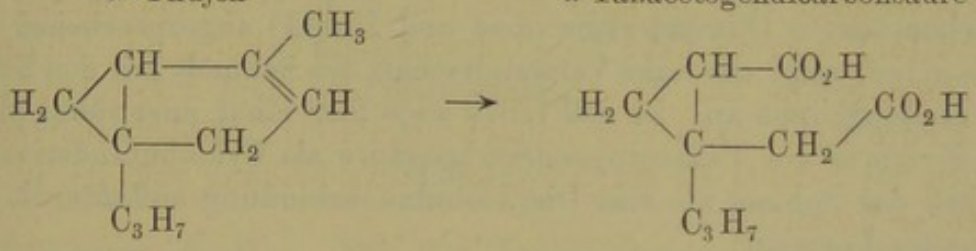
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3344 (1892); vgl. Wallach, Ann. Chem. Pharm. **272**, 109 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3118 (1900). — [3]) Vgl. Kondakow, Chem. Zeit. **1902**, 720. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2279 (1901); **37**, 1481 (1904).

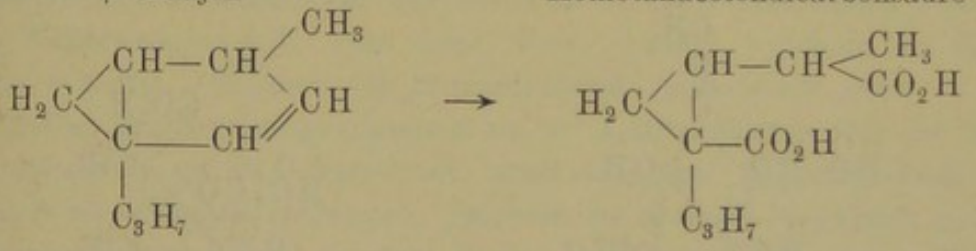
Abspaltung des Xanthogensäurerestes in zwei Richtungen erfolgen kann. Das auch die später nachgewiesene, nicht einheitliche Konfiguration des Ausgangsmateriales (S. 907) von Belang ist, erscheint selbstverständlich. Die beiden Kohlenwasserstoffe hätten nach Tschugaeff die oben (S. 907) gegebene Konstitution.

Dies steht mit der von Kondakow und Skworzow[1]) beobachteten oxydativen Aufspaltung der beiden Kohlenwasserstoffe im Einklang. Aus den höher siedenden Fraktionen, welche an α-Thujen reich sind, erhielten sie nämlich α-Tanacetogendicarbonsäure (neben β-Tanacetogendicarbonsäure), aus den niedriger siedenden, welche β-Thujen enthalten, Homotanacetondicarbonsäure:

α-Thujen → α-Tanacetogendicarbonsäure



β-Thujen → Homotanacetondicarbonsäure



2. Sabinol und Derivate.

Das Sadebaumöl, eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von unangenehm narkotischem Geruch und bitterem, campherartigem Geschmack, wird durch Wasserdampfdestillation aus den Blättern und Zweigenden des Sadebaumes (*Juniperus Sabina*) dargestellt. Der Hauptbestandteil des Öles ist nach Schimmel u. Co.[2]) ein Alkohol Sabinol, welcher teils frei, teils als Essigester und Ester einer bei 247° siedenden Säure darin vorkommt. Fromm[3]) fand, daß demselben nicht die zuerst angenommene Formel $C_{10}H_{18}O$, sondern $C_{10}H_{16}O$ zukommt.

Sabinol wird am besten erhalten, wenn man Sadebaumöl mit alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß kurze Zeit erhitzt und das alkalische Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert. Das auf dem Destillat schwimmende Öl wird abgehoben und mehrfach mit der Kolonne fraktioniert. Es wird die Hälfte des Gewichtes des Sadebaumöles als Sabinol gewonnen.

---

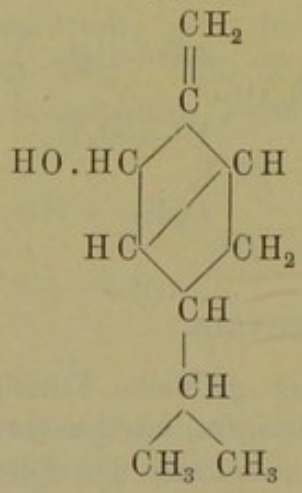
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **69**, 176, 560 (1904). — [2]) Bericht. Oktober **1895**, 39. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2025 (1898); Fromm und Lischke, ibid. **33**, 1192 (1900).

Der Alkohol siedet bei 208 bis 209° und ist ein farbloses Öl von schwachem, angenehmem Geruch und spez. Gew. 0,9432 bei 20°. Er ist ungesättigt und nimmt Jod und Brom auf, doch kristallisieren die Produkte selbst bei niedriger Temperatur nicht. Salzsäure wird ebenfalls von dem Alkohol lebhaft, aber unter Dunkelfärbung absorbiert; kristallisierte Verbindungen entstehen auch hier nicht.

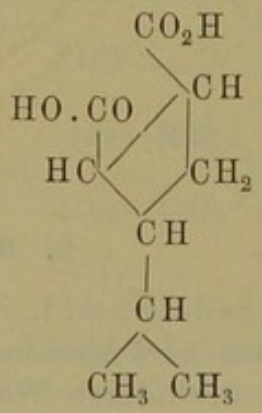
Der Essigester, $C_{10}H_{15}.O.C_2H_3O$, wird durch häufiges Fraktionieren des Sadebaumöles als farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedep. 222 bis 224° erhalten.

Die Konstitution des Sabinols wird durch seine Überführbarkeit in α-Tanacetogendicarbonsäure aufgeklärt. Die durch Kaliumpermanganat quantitativ erfolgende Bildung dieser als Isopropyl-1-cyklopropan-essig-1-carbonsäure-2 (Formel siehe oben und S. 441) angesprochenen Säure (Semmler) zeigt die nahe Verwandtschaft des Sabinols mit den Körpern der Thujongruppe an. Es soll indes auch hier nicht unerwähnt bleiben, daß Fromm die Tanacetogendicarbonsäure als Cyklobutanderivat und folglich das Sabinol als eine Dicyklobutanverbindung auffaßte, im Sinne folgender Formeln:

Sabinol



Tanacetogendicarbonsäure



In betreff der Vorzüge der Cyklopropanformel sei indes auf die frühere Auseinandersetzung (S. 189 ff.) über diese Frage hingewiesen.

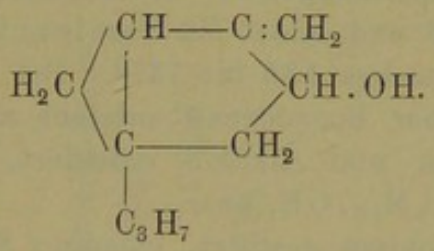
Durch vorsichtige Oxydation des Sabinols mit Kaliumpermanganat bei 0° erhielt Semmler[1]) einen indifferenten Körper, das Sabinolglycerin, $C_{10}H_{15}(OH)_3$, welches aus Wasser in Kristallen vom Schmelzp. 152 bis 153° erhalten wird und gesättigt ist, woraus hervorgeht, daß das Ausgangsmaterial nur eine doppelte Bindung enthält. Beim Erwärmen mit einer Spur Mineralsäure geht das Glycerin in Kuminalkohol, $C_6H_4\begin{matrix}CH_2OH\ (1)\\ C_3H_7\ \ \ (4)\end{matrix}$, über. Ersteres enthält daher eine primäre Alkoholgruppe. Daß diese nicht bereits im Sabinol vorhanden ist, beweist die Reduzierbarkeit des Sabinols mittels Natrium und Amylalkohol zu dem sekundären Thujylalkohol (S. 907), welches durch Oxydation

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1459 (1900).

in Thujon übergeführt wurde; auch durch Kochen von Sabinol mit Zinkstaub erhielt Semmler Thujon. Es wird dadurch zugleich die Zusammengehörigkeit des Thujons und Sabinols von neuem nachgewiesen, sowie auch, daß Sabinol nur eine Äthylenbindung und eine sekundäre Alkoholgruppe enthält, welche dieselbe Lage wie im Thujylalkohol einnimmt.

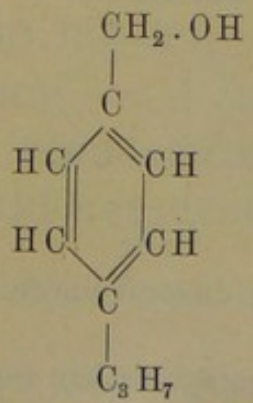
Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Sabinol mit einigen Tropfen Schwefelsäure entsteht Cymol.

Auf diese Ergebnisse und seine Untersuchung über die Tanacetogendicarbonsäure gestützt, gab Semmler dem Sabinol die Konstitution:



Sabinen, $C_{10}H_{16}$. Bei der Fraktionierung des Sadebaumöles erhielt Semmler ferner in der bei 162 bis 166° siedenden Fraktion einen Kohlenwasserstoff vom spez. Gew. 0,840, welchem er diesen Namen erteilte. Sabinen ist rechtsdrehend (polarisiert etwa + 63°) und besitzt den Brechungsexponent $n_D = 1{,}466$, woraus sich die Molekularrefraktion zu 44,9 berechnet, statt 44,4 mit Doppelbindung und 46,1 mit zwei Doppelbindungen. Sabinen ist deshalb bicyklisch gebaut. Dementsprechend nimmt es zwei Atome Brom glatt auf, unter Bildung eines öligen Dibromides.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht zunächst Sabinenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, eine bei 148 bis 150° unter 15 mm Druck siedende und nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 54° schmelzende Verbindung, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Dihydrocuminalkohol, $C_{10}H_{15}.OH$ (Siedep. 242°), liefert. Letzterer geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Cuminalkohol



sowie dessen Oxydationsprodukt, Cuminaldehyd, über. Es tritt also bei der Reaktion die Auflösung einer Ringbindung ein. Zugleich wird bewiesen, daß der Glykol eine primäre Alkoholgruppe enthält, weshalb

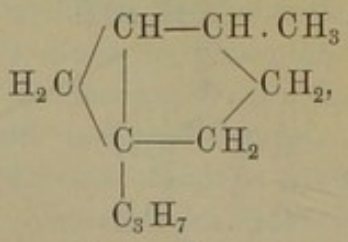
das Sabinen die Methylengruppe an dem Ringe enthält und demnach ein Terpen der Pseudoklasse (S. 111) ist. Dasselbe ergab sich auch bei der Untersuchung der sauren Reaktionsprodukte der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Es wurde die Sabinensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, isoliert (Schmelzp. 57°), welche, mit Bleisuperoxyd behandelt, ein Keton liefert und daher eine α-Oxysäure ist. Bei der Destillation im Vakuum wird die Säure in Cuminsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}C_3H_7\\CO_2H\end{matrix}$, übergeführt.

Das genannte Keton, Sabinenketon, $C_9H_{14}O$, entsteht nach einer späteren Mitteilung[1]) Semmlers auch bei der direkten Oxydation des Sabinens mit Kaliumpermanganat. Sabinenketon ist linksdrehend; es siedet bei etwa 212° und bildet ein Semicarbazon, $C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$, vom Schmelzp. 135 bis 137°. Bei weiterer Oxydation des Ketons mit alkalischer Bromlösung entsteht α-Tanacetogendicarbonsäure. Mit Natrium und Alkohol reduziert, geht Sabinenketon in Sabinenalkohol, $C_9H_{15}.OH$, über.

Auf diese Ergebnisse gestützt, gelangte Semmler zu folgenden Konstitutionsformeln für Sabinen und dessen Abkömmlinge:

(Siehe nebenstehende Formeln.)

Salven wurde ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ genannt, den Seyler[2]) in den Vorläufen des deutschen Salbeiöles (von *Salvia officinalis*) entdeckte und der bei 142 bis 145° siedete. Es ist gesättigt und daher infolge seiner Zusammensetzung bicyklisch; das spez. Gew. beträgt bei 20° 0,80. Für die Molekularrefraktion desselben wurde 45,9 gefunden, statt der für einen gesättigten bicyklischen Kohlenwasserstoff berechneten Zahl 45,63. Das Vorkommen des Salvens zusammen mit Thujon (Salveol, vgl. S. 904) in dem ätherischen Öle läßt vermuten, daß es den gesättigten Kohlenwasserstoff der Thujon- bzw. Sabinenreihe darstellt. Dies wird dadurch bekräftigt, daß Salven bei der Oxydation eine zweibasische Säure liefert, welche mit der β-Tanacetogendicarbonsäure identisch zu sein scheint. Daraus zu schließen käme dem Salven folgende Formel zu:

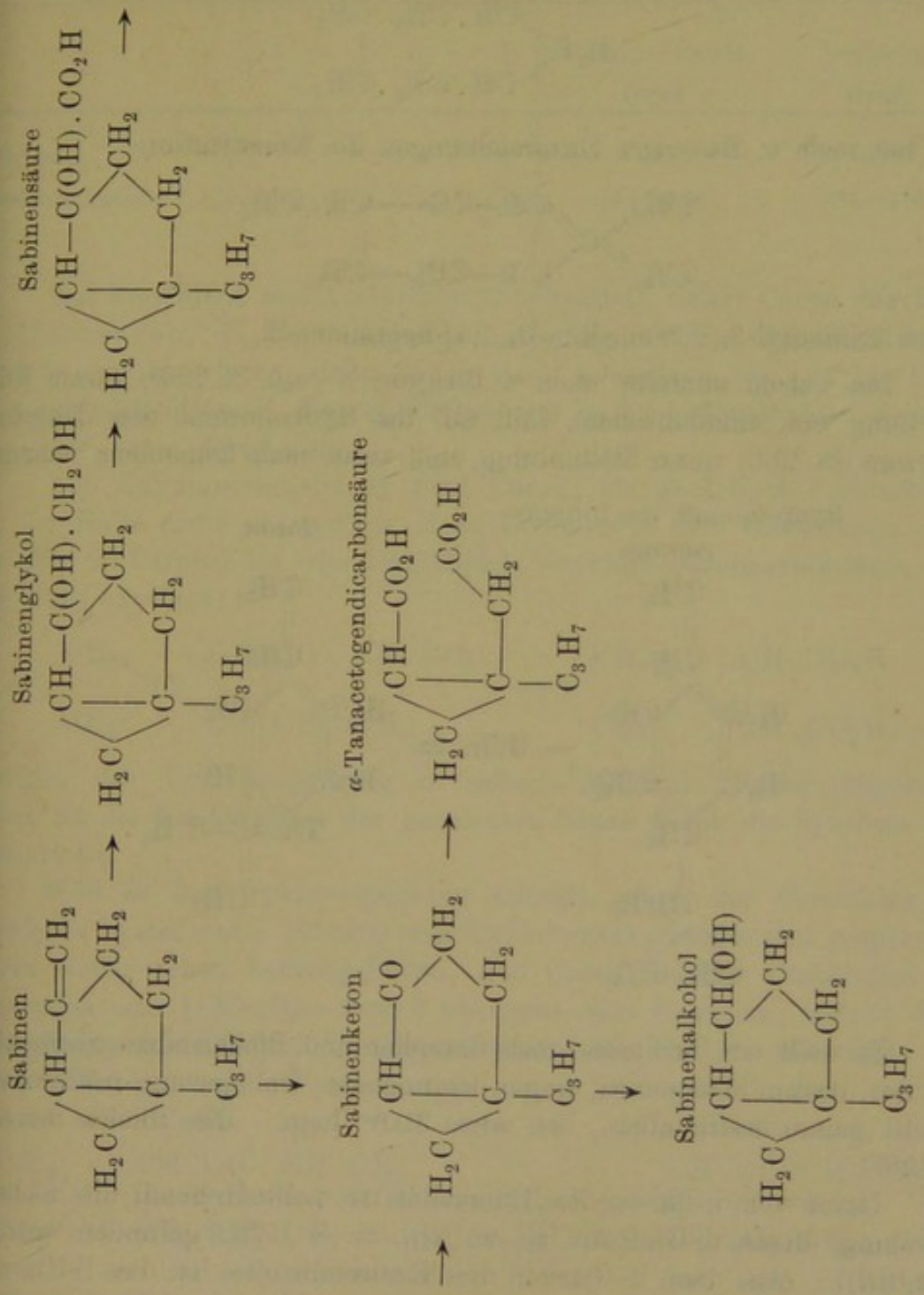


doch bleibt die Bestätigung dieser Vermutung späteren Untersuchungen vorbehalten.

Aus den Vorläufen des spanischen Salbeiöles konnte Salven nicht isoliert werden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2046 (1902). — [2]) Ibid. **35**, 556 (1902).

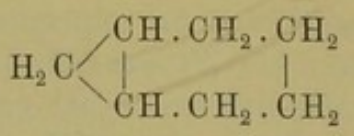


C. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cyklohexankern.

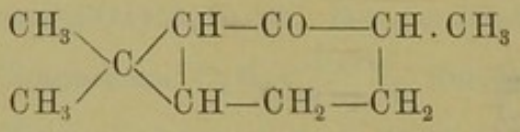
Derivate des Bicyklo-[0, 1, 4]-heptans.

1. Gruppe des Carons (Carangruppe).

Caron, $C_{10}H_{16}O$, welches wie die übrigen einen kombinierten Cyklopropan- und Cyklohexankern enthaltenden Verbindungen ein Derivat des Bicyklo-[0, 1, 4]-heptans oder Norcarans (S. 887):



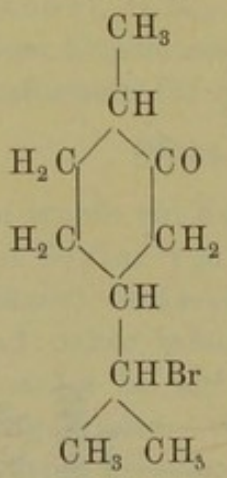
ist, hat nach v. Baeyers Untersuchungen die Konstitution:



eines Trimethyl-3, 7, 7-bicyklo-(0, 1, 4]-heptanons-2.

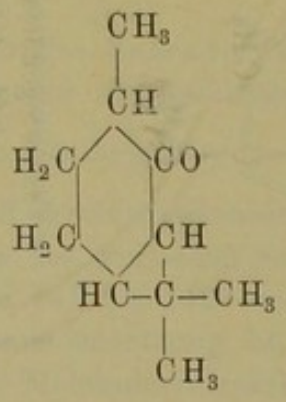
Das Caron entsteht nach v. Baeyer[1]) (vgl. S. 890) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Hydrobromid des Dihydrocarvons (S. 759) unter Eiskühlung, und zwar nach folgendem Schema:

Hydrobromid des Dihydrocarvons



— HBr =

Caron



Es stellt ein farbloses, nach Campher und Pfefferminze riechendes Öl dar, dessen Siedepunkt, wegen beginnender Umlagerung in Carvenon nicht genau bestimmbar, bei etwa 210° liegt. Die Dichte beträgt 0,9567.

Caron vom d-Carvon des Kümmelöls ist rechtsdrehend; die höchste Drehung dieses d-Carons ist zu $[\alpha]_D = + 173{,}8$ gefunden worden (Brühl). Aus dem l-Carvon des Krauseminzöles ist das l-Caron erhalten worden, dessen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = - 169{,}5°$ beträgt. Durch Mischen gleicher Teile der Komponenten entsteht das r-Caron. Die Carone verbinden sich nicht mit Natriumbisulfit.

Die Oxime, $C_{10}H_{16}:NOH$, und Semicarbazone, $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$, der aktiven Carone und des racemischen Carons zeigen die Schmelzpunkte:

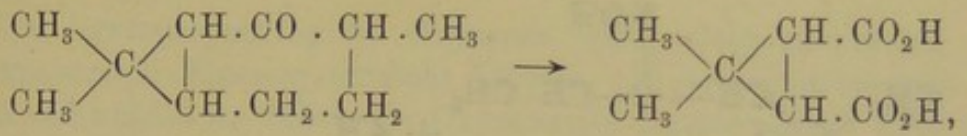
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1915 (1894); **28**, 639, 1586 (1895); **29**, 3 (1896); v. Baeyer und Ipatjew, ibid. **29**, 2796 (1896); v. Baeyer und Villiger, ibid. **31**, 1401, 2067 (1898); vgl. Kondakow und Gorbunow, Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 256 (1897).

	d- und l-Caron Grad	r-Caron Grad
Oxime	72	93
Semicarbazone	162—163	154—156

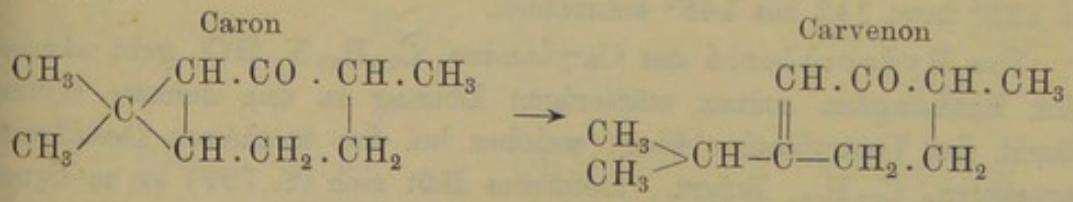
Mit Amylnitrit und Acetylchlorid behandelt, liefert Caron das Bisnitrosocaron, $C_{10}H_{15}O(NO)_2C_{10}H_{15}O$; die aktiven Modifikationen, welche in Chloroform leicht löslich sind, schmelzen bei 112 bis 118°, die r-Modifikationen, die von Chloroform leicht aufgenommen werden, bei 145° unter Zersetzung.

Von Kaliumpermanganat wird Caron, als gesättigte Verbindung, in der Kälte nicht angegriffen. Beim Erhitzen in dem Wasserbade wird es aber zu Caronsäure oder Dimethyl-1, 1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 (S. 439) oxydiert:

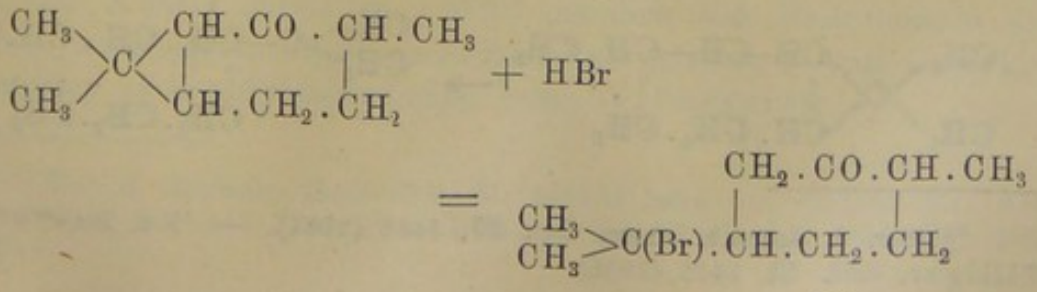


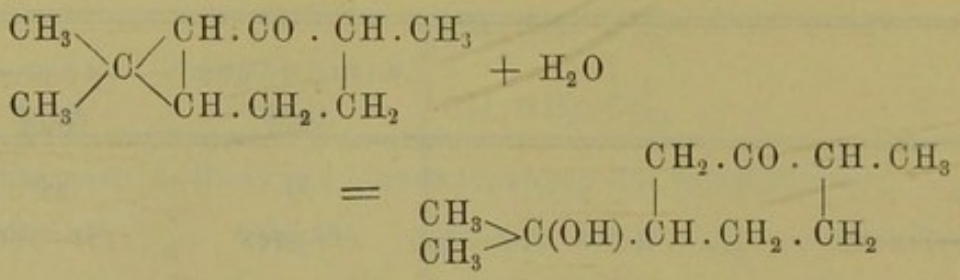
woraus der Cyklopropanring in seinem Moleküle sicher angezeigt wird, da die Konstitution der genannten Säure durch die Synthese gesichert ist.

Weil es den Cyklopropanring enthält, wird der Caronkern in zweierlei Weise unter Bildung von Cyklohexanverbindungen gesprengt. Oben wurde schon hervorgehoben, daß Caron bei der Destillation in Carvenon oder p-Menthen-3-on-2 übergeht, eine Reaktion, welche dem Übergange des Thujons in Carvotanaceton (S. 189) an die Seite zu stellen ist:



Eine analoge Spaltung — unter Sprengung der Bindung 1, 7 in dem Bicyklo-[0, 1, 4]-heptankern — erleidet es durch Bromwasserstoff, wobei Brom-8-menthanon-2 entsteht, sowie beim Stehen mit alkoholischer Schwefelsäure, wobei p-Menthanon-2-ol-8 gebildet wird:

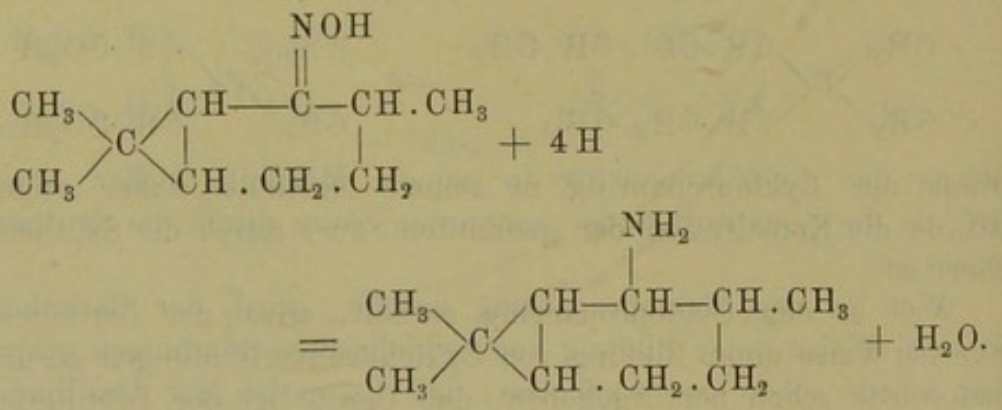




Bei kräftiger Reduktion liefert Caron Tetrahydrocarvon (p-Menthanon-2), dessen Oxymethylenverbindung entsteht, wenn Caron mit Ameisensäureester und Natrium behandelt wird.

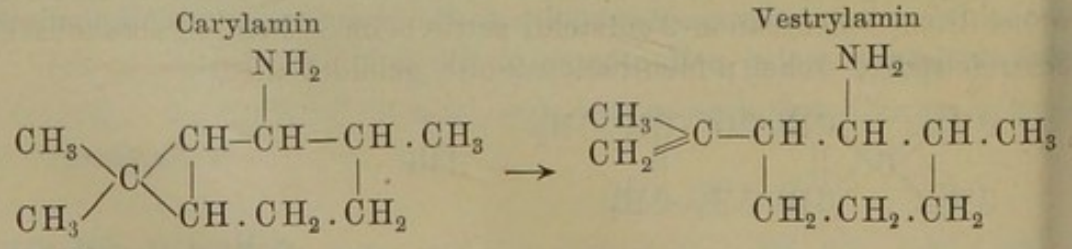
Die zweite Art der Aufspaltung des Cyklopropanringes, welche unter Sprengung der Bindung 6, 7 im Bicykloheptankern stattfindet, ist zwar beim Caron selbst nicht durchführbar, wohl aber bei dem Amine der Caronreihe, dem

Carylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, welches durch Reduktion von Caronoxim mit Natrium und Alkohol entsteht (v. Baeyer[1]):



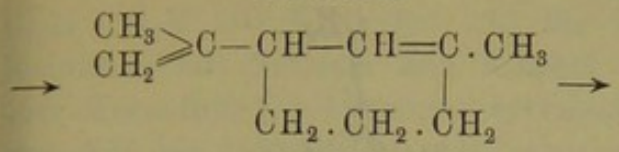
Die Base liefert ein Benzoylderivat, $C_{10}H_{17}.NH.CO.C_6H_5$, und einen Phenylsulfoharnstoff, $C_{10}H_{17}.NH.CS.NH.C_6H_5$, welche bei 123° bzw. 145 bis 146° schmelzen.

Das Hydrochlorid des Carylamins, $C_{10}H_{19}N.HCl$, geht nämlich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung in das isomere Hydrochlorid des Vestrylamins über, welches bei der trockenen Destillation Carvestren, $C_{10}H_{16}$, liefert. Letzteres läßt sich (S. 799) zu m-Cymol abbauen[2]) und ist daher unter Aufspaltung der Bindung 6, 7 (siehe oben) entstanden:

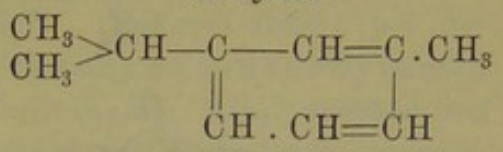


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3486 (1894). — [2]) v. Baeyer und Villiger, ibid. **31**, 1402 (1898).

Carvestren



m-Cymol

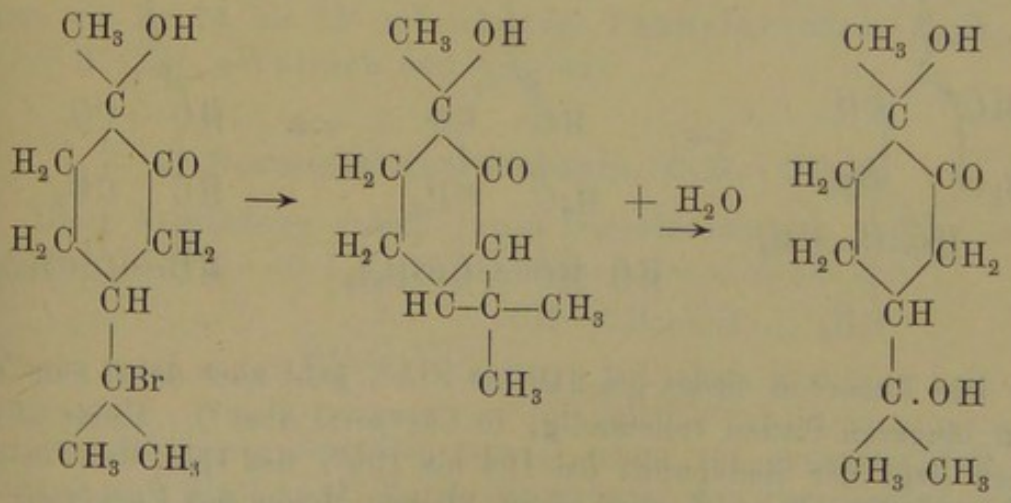


Noch in einer dritten Weise, und zwar unter Aufspaltung der Bindung 1, 6 im Bicycloheptankern, geht die Aufspaltung des Caranringes von statten. Dies vollzieht sich bei der Hydrierung des unten beschriebenen Eucarvons, falls dieses als ein ungesättigter Abkömmling des Carons aufgefaßt wird (vgl. S. 918).

Oxycaron, $C_{10}H_{15}(OH)O$, entsteht dem Caron ähnlich beim Versetzen einer methylalkoholischen Lösung von Oxy-1-brom-8-tetrahydrocarvon mit anderthalb Molen Kaliumhydroxyd (v. Baeyer[1]). Es stellt ein rechtsdrehendes, zähflüssiges Öl dar, das unter 19 mm Druck bei 134 bis 135° siedet. Das Oxim, $C_{10}H_{16}NO_2$, schmilzt bei 138°, das Semicarbazon, $C_{17}H_{19}N_2O_3$, bei 197°, das Urethan, $C_{17}H_{21}O_3N$, bei 190°.

Der Cyklopropanring im Oxycaron wird leicht gesprengt. Mit Bromwasserstoff-Eisessig entsteht Dibrom-1, 8-tetrahydrocarvon, verdünnte Schwefelsäure führt das Oxycaron in Ketoterpin (S. 670) über. Letztere Umwandlung sowie die Bildung des Oxycarons werden durch folgende Formeln erläutert:

Oxy-1-brom-8-tetrahydrocarvon — Oxycaron — Ketoterpin

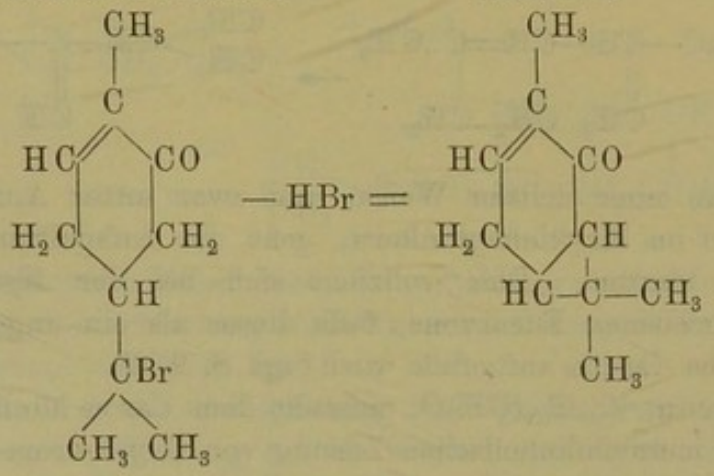


Eucarvon, $C_{10}H_{14}O$, welches isomer mit Carvon ist, läßt sich aus diesem durch eine analoge Reaktion, wie Caron aus Dihydrocarvon (vgl. oben und S. 891) darstellen. Wird nämlich das Hydrobromid des Carvons bei 0° mit methylalkoholischem Kali versetzt, so tritt ein Cyklopropanring an den Cyklohexanring heran (v. Baeyer[2]):

---

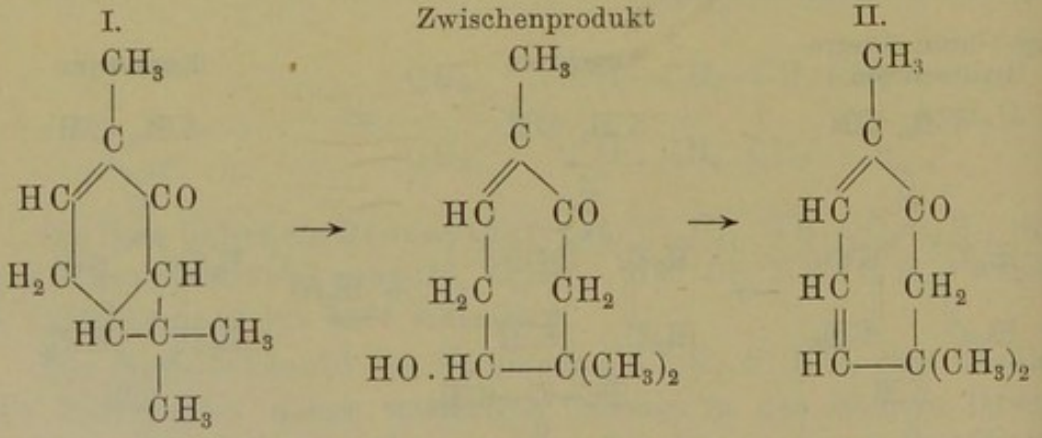
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3208 (1898). — [2]) Ibid. **27**, 810, 1922 (1894); **28**, 646 (1895); v. Baeyer und Villiger, ibid. **31**, 2068 (1898).

Hydrobromid des Carvons — Eucarvon



Danach wäre Eucarvon Trimethyl-3,7,7-bicyklo-[0,1,4]-hepten-3-on-2. Nach einer späteren Abhandlung von Wallach und Köhler[1]) wäre aber das ganze Verhalten des Eucarvons mit der Annahme besser vereinbar, daß der Körper ein Trimethyl-1,4,4-cyklo-heptadiën-5,7-on-2 darstellt. Sie nehmen an, daß bei seiner Bildung zunächst ein labiles bicyklisches Eucarvon (I.) entsteht, welches nach der Auffassung v. Baeyers konstituiert sei, und daß dieses unter Hydrolyse und nachfolgender Wasserabspaltung in das stabilere Cyklo-heptadiënon II. übergeht, im Sinne der Formeln:

I. — Zwischenprodukt — II.



Das Eucarvon siedet bei 210 bis 215°, geht aber dabei zum Teil, beim längeren Sieden vollständig, in Carvacrol über[2]). Unter 25 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 104 bis 105°; das spez. Gew. beträgt 0,948 bei 20°. Beim Kochen einer kleinen Menge des Eucarvons mit 2 ccm konzentriertem, methylalkoholischem Kali färbt sich die Flüssigkeit bei einer bestimmten Konzentration tief reinblau. Diese schöne Reaktion hat zu dem Namen des Eucarvons Veranlassung gegeben. Mit Natriumbisulfit verbindet sich Eucarvon nicht. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht 2-Chlorcymol[3]).

---

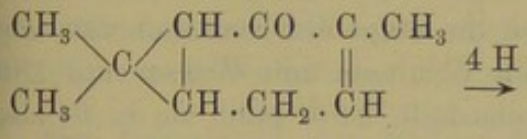
[1]) Ann. Chem. Pharm. **339**, 94 (1905). — [2]) Dormaar, Chem. Centralbl. **1905**, I, 678. — [3]) Klages und Kraith, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2558 (1899).

Das Oxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, schmilzt bei 106°, das Semicarbazon, $C_{10}H_{14}:N_2H.CO.NH_2$, bei 183 bis 185°. Ersteres liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Tetrahydroeucarvylamin oder Trimethyl-1, 4, 4-amino-2-cycloheptan, $C_{10}H_{19}.NH_2$, welches bei etwa 209 bis 211° siedet. Als Nebenprodukt tritt Tetrahydroeucarvon (S. 859) auf (Wallach und Köhler).

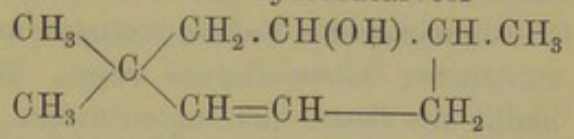
Mit Benzaldehyd kondensiert sich Eucarvon zu der Benzylidenverbindung, $C_{10}H_{12}(:CH.C_6H_5)O$, welche bei 112 bis 113° schmilzt[1]). Diese Reaktion zeigt eine der Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe im Eucarvon an, in Übereinstimmung mit der Auffassung von Wallach und Köhler.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol werden vier Wasserstoffatome aufgenommen unter Bildung des Dihydroeucarveols. Diese Verbindung (vgl. S. 868) enthält nicht den Bicykloheptanring, sondern ist sehr wahrscheinlich ein ungesättigtes Cycloheptanderivat. Die Reduktion fände daher unter Sprengung der Brückenbindung 1, 6 des Bicykloheptankernes statt, wenn Eucarvon als bicyklisch aufgefaßt wird:

Eucarvon



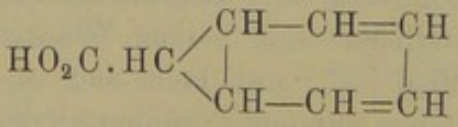
Dihydroeucarveol



Nebenbei wird in nicht unerheblicher Menge der entsprechende gesättigte Alkohol Tetrahydroeucarveol, $C_{10}H_{19}.OH$, oder Trimethyl-1, 4, 4-cycloheptanol-2 gebildet. Letzterer siedet bei 219 bis 220° und liefert ein bei 74 bis 75° schmelzendes Phenylurethan, $C_{10}H_{19}.O.CO.NH.C_6H_5$, (Wallach und Köhler).

2. Norcaradiëncarbonsäure, $C_7H_7.CO_2H$.

Diese Verbindung enthält zwei Doppelbindungen und ist wahrscheinlich Bicyklo-(0, 1, 4]-heptadiën-2, 4-carbonsäure-7:



Der Äthylester derselben wurde schon vor geraumer Zeit von Curtius und Buchner[2]) durch Einwirkung von Diazoessigsäureester auf Benzol erhalten und, da er mit Phenylessigsäureester isomer ist, als Pseudophenylessigester bezeichnet:

$$C_6H_6 + N_2:CH.CO_2R = C_7H_7.CO_2R + N_2.$$

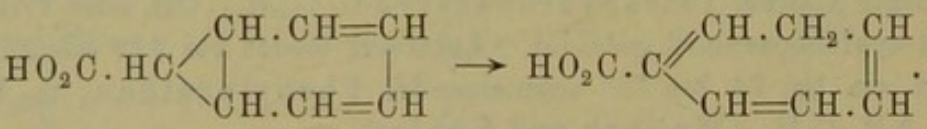
Buchner[3]) untersuchte es später genauer und erteilte der Säure die oben angegebene Konstitution, nachdem er außer jeden Zweifel

[1]) Wallach u. Löhr, Ann. Chem. Pharm. 305, 242 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2377 (1885). — [3]) Ibid. 29, 106 (1896); 30, 632 (1897); 31, 2241 (1898); Braren u. Buchner, ibid. 34, 982 (1901).

gestellt hatte (siehe unten), daß die Pseudophenylessigsäure oder Norcaradiëncarbonsäure, wie sie später genannt wurde, sowohl den Cyklopropan- wie den Cyklohexanring enthält.

Um den Norcaradiëncarbonsäureester, $C_{10}H_{12}O_2$, zu erhalten, werden Diazoessigsäureäthylester (je 4 ccm) und Benzol (je 20 ccm) im geschlossenen Rohr acht Stunden lang auf 130 bis 135° erhitzt, das Benzol im Wasserbade entfernt, bis die Temperatur im Rückstand auf 97° gestiegen ist, und das Produkt mit Wasserdampf übergetrieben. Der durch viermaliges Ausäthern isolierte Ester wird im Vakuum fraktioniert. Der Ester ist ein farbloses, bei 108° unter 13 mm Druck siedendes Öl vom spez. Gew. 1,041 bei 15° und charakteristischem Geruch. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine intensiv kirschrote Färbung, die über Violett allmählich in Indigoblau mit kupferrotem Reflex übergeht, um später in Grün und schließlich in Gelb zu spielen.

Die freie Norcaradiëncarbonsäure, $C_7H_7.CO_2H$, wird aus ihrem Amid durch Verseifen mit 30proz. Schwefelsäure erhalten und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Sie ist ein farbloses, schwach riechendes Öl, welches bei — 18° zu kleinen, schon unterhalb 0° schmelzenden Nadeln erstarrt und die obige Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° bleibt die Säure fast unverändert, oberhalb 150° geht sie in β- oder Cykloheptatriën-1, 4, 6-carbonsäure-1 (S. 879) über:



Von Kaliumpermanganat wird Norcaradiëncarbonsäure sofort angegriffen; sie entfärbt auch Bromlösung, unter Bildung eines Di- und eines Tetrabromids.

Das Amid, $C_7H_7.CO.NH_2$, entsteht aus dem Äthylester beim mehrwöchentlichen Schütteln mit konzentriertem (bei 0° gesättigtem) Ammoniak. Es kristallisiert aus heißem Wasser in seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 141° und färbt sich an der Luft gelb. Beim Verseifen mit Natronlauge entsteht Cykloheptatriën-1, 3, 5-carbonsäure-1 (S. 878).

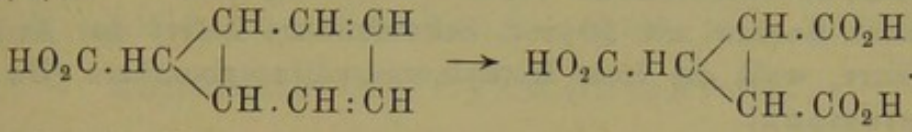
Das Anilid, $C_7H_7.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 141 bis 142°.

Norcaradiëncarbonsäuredibromid-2, 5, $C_7H_7Br_2.CO_2H$, wird als Kristallpulver erhalten, wenn die in Schwefelkohlenstoff gelöste Säure mit der berechneten Menge Brom versetzt wird, und schmilzt bei 159 bis 166° unter völliger Zersetzung.

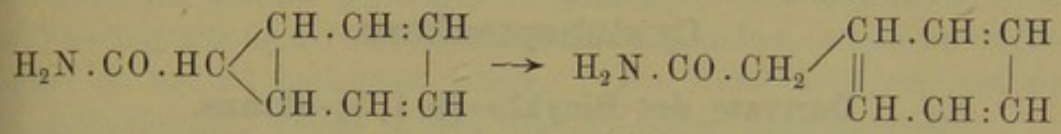
Norcaradiëncarbonsäure-1-tetrabromid-2, 3, 4, 5, $C_7H_7Br_4.CO_2H$, ist die einzig bekannte gesättigte Verbindung dieser Reihe. Es entsteht durch Zugabe von vier Atomen Brom zu der Eisessiglösung der Säure und längeres Stehen. Aus Äther umkristallisiert, schmilzt

der Körper unter Zersetzung bei 233 bis 235°. Zinkstaub und Essigsäure regenerieren die ursprüngliche Säure.

Bei der Oxydation der Norcaradiëncarbonsäure mit Kaliumpermanganat entstehen, neben Terephtalsäure, Phtalsäure (über ihre Bildung vgl. Buchner[1]) und Benzoësäure, trans-Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3:



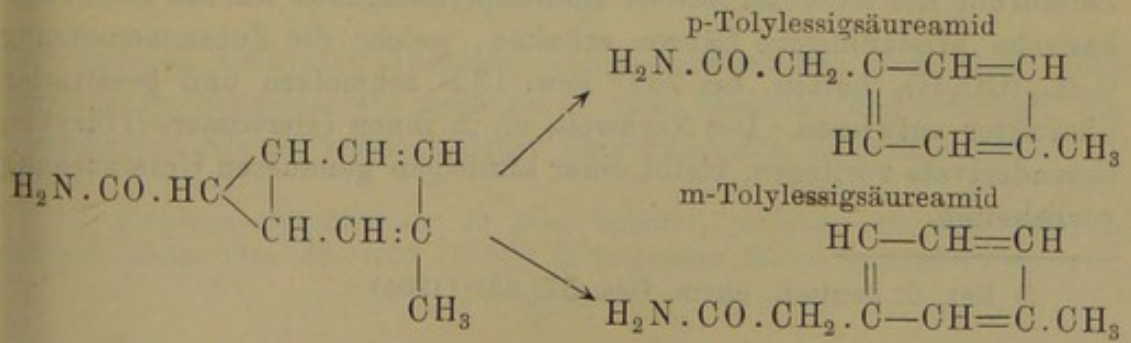
Da das Amid der Norcaradiëncarbonsäure schon beim Eintragen in konzentrierter Schwefelsäure in Phenylacetamid übergeht:



so sind dadurch sowohl der Cyklopropan- wie der Cyklohexanring in der Säure sicher nachgewiesen.

Die Aufspaltung des Bicyklo-[0, 1, 4]-heptanringes in der Stellung 1, 6, unter Bildung von Cycloheptanderivaten, tritt leicht ein. Diese Verwandlungen wurden schon oben, wie auch bei den Cycloheptatriëncarbonsäuren behandelt.

Ein Homologes des Norcaradiëncarbonsäureesters liegt in dem sogenannten Pseudotolylessigester von Curtius und Buchner[2]) vor, welcher aus Diazoessigester und Toluol entsteht. Derselbe hat sich als Methyl-3-norcaradiën-2, 4-carbonsäureäthylester-7, $CH_3 . C_7H_6 . CO_2C_2H_5$, erwiesen, was daraus hervorgeht, daß das zugehörige Amid, mit 30 proz. Schwefelsäure gekocht, in viel p-Tolylessigsäureamid und wenig m-Tolylessigsäureamid übergeht:



Der Äthylester siedet unter 15 mm Druck bei 122 bis 126° und ist ein unbedeutend gelblich gefärbtes Öl von starkem, nicht unangenehmem Geruch. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine intensiv hellrote Färbung. Der Ester ist ein Gemenge und enthält außer dem Methylnorcaradiëncarbonsäureester Umwandlungsprodukte desselben

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 109 (1896); **34**, 984 (1901). — [2]) Ibid. **18**, 2378 (1885); Buchner und Kurtz, ibid, **29**, 106 (1896); Buchner und Feldmann, ibid. **36**, 3509 (1903).

(Methylcycloheptatriëncarbonsäureester, vgl. S. 880). Mit konzentriertem Ammoniak längere Zeit geschüttelt, bleiben letztere unangegriffen, während ersterer in das

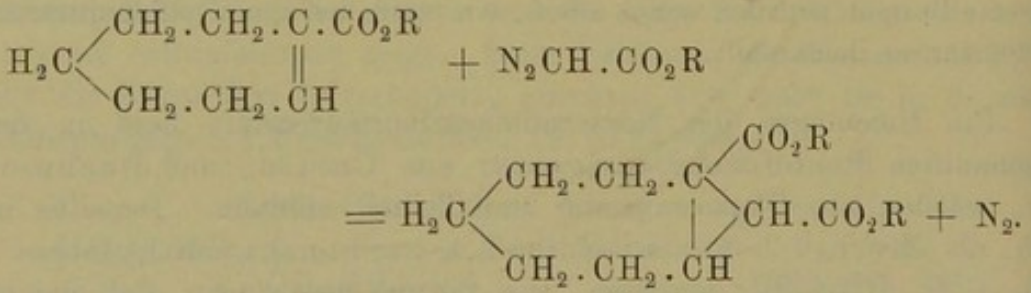
Methylnorcaradiëncarbonsäureamid, $CH_3.C_7H_6.CO.NH_2$, übergeht, welches bei 131° schmilzt, sich allmählich gelb färbt und mit konzentrierter Schwefelsäure starke Rotfärbung gibt.

Durch Kochen mit 20proz. Schwefelsäure liefert das Amid eine ölige Säure, wohl die freie Methylnorcaradiëncarbonsäure (Buchner und Feldmann).

D. Verbindungen mit kombiniertem Cyklopropan- und Cycloheptankern.

Derivate des Bicyklo-[0, 1, 5]-oktans.

Durch Eintropfen von Diazoessigester in auf 140 bis 145° siedenden Cyklohepten-1-carbonsäureäthylester versuchten Buchner und Scheda[1]) nach folgender Gleichung ein Derivat des Bicyklo-[0, 1, 5]-oktans darzustellen:



Es entstand dabei ein Estergemisch, welches nach dem Verseifen viel ungesättigte Säuren (Cyklooktendicarbonsäuren?) enthielt. Nach Zerstörung der letzteren mittels Kaliumpermanganat wurden zwei zweibasische kristallinische Säuren erhalten, welche die Zusammensetzung $C_8H_{12}(CO_2H)_2$ hatten, bei 231° bzw. 132° schmolzen und gesättigten Charakter aufwiesen. Der Nachweis, ob in ihnen (stereomere?) Bicyklooktanderivate vorliegen, bleibt einer künftigen genaueren Untersuchung vorbehalten.

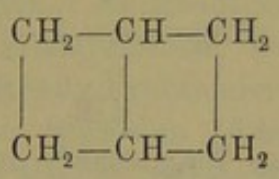
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 931 (1904).

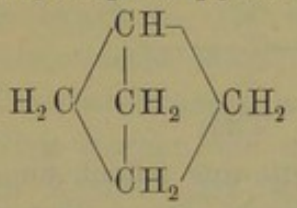
2. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklobutanring.

Unter den hierher gehörigen Verbindungen sind diejenigen, welche den Vierring mit dem Dreiring kombiniert enthalten, schon im vorigen Kapitel (S. 897 ff.) behandelt worden. Die Kombinationen von zwei Cyklobutankernen, welche in den hypothetischen Stammkörpern

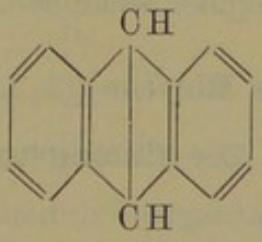
Bicyklo-[0, 2, 2]-hexan



und Bicyklo-[1, 1, 1]-pentan



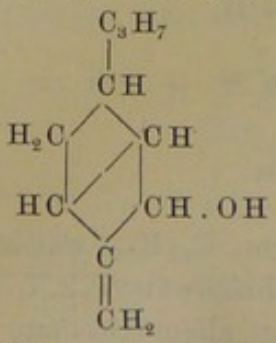
vorliegen würden, sind, soweit bekannt[1]), bisher nicht unter den alicyklischen Verbindungen vertreten. Zwar kommt die erste Kombination in ungesättigter Form in dem Anthracen



und anderen anthracenähnlichen Kohlenwasserstoffen vor; doch sind die äußeren Ringelemente zugleich an zwei Benzolkernen beteiligt; die betreffenden Körper besitzen daher überwiegenden Benzolcharakter.

---

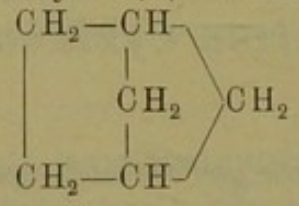
[1]) Fromm nimmt zwar in dem Sabinol, welches von ihm [Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1191 (1900)] in folgender Weise formuliert wird:



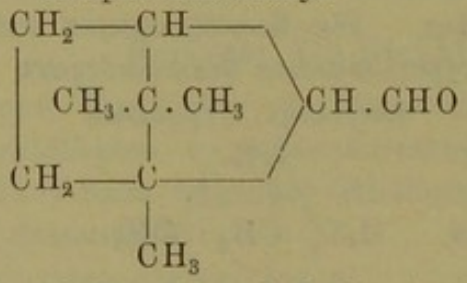
das Skelett von Bicyklo-[0, 2, 2]-hexan an. Wir haben uns doch (vgl. S. 194) der Ansicht Semmlers angeschlossen, wonach der Körper einen kombinierten Cyklopropan- und -pentanring enthält.

Von einem Kern, welcher den Vier- und Fünfring kombiniert enthält, sind bisher keine Derivate sicher bekannt. Dahin würden allerdings die Verbindungen der Camphenilangruppe, in der von Bredt und Jagelki[1]) gegebenen Formulierung (S. 157) gehören, nach welcher z. B. Camphenilanaldehyd und Camphenilon Derivate des Bicyklo-1, 1, 2-hexans wären:

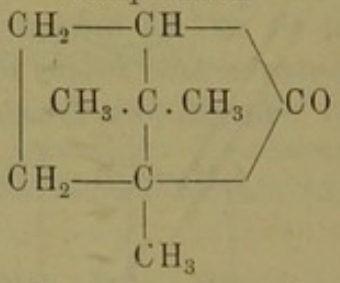
Bicyklo-1, 1, 2-hexan



Camphenilanaldehyd



Camphenilon



Es scheint uns jedoch die Anschauung Wagners[2]), nach welcher die Verbindungen dieser Gruppe dem Camphen nahe verwandt sind, wahrscheinlicher; es werden deshalb die Camphenilanverbindungen als Derivate des zwei Fünfringe enthaltenden Bicyklo-[1, 2, 2]-heptans aufgefaßt und im folgenden Kapitel behandelt.

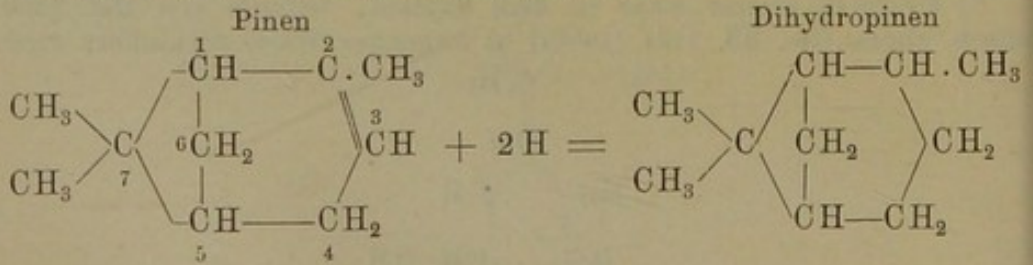
Derivate des Bicyklo-[1, 1, 3]-heptans.

A. Die Pinangruppe.

1. Gesättigte Verbindungen.

Die Verbindungen der Pinangruppe (vgl. S. 887) sind sämtlich mit dem Pinen genetisch verknüpft. Von diesem Terpen, dem Trimethyl-2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-hepten-2, leitet sich zunächst durch Addition von zwei Wasserstoffatomen das Dihydropinen ab:

Pinen + 2H = Dihydropinen



Dieses Dihydropinen, $C_{10}H_{18}$, welches je nach der angewandten Nomenklatur Pinan oder Trimethyl-2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-heptan genannt werden kann, liegt allem Anschein nach in dem Kohlenwasser-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 310, 112 (1900). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 680 (1899).

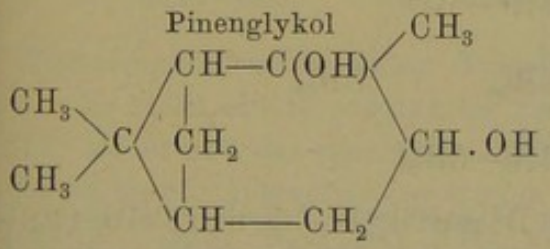
stoff vor, welchen Sabatier und Senderens[1]) durch Leiten von Pinendämpfen und Wasserstoff über erhitztes Nickel erhielten, und der früher von Berthelot[2]), wenn auch in unreinem Zustande und mit anderen Kohlenwasserstoffen gemischt, durch Erhitzen von Pinen mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2,02) auf 280° dargestellt wurde.

Dihydropinen ist eine campherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 166° siedet und das spez. Gew. $D_4^0 = 0{,}862$ besitzt. Es ist gesättigt, wird aber wegen seiner bicyklischen Natur von Salpetersäure verhältnismäßig leicht oxydiert und färbt sich an der Luft braun.

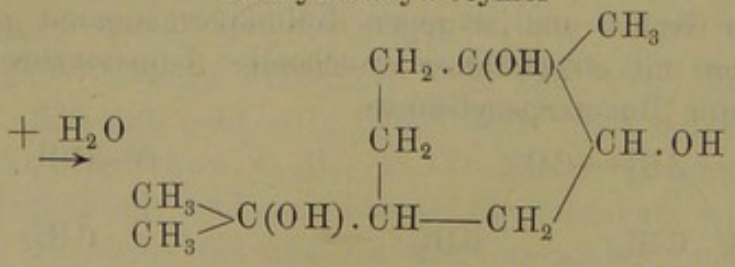
Durch Addition von Brom, Nitrosylchlorid usw. an Pinen entstehen weitere Derivate des Dihydropinens, welche indes zusammen mit Pinen behandelt werden sollen. Nur die folgenden Derivate des Dihydropinens werden hier aufgenommen.

Pinenglykol oder Pinandiol-2,3, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, wurde von Wagner[3]) durch vorsichtige Oxydation von Pinen mit Kaliumpermanganat erhalten. Es siedet unter 21 mm Druck bei 150 bis 152°, und stellt eine kristallinische, äußerst hygroskopische Masse dar, woraus durch anhaltende Fraktionierung und Umkristallisieren aus Essigester Kristalle vom Schmelzp. 76 bis 78° erhalten wurden, die wahrscheinlich den reinen Glykol darstellten. Durch Kochen der ursprünglichen unreinen Substanz mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure entsteht hauptsächlich Pinol (S. 737), wohl unter intermediärer Bildung von Trioxyhexahydrocymol

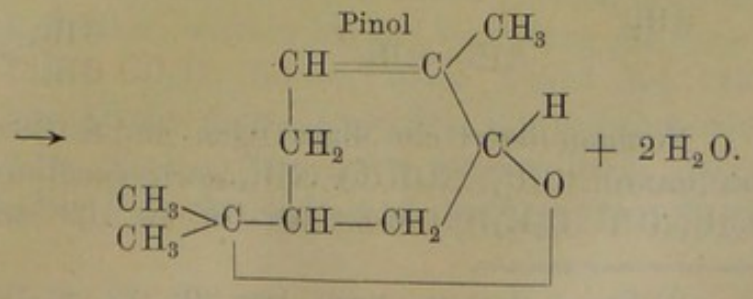
Pinenglykol



Trioxyhexahydrocymol



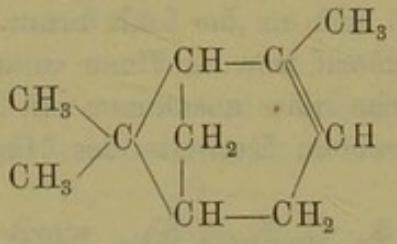
Pinol



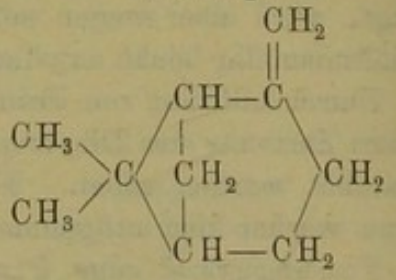
[1]) Compt. rend. **132**, 1254 (1901). — [2]) Jahresber. **1869**, 332. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2270 (1894).

Nopinon, $C_9H_{14}O$, entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation des rohen Pinens mit Kaliumpermanganat (v. Baeyer[1]), sowie von Nopinsäure (s. unten) mit Bleisuperoxyd[2]). Da weder Nopinon noch die Nopinsäure aus reinem, von Pinennitrosochlorid (S. 929) erhaltenem Pinen gewonnen werden, ist wohl die Bildung dieser Körper auf das Vorkommen des Pseudopinens[3]) in dem rohen Pinen zurückzuführen.

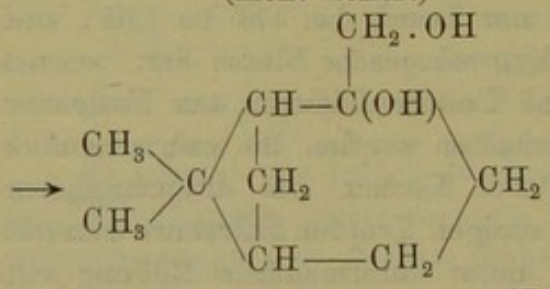
ortho-Pinen
gewöhnliches Pinen



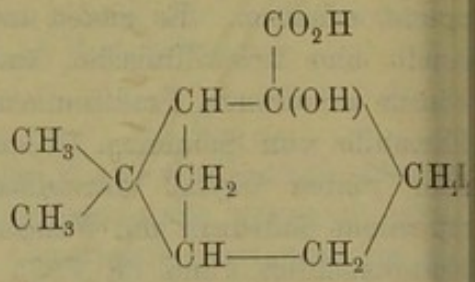
Pseudopinen



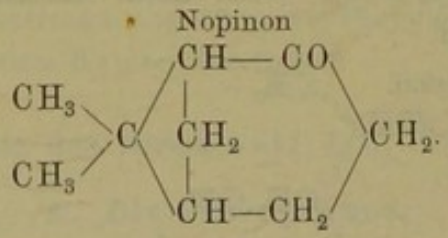
Pseudopinenglykol
(nicht isoliert)



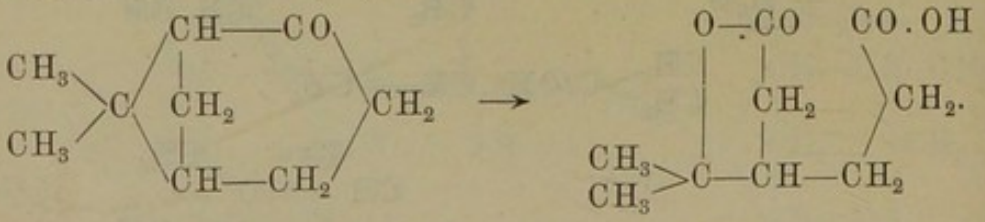
Nopinsäure



Nopinon



Nopinon wäre demnach als Dimethyl-7,7-bicyklo-(1,1,3)-heptanon-2 aufzufassen. Es siedet bei 209 bis 211°, besitzt einen erfrischenden Geruch und ist gegen Kaliumpermanganat gesättigt. Bei der Oxydation mit eisgekühlter rauchender Salpetersäure entsteht in guter Ausbeute Homoterpenylsäure:



Nopinon liefert ein öliges Oxim, ein bei 188,5° schmelzendes Semicarbazon, $C_9H_{14}:N_2H.CO.NH_2$, sowie eine Benzylidenverbindung $C_9H_{12}(CH.C_6H_5)O$, welche bei 106 bis 107° schmilzt.

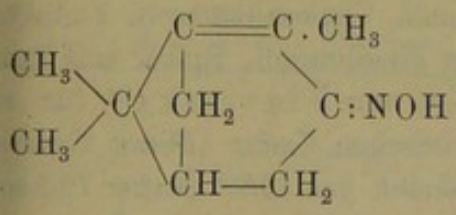
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 22, 25 (1896); Wallach, Chem. Centralbl. **1899**, II, 1052. — [2]) v. Baeyer und Villiger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1927 (1896). — [3]) Vgl. Semmler, ibid. **33**, 1458 (1900).

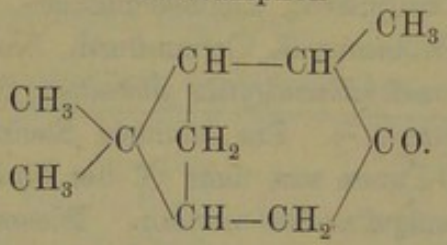
Nopinsäure oder Dimethyl-7,7-bicyklo-[1, 1, 3]-heptanol-2-carbonsäure-2, $C_9H_{14}(OH).CO_2H$, entsteht, wie oben erwähnt, in kleiner Menge bei der Oxydation von rohem Pinen mit Kaliumpermanganat. Sie wird von der Pinonsäure und anderen Säuren vermittelst ihres schwerlöslichen Natronsalzes, $C_{10}H_{15}O_3Na$, getrennt. Die Nopinsäure schmilzt bei 125°, ist in Wasser schwer löslich und schmilzt beim Erwärmen damit zu allmählich erstarrenden Öltropfen. Durch die Oxydation zu Nopinon (siehe oben) wird sie als eine α-Oxycarbonsäure charakterisiert. Von Bromwasserstoff-Eisessig wird sie zu Bromtetrahydrocuminsäure verwandelt, mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie bei 100° Dihydrocuminsäure, die weiter in Cuminsäure überführbar ist (v. Baeyer und Villiger).

Pinocamphon, $C_{10}H_{16}O$, erhielten Wallach und Smythe[1]), neben Pinylamin, durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf Nitrosopinen. Seine Bildung läßt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

Nitrosopinen



Pinocamphon



Pinocamphon wäre daher Trimethyl-2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-heptanon-3. Es stellt ein terpentinartig riechendes Öl dar, welches bei 211 bis 213° siedet und das spez. Gew. 0,959 besitzt, ist gesättigt und bildet ein bei 86 bis 87° schmelzendes Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, sowie ein Semicarbazon, $C_{10}H_{16}:N_2H.CO.NH_2$, welches bei 199 bis 200° schmilzt.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol wird der entsprechende Alkohol gebildet. Dieses Pinocampheol, $C_{10}H_{17}.OH$, ist eine zähe, bei 218 bis 219° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9655. Beim Erhitzen mit Chlorzink geht es in Cymol über. Sein mit Carbanil entstehendes Phenylurethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 98°.

Durch Kochen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure wird das Pinocamphonoxim zu einem bei 224 bis 228° siedenden, monocyklischen Nitril, $C_9H_{15}.CN$, aufgespalten, welches bei der Verseifung die Pinocampholensäure, $C_9H_{15}.CO_2H$, liefert, deren Amid bei 116° schmilzt. Mit Natrium und Alkohol entsteht aus dem Pinocamphonoxim

Pinocamphylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, eine flüssige Base, deren Carbamid, $C_{10}H_{17}.NH.CO.NH_2$, bei 204°, und Acetylverbindung bei 120° schmilzt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 300, 286 (1898); Chem. Centralbl. 1898, I, 573; Wallach und Rojahn, Ann. Chem. Pharm. 313, 363 (1900).

2. Gruppe des Pinens.

Wie in dem theoretischen Teil (S. 165) hervorgehoben, ist Pinen, $C_{10}H_{16}$, welches den Hauptbestandteil des gewöhnlichen Terpentinöles aus den *Pinus*arten darstellt, seit lange bekannt, wenn auch erst in dem letzten Jahrhundert rein dargestellt worden. Außerdem ist Pinen, wie unten gezeigt werden wird, in einer großen Anzahl anderer ätherischer Öle aufgefunden worden. Der Name Pinen wurde dem Terpen wegen des reichlichen Vorkommens in den Harzsäften der *Pinus*gattungen gegeben.

Pinen kommt in zwei optisch aktiven Formen vor, doch zeigen diese in verschiedenem Material eine sehr verschiedene Drehung.

d-Pinen ist in den nördlich wachsenden *Pinus*arten vorhanden und kommt daher in amerikanischen, schwedischen, russischen und finnländischen Terpentinsorten vor. Doch ist es auch in der im Süden wachsenden *Pinus Khasyana*, einer im indischen Burma wachsenden Art, und zwar in stark rechtsdrehender Form vorhanden. Außerdem ist diese Modifikation aufgefunden worden im Cypressenöl, Sternanisöl, Campheröl, Lorbeerblätter- und Lorbeerbeerenöl, Macisöl, Fenchelöl, Galbanumöl, Corianderöl, Niauliöl, Myrtenöl, Chekenblätteröl, Eukalyptusöl (*Eucalyptus globulus*), französischem Basilicumöl, Spiköl und Rainfarnöl[1]). Die höchste Rechtsdrehung ist von Flavitzky[2]) für ein d-Pinen aus dem Öl der Nadeln der sibirischen Ceder (*Pinus Cembra*) aufgefunden worden. Dieses d-Pinen siedet bei 156° (unter 753 mm Druck) und besitzt das spez. Gew. $D_4^{20} = 0{,}8585$, sowie das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +45{,}04$ bei 18°.

l-Pinen, der Hauptbestandteil der Terpene der südeuropäischen *Pinus*arten, kommt im französischen und italienischen Terpentinöl vor. Außerdem ist es ein Bestandteil der Edeltannen- und -zapfenöle, des Fichtennadeln- und Latschkiefernöles, des englischen Kiefernnadelöles, des Hemlocktannenöles, des sibirischen Fichtennadelnöles und des Öles von *Abies canadensis*. Es ist ferner aufgefunden worden im Weißzimtöl, Weihrauchöl, Cajeputöl, Baldrian- und Kessowurzelöl, im Thymianöl, Krauseminzöl, im Öl der Früchte von *Petroselinum sativum* (Petersiliensamenöl) und Hasselwurzöl[1]). Die höchste Drehung: $[\alpha]_D = -43{,}4$ ist für l-Pinen aus französischem Terpentinöl aufgefunden worden (Flavitzky[3]). Dasselbe Präparat zeigte den Siedep. 155° und die Dichte 0,8587 bei 20°.

Außerdem kommt l-Pinen in geringer Menge im Wacholderbeeröl, Thujaöl, Muskatnußöl, Massoyrindenöl, Sassafrasblätteröl, Rosmarinöl, im Pfefferminz-, Salbei- und Lavendelöl, sowie in den Ölen aus *Thymus capitatus*, *Satureja Thymbra* und *Asa foetida* vor.

---

[1]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 163 (1899). — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 115 (1892). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2357 (1879).

i-Pinen, welches von Wallach[1]) durch Einwirkung von Anilin auf Pinennitrosochlorid in der Wärme erhalten wurde, stellt den völlig reinen Kohlenwasserstoff dar. Nach Tilden[2]) regeneriert man das Pinen besser unter Anwendung von Methylanilin, wobei die Reaktion ruhiger verläuft. Der Siedepunkt liegt bei 155 bis 156° und das spezifische Gewicht beträgt bei 20° 0,858.

Dagegen sind die durch Fraktionierung der Handelsterpentine erhaltenen aktiven Pinene im allgemeinen keine reine Substanzen. Besonders die Pinenfraktionen des amerikanischen Terpentins enthalten nur zum Teil d-Pinen, weil die Drehung immer niedrig ist. Nach Long[3]) beruht dies darauf, daß das amerikanische Terpentinöl Gemische von Ölen verschiedener *Pinus*arten ist; die Hauptmenge stammt von *Pinus Australis*, der beigemengte, stark linksdrehende Bestandteil von *Pinus palustris* her. Aber außerdem ist dem d-Pinen aus amerikanischem, wie auch dem l-Pinen aus französischem Terpentin, immer ein fremdes, höher siedendes Terpen beigemischt, welches sich in den höheren Fraktionen anreichert und die ursprüngliche Drehung in die entgegengesetzte verwandelt[4]). Eine systematische Untersuchung der verschiedenen Fraktionen in dieser Hinsicht ergab folgendes:

Amerikanisches Terpentinöl (nach fünfmaliger Fraktionierung).

Fraktion Grad	D_{15}^{15}	Diff. für D	$[\alpha]_D$ für das Pinen	Diff. für $[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ für $C_{10}H_{17}Cl$ in alkoh. Lösung.	Diff.	Menge der Fraktion g
153—155	0,8635		+ 14,61		+ 2,51		64
		+ 0,0008		— 0,89		— 1,01	
155—156	0,8643		+ 13,72		+ 1,50		323
		+ 0,0009		— 3,05		— 0,40	
156—157	0,8652		+ 10,67		+ 1,1		243
		+ 0,0011		— 3,60		— 1,47	
157—158	0,8663		+ 7,07		— 0,37		92
		+ 0,0008		— 3,49		— 0,98	
158—159	0,8655		+ 3,58		— 1,84		225
		+ 0,0031		— 3,94		— 1,44	
159—160	0,8686		— 0,36		— 2,82		275
		+ 0,0014		— 4,24		—	
160—161	0,8700		— 4,60		— 4,26		217
		+ 0,0007		—		—	
161—162	0,8707		—		—		—
		+ 0,0008		—		—	
162—163	0,8715		— 10,58		— 6,08		112
		+ 0,0007				— 1,27	
163—164	0,8722		— 13,38	— 2,80	— 7,35		49
		+ 0,0023				—	
164—175	0,8745		— 13,17	+ 0,21	—		134

[1]) Ann. Chem. Pharm. **252**, 132 (1889); **258**, 343 (1890). — [2]) Chem. Centralbl. **1904**, II, 220. — [3]) Ibid. **1892**, II, 174; **1893**, I, 835; **1899**, II, 557. — [4]) Aschan und Ahlström, Privatmitteilung.

Französisches Terpentinöl (nach fünfmaliger Fraktionierung).

Fraktion Grad	D_{15}^{15}	Diff. für D	$[\alpha]_D$ für das Pinen	Diff. für $[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ für $C_{10}H_{17}Cl$ in alkoh. Lösung	Diff.	Menge der Fraktion g
153—155	0,8637		— 42,30		— 8,75		—
		+ 0,0017		— 1,79		— 0,55	
155—156	0,8654		— 40,51		— 8,20		983
		— 0,0005		— 1,02		+ 0,13	
156—157	0,8649		— 39,49		— 8,33		757
		+ 0,0014		— 2,11		— 0,07	
157—158	0,8663		— 37,38		— 8,26		284
		+ 0,0011		— 2,24		+ 0,46	
158—159	0,8674		— 35,14		— 8,72		297
		+ 0,0018		— 3,20		— 0,37	
159—160	0,8692		— 31,94		— 8,45		280
		+ 0,0010		— 2,05		+ 0,31	
160—161	0,8702		— 29,89		— 8,76		180
		+ 0,0014		— 3,01		— 0,20	
161—162	0,8716		— 26,88		— 8,56		123
		+ 0,0014		— 2,96		— 0,07	
162—163	0,8730		— 23,92		— 8,49		58
		+ 0,0108		— 5,68		—	
163—173	0,8842		— 18,34		—		197

In einer zweiten Probe französischen Terpentins ging die Linksdrehung bei 163° in Rechtsdrehung über. Dieselben Beobachtungen hat auch Semmler[1]) gemacht. Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß den beiden untersuchten Sorten je ein höher siedendes Terpen beigemengt ist, welches ein entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzt. Während aber dieses Terpen in dem amerikanischen Terpentin in ein linksdrehendes Hydrochlorid übergeht, welches dem normalen, rechtsdrehenden Produkte beigemengt ist, hat das Hydrochlorid aus den Fraktionen des französischen Öles beinahe dieselbe Drehung; die zweite Komponente in diesem Öle wird entweder nicht von dem Chlorwasserstoff affiziert, oder aber es bildet ein leichtlösliches bzw. flüssiges Hydrochlorid.

Ob diese beigemengten Terpene die den gewöhnlichen (ortho-) Pinenen entsprechenden Pseudopinene (Semmler) sind, bleibt noch nachzuweisen. Wie schon unter Nopinon angeführt wurde (S. 926), kommt in dem französischen Terpentinöl wenigstens in kleiner Menge ein solches Pseudopinen vor.

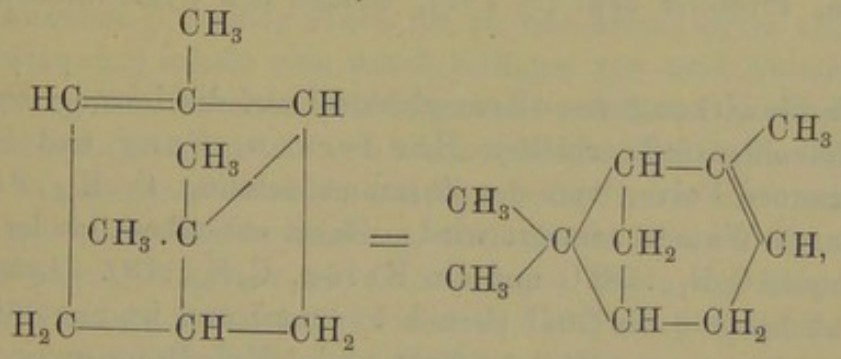
Um verhältnismäßig reine Pinene darzustellen, geht man von den Handelsprodukten aus und fraktioniert den mit festem Kali getrockneten unter 160° siedenden Anteil mehrere Male, bis das spezifische Gewicht angenähert $D_4^{20} = 0{,}858$ oder $D_{15}^{15} = 0{,}8648$ wird. Wenn nicht

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1458 (1900).

frisches Öl zur Verfügung steht, wird es zunächst vorteilhaft mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen mit Kali fraktioniert.

Der größte Anteil des Terpentinöles wird in Nordamerika und Südfrankreich gewonnen, während die Produktion in den skandinavischen Ländern und Rußland, in denen das Terpentinöl durch Schweelen (eine Art trockene Destillation) harzreicher Stämme und Wurzeln gewonnen wird, bedeutend geringer ist und den einheimischen Bedarf kaum deckt. Eine Anschauung über den großen Handelswert dieses Artikels erhält man aus folgenden Angaben [1]). Die Gesamtausfuhr aus Nordamerika betrug im Jahre 1896 etwa 348000 Fässer (à 150 kg). Die Gesamtausfuhr aus den Hauptstapelplätzen der Welt beträgt pro Jahr etwa 450000 Fässer im ungefähren Werte von 30 Millionen Mark. Das französische Terpentinöl ist im Handel geschätzter als das amerikanische und steht etwa 8 bis 10 Mark pro 100 kg im Preise höher.

Über die Konstitution des Pinens und die Herleitung desselben weisen wir auf die ausführliche Darstellung im allgemeinen Teil (S. 165 ff.) hin. Die von Wagner vorgeschlagene Formel, welche wir in folgenden zwei Schreibarten mitteilen:



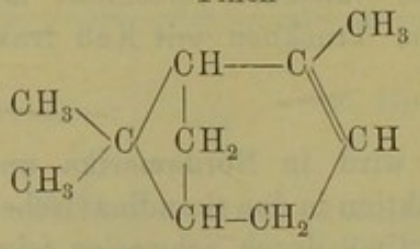
steht mit den Umsetzungen des Pinens am besten in Übereinstimmung. Nach derselben wäre Pinen Trimethyl-2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-hepten-2.

Pinen enthält, seinem chemischen und spektrometrischen [2]) Verhalten nach, nur eine Äthylenbindung. Es vermag daher nur zwei additionelle Gruppen aufzunehmen. Beim Erhitzen auf 250 bis 270° wird es zu Dipenten umgelagert, feuchte Halogenwasserstoffsäuren verwandeln es schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Dihalogenwasserstoffverbindungen des Dipentens (S. 167), unter Aufspaltung des Vierringes. Trockene Halogenwasserstoffsäuren, sowie Oxalsäure und Ameisensäure, lagern seinen Kern in den Kern der Campherverbindungen um (S. 150):

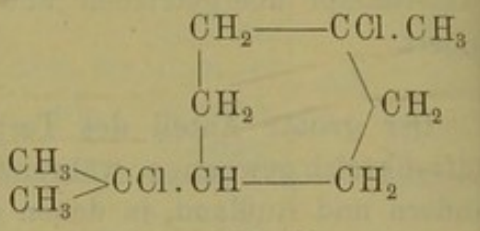
---

[1]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem., Bd. II, 1, S. 982 (1902). — [2]) Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 153 (1892).

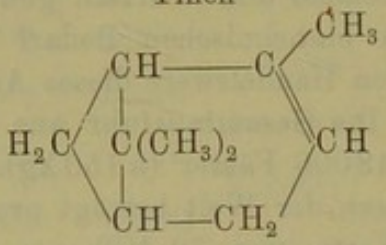
Pinen



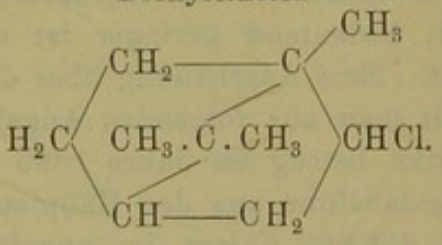
Dipentendihydrochlorid



Pinen



Bornylchlorid



Durch alkoholische Schwefelsäure entstehen Terpinolen (S. 129) und Terpinen (S. 132). In wässerig-alkoholischer Lösung wird Pinen durch Salpetersäure in Terpinhydrat, von Eisessig und Schwefelsäure in Terpineol umgewandelt. Saure Oxydationsmittel geben als Hauptprodukte Terephtalsäure und Terebinsäure, bei der alkalischen Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen über Pinenglykol (S. 925) Pinonsäure, Pinsäure usw. (S. 180), welche den Cyklobutanring noch enthalten.

Durch Einwirkung von Chromylchlorid auf die Lösung des Pinens in Schwefelkohlenstoff erhielten Henderson, Gray und Smith[1]) ein graubraunes Pulver von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}.2\,CrO_2Cl_2$, welches durch Wasser zersetzt wird. Dabei entstehen, außer Harzen, ein Aldehyd, $C_9H_{15}.CHO$ und ein Keton, $C_9H_{14}:CO$. Letzteres ist ölig, siedet bei 206 bis 207° (Druck 774 mm) und ist ungesättigt, da es Kaliumpermanganat sofort entfärbt und 1 Mol. Brom unter Addition aufnimmt. Das Semicarbazon, $C_{11}H_{17}ON_3$, schmilzt bei 226 bis 228° unter Zersetzung. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit zerfällt das Keton in Bromoform und p-Toluylsäure.

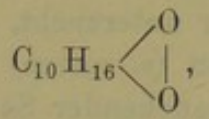
Der Aldehyd, $C_9H_{15}.CHO$, ist ein fester, bei etwa 33° schmelzender Körper von charakteristischem Geruch, der bei 205 bis 207° siedet. Er bildet ein bei 191° schmelzendes Semicarbazon, $C_{11}H_{19}N_3O$, und wird von Salpetersäure oder Kaliumpermanganat zu der entsprechenden Säure, $C_9H_{15}.CO_2H$, oxydiert, welche bei 117° schmilzt und in kaltem Wasser schwer löslich ist.

Diese Verbindungen scheinen den Verbindungen der Camphenilangruppe (S. 156 ff.) zu entsprechen.

Von dem Luftsauerstoff wird Pinen lebhaft angegriffen, wobei Harze und Säuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, entstehen[2]). Das

[1]) Journ. Chem. Soc. **83**, 1299 (1903). — [2]) Schönbein, Jahresber. **1851**, 298; **1859**, 59; **1860**, 55; Berthelot, ibid. **1859**, 58; Houzeau, ibid.

Terpentinöl erhält dabei zugleich die Fähigkeit, stark oxydierend zu wirken. Schönbein fand z. B., daß es Indigolösung entfärbt sowie Jod aus Jodkalium abscheidet, Guajaktinktur bläut und Bleisuperoxyd aus Bleiessig abscheidet. In der letzten Zeit wurde die Erscheinung von Engler[1]) und seinen Schülern eingehend untersucht. Wahrscheinlich enthält das „aktivierte“ Terpentinöl eine durch Anlagerung von einem Molekül Sauerstoff an das Pinen entstandene Verbindung



ein Superoxyd, welches die Hälfte seines Sauerstoffes an andere, sonst nicht oxydable Körper, die „Rezeptoren“, abgibt. Die Aktivität verschwindet aber allmählich, indem das Superoxyd weiter auf unangegriffenes Terpentinöl einwirkt.

Die Bildung des „Sobrerols“, welches durch Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser auf belichtetes Terpentinöl entsteht, wurde schon S. 171 besprochen.

Additionsprodukte des Pinens.

Pinendibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, oder Cyklenbromid. Nach den älteren Angaben[2]) vermag Pinen bis zu vier Atome Brom aufzunehmen. Nach Wallach[3]) erhält man durch Zufügen von zwei Atomen Brom zu einer Lösung von Pinen in Tetrachlorkohlenstoff und Kochen nach Entfernung des Lösungsmittels mit alkoholischem Kali, außer einem öligen Bromid, ein festes Dibromid, welches bei 169 bis 170° schmilzt und inaktiv ist. Dieselbe Verbindung wird durch Einwirkung von unterbromiger Säure (Wagner und Ginzberg[4]), sowie von Brom in Gegenwart von Wasser auf Pinen (Genvresse und Faivre[5]) gebildet. Durch Behandlung mit Zinkstaub und Alkohol entsteht ein bei 67,5° schmelzendes und bei 153° siedendes Terpen, das Tricyklen oder Cyklen, $C_{10}H_{16}$, welches keine Doppelbindungen enthält[6]). Derselbe Kohlenwasserstoff kommt auch in dem gewöhnlichen Camphen vor und bleibt bei der

---

1860, 54; Löw, Zeitschr. Chem. **1870**, 609; Schaer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 406 (1873); Radenowitsch, ibid. **6**, 1208 (1873); Schiff, ibid. **16**, 2012 (1883); Kingzett, ibid. **29**, Ref. 658 (1896).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1669 (1897); **33**, 1090, 1100 (1900); Engler u. Weißberg, ibid. **31**, 3046 (1898); Engler u. Frankenstein, ibid. **34**, 2933 (1901). — [2]) Deville, Ann. Chem. Pharm. **37**, 190 (1841); Oppenheim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 94, 627 (1872); Tilden, Journ. Chem. Soc. **53**, 882 (1888); **69**, 1009 (1896); Stchukarew, Journ. prakt. Chem. [2] **47**, 191 (1893). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **264**, 1 (1891). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 890 (1896). — [5]) Compt. rend. **137**, 130 (1903). — [6]) Godlewski und Wagner, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1055; Wagner, Moycho und Zienkowski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1032 (1904); Moycho und Zienkowski, Ann. Chem. Pharm. **340**, 24 (1905); vgl. Godlewsky, Chem. Zeit. **29**, 788 (1905); Chem. Centralbl. **1905**, II, 483.

Oxydation des letzteren in Benzol- oder Eisessiglösung mit Kaliumpermanganat zurück. Daraus, daß Pinendibromid bei der Reduktion in Camphan übergeht, zieht Semmler[1]) den Schluß, daß ersteres kein Derivat des Pinens, sondern ein Dibromcamphan ist. Nach Godlewsky (loc. cit.) soll es Dibrom-2, 6-camphan darstellen.

Pinennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}Cl(N_2O_2)C_{10}H_{16}Cl$, ist ein wahres Derivat des Pinens. Es wurde von Tilden[2]) entdeckt und zunächst von Goldschmidt[3]) näher untersucht, welcher unter anderem daraus das sogenannte Nitrosopinen (s. unten) gewann. Wallach[4]) stellte es durch Einwirkung von rauchender Salzsäure von 33 Proz. (15 ccm) auf eine stark abgekühlte Mischung von Pinen (50 g), Eisessig und Äthylnitrit dar und lehrte daraus durch Kochen mit überschüssigem Anilin inaktives Pinen, und zwar nach folgender Gleichung, zu regenerieren[5]):

$$C_{10}H_{16}(NO)Cl + 2\,C_6H_5.NH_2 = H_2O + HCl + C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_2 + C_{10}H_{16}.$$

Indes ist die Ausbeute an Nitrosochlorid auch nach obigem Verfahren keine günstige, indem dabei viel Nebenprodukte, unter anderem Pinol, entstehen. Sie beträgt nach einer neueren Untersuchung von Tilden[6]), wenn man von gewöhnlichem d-Pinen ausgeht, nur 32 Proz., und aus dem stärker drehenden französischen l-Pinen ist sie noch geringer. Geht man aber von einem inaktiven Gemenge von d- und l-Pinen aus, steigt die Ausbeute bis auf 55 Proz.

Pinennitrosochlorid ist ein weißes, angenehm citronenartig und zugleich säuerlich riechendes, weißes Pulver, welches durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Methylalkohol gereinigt wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 115°. Beim Stehen mit ätherischer Salzsäure entsteht Hydrochlorcarvoxim (S. 811)[7]). Nach v. Baeyer[8]) ist das Nitrosochlorid ein Bisnitrosylderivat.

Pinennitrosobromid, $C_{10}H_{16}Br(N_2O_2)C_{10}H_{16}Br$, entsteht wie die Chlorverbindung und schmilzt bei 91 bis 92° unter Zersetzung (Wallach[4]).

Pinennitrolamine. Durch Einwirkung von Aminen geht Pinennitrosochlorid in die entsprechenden Nitrolamine über, z. B.:

$$C_{10}H_{16}(NO)Cl + \underset{\text{Piperidin}}{HNC_5H_{10}} = \underset{\text{Pinennitrolpiperidin}}{C_{10}H_{16}(NO).NC_5H_{10}} + HCl.$$

Die Einwirkung findet in wässeriger oder alkoholischer Lösung statt, und die gebildeten Basen werden aus der Lösung durch Wasser

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3423 (1900). — [2]) Jahresber. **1874**, 214; **1875**, 390; **1877**, 427; **1878**, 979; **1879**, 396. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2223 (1885). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 251 (1888); **253**, 251 (1889). — [5]) Ibid. **252**, 132 (1889); **258**, 343 (1890). — [6]) Chem. Centralbl. **1904**, II, 220; Tilden und Stokes, ebenda **1902**, II, 484. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 20 (1896). — [8]) Ibid. **28**, 648 (1895).

ausgefällt. Während Wallach[1]), welcher die Nitrolamine zuerst darstellte, sie als monomolekular auffaßte, ist v. Baeyer der Ansicht, daß dieselben die dimolekulare Formel $R:N.C_{10}H_{16}(N_2O_2)C_{10}H_{16}.N:R$ besitzen. Folgende seien erwähnt:

	Schmelzpunkt Grad
Pinennitrolpropylamin	96
Pinennitrolamylamin	105—106
Pinennitrolpiperidin	118—119
Pinennitrolbenzylamin	122—123

Die Nitrosochloride des d- und l-Pinens liefern identische, inaktive Nitrolamine.

Mit salpetriger Säure liefert Pinen ein öliges Nitrosit,

$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\O.NO\end{matrix}$$ [2]).

Bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf die alkoholische Lösung des Pinennitrosochlorids erhielt Tilden[3]) Pinennitrosocyanid,

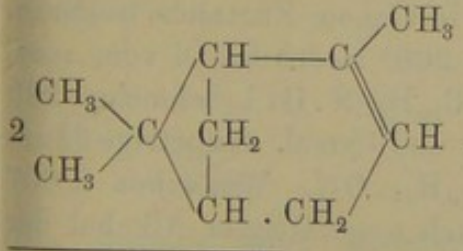
$$C_{10}H_{15}\begin{matrix}N.OH\\CN\end{matrix},$$

in Form dicker Prismen, die bei 171° schmelzen. Der Körper reagiert wie ein Nitril und läßt sich in Derivate der entsprechenden Carbonsäure überführen.

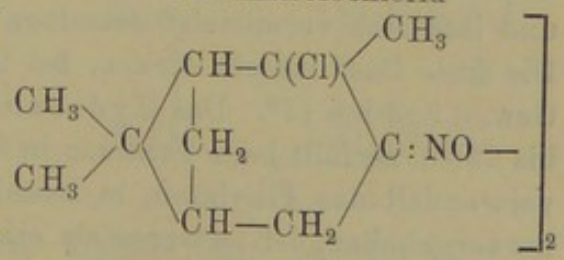
Substitutionsderivate des Pinens.

Nitrosopinen, $C_{10}H_{16}NO$, ist das Oxim eines von einem isomeren Pinen sich herleitenden Ketons[4]) und entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Pinennitrosochlorid[5]):

Pinen

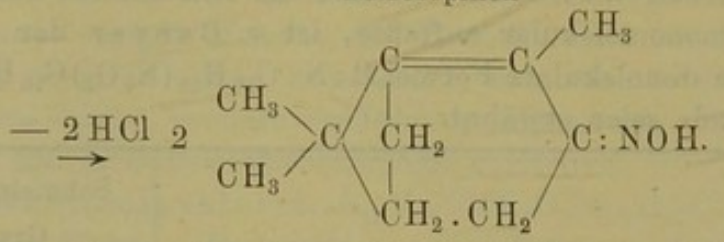


Pinennitrosochlorid



[1]) Wallach und Frühstück, Ann. Chem. Pharm. **268**, 216 (1892); Wallach, ibid. **245**, 251 (1888); **252**, 130 (1889). — [2]) Pesci und Betelli, Gazz. chim. Ital. **16**, 337 (1886). — [3]) Chem. Centralbl. **1902**, II, 363; Tilden und Burrows, ibid. **1905**, I, 1243; Journ. Chem. Soc. **87**, 344 (1905). — [4]) Wallach und Smythe, Ann. Chem. Pharm. **300**, 286 (1898). — [5]) Tilden, Jahresber. **1875**, 390; Goldschmidt und Zürrer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2223 (1885); Wallach, ibid. **24**, 1547 (1891); Ann. Chem. Pharm. **268**, 198 (1892); v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 648 (1895); Urban und Kremers, Amer. Chem. Journ. **16**, 404 (1894); Mead und Kremers, ibid. **17**, 607 (1895).

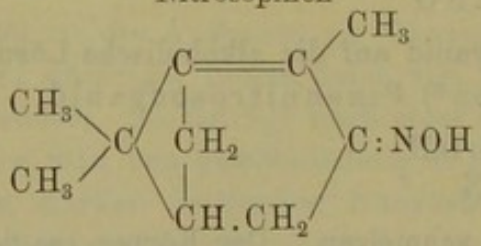
Nitrosopinen



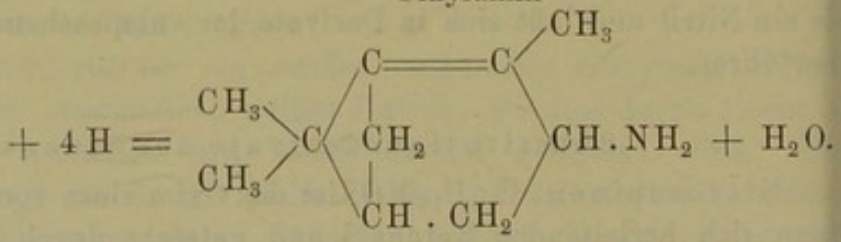
Nitrosopinen wäre daher als das Oxim des Trimethyl-2,7,7-bicyklo-[1,1,3]-hepten-1-ons-3 aufzufassen. Es kristallisiert aus Essigester in monoklinen, bei 132° schmelzenden Kristallen und ist optisch inaktiv. Alkoholische Salzsäure verwandelt es in Hydrochlorcarvoxim (S. 810). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht nicht das entsprechende Keton, sondern Carvakrol (v. Baeyer.) Bei der Reduktion geht Nitrosopinen teils in Pinocamphon (S. 927), teils in

Pinylamin, $C_{10}H_{15}.NH_2$, über (Wallach und Lorenz[1]); die Reaktion könnte in folgender Weise formuliert werden:

Nitrosopinen



Pinylamin



Pinylamin wäre demnach als Trimethyl-2,7,7-bicyklo-[1,1,3]-hepten-1-amin-3 aufzufassen. Es bildet ein schwer lösliches Nitrat und läßt sich vermittelst desselben leicht in reinem Zustande isolieren. Die freie Base ist ein dickes, bei 207 bis 208° siedendes Öl vom spez. Gew. 0,943 bei 17°. Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{17}N.HCl$ (Schmelzp. 229 bis 230°), zerfällt beim Erhitzen in Salmiak und Cymol. Salpetrige Säure verwandelt das Pinylamin in Isocarveol, $C_{10}H_{15}.OH$. Wie schon S. 807 hervorgehoben, ist letzteres als ein zweifach ungesättigter Alkohol der Cyklohexanreihe aufzufassen; es ist nicht ausgeschlossen, daß auch Pinylamin dieser Reihe angehört.

Als Aminoterebenten, $C_{10}H_{15}.NH_2$, wird eine mit Pinylamin isomere Base bezeichnet, welche aus dem Pinennitrosit (siehe oben) in folgender Weise entsteht (Pesci und Betelli[2]). Durch Einwirkung von Ammoniak geht das Nitrosit in das sogenannte Nitroterebenten

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **268**, 197 (1892). — [2]) Gazz. chim. Ital. **16**, 337 (1886).

$C_{10}H_{15}.NO_2$, über, welches bei der Reduktion Aminoterebenten liefert. Die Base siedet bei 94 bis 97° (Druck 9 bis 13 mm) und ist optisch aktiv. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid entsteht das Pinenphtalimid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_{10}H_{15}$, welches bei 99 bis 100° schmilzt[1]).

Folgende Verbindungen, welche von Genvresse[2]) dargestellt sind, leiten sich von Pinen her, doch ist ihre Konstitution bisher unbekannt.

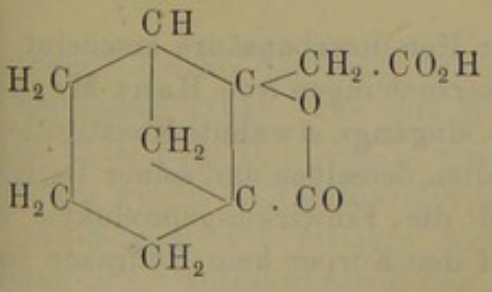
Pinenol, $C_{10}H_{15}.OH$, entsteht als angenehm riechende, bei 225° (Druck 740 mm) siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9952 bei 0°, wenn man nitrose Dämpfe in stark abgekühltes Pinen einleitet und das Reaktionsprodukt zuerst mit Wasserdampf, dann, zur Zersetzung der Stickstoffverbindungen, unter gewöhnlichem Druck destilliert und schließlich im Vakuum rektifiziert. Pinenol ist optisch aktiv und wird von Phosphorpentoxyd unter Bildung von Cymol zersetzt. Die Alkoholnatur wird durch die Bildung eines Acetates, $C_{10}H_{15}.O.C_2H_3O$, welches bei 150° unter 40 mm Druck siedet, sowie durch die Bildung eines Ketons bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch festgestellt. Dieses

Pinenon, $C_{10}H_{14}O$, ist eine angenehm riechende, bei 132° (Druck 42 mm) siedende Flüssigkeit, welche das spez. Gew. 0,9953 bei 0° besitzt und aktiv ist. Das Oxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, schmilzt bei 89° und addiert zwei Atome Brom. Das Semicarbazon zeigt den Schmelzp. 82°.

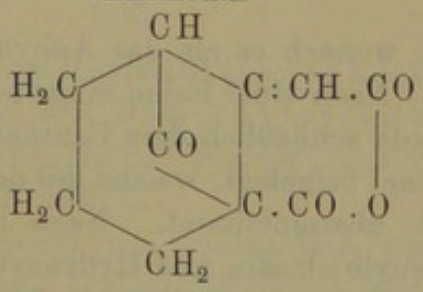
B. Gruppe des Cantharidins und Anemonins.

Nach den Untersuchungen von Hans Meyer dürften diese beiden vesikatorisch (blasenziehend) wirkenden Stoffe den Norpinan- oder Bicyklo-[1, 1, 3]-heptankern enthalten und in folgender Art konstituiert sein:

Cantharidin



Anemonin



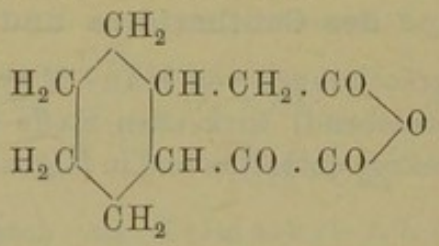
Danach wäre Cantharidin das Lakton der Bicyklo-[1, 1, 3]-heptanol-6-essig-6-carbonsäure-1, Anemonin wieder Bicyklo-[1, 1, 3]-heptanon-7-glyoxyl-6-carbonsäure-1-anhydrid. Die nahe Verwandtschaft der beiden Substanzen, von denen ersterer ein animalischer Stoff, letzterer ein Produkt des Pflanzenlebens ist, erscheint auf den ersten Blick befremdend. Wie aber H. Meyer[3]) hervorgehoben hat, bevorzugen die Larven, z. B. der das Cantharidin erzeugenden Maiwürmer,

[1]) Pesci, Gazz. chim. Ital. **21**, 1 (1891). — [2]) Compt. rend. **130**, 918 (1900). — [3]) Monatsh. f. Chemie **17**, 298 (1896).

gerade die Blumen der Ranunculaceen, bei denen das Anemonin verbreitet ist. Es scheint daher die Annahme nicht unbegründet, daß die genannten Käfer ihr Gift als Anemonin aufnehmen, um es in ihrem Körper umzuwandeln und zu Cantharidin zu reduzieren.

1. Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$.

Die blasenziehenden Eigenschaften der spanischen Fliege (*Litta vesicatoria*) sind seit sehr langer Zeit bekannt; das Insekt wurde aus dem Grunde schon bei den Alten für Heilzwecke angewandt. Robiquet und Thierry[1]) isolierten 1835 aus demselben den wirksamen Bestandteil in Form einer kristallinischen, als Cantharidin bezeichneten Verbindung, die später auch in anderen Käfern, wie *Mylabris cichorii*, *Meloë* usw. aufgefunden wurde[2]). Durch die wichtigen Arbeiten Piccards[3]) wurde nicht nur die Zusammensetzung und Molekulargröße des Körpers festgestellt, sondern auch nachgewiesen, daß Cantharidin ein hydrierter Benzolkörper ist, da es in o-Xylol und sein Dihydroderivat, das Cantharen, C_8H_{12}, leicht übergeht. Unter den Forschern, welche das chemische Verhalten des Cantharidins weiterhin untersuchten, sind Homolka, Anderlini und Spiegel zu nennen. Nach dem Erstgenannten wäre es als das Anhydrid einer nicht isolierbaren Dicarbonsäure, der Cantharidinsäure, aufzufassen[4]), und nachdem es nachgewiesen wurde[5]), daß Cantharidin mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin reagiert, legte Spiegel[6]) demselben die Konstitution



bei, wonach es als das Anhydrid einer Ketodicarbonsäure erscheint.

Nach einer Reihe eingehender Untersuchungen von Hans Meyer[7]) wurde schließlich dem Cantharidin die eingangs erwähnte Konstitutionsformel beigelegt, welche mit dem Verhalten desselben und seiner Derivate gut übereinstimmt. Nach ihm sind die Einwirkungsprodukte von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf den Körper kein Hydrazon bzw. Oxim, sondern ein Hydrazid bzw. Oximid.

Zur Darstellung des Cantharidins werden die fein gepulverten und mit Magnesia zu einem Brei angerührten Käfer im Wasserbade ge-

---

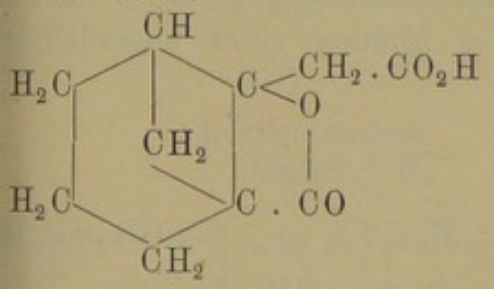
[1]) Ann. Chem. Pharm. **15**, 315 (1835). — [2]) Warner, Jahresber. Chem. **1857**, 566; Ferrer, ibid. **1860**, 597; Blum, Zeitschr. f. Chem. **1865**, 676. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1504 (1877); **11**, 2120 (1878); **12**, 577 (1879); **19**, 1404 (1886). — [4]) Ibid. **19**, 1082 (1886). — [5]) Homolka, loc. cit.; Anderlini, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 485 (1890); **24**, 1993 (1891); Spiegel, ibid. **25**, 1468, 2956 (1892); **26**, 140 (1893). — [6]) Loc. cit. — [7]) Monatsh. f. Chem. **18**, 393 (1897); **19**, 707 (1898); **21**, 965 (1900).

trocknet, die Masse mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Rohprodukt wird mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Chloroform oder Alkohol umkristallisiert.

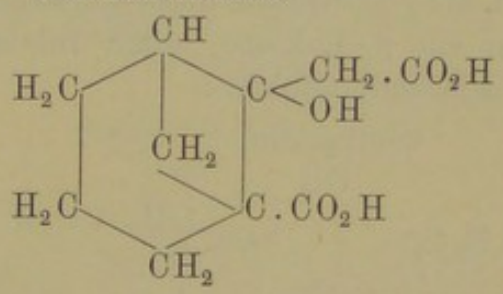
Cantharidin bildet trikline, bei 218° schmelzende Tafeln, die in Wasser sehr schwer löslich, in Äther und Alkohol leichter, in Chloroform und Ameisensäure ziemlich leicht löslich sind und blasenziehend wirken. Es ist gegen soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung resistent und dadurch als eine gesättigte Verbindung charakterisiert (H. Meyer). Auch von Salpetersäure wird es nur schwierig angegriffen, was auf der tertiären Bindung des Laktonsauerstoffes beruht.

Da das Cantharidin nur schwer von wässerigen Agenzien benetzt wird, wirkt Kalilauge selbst beim Erwärmen nur langsam darauf ein. Aus diesem Grunde wurde die Carbonsäurenatur des Cantharidins anfangs übersehen, bis H. Meyer zeigte, daß es nach dem Anrühren mit Alkohol leicht von Kalilauge schon in der Kälte aufgelöst wird, und in dieser Weise seine Monobasicität nachweisen konnte. Durch kochende, überschüssige Kalilauge findet eine Aufspaltung des Laktonringes statt, unter Bildung des sekundären Salzes der zweibasischen Cantharidinsäure, $C_{10}H_{14}O_5$ [1]); letztere ist in freiem Zustande unbeständig und geht nach der Isolierung aus den Salzen wieder leicht in Cantharidin über:

Cantharidin

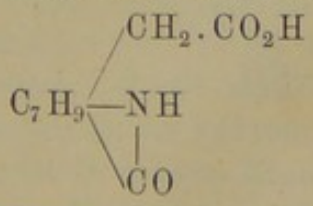


Cantharidinsäure

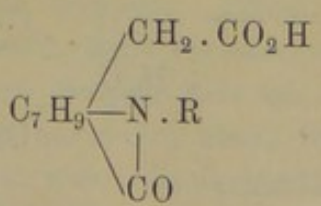


Aus dem Silbersalz der Säure, sowie aus der methylalkoholischen Lösung des Kalisalzes erhält man mit Methyljodid den Dimethylester der Säure, $C_8H_{11}(OH)(CO_2CH_3)_2$, welcher bei 81 bis 82° schmilzt und von Salzsäure wieder zu Cantharidin verwandelt wird [2]).

Ammoniak und primäre Amine reagieren mit Cantharidin unter Bildung von Cantharidinimid bzw. Alkyl- und arylsubstituierten Imiden desselben, von der Konstitution:



bzw.

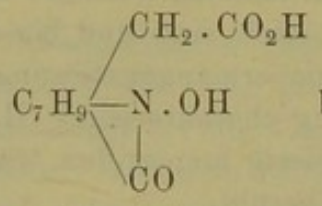


[1]) Dragendorff und Masing, Zeitschr. f. Chem. **1868**, 308; **1872**, 841; Homolka, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1083 (1886). — [2]) Derselbe, loc. cit.; H. Meyer, Monatsh. f. Chem. **18**, 397 (1897).

Das Cantharidinimid schmilzt bei 197°, das Cantharidinphenylimid bei 129°.

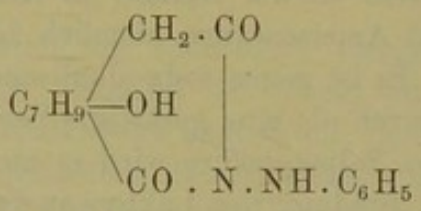
Die schon erwähnten Reaktionsprodukte mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin könnten die folgende Konstitution eines Oximids (I.) und Oxyhydrazids (II.) besitzen:

I.



bzw.

II.



Ersteres schmilzt bei 166°, letzteres bei 237 bis 238°.

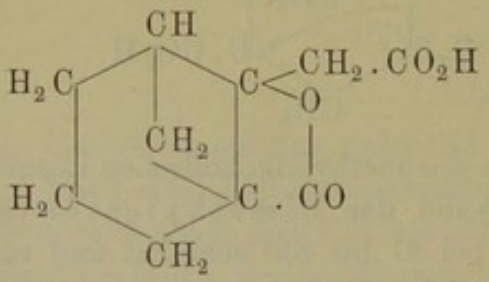
Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid geht Cantharidin glatt in o-Xylol über, bei der Destillation mit Natronkalk entsteht daneben Cantharen (S. 780) (Piccard[1]). Derselbe Körper wird leichter gebildet aus der Cantharsäure (s. unten), welche beim Erhitzen mit Natronkalk oder Wasser unter Druck Kohlendioxyd abspaltet:

Cantharsäure Cantharen

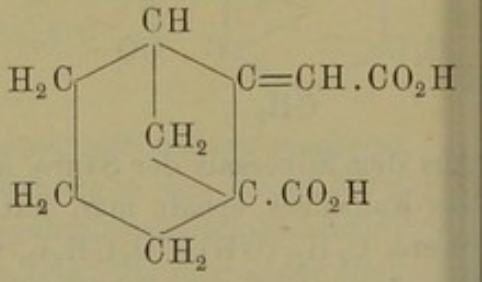
$$C_{10}H_{12}O_4 = 2\,CO_2 + C_8H_{12}.$$

Cantharsäure, welche mit Cantharidin isomer ist, entsteht beim Erhitzen von Cantharidin mit Jodwasserstoffsäure[2]), und besonders glatt schon in der Kälte, durch Behandlung desselben mit Chlorsulfonsäure[3]). H. Meyer erklärte diese Umwandlung als einen Übergang des β-Laktons in ein γ-Lakton, unter intermediärer Bildung eines ungesättigten Zwischenproduktes:

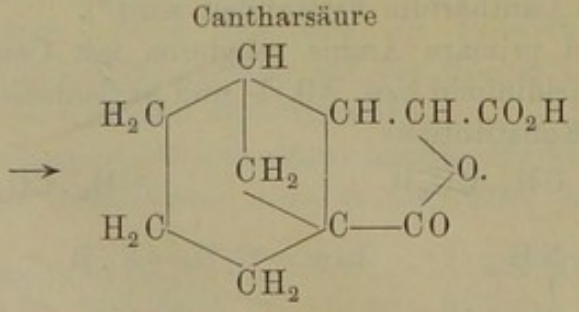
Cantharidin



Zwischenprodukt



Cantharsäure

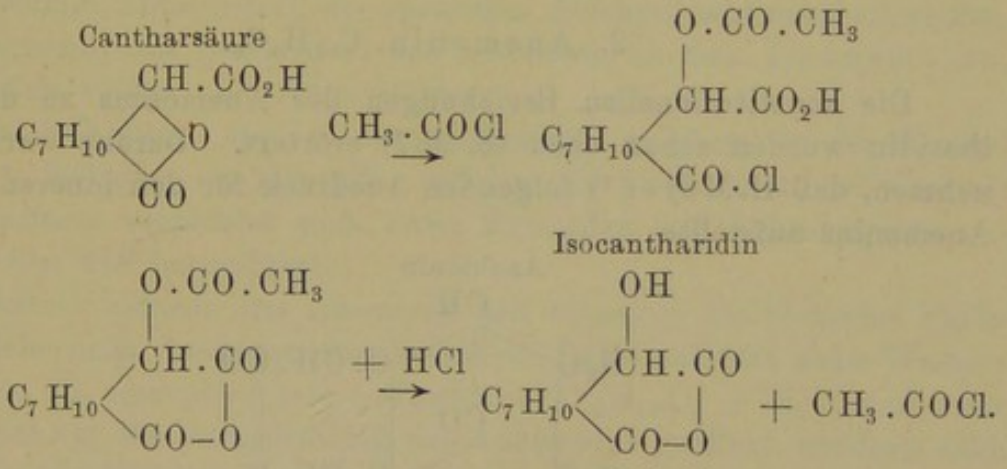


[1]) Vgl. auch H. Meyer, loc. cit., sowie Harries u. Antoni, Ann. Chem. Pharm. **328**, 115 (1903). — [2]) Piccard, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1504 (1877); **11**, 2121 (1878); Homolka, ibid. **19**, 1086 (1886). — [3]) Anderlini und Ghiro, ibid. **24**, 1996 (1891).

Die Cantharsäure kristallisiert aus Wasser in großen, büschelförmig angeordneten Platten, welche bei 274 bis 275° schmelzen, und besitzt nicht die physiologische Wirkung des Cantharidins. Der in ihr vorhandene γ-Laktonring leistet einen erheblich größeren Widerstand gegen die hydrolytische Aufspaltung mittels Alkalien als der β-Laktonring des Cantharidins. Von alkalischer Kaliumpermanganatlösung wird die Cantharsäure, wegen der sekundären Bindung der Laktonbrücke, fast momentan angegriffen. Beim Erhitzen mit Basen oder mit Wasser unter Druck bildet sich, unter Kohlendioxydabspaltung, Cantharen und wenig o-Xylol (Piccard). Mit alkoholischem Ammoniak reagiert die Cantharsäure unter Bildung des Cantharsäureimids, $C_{10}H_{13}NO_3$, einer Verbindung vom Schmelzp. 187° (Anderlini und Ghiro). Auch mit Hydroxylamin reagiert sie, und zwar unter Bildung des Cantharsäureoximids, $C_{10}H_{13}NO_4$ (Homolka), welches mit dem Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf Cantharidin (s. oben) isomer ist.

Isocantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$. Außer der Cantharsäure existiert ein zweites Isomeres des Cantharidins, welches Anderlini und Ghiro[1]) durch Erhitzen von Cantharsäure mit Acetylchlorid auf 135° erhielten. Die Bildung dieser Verbindung, welche sich wie ein Säureanhydrid verhält, wurde von H. Meyer[2]) in folgender Weise erklärt:

Cantharsäure



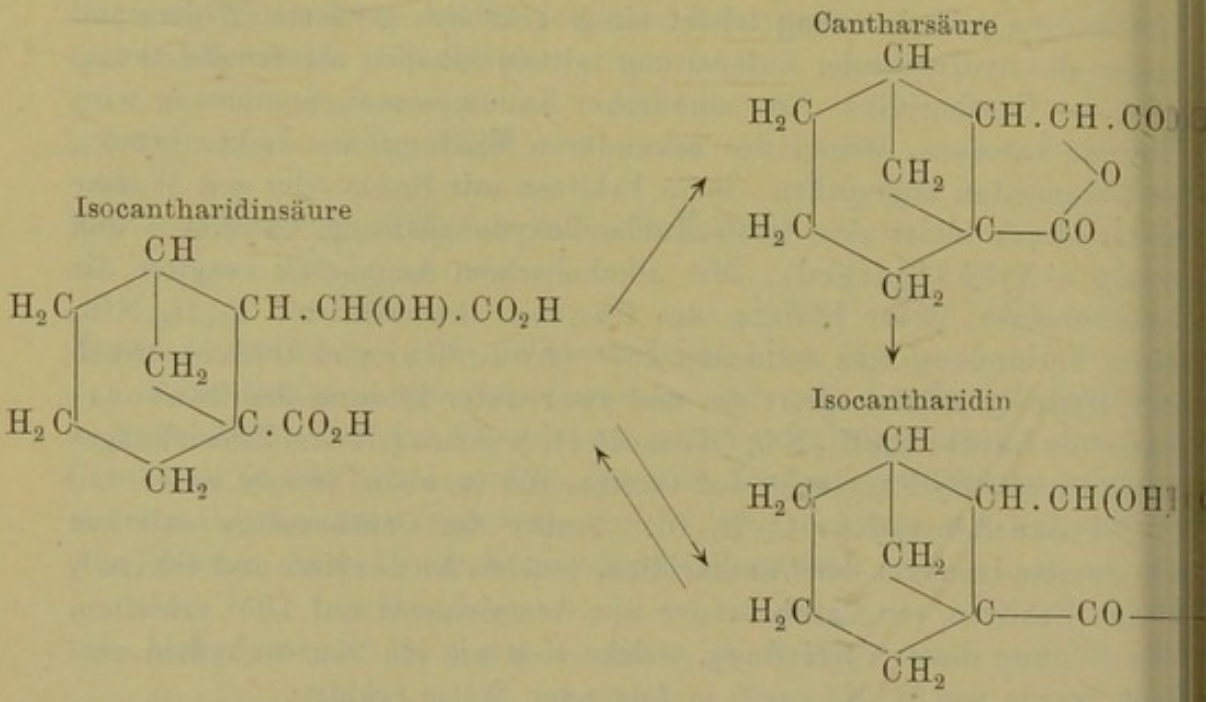
Isocantharidin kristallisiert aus Alkohol in großen, bei 76° schmelzenden Platten. Es ist in siedendem Wasser nur wenig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten ölig aus. Beim Kochen mit Wasser liefert es die entsprechende Säure, die

Isocantharidinsäure, $C_{10}H_{14}O_5$, welche aus Wasser farblose Kriställchen bildet und unscharf bei 160° schmilzt. Dabei, sowie beim längeren Erhitzen auf 95 bis 100°, findet Rückverwandlung in Isocantharidin statt. Kocht man die Säure längere Zeit mit Wasser, so geht sie dagegen in ihr Lakton, die Cantharsäure, über; dieselbe Verwandlung findet in einigen Minuten statt, wenn die Isocantharidinsäure mit verdünnten Mineralsäuren behandelt wird.

---

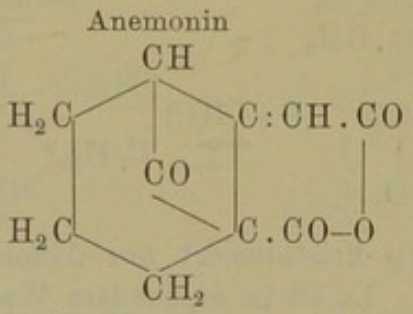
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1998 (1891). — [2]) Monatsh. f. Chem. 19, 718 (1898).

Das Isocantharidin ist daher das Säureanhydrid einer zweibasischen α-Oxylaktonsäure, der Isocantharidinsäure, welche wieder die dem Lakton, der Cantharsäure, entsprechende Oxysäure ist:



2. Anemonin, $C_{10}H_8O_4$.

Die konstitutionellen Beziehungen des Anemonins zu dem Cantharidin wurden schon oben (S. 937) erörtert. Daraus war zu entnehmen, daß H. Meyer [1]) folgenden Ausdruck für den inneren Bau des Anemonins aufstellte:



Anemonin, $C_{10}H_8O_4$, kommt in vielen Ranunculaceen, wie *Ranunculus acris* und *flammula*, *Anemone pratensis*, *nemorosa* und *pulsatilla* vor, welche einen beißenden Geschmack besitzen. Dieser rührt von einem Gehalt von dem Anemonen- oder Pulsatillencampher her, woran besonders das frische Kraut von *Anemona pulsatilla* reich ist. Destilliert man dasselbe mit Wasserdampf und extrahiert das brennend schmeckende und reizend riechende Destillat mit Chloroform, so nimmt dieses eine gelbe Flüssigkeit auf, woraus sich zunächst bei 150 bis 152° schmelzende Kristalle des von Heyer [2]) zuerst beschriebenen

[1]) Monatsh. f. Chem. **17**, 283 (1896); **20**, 634 (1899). — [2]) Crells Annalen **2**, 102.

und von einer Reihe anderer Forscher[1]) beobachteten Anemonins ausscheiden. Aus der Mutterlauge kristallisiert dann in glänzenden Prismen der Anemonencampher, welcher einen stark reizenden Geruch besitzt und, auf die Haut gebracht, blasenziehend wirkt. Er zerfällt spontan in Anemonin, $C_{10}H_8O_4$, und Isoanemonsäure, $C_{10}H_{10}O_5$, welche vermittelst Chloroform oder Weingeist, welche nur ersteres aufnehmen, getrennt werden können. Ob das Anemonin, welches später von Hanriot[2]), Beckurts[3]) und Hans Meyer[4]) untersucht worden ist, schon in den Pflanzen neben dem Anemonencampher als solches existiert, ist nicht sicher festgestellt.

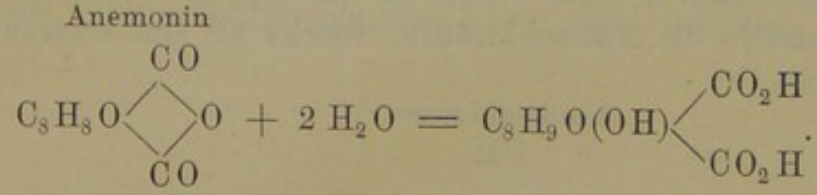
Anemonin scheidet sich aus Alkohol oder Benzol in langen glänzenden Nadeln, aus Chloroform in Platten aus. Es schmilzt bei 150 bis 152° und verwandelt sich, höher erhitzt, in eine gelbe, amorphe Substanz, die sich gegen 290° zersetzt.

Fehlingsche Lösung und sogar Silbernitrat wird von Anemonin in der Hitze reduziert. Von Oxydationsmitteln wird es entweder gar nicht angegriffen oder aber zu Produkten mit kleinem Molekulargewicht oxydiert. So liefert alkalische Kaliumpermanganatlösung schon in der Kälte — ein Beweis für die ungesättigte Natur des Körpers — Bernsteinsäure und Oxalsäure. Anemonin reagiert auch mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, ohne jedoch die speziellen Aldehydreaktionen zu zeigen. Essigsäureanhydrid isomerisiert das Anemonin zu dem Isoanemonin, ein gelblich weißes, unlösliches Pulver.

Wie Schoor[5]) angibt, ist Anemonin, welchem er die Formel $C_{15}H_{12}O_6$ beilegte, ein Herzgift, welches die Funktionen des Zentralnervensystems vernichtet und unter Krämpfen und Lähmungserscheinungen den Tod herbeiführt.

Alkalien nehmen das Anemonin mit rotgelber bis blutroter Farbe auf, welche beim Ansäuern verschwindet. Dabei entsteht unter Wasseraufnahme die amorphe Anemoninsäure, $C_{10}H_{10}O_5 + H_2O$, und zwar wird nicht nur der Anhydridring des Anemonins geöffnet, sondern auch außerdem ein Molekül Wasser aufgenommen (H. Meyer):

Anemonin



Die Anemoninsäure, ein lichtbraunes Pulver, schmilzt bei 116 bis 117° und gibt unkristallisierbare Salze (Beckurts). In methyl- und äthyl-alkoholischer Lösung mit Natriummethylat bzw. -äthylat und den

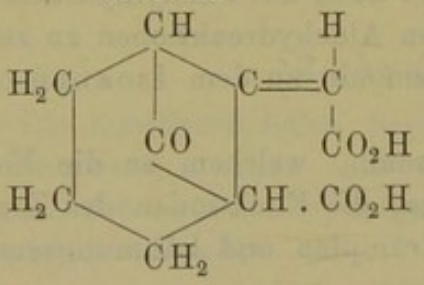
[1]) Schwarz, Mag. Pharm. **10**, 193; **19**, 168; Rabenhorst, Arch. Pharm. [2] **27**, 93; Erdmann, Journ. prakt. Chem. **75**, 209 (1858); Dobraschinsky, Journ. Pharm. [4] **1**, 319 (1865); Schoor, Chem. Centralbl. **1893**, II, 60. — [2]) Compt. rend. **104**, 1284 (1887). — [3]) Arch. Pharm. **230**, 182 (1892). — [4]) Loc. cit. — [5]) Chem. Centralbl. **1893**, II, 60.

entsprechenden Jodiden behandelt liefert sie kristallisierte Dialkylester, welche die normale Zusammensetzung besitzen. Der Diäthylester, $C_8H_3O(CO_2C_2H_5)_2$, kristallisiert in grünlichen Nadeln vom Schmelzp. 47°, der Dimethylester, $C_8H_8O(CO_2CH_3)_2$, in schwach gelben, bei 99 bis 100° schmelzenden Nadeln. In der Mutterlauge vom letzteren befindet sich ein Monomethylester (Schmelzp. 174 bis 176°), der in Alkalien mit roter Farbe löslich ist. Bei der Verseifung mit Alkalien entstehen die roten Salze der amorphen Anemoninsäure.

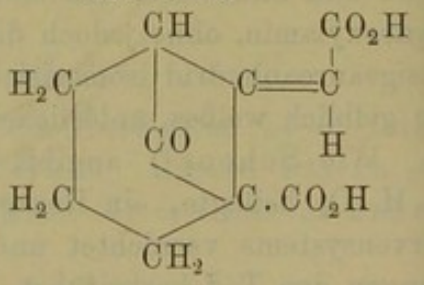
Beim Digerieren der Ester der Anemoninsäure mit verdünnter Salzsäure wird nicht die Anemoninsäure zurückgebildet, sondern eine bei 208° schmelzende, kristallisierte Säure, die Anemonsäure, $C_{10}H_{10}O_5$, welche farblos ist und auch farblose Salze liefert. Es gelingt nicht, dieselbe in die Anemoninsäure zurückzuverwandeln oder, wie letztere, mit Wasser zu einem Hydrat zu verbinden. Die Anemonsäure besitzt vielmehr die Formel $C_8H_8O(CO_2H)_2$.

Die Konstitution der Anemonin- und Anemonsäure wurde von H. Meyer in der Weise erklärt, daß die dem Anemonin entsprechende Säure in zwei stereomeren Formen, einer cis- und einer trans-Form auftreten kann:

cis-Form

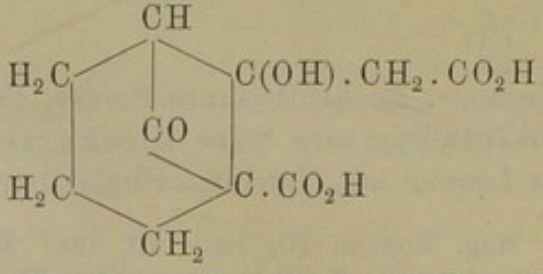


trans-Form



Das Anomonin wäre das Anhydrid der cis-Form. Bei der Esterifikation entsteht ein Gemenge der Ester der beiden Formen, von denen nur die stabileren Ester der trans-Säure isoliert wurden. Letztere gaben dann bei der Verseifung die freie trans-Säure, die Anemonsäure. Bei der Einwirkung von Alkalien auf Anemonin, wie auch auf die Ester der Anemoninsäure, wird Wasser an die doppelte Bindung angelagert, und es entsteht die Anemoninsäure, welche als eine Oxysäure von der Konstitution

Anemoninsäure

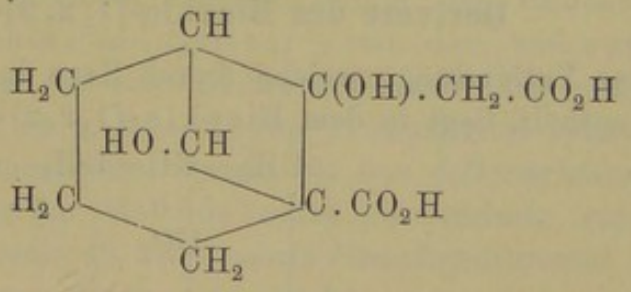


aufzufassen wäre. Die Farbe derselben und ihrer Salze könnte nach Meyer darauf beruhen, daß das eintretende Hydroxyl als Auxochrom der chromophoren Carbonylgruppe wirke. Tatsächlich ist die unten

beschriebene Anemonolsäure, welche statt der Carbonylgruppe die sekundäre Alkoholgruppe enthält, farblos. Es scheint uns jedoch, daß eben die Erklärung der chromophoren Eigenschaften der Anemoninsäure viel zu wünschen übrig läßt, weil die angenommene Konstitution diesem widerspricht, und betrachten vorläufig sie sowie die Konstitution des Anemonins nur als einen verbesserungsfähigen Ausdruck der Tatsachen. Die äußerst leicht erfolgende Aufspaltung des analog zusammengesetzten Pinens durch freie Wasserstoffionen enthaltende hydrolytische Mittel, läßt eine ähnliche Verwandlung bei der Anemoninsäure, falls diese überhaupt ein Derivat des Bicyklo-[1, 1, 3]-heptans ist, beim Verseifen ihrer Ester mit Salzsäure erwarten.

Bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung des Anemonins mit Zink und Salzsäure werden zwei Atome Wasserstoff und ein Molekül Wasser angelagert, unter Bildung der Anemonolsäure, $C_{10}H_{14}O_6$ ($= C_{10}H_{12}O_5 . H_2O$). Als erstes Produkt entsteht der bei 74 bis 76° schmelzende Diäthylester, $C_{10}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$, welcher beim Verseifen mit Salzsäure die freie Säure liefert. Sie kristallisiert aus heißem Wasser in glasglänzenden Plättchen vom Schmelzp. 151 bis 153° und ist, wie erwähnt, farblos. Der Dimethylester, $C_{10}H_{12}O_6(CH_3)_2$, schmilzt bei 94 bis 97°. Nach H. Meyer käme der Anemolsäure folgende Konstitution zu:

Anemolsäure



Kombinationen eines Cyklobutanringes mit einem Cycloheptan- bzw. Cyklooktanring sind bisher nicht bekannt.

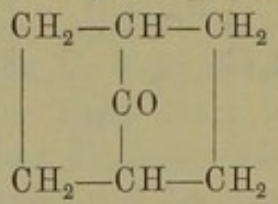
3. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklopentanring.

Die Verbindungen, welche den Cyklopentanring mit dem Cyklopropanring kombiniert enthalten, wurden bereits früher (vgl. S. 903 ff.) besprochen. Dagegen sind bisher keine Körper aufgefunden, welche den kondensierten Cyklopentan- und Cyklobutanring sicher enthalten. Von den übrigen Kombinationen sind nur diejenigen des Cyklopentanringes mit dem Fünf- und dem Sechsringe bekannt. Jener tritt uns in den wichtigsten Gruppen des Camphers, einschließlich des Camphens (Camphenilangruppe) und Fenchons, diese in denen des Hydrindens bzw. Indens entgegen.

A. Verbindungen mit zwei kombinierten Cyklopentanringen.

Derivate des Bicyklo-[1, 2, 2]-heptans.

Eine Verbindung, welche diesen Kern in nicht methyliertem Zustande enthält, liegt in dem Bicyklo-[1, 2, 2]-heptanon-7:



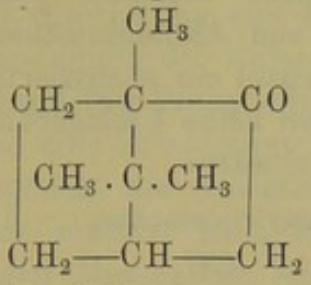
vor, welches Zelinsky[1]) in kleiner Menge bei der Trockendestillation des hexahydroterephtalsauren Baryums erhielt. Das Keton wurde nur in Form seines bei 209 bis 210° schmelzenden Semicarbazons $C_8H_{13}N_3O$, isoliert.

1. Die Camphan- oder Camphergruppe.

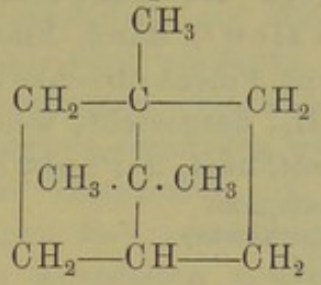
Die Geschichte und theoretische Entwickelung der Chemie dieser Gruppe wurde schon im ersten Teile (S. 9 u. 194 ff.) dieses Werkes ausführlich erörtert, weshalb an dieser Stelle die deskriptive Behandlung des Stoffes folgen wird. Es sei nur daran erinnert, daß für den Campher und seinen Stammkohlenwasserstoff, das Camphan, folgende von Bredt vorgeschlagenen Konstitutionsformeln feststehen:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 3801 (1901).

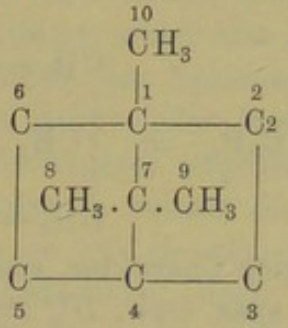
Campher



Camphan



Nach dem Schema:



welches im folgenden benutzt wird, stellt der Campher Trimethyl-1, 7, 7-bicyklo-[1, 2, 2]-heptanon-2 oder kürzer Camphanon-2 dar.

a) Camphan und die Substitutionsprodukte desselben.

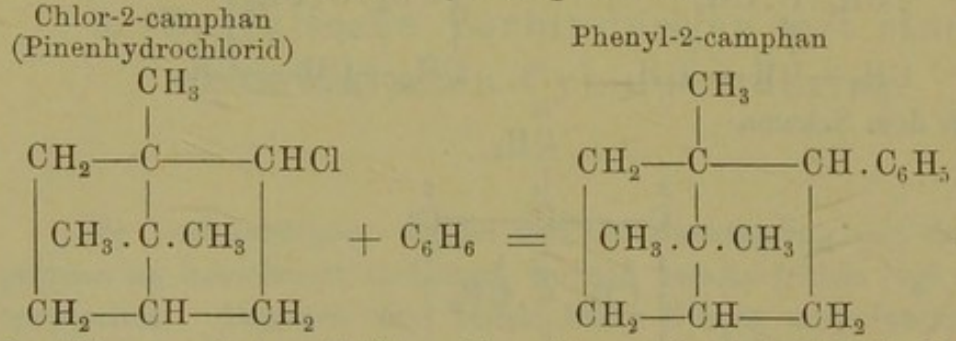
Camphan, $C_{10}H_{18}$, ist von verschiedenen Forschern dargestellt worden. Nachdem Letts[1]) und Mongolfier[2]) den Kohlenwasserstoff, den sie durch Einwirkung von Natrium auf Pinenhydrochlorid (Bornylchlorid) erhielten, in unreinem Zustande unter den Händen gehabt haben, stellten ihn Kachler und Spitzer[3]) rein dar, und zwar durch Einwirkung von Natrium auf eine kochende Benzollösung von Bornylchlorid. Später erhielt es v. Rosenberg[4]) vermittelst Natrium und Alkohol sowohl aus l-Pinenhydrochlorid, wie aus d-Bornylchlorid, und Semmler[5]) durch dieselbe Methode unter Anwendung von Pinenhydrochlorid, Pinendibromid (S. 933), sowie Camphendibromid. Gleichzeitig wurde Camphan von Aschan[6]), welcher es zur Beleuchtung der Frage über die Konstitution des Camphers benutzen wollte (vgl. S. 206), durch Einwirkung von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure auf Pinenhydrojodid (Bornyljodid) dargestellt.

Camphan kristallisiert aus heißem Methylalkohol in schneeähnlichen Kristallen, beim langsamen Verdunsten in großen, sechsseitigen Blättchen, schmilzt bei 153° und siedet bei 160 bis 162°. Es riecht schwach aber deutlich nach Borneol und sublimiert in geschlossenen Gefässen ebenso leicht wie Campher zu glänzenden, rhomboëdrischen Kristallen. Der Körper ist gegen Kaliumpermanganat und Brom gesättigt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 793 (1880); die erste Mitteilung wurde im Jahre 1876 der British Association gemacht. — [2]) Compt. rend. **87**, 840 (1878). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 615, 2236 (1880). — [4]) Richter-Anschütz, Organ. Chemie, 7. Aufl., **2**, 319 (1896). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 777, 3424, 3426 (1900). — [6]) Ibid. **33**, 1006 (1900); Ann. Chem. Pharm. **316**, 196, 234 (1901).

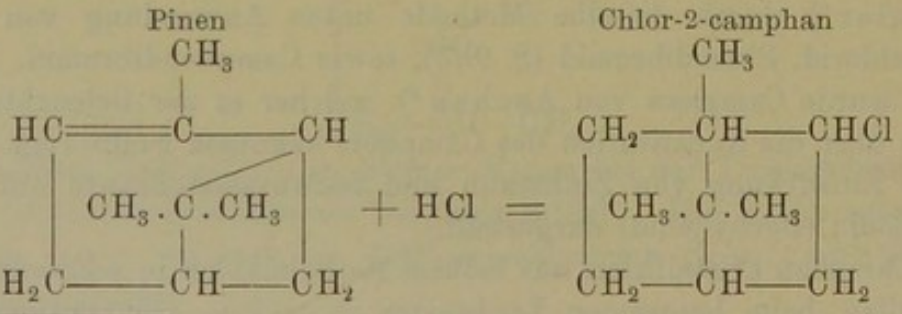
Homologe des Camphans sind nicht bekannt, wohl aber ha M. Konowalow[1]) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ei Gemenge von Pinenhydrochlorid und Benzol ein phenyliertes Camphan $C_{10}H_{17}.C_6H_5$, dargestellt, welches, wenn keine Umlagerung bei seine Bildung stattfindet, 2-Phenylcamphan wäre:



Der Körper zeigt gesättigten Charakter, siedet bei 286 bis 291° (Druck 745 mm) und besitzt das spez. Gew. $D_0^{20} = 0{,}9594$.

Substitutionsprodukte des Camphans sind in großer Anzahl bekannt wenn sie auch nicht vom Camphan ausgehend dargestellt, sondern teil aus Pinen, teils aus Borneol erhalten worden sind.

Chlor-2-camphan, $C_{10}H_{17}Cl$, stellt das Pinenhydrochlori dar, welches schon längere Zeit unter dem Namen „künstlicher Campher bekannt ist (vgl. S. 11). Der Körper wurde zuerst im Jahre 180 von Kindt[2]) durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff au Terpentinöl dargestellt und für ein Derivat des Pinens gehalten[3]), bi Wagner und Brickner[4]) den Nachweis führten (vgl. S. 150), da derselbe den dem Borneol entsprechenden Haloïdäther darstellt; es wir deshalb auch Bornylchlorid genannt. Die Umlagerung findet i folgender Weise statt:



[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 31 (1902); Chem. Centralbl. **1902**, 1296. — [2]) Tromsdorffs Journ. d. Pharm. **11**, II, 132 (1803). — [3]) Unter de Angaben über das Pinenhydrochlorid seien angeführt: Gehlen, Gehlen allgem. Journ. d. Chemie **6**, 462 (1806); Blanchet und Sell, Ann. Chem Pharm. **6**, 259 (1833); Dumas, ibid. **9**, 56 (1834); Oppermann, Pogg. Ann **22**, 199 (1831); Berthelot, Ann. chim. phys. [3] **40**, 5 (1854); Papasogli Gazz. chim. Ital. **6**, 541 (1876); Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **19**, 15 (1880); Letts, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 793 (1880); Flavitzsky, Journ russ. phys.-chem. Ges. **12**, 57 (1879); Jahresber. d. Chem. **1880**, 449; Barbier, Bull. soc. chim. [2] **40**, 323 (1883); Kanonnikow, Journ. prakt. Chem [2] **31**, 348 (1885); Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 4 (1887); **252**, 15 (1889); Pesci, Gazz. chim. Ital. **18**, 223 (1888); Marsh und Gardner

Das Chlor-2-camphan bildet sich dementsprechend in kleiner Menge auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Borneol.

Zur Darstellung des Chlor-2-camphans wird trockenes, vorher mit Alkalien behandeltes Pinen mit gut getrocknetem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei eine Erwärmung der Flüssigkeit vermieden werden muß; Long[1]) empfiehlt die Anwendung einer Temperatur von 30°. Das ölige Produkt erstarrt nach dem Sättigen fast vollständig zu einer campherartigen Masse; sie wird durch Auspressen von öligen Beimengungen befreit und destilliert, wobei das reine Produkt bei 207 bis 208° konstant übergeht und in der Vorlage erstarrt. Die Reinigung durch Umkristallisieren aus Äthyl- oder Methylalkohol ist wegen der klebrigen Natur des Chlorids weniger empfehlenswert.

Chlor-2-camphan schmilzt in reinem Zustande bei 131° und ist optisch aktiv. Je nachdem es aus d- oder l-Pinen herstammt, ist es entweder rechts- oder linksdrehend, doch variiert der Betrag der Drehung bei Pinenen verschiedener Provenienz ganz bedeutend. Die höchste Ablenkung der Polarisationsebene ist bei einem Produkt aus l-Pinen zu $[\alpha]_D = -30{,}69°$ beobachtet worden. Aus amerikanischem Terpentinöl dargestelltes Chlorid zeigt dagegen ein Drehungsvermögen nach rechts, welches nur einige Grade beträgt, oder es erweist sich inaktiv (vgl. S. 929 u. 930).

Bei der Einwirkung von Kaliumacetat und Eisessig auf Chlor-2-camphan entsteht bei 250° inaktives Borneol[2]). Außerdem wird Camphen gebildet, welches unter Anwendung von Natriumacetat und Eisessig und Erhitzen auf 200° vorwiegend auftritt[3]). Dieselbe Verwandlung erleidet der Körper nach älteren Versuchen von Riban und Berthelot bei der Anwendung von alkoholischem Kali und anderen Chlorwasserstoff abspaltenden Agenzien bei höherer Temperatur[4]). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° entsteht sogenanntes Tetrahydropinen, $C_{10}H_{20}$, ein Kohlenwasserstoff vom Siedep. 162° und spez. Gew. 0,795[5]).

Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Chlor-2-camphan entsteht ein festes, sekundäres Nitrochlor-2-camphan, $C_{10}H_{16}Cl.NO_2$, welches bei 136 bis 142° schmilzt, daneben eine isomere, tertiäre Chlornitroverbindung vom Schmelzp. 195 bis 200°[6]).

Brom-2-camphan, $C_{10}H_{17}Br$, Pinenhydrobromid oder Bornylbromid, entsteht nach Deville[7]) aus Pinen wie die Chlorverbin-

---

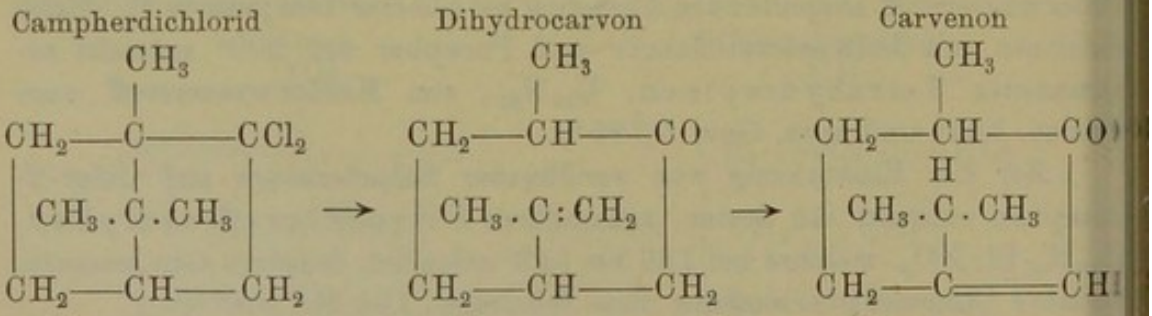
Journ. Chem. Soc. **59**, 730 (1891); Long, Journ. Amer. Soc. **21**, 637 (1899); Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 777, 3420 (1900). — [4]) Ibid. **32**, 2302 (1899).

[1]) Chem. Centralbl. **1899**, II, 557. — [2]) Marsh und Stockdale, Journ. Chem. Soc. **57**, 964 (1890). — [3]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **239**, 6 (1887). — [4]) Vgl. Wagner und Brickner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2302 (1899). — [5]) Wallach und Berkenheim, Ann. Chem. Pharm. **268**, 225 (1892). — [6]) Konowalow und Kikina, Chem. Centralbl. **1903**, I, 513. — [7]) Ann. Chem. Pharm. **37**, 181 (1841); vgl. Wallach, ibid. **239**, 7 (1887).

dung. Es ist fest, schmilzt bei 90°, gleicht letzterer in seinem optischen Verhalten und liefert ebenfalls bei der Abspaltung von Bromwasserstoff Camphen.

Jod-2-camphan, $C_{10}H_{17}J$, welches auch Pinenhydrojodid und Bornyljodid genannt worden ist, wurde zuerst von Deville[1]) durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinen[2]) erhalten und von Wagner und Brickner[3]) näher untersucht. Es bildet eine schwere, farblose Flüssigkeit, welche unter 15 mm Druck bei 118 bis 119° siedet, beim Abkühlen erstarrt, bei — 3° schmilzt und die Dichte $D_0^0 = 1{,}4826$ und $D_0^{20} = 1{,}4635$ besitzt. Ein aus l-Pinen ($[\alpha]_D = -37°\,50'$) dargestelltes Präparat zeigte die Drehung $[\alpha]_D = -32°\,40'$. Von alkoholischer Kalilauge wird es teils in Camphen, teils in Bornylen (S. 150) verwandelt. Mit Silberacetat und Eisessig behandelt, geht es in das Acetat des optisch inaktiven Terpineols und Dipenten über. Daneben entstehen Bornylacetat, Isobornylacetat und Camphen.

Dichlor-2,2-camphan, $C_{10}H_{16}Cl_2$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Campher, wobei der Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt wird. Es wird gewöhnlich Campherdichlorid genannt und wurde zuerst von Gerhardt dargestellt[4]). Nach Kachler und Spitzer[5]) scheint es auch durch Einwirkung von Chlor auf Bornylchlorid zu entstehen; in reinem Zustande wird es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher bei niedriger Temperatur erhalten[6]). Dichlor-2,2-camphan bildet große, bei 155° schmelzende Kristalle, die an feuchter Luft Chlorwasserstoff abgeben unter Bildung von sogenanntem Chlorcamphen (vgl. unter Bornylen). Von konzentrierter Schwefelsäure wird es bei 15° in Carvenon umgewandelt, wobei wahrscheinlich Dihydrocarvon als Zwischenglied entsteht (Bredt):

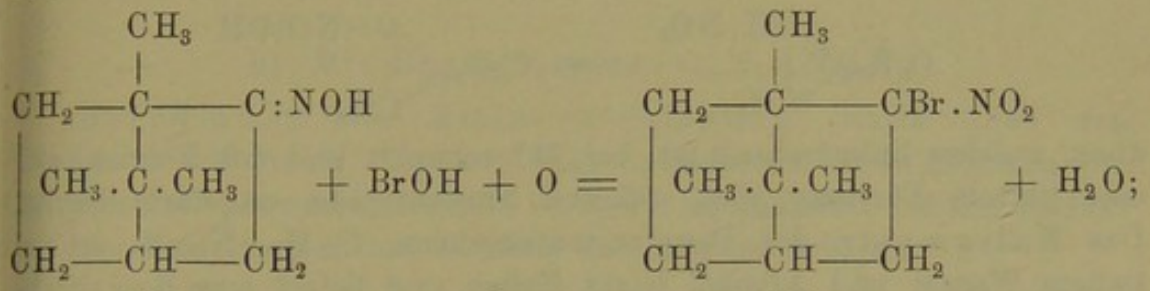


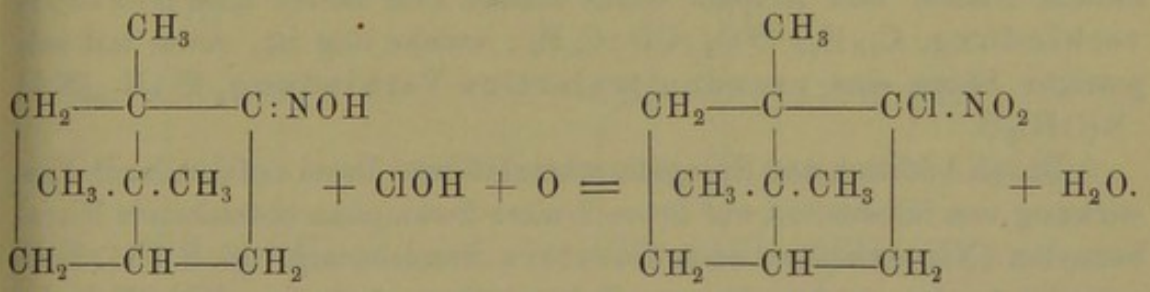
Nach Marsh und Gardner[7]) besteht das Campherdichlorid aus zwei stereomeren Modifikationen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **37**, 181 (1841). — [2]) Vgl. v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 826 (1893). — [3]) Ibid. **32**, 2310 (1899). — [4]) Vgl. außerdem Pfaundler, Ann. Chem. Pharm. **115**, 29 (1860); Longuinine und Lippmann, ibid., Suppl. **5**, 260 (1867); Mongolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 108 (1878); Ballo, Ann. Chem. Pharm. **719**, 336 (1897); Spitzer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1046 (1880); Marsh und Gardner, Journ. Chem. Soc. **71**, 288 (1896). — [5]) Ann. Chem. Pharm. **200**, 361 (1880). — [6]) Vgl. Spitzer, loc. cit., und Bredt, Ann. Chem. Pharm. **314**, 369 (1901). — [7]) Chem. Centralbl. **1897**, I, 98, 984.

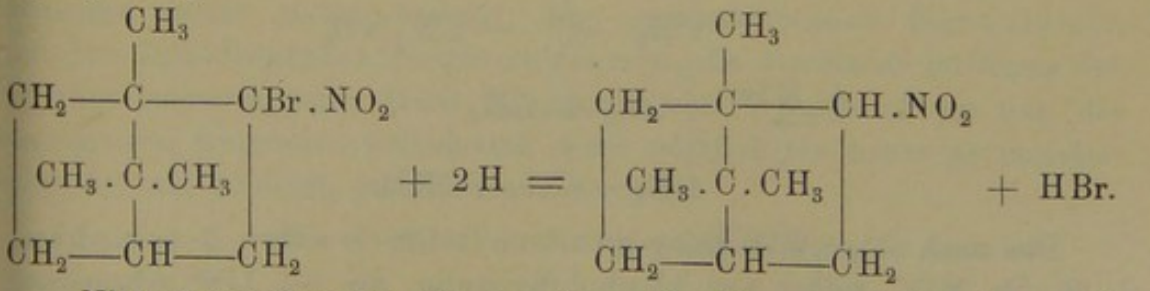
Durch die Arbeiten von Forster[1]) sind eine Menge von Nitroderivaten und Halogennitroderivaten bekannt geworden. Er ließ Natriumhypobromit bzw. -hypochlorit auf Campheroxim einwirken und erhielt dabei als erste Produkte Brom-2-nitro-2-camphan, $C_{10}H_{16}Br.NO_2$, bzw. Chlor-2-nitro-2-camphan[2]), $C_{10}H_{16}Cl.NO_2$, welche bei 220° bzw. 217° schmelzen und aktiv sind:





Durch Einwirkung einer Lösung von Jod in Kalilauge entsteht analog das Jod-2-nitro-2-camphan, $C_{10}H_{16}J.NO_2$, vom Schmelzpunkt 179°. Daß diese Verbindungen, welche die Nitrosoreaktion von Liebermann zeigen, noch den wahren Camphanring enthalten, geht daraus hervor, daß Bromnitrocamphan durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in das ursprüngliche Campheroxim zurückverwandelt wird, und mit Zinkstaub allein, je nach den Umständen, Campheroxim, Bornylhydroxylamin und Bornylamin liefert.

Bei der Reduktion des Bromnitrocamphans mit alkoholischer Kalilauge wird das Halogen entfernt und es entsteht Nitro-2-camphan, $C_{10}H_{17}.NO_2$:



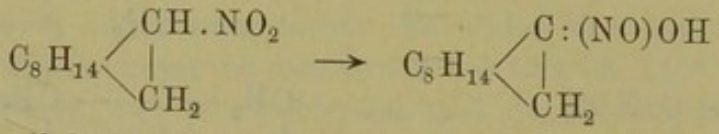
Nitro-2-camphan ist eine campherartige Masse, welche bei 147 bis 148° schmilzt und rechtsdrehend ist. Auch diese Verbindung gibt die Liebermannsche Reaktion. Beim längeren Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es in Campher über.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **75**, 1141 (1899); **77**, 251 (1900); **79**, 644, 653 (1901); Chem. Centralbl. **1901**, II, 416. — [2]) Forster benutzt eine etwas andere Nomenklatur als die v. Baeyersche und bezeichnet die Stellung der Substituenten mit der Ziffer 1.

Bei der direkten Nitrierung des Camphans mit verdünnter Salpetersäure ($D = 1{,}12$) bei 140° entsteht ein isomeres, bei 125 bis 129° schmelzendes, sekundäres Nitrocamphan, $C_{10}H_{17}.NO_2$, welches gesättigt ist (Konowalow und Kikina[1]).

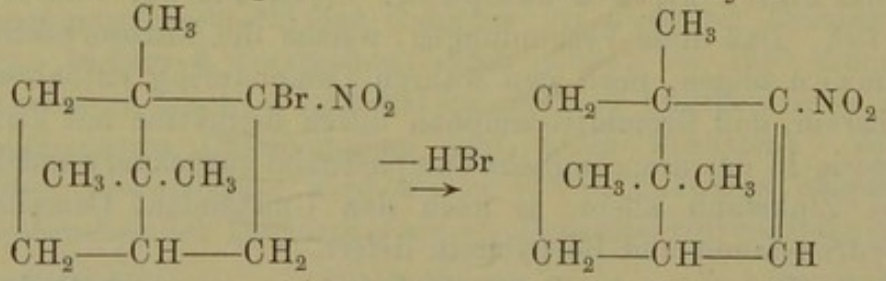
Beim Auflösen von Nitro-2-camphan in Kalilauge geht es in das isomere Pseudonitrocamphan:



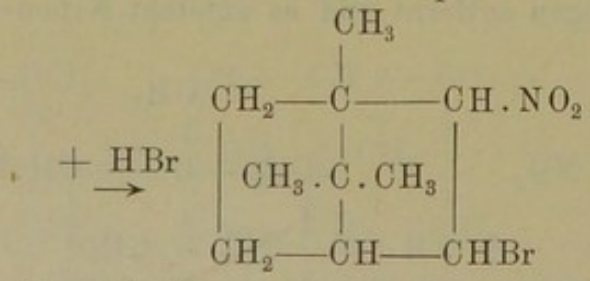
über, welches linksdrehend ist, bei 74° schmilzt und mit Ferrichlorid eine tiefrote Färbung gibt, während Nitrocamphan ungefärbt bleibt. Das Kaliumsalz des Pseudonitrocamphans, $C_{10}H_{16}{:}NO_2K$, ist in kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich und liefert eine Benzoylverbindung, $C_{10}H_{16}{:}NO_2.CO.C_6H_5$, welche ölig ist, sowie mit salpetriger Säure eine pseudonitrolartige Verbindung, $C_{10}H_{14}(NO)$ $.N(OH)_2O$.

Durch Addition von Halogenwasserstoff bzw. Brom auf das durch Einwirkung von Silbernitrit auf Brom-2-nitro-2-camphan entstehende Nitrobornylen (Nitrocamphen nach Forsters Bezeichnung, vgl. S. 951, Fußnote 2), werden strukturisomere Halogennitrocamphane gebildet[2]), z. B.:

Brom-2-nitro-2-camphan — Nitro-2-bornylen



Brom-3-nitro-2-camphan



Das nach obiger Gleichung erhaltene Brom-3-nitro-2-camphan, $C_{10}H_{16}Br.NO_2$, bildet aus Alkohol Kristalle, die bei 178° schmelzen, und ist schwach rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +3{,}7°$). Dibrom-2,3-nitro-2-camphan, $C_{10}H_{15}Br_2.NO_2$, aus Nitrobornylen mit Brom, schmilzt bei 195° und dreht nach rechts ($[\alpha]_D = +4{,}2$). Jod-3-nitro-2-camphan, $C_{10}H_{16}J.NO_2$, welches in leicht zersetzlichen Prismen vom Schmelzp. 118° auftritt, zeigt die Drehung $[\alpha]_D = -29{,}4°$.

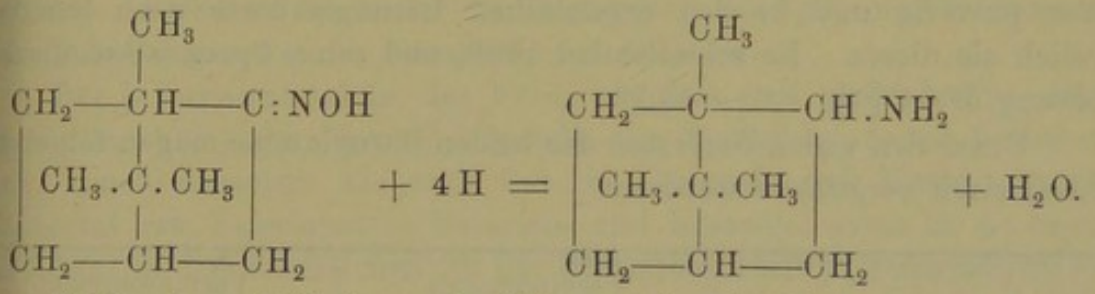
---

[1]) Chem. Centralbl. **1903**, I, 512. — [2]) Forster, Journ. Chem. Soc. **79**, 644 (1901).

Bornylhydroxylamin oder Hydroxylamino-2-camphan, $C_{10}H_{17}.NH.OH$, entsteht aus Nitrocamphan mit Aluminiumamalgam (Forster). Es kristallisiert aus Petroläther in langgestreckten Platten, welche in heißem Wasser löslich sind und bei 154° schmelzen, und reduziert wie andere Hydroxylamine Eisenchlorid, ammoniakalische Silberlösung, sowie die Fehlingsche Lösung.

b) Die Bornylamine, $C_{10}H_{17}.NH_2$.

Bornylamin oder Amino-2-camphan, wurde 1887 von Leuckart und Bach[1]) auf zwei Wegen, einerseits durch Erhitzen von Campher mit Ammoniumformiat (S. 197), andererseits bei der Reduktion von Campheroxim mit Natrium und Alkohol erhalten:



Wallach und Griepenkerl[2]), welche die Base später genau untersuchten, verbesserten die Methode der genannten Forscher und fanden, daß beim Erhitzen von Campher (in Portionen von höchstens 4 g) mit der gleichen Menge Ammoniumformiat während 5 Stunden hauptsächlich Formylbornylamin neben wenig freiem Amin entsteht; sie verseiften daher das Reaktionsprodukt mit alkoholischem Kali und erhielten dabei das Bornylamin in sehr guter Ausbeute. Nach einer späteren Angabe von Konowalow[3]) erhält man Bornylamin, auch vom Campheroxim ausgehend, in guter Ausbeute. Durch die eingehende Untersuchung von Forster[4]) wurde schließlich gezeigt, daß das nach den älteren Darstellungsmethoden erhaltene Bornylamin aus einem Gemenge zweier Basen besteht, dem rechtsdrehenden Bornylamin und dem linksdrehenden Neobornylamin, die stereomer im Sinne der cis-trans-Isomerie sind; beim Hinzutritt von Wasserstoff an den die Oximgruppe tragenden Kohlenstoff wird nämlich ein neues asymmetrisches System gebildet, gemäß dem Schema:

Die älteren Angaben über das Bornylamin und seine zahlreichen Derivate beziehen sich demnach auf Gemenge. Die beiden Basen lassen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 104 (1887). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **269**, 347 (1892). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 45 (1901); Chem. Centralbl. **1901**, I, 1002. — [4]) Journ. Chem. Soc. **73**, 386 (1898); **75**, 934 (1899); **77**, 1152 (1900).

sich durch Umkristallisieren der salzsauren Salze aus Wasser, worin das Salz der rechtsdrehenden Base schwerer löslich ist, trennen. Das Neobornylamin ist dagegen weniger leicht in reinem Zustande darstellbar. Die Reinigung gelingt erst durch Überführen der Rohbase in das Neodibornyloxamidderivat, $C_{10}H_{17}.NH.CO.CO.NH.C_{10}H_{17}$, welches schwerer löslich als das Dibornyloxamidderivat ist.

Das reine Bornylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, ist eine weiße, flüchtige campherartige Masse vom Schmelzp. 173°, deren Geruch an Piperidin erinnert. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber von den organischen Solventien leicht aufgenommen. Die 4 proz., absolut-alkoholische Lösung zeigt die Drehung $[\alpha]_D = +45{,}5$.

Das stereomere Neobornylamin ist dem Bornylamin sehr ähnlich, aber pulverig und in den organischen Lösungsmitteln noch leichter löslich als dieses. Es schmilzt bei 184°, und seine 4 proz. alkoholische Lösung dreht $[\alpha]_D = -43{,}7°$.

Unter den vielen Derivaten der beiden Bornylamine mögen folgende tabellarisch verglichen werden:

	Verbindungen des Bornylamins		Verbindungen des Neobornylamins	
	Schmelzp.	$[\alpha]_D$	Schmelzp.	$[\alpha]_D$
Formylderivat	93°	— 42,1	72 bis 73°	— 19,4
Acetylderivat	145°	— 42,9	143°	— 19,5
Benzoylderivat	139°	— 21,8	130°	— 44,7
Dioxamidderivat	185 bis 187°	— 29,8	184°	— 60,7 (?)

Außerdem sind zahlreiche N-Alkylverbindungen des Bornylamins von Forster[1]) dargestellt worden (vgl. S. 294).

Durch Einwirkung von festem Natriumnitrit auf das Bornylcarbamid entsteht das Bornylcarbimid, $C_{10}H_{17}.N:CO$, eine kristallinische, bei 72° schmelzende, leicht flüchtige Substanz. Das analog dargestellte Neobornylcarbimid, $C_{10}H_{17}.N:CO$, schmilzt bei 88°. Das aus Bornylamin mit Chloroform und alkoholischem Kali erhaltene Bornylisocyanid, $C_{10}H_{17}.N:C$, bildet aus Alkohol Kristalle vom Schmelzp. 137° und wird wieder leicht zu Bornylamin hydrolysiert (Forster und Atwell[2]).

c) Die Borneole oder Camphanole-2, $C_{10}H_{17}.OH$.

Wie im theoretischen Teil (S. 9) angegeben, gehört Borneol zu den am längsten bekannten, alicyklischen Stoffen. Als Naturerzeugnis

[1]) Journ. chem. Soc. **75**, 934 (1899). — [2]) Ibid. **85**, 1188 (1904); vgl. Neville und Pickard, ibid. **85**, 685 (1904).

findet es sich in den Markhöhlen von *Dryobalanops Camphora*, einem in Borneo und Sumatra heimischen Baume, daher der Name Borneocampher. Außerdem ist es in *Dryobalanops longifolia* und *D. Becarii* aufgefunden worden. Zu seiner Gewinnung werden die Bäume gefällt, gespalten, und das Borneol ausgelesen. Dasselbe wird teils an Ort und Stelle von den Eingeborenen als Räucherungsmittel, namentlich bei Trauerceremonien, benutzt und für derartige Zwecke nach China, Japan und anderen Orten Ostasiens exportiert. Im europäischen Handel ist diese rechtsdrehende natürliche Modifikation des Borneols, wegen der kleinen Menge, in welcher es vorkommt — ein Baum liefert 1,5 bis 6,5 kg, manchmal auch keinen — und wegen des hohen Preises — je nach der Güte 70 bis 140 Mk. pro Kilogramm — nicht zu finden [1]). d-Borneol ist ferner ein Bestandteil des Spik- und Rosmarinöles, ferner kommt er im Siamkardamomenöl vor.

Der l-Borneol ist in der Natur ziemlich weit verbreitet [2]). Der Ngaicampher (oder *Ngai-fén*) besteht aus demselben; ferner findet er sich, sowohl verestert wie auch frei, im Citronell- und Mutterkrautöl, als Acetat bzw. Valerianat im Baldrian- und Kessoöle, sowie zu 44 Proz. als Acetat in dem ätherischen Öle der sibirischen Fichte (*Abies sibirica* [3]).

Borneol ist, ohne daß Angaben über seine Drehungsrichtung vorliegen, auch im Goldrutenöl, im Salbei- und Thymianöl, sowie in den Ölen von *Aristolochia serpentaria* und *A. reticulata* nachgewiesen worden. Das Acetat ist der Hauptbestandteil vieler *Coniferenöle* und verleiht denselben ihren charakteristischen Tannenduft.

Da Borneol den dem Campher entsprechenden sekundären Alkohol darstellt, so ist es auf synthetischem Wege leicht zugänglich. Berthelot [4]) lehrte ihn zuerst in dieser Art darstellen, als er ihn, neben Camphol-säure, beim Erhitzen von Campher mit alkoholischem Kali erhielt:

$$2\,C_{10}H_{16}O + 2\,H + KOH = C_{10}H_{17}.OH + C_8H_{14}\begin{matrix}CO_2K\\ \\ CH_3\end{matrix}$$

Nach Baubigny [5]) erhält man Borneol durch Einwirkung von Natrium auf in Steinkohlennaphta aufgelösten Campher und Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in das entstandene Gemenge von Borneolnatrium und Camphernatrium. Dabei wird ersteres in das Natriumsalz des sauren Bornylcarbonats verwandelt, während das Camphernatrium in das Salz der Camphocarbonsäure übergeht. Beim Behandeln mit Wasser wird erstere Verbindung in Borneol und Natriumhydrocarbonat gespalten, während das letztere Salz aufgelöst wird [6]):

---

[1]) Roscoe-Schorlemmer, Organ. Chemie II, S. 1150. — [2]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle (1899), S. 204. — [3]) Golubew, Chem. Centralbl. **1905**, I, 95. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 363 (1859). — [5]) Compt. rend. **63**, 221 (1866). — [6]) Vgl. Kachler, Ann. Chem. Pharm. **197**, 99 (1879).

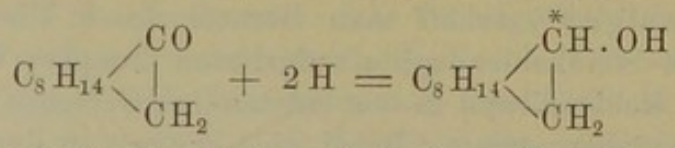
$$2\,C_{10}H_{16}O + 2\,Na = C_{10}H_{17}.ONa + C_{10}H_{15}.ONa;$$
$$C_{10}H_{17}.ONa + CO_2 = C_{10}H_{17}.O.CO.ONa;$$
$$C_{10}H_{17}.O.CO.ONa + H_2O = C_{10}H_{17}.OH + NaHCO_3.$$

Später hat Brühl[1]) das Verfahren durch den Nachweis verbessert, daß sich die erste Phase der Reaktion ungleich schneller und mit besserer Ausbeute in ätherischer Lösung vollzieht.

Eine zweite Methode, welche richtig gehandhabt, die Gesamtmenge des Camphers in den Alkohol überzuführen gestattet, ist von Jackson und Mencke[2]) in der Behandlung desselben mit Natrium und Alkohol aufgefunden und von Wallach[3]) weiter ausgearbeitet worden. Ferner bewirkte Beckmann[4]) die Reaktion durch wiederholte, abwechselnde Behandlung einer ätherischen Lösung von Campher mit Natrium und Wasser.

Wie Montgolfier[5]) und Haller[6]) gezeigt haben, entsteht bei der Reduktion ein Borneolgemisch mit wechselndem Drehungsvermögen, welches zwischen $\pm 1^0$ und $\pm 37^0$ schwankt, und man kann sogar, bei Einhaltung gewisser Kautelen, mit Natrium selbst ein inaktives Borneol darstellen. Die entstehenden Gemische regenerieren durch Oxydation immer den ursprünglichen Campher. Bei der Fraktionierung solcher nach dem Baubignyschen Verfahren aus d-Campher dargestellten Gemenge gelang es Montgolfier, zwei entgegengesetzt drehende Borneole oder Camphole, d,α- und l,β-Camphol, wie sie von Haller genannt wurden, zu isolieren; l-Campher gibt ebenfalls zwei Borneole, l,α- und d,β-Camphol, von entgegengesetztem Drehungsvermögen. Diese treten paarweise zu inaktiven (racemischen) Verbindungen zusammen. Die Borneole des einen Typus sind stabil, die des zweiten labil; bei dem Kochen der direkt erhaltenen Gemische für sich oder mit Natrium, sowie beim Erhitzen mit Stearinsäure auf 275° wird nämlich die Drehung erhöht (Montgolfier). Haller benutzte seinerseits die Acetate zur Abscheidung der beständigen Borneole.

Da bei der Verwandlung von Campher in Borneol:



ein neues asymmetrisches System (mit einem Stern bezeichnet) hinzukommt, so würde die Isomerie am einfachsten dadurch erklärlich, daß die beiden aus je einem Campher erhaltenen Borneole cistrans-stereomer wären, eine Ansicht, die von Haller und anderen Forschern aus-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3384 (1891). — [2]) Americ. chem. Journ. **5**, 270 (1883); **6**, 404 (1884); vgl. Immendorff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1036 (1884). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 225 (1885). — [4]) Ber. d. deutsch chem. Ges. **21**, Ref., S 321 (1888); **22**, 912 (1889). — [5]) Dissertation. Paris 1878; Ann. chim. phys. [5] **14**, 38 (1878). — [6]) Ibid. [6] **27**, 414 (1892); Compt. rend. **105**, 229 (1887); **109**, 30 (1889).

gesprochen worden ist. Auf Grund einer eingehenden Untersuchung[1]) von Bertram und Wahlbaum ist ferner gezeigt worden, daß in dem nach dem Wallachschen (Baubignyschen) Verfahren dargestellten Rohborneol sogenanntes Isoborneol zu etwa 20 Proz. vorhanden ist, welches auch in Form seines Essigesters aus Camphen entsteht, wenn dieser Kohlenwasserstoff mit Eisessig und Schwefelsäure erwärmt wird. Diese Isoborneole sind mit den β-Campholen Montgolfiers und Hallers identisch, woraus Bertram und Wahlbaum den Schluß ziehen, daß die Borneole und die Isoborneole stereomer sind. Nach späteren Untersuchungen (vgl. S. 152 u. 154) scheinen indes die Isoborneole nicht das Kohlenstoffskelett des Camphers, sondern das des Camphens zu enthalten; aus dem Grunde werden sie unter Camphen (s. dieses) beschrieben. Da andere unsymmetrisch gebaute Ketone zwei stereomere sekundäre Alkohole geben, so scheint indes durch die bisherigen Untersuchungen die Frage über die Isomerie der verschiedenen Borneole noch nicht erledigt zu sein. Haller[2]) ist der Meinung, daß die aus Campher erhaltenen Borneole und Isoborneole (Camphole) stereomer und nicht strukturisomer sind. Eine erneute genaue Untersuchung über die Beziehungen der Borneole und der Isoborneole (β-Camphole) wäre daher sehr erwünscht.

d- und l-Borneol schmelzen bei 203 bis 204° und sieden bei 212°. Das Drehungsvermögen des natürlichen Borneocamphers beträgt in Alkohol ($p = 20$) $[\alpha]_D = +37{,}44$. Haller fand für künstliches d,α-Camphol $[\alpha]_D = +37{,}63$. Durch Verseifen der S. 992 erwähnten reinen Bornylxanthogenate mit alkoholischem Kali erhielt Tschugaeff[3]) die Borneole in besonders reinem Zustande vom Schmelzp. 208° und der Drehung + 38,39 bzw. — 38,23 (Lösung in Toluol von C = 11,75 bzw. 13,124).

Der d-Bornylmethyläther, $C_{10}H_{17}.OCH_3$, siedet bei 193,5 bis 195° (Druck 752 mm), der d-Bornyläthyläther, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$, bei 204 bis 204,5° (Brühl[4]).

Die Acetate der Borneole, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, schmelzen bei 24° und sieden bei 225 bis 227°. $[\alpha]_D$ beträgt + 44,38 bis 44,97 bzw. — 44,02 bis — 44,45° (Haller[5]).

Außerdem ist eine Menge von Estern der Borneole von Haller[6]), von Bertram und Wahlbaum[7]), von Minguin und de Bollemont[8]) und anderen dargestellt worden. Nach Haller[9]) und Minguin[10])

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 12 (1894). — [2]) Privatmitteilung. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 988 (1904); Chem. Centralbl. **1905**, I, 94. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3714 (1891). — [5]) Compt. rend. **109**, 30 (1889). — [6]) Compt. rend. **108**, 410, 456 (1889); **110**, 581 (1890). — [7]) Arch. Pharm. **231**, 303 (1893). — [8]) Compt. rend. **136**, 238 (1903). — [9]) Ibid. **112**, 143 (1891). — [10]) Ibid. **116**, 889 (1893).

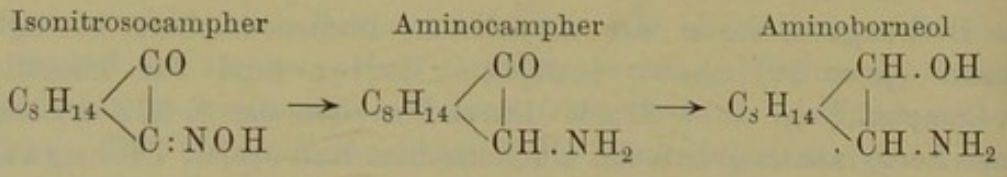
treten die Borneole mit Chloral und Bromal zu Verbindungen zusammen, welche dem Chloralkoholat entsprechen. Die Chloralverbindung, $CCl_3.CH<^{O.C_{10}H_{17}}_{OH}$, schmilzt bei 55 bis 56°, die Bromalverbindung bei 98 bis 99°.

Das Bornylphenylurethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Carbanil auf Borneol und schmilzt bei 138 bis 139°[1]).

Eine partielle Synthese des Borneols gelingt durch Einwirkung verschiedener Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure bzw. Benzoësäure[2]) und Oxalsäure[3]) auf die Pinene und entsprechen dem auf gleichem Wege erhaltenen Bornylhalogenäther (Pinenhydrochlorid usw., S. 150). Sie dienen zur künstlichen Darstellung des Camphers und werden daher unter diesem Körper besprochen.

Racemisches Borneol (r-α-Camphol), $C_{10}H_{17}.OH$, durch Zusammenmischen von d- und l-Borneol erhalten (Haller[4]), schmilzt bei 210,3°. Das Acetat ist flüssig, das Urethan zeigt den Schmelzp. 140°.

Aminoborneol, $C_{10}H_{16}(NH_2).OH$, oder Amino-3-campha-nol-2 stellten Duden und Macintyre[5]) durch Reduktion des aus Isonitrosocampher entstehenden Aminocamphers mit Natrium und Alkohol dar:



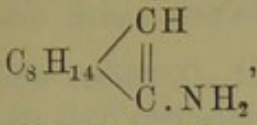
Es kristallisiert aus feuchtem Äther in dicken, wasserhaltigen Platten, welche bei etwa 90° wasserfrei werden, bei 187° schmelzen und bei 264° (Druck 751 mm) sieden. Die Base ist in Wasser schwer löslich, riecht eigentümlich durchdringend und sublimiert leicht.

Das Hydrochlorid ist in Wasser leicht löslich. Es bildet mit Kaliumcyanat den Harnstoff, $C_{10}H_{16}(OH).NH.CO.NH_2$, welcher bei 177° schmilzt. Die Acetylverbindung, welche mit Acetanhydrid entsteht, zeigt den Schmelzp. 170°.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aminoborneol entsteht Amino-3-chlor-2-camphan, $C_8H_{14}<^{CH.Cl}_{CH.NH_2}$, welches

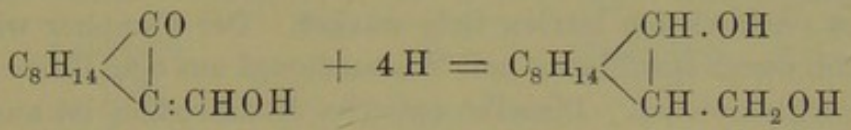
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 115 (1887); Bertram und Wahlbaum, loc. cit. — [2]) Bouchardat und Lafont, Ann. chim. phys. [6] **16**, 236 (1889); Bouchardat und Tardy, Compt. rend. **120**, 1417 (1895). — [3]) Chem. Centralbl. **1902**, II, 975; vgl. Schindelmeiser, ibid. **1903**, I, 515. — [4]) Compt. rend. **105**, 68 (1887); **110**, 151 (1890). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1902 (1898); **33**, 481 (1900).

durch Natronlauge in das ungesättigte Amino-3-bornylen (Camphenamin),  , verwandelt wird.

In der Patentliteratur[1]) finden sich Angaben über Alkohole, die sich von dem homologen 3-Methylcamphan oder 1,3,7,7-Tetramethylbicyklo-[1,2,2]-hexan ableiten.

Reduziert man Oxymethylencampher mit Natrium in alkoholischer oder amylalkoholischer Lösung, so entsteht nach der Gleichung



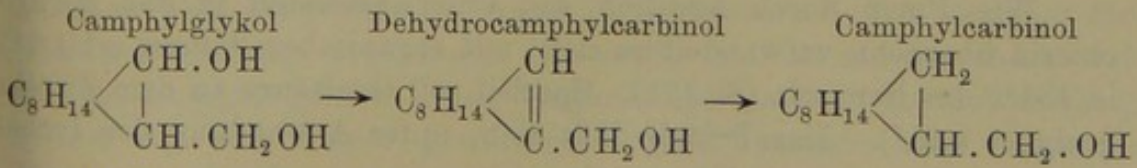
Camphylglykol, $C_{11}H_{18}(OH)_2$, als durchscheinende, geruchlose, campherartige Masse, welche mehrere Stereoisomeren enthält und bei 174 bis 176° (20 mm) siedet. Bei dem auf die Bereitung von Dehydrocamphylcarbinol gerichteten Verfahren (siehe unten) bleibt die eine Komponente der Mischung, der trans-Camphylglykol unangegriffen. Er kristallisiert aus Benzol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 117 bis 118°.

Wird das ursprüngliche Gemenge der Stereomeren in geschmolzenem Zustande oder besser, in heißer Benzollösung mit trockenem Chlorwasserstoff bis zur Sättigung behandelt und das Produkt mit überschüssiger Sodalösung im Dampfstrome destilliert, so geht

Dehydrocamphylcarbinol, $C_{11}H_{17}.OH$, als vanillinartig riechende, aus langen Nadeln bestehende, bei 128 bis 129° (10 mm) siedende Kristallmasse über, während der obengenannte trans-Camphylglykol zurückbleibt. Ersterer läßt sich mit Natrium und Alkohol zu

Camphylcarbinol, $C_{11}H_{19}.OH$, hydrieren, welcher mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und in Nadeln vom Schmelzp. 62 bis 64° kristallisiert.

Die Bildung der beiden letzteren Körper wird durch folgende Formeln erläutert:



Der Dehydrocamphylcarbinol ist also ein primärer Alkohol, der sich vom Bornylen herleitet, Camphylcarbinol ein primärer, homologer Alkohol der Camphanreihe. Sie finden zur Bereitung von Riechstoffen Verwendung.

---

[1]) Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Kl. 120; Nr. 127855 sowie Nr. 123909 vom 22. Mai 1900; Chem. Centralbl. **1901**, II, 796; **1902**, I, 385.

d) Campher und Derivate.

Die ältere Geschichte des Camphers, $C_{10}H_{16}O$, dieses wichtigsten Derivates des Camphans, wurde schon im theoretischen Teil (S. 9 u. 10) berührt. Dieser Körper trägt zum Unterschied von Borneocampher auch den Namen Japancampher und Laurineencampher. Er kommt in der Natur fertig gebildet in dem Campherbaume (*Laurus Camphora*, *Cinnamomum Camphora*) vor, welcher in den östlichen Provinzen von Mittelchina, auf der Insel Hainan sowie in Formosa einheimisch ist und besonders reichlich am letzten Orte wächst. Der Campher wird, neben Campheröl, durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Holze gewonnen und ist rechtsdrehend. Dieselbe optische Modifikation ist auch in dem Campherblätteröl, Sassafrasöl, Zimtwurzelöl, Réunion-Basilicumöl, Spikund Rosmarinöl in kleineren Mengen enthalten [1]). Der l-Campher kommdagegen nur im Mutterkrautöl (*Matricaria parthenium*), Salbei- und Rainfairöl vor. Beide Modifikationen entstehen, wie erwähnt, durch Oxydation der zugehörigen Borneole (S. 956) und Isoborneole (S. 1002).

Campher wird durch trockene Destillation des homocamphersauren Bleies (Haller [2]) und Calciums (Bredt und Rosenberg [3]) (vgl. S. 201) durch eine partielle Synthese erhalten, und ist, nachdem die vollständige Synthese der Camphersäure (vgl. S. 209) von Komppa [4]) ausgeführt worden, nunmehr auch der totalen Synthese zugänglich.

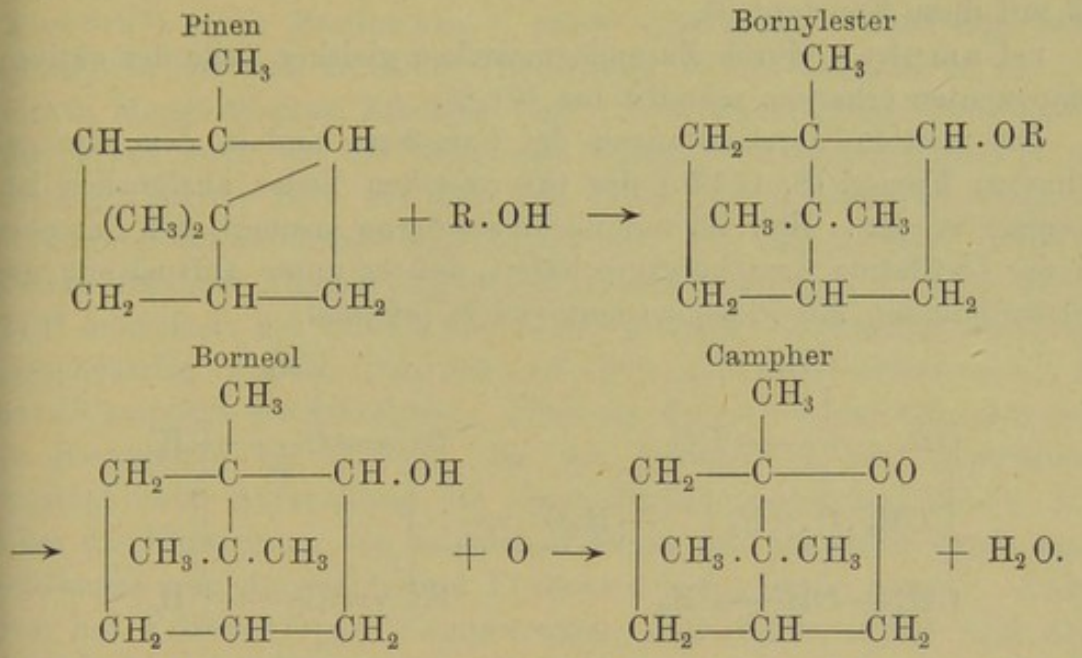
In den letzten Jahren, nachdem die Ausfuhr des Camphers von Formosa ein japanisches Staatsmonopol und der Preis dadurch wesentlich gesteigert worden ist, sind Versuche gemacht, den Campher, vom Pinen ausgehend, künstlich darzustellen. Unter den älteren Versuchen in dieser Richtung ist zu erwähnen die von Marsh und Stockdale [5]) ausgeführte Verwandlung des Pinens in das Hydrochlorid (Bornylchlorid), Erhitzen dieses Körpers mit Kaliumacetat und Eisessig auf 250°, Verseifen des Bornylacetats und Oxydation des Borneols. Die Ausbeute ist jedoch wenig befriedigend. Die späteren beruhen auf folgenden Ergebnissen:

Wie Pinen durch Addition von Chlorwasserstoff in das Bornylchlorid übergeht, verwandelt es sich, mit organischen Säuren erhitzt [6]), in Ester des Borneols (S. 931). Speziell soll Oxalsäure zu dem Zwecke geeignet sein [7]). Das Prinzip läßt sich, unter Anwendung der früher

---

[1]) Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 227 (1899). — [2]) Mitteilung an die Société chim. de Paris, den 2. Juni 1887 [Revue Scientifique (Octobre 1887)]; vgl. Bull. soc. chim. [3] **15**, 324 (1886). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **289**, 5 (1896). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4332 (1903). — [5]) Journ. Chem. Soc. **57**, 961 (1890); Chem. Centralbl. **1891**, I, 78. — [6]) Vgl. Bouchardat und Lafont, Ann. chim. phys. [6] **16**, 236 (1889); Bouchardat u. Tardy, Compt. rend. **120**, 1417 (1895). — [7]) D. R.-P. Nr. 134553; The Ampere Electro-chemical Company, Chem. Centralbl. **1902**, II, 975; vgl. dagegen Schindelmeiser, ibid. **1903**, I, 515.

(S. 209 ff.) ausführlich erläuterten Bredtschen Campherformel, durch folgendes Schema veranschaulichen:



Statt Oxalsäure soll auch Salicylsäure für die Verwandlung anwendbar sein.

Da Campher auch durch Oxydation von Camphen mit dem Chromsäuregemisch erhalten wird [1]), und der genannte Kohlenwasserstoff aus dem aus Pinen erhältlichen Bornylchlorid (vgl. S. 150) entsteht, so liegt in diesen Reaktionen eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung des Camphers vor; tatsächlich soll diese Methode, welche bessere Aussichten zur Verwertung im großen wie die erste zu haben scheint, in der Technik Eingang gefunden haben. Der Vorgang, welcher nur in saurer Lösung durchführbar ist, ist wohl so zu deuten, daß zunächst ein Molekül Wasser an das Camphen herantritt, unter Bildung von Isoborneol, welches dann durch Oxydation in Campher übergeht [2]).

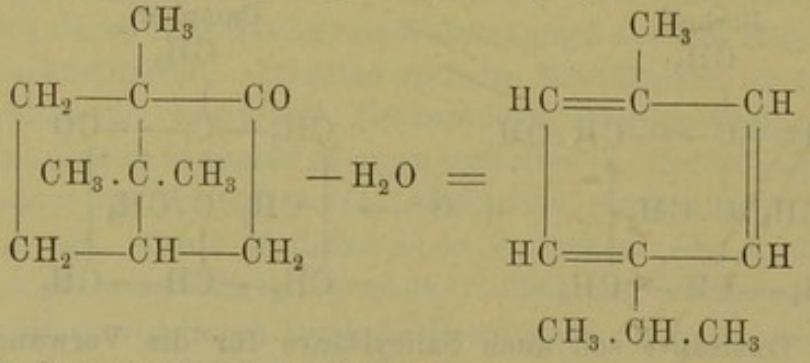
d- und l-Campher stellen zähe, körnig kristallinische, durchscheinend weiße Substanzen dar, welche in verschlossenen Gefässen leicht in wohl ausgebildeten Kristallen sublimieren. Der Campher löst sich leicht in allen organischen Solventien und besitzt den charakteristischen Camphergeruch. Mit Wasserdämpfen außerordentlich flüchtig, nimmt ein auf Wasser geworfenes Stück Campher eine rotierende Bewegung an. Das spezifische Gewicht, an l-Campher bestimmt, beträgt bei 18° 0,9853 [3]). Der Siedepunkt beträgt 209° (Quecksilber im Dampf [4]), der Schmelzpunkt liegt bei 178,4°. In 20 proz. alkoholischer Lösung

[1]) Armstrong und Tilden, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1756 (1879); Kachler und Spitzer, Ann. Chem. Pharm. **200**, 355 (1880). — [2]) Vgl. Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3422, 3430 (1900). — [3]) Chautard, Jahresber. d. Chem. **1863**, 555. — [4]) Förster, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2983 (1890).

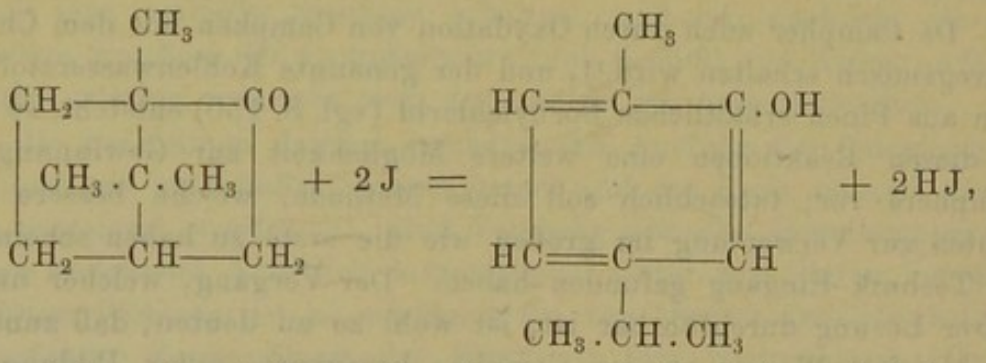
zeigen d- und l-Campher das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = \pm 44{,}22$ [1]); die Konzentration und Natur des Lösungsmittels sind doch von Einfluß auf diese Konstante [2]).

r-Campher, durch Zusammenmischen gleicher Teile der aktiven Komponenten erhalten, schmilzt bei 178,6°.

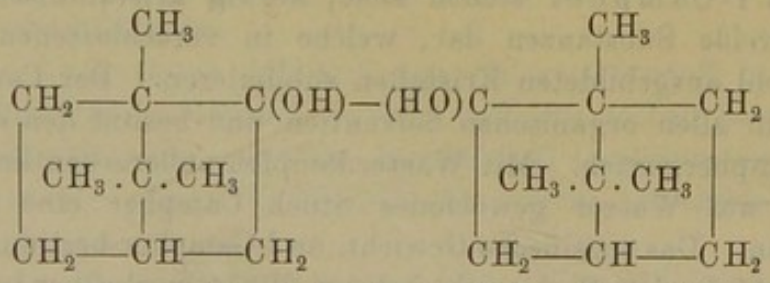
Die meisten Umwandlungen des Camphers sind in dem ihm gewidmeten Kapitel (S. 194 ff.) des theoretischen Teiles ausführlich besprochen worden. Hier sei nur nochmals daran erinnert, daß Campher bei der Oxydation Camphersäure liefert, daß er unter Aufspaltung der Brückenbindung mit Phosphorpentoxyd in p-Cymol:



mit Jod in Carvacrol verwandelt wird:



sowie daß er durch Reduktion in Borneol (S. 956) und Isoborneol (S. 957) übergeht. Wenn dies in indifferenten Lösungsmitteln stattfindet, so entsteht nebenbei Campherpinakon:



ein Körper, der in großen tetraëderähnlichen Kristallen vom Schmelzpunkt 157 bis 158° auftritt (Beckmann [3]).

---

[1]) Beckmann, Ann. Chem. Pharm. **250**, 352 (1889). — [2]) Landolt, ibid. **189**, 333 (1877); Rimbach, Zeitschr. phys. Chem. **9**, 701 (1892); Schlundt, Chem. Centralbl. **1903**, I, 1223. — [3]) Ber. d. deutsch. chem Ges. **22**, 912 (1889); **27**, 2348 (1894); Ann. Chem. Pharm. **292**, 1 (1896).

Das Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, eignet sich am besten zur Identifizierung des Camphers. Der Körper wurde von Nägeli[1]) entdeckt und von Auwers[2]) sowie Beckmann[3]) näher untersucht. Nach dem Letztgenannten löst man zu seiner Darstellung 20 Tle. Campher in der $2^1/_2$-fachen Menge 90proz. Alkohols, fügt 12 Tle. Hydroxylaminhydrochlorid und etwas mehr als die berechnete Menge Natriumbicarbonat zu und erwärmt längere Zeit, bis sich eine Probe des Reaktionsproduktes in verdünnter Schwefelsäure vollkommen löst. Das Campheroxim bildet aus Petroläther oder Alkohol monosymmetrische Kristalle, welche bei 118 bis 119° schmelzen, bei 249 bis 250° unter geringer Zersetzung sieden und campherartig riechen. Das Oxim des d-Camphers ist linksdrehend, das des l-Camphers rechtsdrehend. Über die Reduktion des Campheroxims zu Bornylamin vgl. S. 953. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht unter Aufspaltung des einen Ringes Campholennitril (S. 211). Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Oxim liegen Beobachtungen von Angeli[4]) und Tiemann[5]) vor (siehe unten). Außerdem hat Forster[6]) das Campheroxim, seine Salze, Äther und Acylderivate eingehend untersucht.

Das p-Bromphenylhydrazon des Camphers, $C_{10}H_{16}:N_2H.C_6H_4Br$, schmilzt bei 101°, das Semicarbazon, $C_{10}H_{16}:N_2H.CO.NH_2$, bei 236 bis 238° (Tiemann[7]).

Campherimin, $C_{10}H_{16}:NH$, entsteht in Form seines bei 158 bis 159° schmelzenden Nitrates, $C_{10}H_{16}:NH.HNO_3$, bei der Einwirkung von Natriumnitrit und Schwefelsäure auf eine ätherische Lösung des Campheroxims (Tiemann[8]) und wird aus dem Nitrat durch Ammoniak ausgefällt. Es ist eine leicht zersetzliche kristallinische Masse, welche bei 95° schmilzt. Durch Kochen mit Natriumbisulfitlösung, sowie durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure:

$$C_8H_{14}\begin{cases}C:NH\\|\\CH_2\end{cases} + H_2O = C_8H_{14}\begin{cases}CO\\|\\CH_2\end{cases} + NH_3$$

wird es in Campher zurückverwandelt. Durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht Methylcampherimin, $C_{10}H_{16}:N.CH_3$, welches auch von Forster[9]) beim Erhitzen von Jodmethyl und Campheroxim auf 120 bis 140° erhalten wurde. Das zuerst gebildete Hydrojodid,

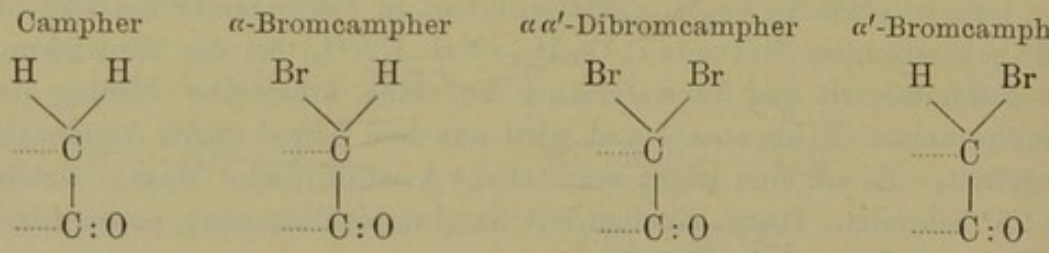
---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 497 (1883). — [2]) Ibid. **22**, 605 (1889); vgl. Bertram und Wahlbaum, Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 10 (1894); Bredt und Rosenberg, Ann. Chem. Pharm. **289**, 6 (1896). — [3]) Ibid. **250**, 354 (1889). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1077, 1127, Ref., S. 618 (1895); Chem. Centralbl. **1896**, I, 369; **1905**, II, 623. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1079 (1895). — [6]) Journ. chem. Soc. **71**, 191, 1030 (1897). — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2191 (1895). — [8]) Ibid. **28**, 1080 (1895); Mahla und Tiemann, ibid. **29**, 2807 (1896). — [9]) Journ. chem. Soc. **71**, 191 (1897).

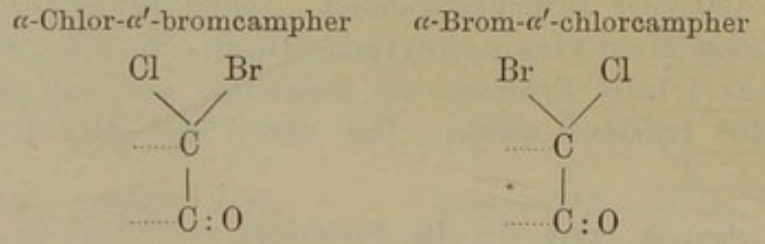
$C_{11}H_{19}N.HJ$, schmilzt bei 285° und läßt auf Zusatz von Ätznatron die freie Base ausfallen, welche piperidinartig riecht, bei 203° siedet und linksdrehend ist ($[\alpha]_D = -23{,}6°$).

1. Die Substitutionsprodukte des Camphers.

Chlor und Brom, Salpetersäure sowie Schwefelsäure vermögen Wasserstoffatome im Campher zum Teil sehr leicht zu substituieren. Am leichtesten ersetzt der Substituent die leicht beweglichen Wasserstoffatome der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe. Diese Derivate werden α-Derivate genannt und enthalten die substituierende Gruppe in der Stellung 3 des Camphankernes (S. 947). Treten zwei Substituenten in die Methylengruppe ein, so hat man es nach der Nomenklatur von Lowry[1]) mit $\alpha\alpha'$-Verbindungen zu tun, worin α die Stellung desjenigen Wasserstoffatomes bezeichnet, die am leichtesten substituierbar ist; so enthält z. B. der aus Campher durch Einwirkung von Brom leicht gebildete Monobromcampher das Bromatom in der α-Stellung. Bei weiterer Einwirkung von Brom auf α-Bromcampher entsteht dann der $\alpha\alpha'$-Bromcampher. Die gegenseitige Lage der Substituenten wird durch das folgende, räumlich gedachte Schema ersichtlich, in welchem nur die Methylengruppe und die Carbonylgruppe des Camphers zum Vorschein kommen:



Die Monoderivate, z. B. α- und α'-Bromcampher, sind natürlich immer miteinander stereoisomer; die Biderivate zeigen aber Stereoisomerie nur in dem Falle, wenn zwei ungleiche Substituenten in die Methylengruppe eintreten, z. B.:



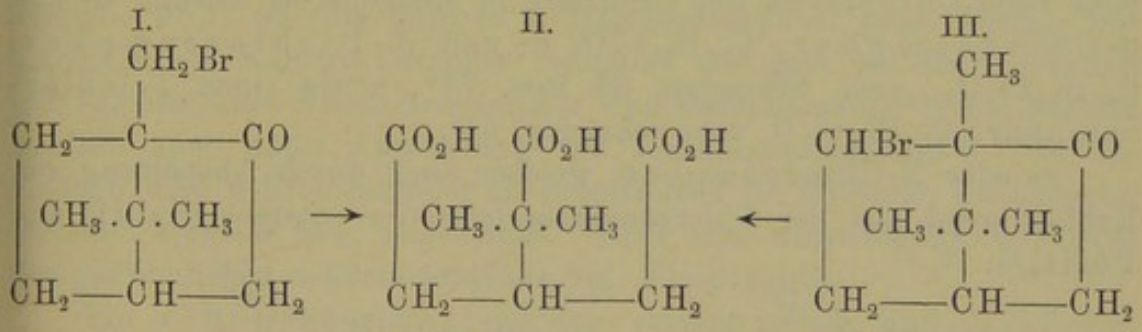
Tatsächlich ist es Lowry gelungen, durch Chlorieren von α-Bromcampher zwei verschiedene Chlorbromcampher zu erhalten, welche auch beim Bromieren von α-Chlorcampher entstehen. Dementsprechend trat durch Bromieren von α-Bromcampher nur ein einziger $\alpha\alpha'$-Dibrom-

[1]) Journ. chem. Soc. 73, 569 (1898).

campher auf, weil das α-System dabei nicht wie im vorigen Falle asymmetrisch ist.

Die Derivate der α-Gruppe (α- und α'-Derivate) sind dadurch gekennzeichnet, daß sie bei der Oxydation mit Salpetersäure (ein Zusatz von Silbernitrat begünstigt die Oxydation) in Camphersäure übergehen.

Eine zweite Gruppe von Campherderivaten, welche auch durch direkte Substitution entstehen, enthalten die Substituenten an einem Kohlenstoffatom außerhalb der Gruppierung $-CH_2.CO-$. In diesen als β-Derivate bezeichneten Verbindungen ist die Stellung der Substituenten nicht sicher festgestellt. Soweit bekannt, liefern sie bei der Oxydation mit Salpetersäure nur ausnahmsweise substituierte Camphersäuren, sondern werden anderweitig aufgespalten. So erhielten Armstrong und Lowry[1]) aus dem β-Bromcampher β-Bromcamphersäure und Isocamphoronsäure (vgl. S. 178). Daraus läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß der β-Bromcampher entweder ein Brom-10-camphanon-2 (I.) oder ein Brom-6-camphanon-2 (III.) ist, weil nur dadurch die Bildung von Isocamphoronsäure (II.)[2]) erklärlich wird (vgl. unter β-Camphersulfonsäure):



Von diesen Formeln erscheint III. wahrscheinlicher.

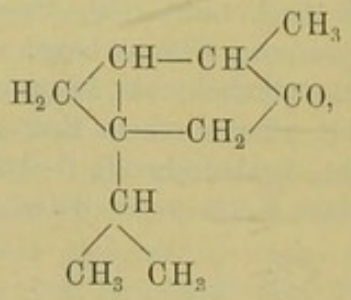
Übrigens ist zu bemerken, daß nicht alle als β-Derivate bezeichneten Substitutionsprodukte des Camphers den Substituenten in der angegebenen Stellung enthalten. Diese Bezeichnung ist, besonders von älteren Autoren, auch für die eine von zwei α-substituierten Verbindungen angewandt worden.

Eine dritte Klasse von Monosubstitutionsprodukten stellen die π-Derivate dar, welche nach den Untersuchungen von Kipping und seinen Schülern[3]) den Substituenten in einer der beiden Methylgruppen des Brückenkohlenstoffes, und daher in der Stellung 8 enthalten. Sie entstehen sämtlich über die π-Campher- bzw. α-Halogen-π-sulfonsäuren, deren Chloride bzw. Bromide beim Erhitzen Schwefeldioxyd entbinden, wobei das π-Halogenatom an die Stelle des Sulfonsäurerestes eintritt, z. B.:

---

[1]) Journ. chem. Soc. **81**, 1462 (1902). — [2]) Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2612 (1896). — [3]) Journ. chem Soc. **69**, 913 (1896).

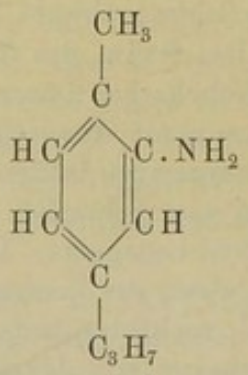
vermögen (Tschugaeff[1]) findet durch die Annahme (vgl. S. 282) eine genügende Erklärung, daß es einen Cyklopropanring in Übereinstimmung mit folgender von Semmler[2]) vorgeschlagenen Konstitution (S. 189)



enthält, wonach es Methyl-2-isopropyl-5-bicyklo-[0,1,3]-hexanon-3 wäre.

Thujon verbindet sich, wie schon angegeben, mit Natriumbisulfit, und verhält sich in dieser Hinsicht von dem Campher und dem Fenchon abweichend. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur wird es in das isomere Carvotanaceton umgelagert (Semmler, vgl. S. 756), mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht es in Isothujon, ein Dimethyl-isopropylcyklopentenon (S. 555), über (Wallach[3]). Derselbe fand, daß Thujon beim Kochen mit Ferrichlorid Carvacrol liefert.

Das Oxim des β-Thujons siedet unter 20 mm Druck bei 135 bis 136° und erstarrt, wenn es aus einem über die Bisulfitverbindung gereinigten Thujon dargestellt worden ist, in der Vorlage zu langen, bei 54 bis 55° schmelzenden Nadeln, wie oben angegeben wurde. Bei der Reduktion geht es in Thujylamin (s. unten) über, erwärmt man es mit alkoholischer Schwefelsäure, so entsteht folgendes Cymidin oder Carvakrylamin (Semmler):



Das Tribromid, $C_{10}H_{13}Br_3O$, ist für das Thujon charakteristisch. Es wird dargestellt durch Auflösen von 5 g Thujon in 30 ccm Petroläther und Zugabe von 5 ccm Brom auf einmal. Nach der plötzlich eintretenden stürmischen Reaktion scheidet sich das Tribromid beim Ver-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3122 (1900). — [2]) Ibid. **33**, 275 (1900); **36**, 4367 (1903). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 164 (1893); **286**, 109 (1895).

Ein dritter Chlorcampher, dessen Einheitlichkeit bis auf weiteres zweifelhaft erscheint, ist von Wheeler[1]) durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Campher erhalten worden und schmilzt bei 95°.

π-Chlorcampher, $C_{10}H_{15}ClO$, entsteht nach Kipping und Pope[2]) durch Erhitzen von Camphersulfonsäurechlorid (vgl. oben). Er ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, rechtsdrehend und leicht sublimierend. Schmelzp. 139 bis 139,3°. Der entsprechende inaktive π-Chlorcampher schmilzt bei 138 bis 138,3° und ist dimorph.

α-Bromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, entsteht aus dem von Laurent[3]) zuerst beobachteten, schön orangerot kristallisierenden Dibromid des Camphers, wenn es in geschlossenen Gefässen erhitzt wird (Swarts[4]). Man erhält ihn am besten durch Lösen von Campher (30 Tle.) in Chloroform (18 Tle.), Zusatz von Brom (32 Tle.) und Abdestillieren des Chloroforms nach einigen Stunden; der Rückstand wird mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Äther[5]) oder besser aus Methylalkohol umkristallisiert.

α-Bromcampher bildet monokline Prismen[6]), welche bei 76° schmelzen und bei 274°[7]) sieden; $[\alpha]_D = +139°$. Er riecht campherähnlich, wird, wie die übrigen α-Halogencampher, beim Kochen mit alkoholischem Kali zu Campher reduziert und gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Bromnitrocampher und Camphersäure[8]); die letztere entsteht auch unter Anwendung von Kaliumpermanganat[9]). In der Medizin wird α-Bromcampher als Schlafmittel bei Hysterie, Trunksucht, Delirium tremens usw. angewandt. Über eine unbeständige Isoform des gewöhnlichen α-Bromcamphers vgl. Kipping[10]).

Ein α'-Bromcampher, mit dem vorigen isomer, und als β-Bromcampher bezeichnet, soll nach Marsh[11]) neben diesem bei der Bromierung des Camphers entstehen und den in Alkohol leichter löslichen Anteil des Reaktionsproduktes bilden; seine Existenz wird aber von anderen Forschern bezweifelt, welche ihn nicht erhalten haben. Der Schmelzpunkt soll bei 61° liegen; $[\alpha]_D$ ist zu + 24,9 gefunden worden.

β-Bromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, welcher weder mit α- noch mit π-Bromcampher identisch ist und das Bromatom nicht in der Methylengruppe enthält, da es (vgl. auch oben) bei der Oxydation die bei 208 bis 210° schmelzende β-Bromcamphersäure, $C_{10}H_{15}BrO_4$, liefert,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **146**, 83 (1868); vgl. Cazeneuve, Compt. rend. **109**, 229 (1889). — [2]) Journ. Chem. Soc. **67**, 371 (1895); Chem. Centralbl. **1896**, I, 441. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **48**, 251 (1843). — [4]) Jahresber. **1862**, 462. — [5]) Keller, ibid. **1880**, 726; vgl. Maisch, ibid. **1873**, 499; Gault, ibid. **1874**, 538. — [6]) Montgolfier, Ann. chim. phys. [5] **14**, 110 (1878). — [7]) Perkin, Ann. Chem. Pharm., Suppl. **4**, 125 (1865). — [8]) Alvisi, Chem. Centralbl. **1892**, I, 200. — [9]) Balbiano, Gazz. chim. Ital. **17**, 242 (1887). — [10]) Chem. Centralbl. **1905**, I, 1469. — [11]) Journ. Chem. Soc. **57**, 82 (1890); **59**, 968 (1891).

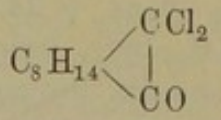
haben gleichzeitig Armstrong und Lowry[1]) sowie Forster[2]) erhalten. Erstere stellten es durch Erhitzen des Bromids der Reychlerschen Camphersulfonsäure (S. 972), letzterer durch Einwirkung von Brom auf Hydroxycamphen (S. 993) in Gegenwart von Natriumacetat und Eisessig dar. Es schmilzt bei 78° und zeigt die Drehung $[\alpha]_D = +18°$. Das Oxim schmilzt bei 156°.

π-Bromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, entsteht aus dem Bromid der π-Camphersulfonsäure beim Erhitzen (Kipping und Pope[3]). Er tritt in zwei isomorphen Modifikationen auf, von denen die labile bei 60 bis 63°, die beständige bei 93,4° schmilzt; $[\alpha]_D = +116°$. Auch der in gleicherweise dargestellte inaktive π-Bromcampher ist dimorph. Schmelzp. 92,7°.

α-Jodcampher, $C_{10}H_{15}JO$, entsteht nach Haller[4]) durch Einwirkung von Jodcyan bzw. von Jod auf Natriumcampher in Toluol. Nach Brühl[5]) erhält man ihn leichter durch Einwirkung von Natriumstaub auf eine ätherische Lösung des Camphers und Zugabe von Jod zu dem Produkt, ferner aus Jodformylcampher, $C_{10}H_{14}OJ.CHO$, aus αα'-Dijodcampher beim kurzen Kochen mit alkoholischem Kali und durch einige andere Methoden. Der Körper bildet farblose Kristalle, die bei 42 bis 43° schmelzen und wie α-Chlor- und α-Bromcampher riechen; $[\alpha]_D = +160{,}42$.

b) Dihalogenderivate. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Campher bzw. auf α-Chlor- und α-Bromcampher entstehen verschiedene Dichlor-, Dibrom- und Chlorbromcampher, worin wenigstens das eine Halogenatom in der α-Stellung vorhanden ist.

Die von Cazeneuve erhaltenen beiden Dichlorcampher, $C_{10}H_{14}Cl_2O$, wurden schon S. 966 kurz erwähnt. Der bei 96° schmelzende Dichlorcampher dieses Forschers ist nach Lowry[6]) der αα'-Dichlorcampher und besitzt die Konstitution

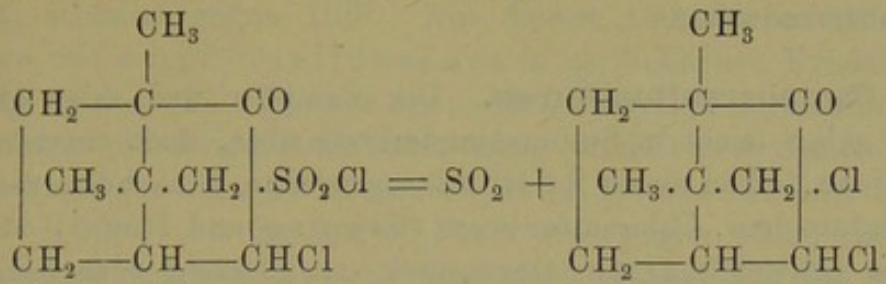


Er dreht nach rechts und zeigt $[\alpha]_D = +57°$. Die Stellung des zweiten Chloratoms in dem zweiten, bei 77° schmelzenden Dichlorcampher von Cazeneuve ist nicht bestimmt worden. Vielleicht liegt in demselben, falls er überhaupt ein einheitlicher Körper ist, die αβ-Verbindung vor.

---

[1]) Chem. Centralbl. **1902**, I, 196. — [2]) Ibid. **1902**, I, 196. — [3]) Journ. Chem. Soc. **67**, 371 (1895). — [4]) Dissertation. Nancy 1879; Compt. rend. **87**, 695, 843 (1878). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2168, 2172 (1904). — [6]) Journ. Chem. Soc. **73**, 569 (1898).

α-π-Dichlorcampher, $C_{10}H_{14}Cl_2O$, entsteht aus dem α-Chlorcamphersulfochlorid beim Erhitzen (Kipping und Pope[1]):



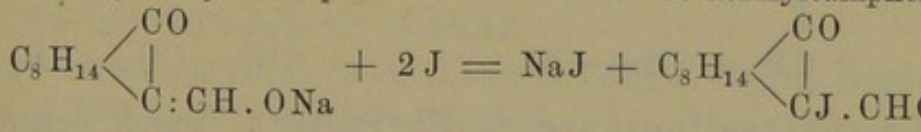
Derselbe ist ein bei 118 bis 118,5° schmelzender Körper; $[\alpha]_D = +86{,}74$. Er wird von Natriumamalgam zu π-Chlorcampher reduziert.

Bei der Einwirkung der berechneten Menge Brom auf α-Bromcampher entstehen nach Kachler und Spitzer[2]) zwei Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$, welche bei 61 bzw. 115° schmelzen. Nach Lowry stellt ersterer den $\alpha\alpha'$-Dibromcampher, letzterer den $\alpha\beta$-Dibromcampher dar. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt bzw. + 40 und + 100°. Beim Erhitzen in einer Bromwasserstoffatmosphäre geht der bei 115° schmelzende Dibromcampher in das Isomere vom Schmelzp. 61° über.

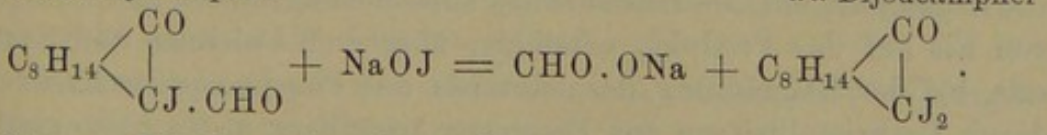
α-π-Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$, α-Chlor-π-Bromcampher, und α-Brom-π-chlorcampher, $C_{10}H_{14}BrClO$, entstehen aus den entsprechenden Sulfonsäuren (Kipping und Pope). Sie schmelzen bei bzw. 152 bis 153°; 138 bis 138,5° und 132 bis 133° und zeigen das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +98{,}85$ bzw. + 85,24 und 107.

$\alpha\alpha_1$-Dijodcampher, $C_{10}H_{14}J_2O$, wurde von Brühl[3]) durch Einwirkung von Jod und Alkali auf den aus Natrium-Oxymethylencampher und Jod erhaltenen Jodformylcampher dargestellt. Es finden dabei folgende Reaktionen statt:

Natriumoxymethylencampher Jodformylcampher



Jodformylcampher $\alpha\alpha$-Dijodcampher



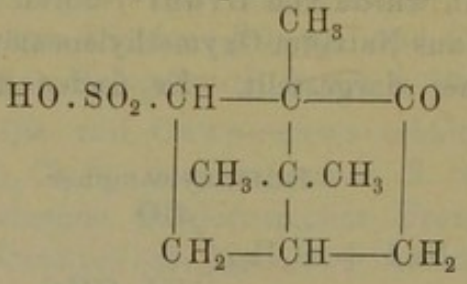
Der $\alpha\alpha_1$-Dijodcampher, dessen Konstitution durch diese Reaktionen sicher feststeht, wird auch direkt aus Oxymethylencampher durch Einwirkung von 2 Molekülen Natriumhydroxyd und 4 Atomen Jod gebildet. Er ist ein kristallinischer gelber Niederschlag, vom Aussehen des Jodoforms, und schmilzt, nach Umlösen in Eisessig in gelben, geruch-

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 371 (1895). — [2]) Monatsh. f. Chemie **3**, 205 (1882); **4**, 480 (1883); vgl. Schiff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1378 (1881); Swarts, ibid. **15**, 1621, 2135 (1882). — [3]) Ibid. **37**, 2156, 2165 (1904).

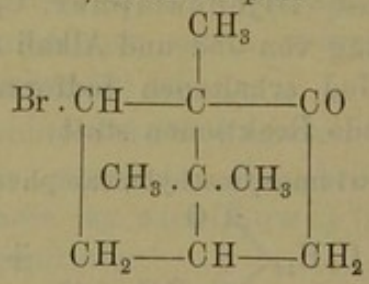
losen Blättchen erhalten, bei 108°. Beim kurzen Kochen mit methyl- alkoholischem Kali wird er zu α-Jodcampher, beim längeren Erhitzen zu Campher reduziert.

c) Camphersulfonsäuren. Der Campher und seine Halogen- derivate gehen leicht in Sulfonsäurederivate über, doch entstehen zwei verschiedene Reihen dieser Substitutionsprodukte, je nachdem rauchende Schwefelsäure bzw. Chlorsulfonsäure (Kipping und Pope[1]) oder konzentrierte Schwefelsäure in Gegenwart von Eisessig oder Essigsäure- anhydrid (Reychler[2]) einwirken. In keinem von beiden Fällen tritt der Sulfonsäurerest in die α-Stellung, sondern entfernter von dem Carbonyl ein. Im ersten Falle werden π-Sulfonsäurederivate (S. 966) gebildet, welche den genannten Rest in einer der beiden Methylgruppen der Gruppierung $CH_3 . C . CH_3$ des Camphers enthalten. Bei der Reychlerschen Art der Sulfonierung werden β-Derivate gebildet, deren Konstitution nicht sicher bekannt ist. Armstrong und Lowry[3], welche die Derivate der Reychlerschen β-Camphersulfonsäure näher studierten, fanden, daß das Bromid derselben beim Erhitzen in β-Brom- campher übergeht, welcher, wie schon S. 965 erwähnt, bei der Oxydation β-Bromcamphersäure und Isocamphoronsäure liefert. Betreffs der Konstitution der β-Camphersulfonsäure bzw. des β-Bromcamphers sind die genannten Forscher der Ansicht, daß die Substituenten in der Stellung (6) des Camphankernes vorhanden sind (vgl. S. 965), entsprechend den Formeln:

β-Camphersulfonsäure



β-Bromcampher



π-Camphersulfonsäure, $C_{10}H_{15}(SO_3H)O$. Durch Behandlung von d-Campher mit Chlorsulfonsäure, ohne Lösungsmittel, und Einwirkung von Eis auf das Produkt, entstehen über dem Calcium- und Natrium- salz, bei der Behandlung des letzteren mit Phosphorpentachlorid, zwei durch Umkristallisieren aus Essigester trennbare π-Camphersulfon- chloride, $C_{10}H_{15}(SO_2Cl)O$, nämlich ein rechtsdrehendes vom Schmelz- punkt 137,5° ($[a]_D = +145°$) und ein linksdrehendes, welches nicht rein dargestellt werden konnte[1]). Das ursprüngliche inaktive bzw.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **63**, 548 (1893); **67**, 371 (1895); Lapworth und Kipping, Chem. Centralbl. **1897**, I, 103; vgl. Marsh und Cousins, Journ. Chem. Soc. **59**, 970 (1890). — [2]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 120 (1898). — [3]) Chem. Centralbl. **1901**, II, 417; **1902**, I, 119, 196; Journ. Chem. Soc. **81**, 1441, 1462, 1469 (1902).

schwach rechtsdrehende Sulfonchlorid, von dem man nicht weiß, ob es eine racemische Verbindung oder nur ein Gemenge der Komponenten darstellt, schmilzt gegen 106°. Aus diesem Chloride erhält man die inaktive π-Camphersulfonsäure in zerfließlichen Kristallen vom Schmelzp. 56 bis 58°. Die aus den beiden Chloriden durch Einwirkung konzentrierter wässeriger Ammoniaklösung erhaltenen π-Camphersulfonamide schmelzen, die rechtsdrehende Form bei 136 bis 137° ($[\alpha]_D = +93{,}6$), die inaktive Form erst gegen 136°, dann nach dem Erstarren bei 122 bis 123° und nach einiger Zeit bei 132°; sie scheint daher dimorph zu sein.

Durch Einwirkung von Phosphorbromid auf das Ammoniumsalz der π-Camphersulfonsäure erhielten Kipping und Pope ebenfalls ein Gemisch von rechts- und linksdrehendem π-Camphersulfonbromid, $C_{10}H_{15}(SO_2Br)O$. Die rechtsdrehende Form schmilzt bei 144 bis 145° ($[\alpha]_D = +145°$) und entsteht in reiner Form aus Phosphorbromid und Ammonium-π-camphersulfonat, welches durch Reduktion des Ammoniumsalzes der α-Bromcampher-π-sulfonsäure mit Zink erhalten wurde.

Aus α-Chlor- und α-Bromcampher entstehen ähnlich die entsprechenden π-Camphersulfonsäurederivate:

α-Chlorcampher-π-sulfonsäure, $C_{10}H_{14}Cl(SO_3H)O$; Schmelzpunkt gegen 125°.

α-Chlorcampher-π-sulfonchlorid, $C_{10}H_{14}Cl(SO_2Cl)O$; Schmelzp. 123 bis 124°; $[\alpha]_D = +110{,}5$.

α-Chlorcampher-π-sulfonbromid, $C_{10}H_{14}Cl(SO_2Br)O$; Schmelzp. 145 bis 147°; $[\alpha]_D = +129{,}8$.

α-Chlorcampher-π-sulfonamid, $C_{10}H_{14}Cl(SO_2NH_2)O$; Schmelzp. 150; $[\alpha]_D = +90{,}16$.

α-Bromcampher-π-sulfonsäure, $C_{10}H_{14}Br(SO_3H)O$; Schmelzpunkt 195 bis 196°; $[\alpha]_D = +88{,}27$.

α-Bromcampher-π-sulfonchlorid, $C_{10}H_{14}Br(SO_2Cl)O$; Schmelzp. 136 bis 137°; $[\alpha]_D = +131$.

α-Bromcampher-π-sulfonbromid, $C_{10}H_{14}Br(SO_2Br)O$; Schmelzpunkt gegen 147°; $[\alpha]_D = +143$.

α-Bromcampher-π-sulfonamid, $C_{10}H_{14}Br(SO_2NH_2)O$; Schmelzp. 145°; $[\alpha]_D = 112{,}4$.

Nach den neuesten Untersuchungen Kippings[1]) treten α-Chlor- und α-Brom-π-camphersulfonsäure in zwei stereomeren Formen, einer cis- und einer trans-Modifikation, auf. Die isomeren Säuren sind in neutralen Lösungen ihrer Salze, in freiem Zustande und in Gegenwart von Mineralsäuren beständig. Bei Gegenwart einer freien Base dagegen, wie Kalium- und Baryumhydroxyd, Indamin usw., gehen die Salze der

[1]) Chem. Centralbl. 1905, I, 1468.

neutralen Form durch eine unbeständige Enolform hindurch in di Isoform über und umgekehrt.

β-Camphersulfonsäure, $C_{10}H_{15}(SO_3H)O$, wurde, wie erwähn von Reychler[1]) dargestellt, und α-Halogenderivate derselben vo Armstrong und Lowry[2]) erhalten und untersucht (über die Kon stitution dieser Verbindungen vgl. S. 970). Die Darstellung der freie Sulfonsäure erfolgt nach Ersterem in der Weise, daß 2 Mol. Essigsäure anhydrid unter Kühlung in einer Kältemischung mit 1 Mol. Schwefe säure (von 66 Bé) versetzt, und zu dem entstandenen Essigschwefe säureanhydrid 1 Mol. grob gepulverter Campher gegeben wird; nac einigen Stunden beginnt die Abscheidung der kristallinischen Campher sulfonsäure, während ein amorphes Isomere, dessen Konstitution un bekannt ist, in den Mutterlaugen bleibt. Die β-Camphersulfonsäur bildet aus Eisessig Prismen, welche bei 193° schmelzen, an feuchte Luft zerfließen und in Wasser leicht löslich sind. Sie bildet gu kristallisierte Salze. Das Chlorid, $C_{10}H_{15}(SO_2Cl)O$, schmilzt bei 6 bis 68°, das daraus mittels konzentriertem Ammoniak dargestellt Amid, $C_{10}H_{15}(SO_2NH_2)O$, tritt in zwei Modifikationen auf, welch durch siedenden Alkohol getrennt werden. Zuerst kristallisieren be 220° schmelzende Blättchen, während kleine Prismen vom Schmelz punkt 132° aus den Mutterlaugen erhalten werden. Die β-Campher sulfonsäure bildet ferner ein bei 177 bis 178° schmelzendes Oxim $C_{10}H_{15}(SO_3H):N.OH$, und Phenylhydrazon, $C_{10}H_{15}(SO_3H).N_2H$ $.C_6H_5$, vom Schmelzp. 235° (Reychler). Das Bromid der β-Campher sulfonsäure, $C_{10}H_{15}(SO_2Br)O$, schmilzt bei 93° und zeigt $[\alpha]_D = +26$ beim Erhitzen wird es in β-Bromcampher verwandelt (S. 967).

Ähnlich geben α-Chlor- und α-Bromcampher mit Schwefelsäur (1 Mol.) und Essigsäureanhydrid (4 Mol.) die entsprechenden Derivate unter denen folgende, welche von Armstrong und Lowry dargestell worden sind, erwähnt sein mögen:

α-Chlorcampher-β-sulfonbromid, $C_{10}H_{14}Cl(SO_2Br)O$, zer setzt sich beim Erhitzen in Schwefeldioxyd und einen bei 98° schmelzen den Chlorbromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$.

α-Bromcampher-β-sulfonbromid, $C_{10}H_{14}Br(SO_2Br)O$, liefer beim Erhitzen auf 130° αβ-Dibromcampher vom Schmelzp. 115 (S. 969).

d) Thioderivate des Camphers. Durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Campher, am besten unter Anwendung von festem Ammoniumsulfid und wenig Alkohol, sowie Erhitzen auf 150°

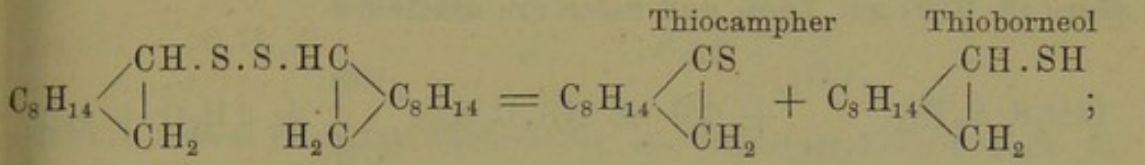
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 120 (1898). — [2]) Chem. Centralbl. **1901**, II 417; **1902**, I, 119, 196; Journ. Chem. Soc. **81**, 1441, 1462, 1469 (1902).

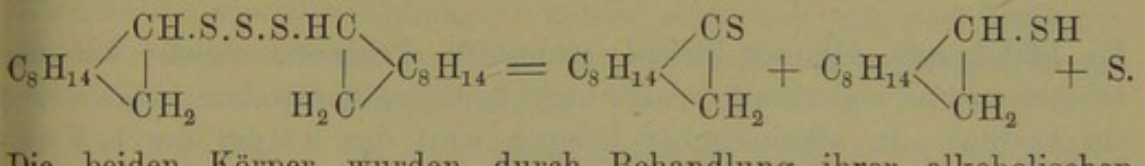
entsteht nach Wuyts[1]) ein Gemenge von einem Di- und einem Trisulfide des Camphers,

$C_9H_{16}{>}CH.S.S.HC{<}C_9H_{16}$ und $C_9H_{16}{>}CH.S.S.S.HC{<}C_9H_{16}$,

welches nicht durch Kristallisation getrennt werden konnte. Beim Erhitzen wird das Gemisch zersetzt, wobei Thiocampher und Thioborneol als wesentliches Produkt entstehen:



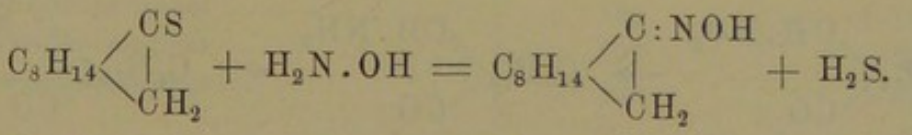
$$C_8H_{14}\begin{cases}CH.S.S.HC\\ CH_2\end{cases}\begin{cases}\\ H_2C\end{cases}C_8H_{14} = C_8H_{14}\begin{cases}CS\\ CH_2\end{cases} + C_8H_{14}\begin{cases}CH.SH\\ CH_2\end{cases};$$



$$C_8H_{14}\begin{cases}CH.S.S.S.HC\\ CH_2\end{cases}\begin{cases}\\ H_2C\end{cases}C_8H_{14} = C_8H_{14}\begin{cases}CS\\ CH_2\end{cases} + C_8H_{14}\begin{cases}CH.SH\\ CH_2\end{cases} + S.$$

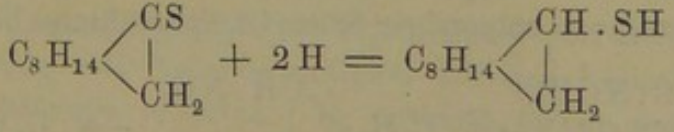
Die beiden Körper wurden durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Bleiacetat getrennt; letzteres wird zugesetzt, bis kein gelber Niederschlag von Bleicamphermercaptid, $(C_{10}H_{17}.S)_2Pb$, mehr entsteht. Aus dem rot gefärbten Filtrate wird nachher der Thiocampher durch Wasser abgeschieden.

Thiocampher, $C_{10}H_{16}S$, von der obigen Struktur, siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 228 bis 230° unter geringer Zersetzung, unter 15 mm bei 104°, und bildet eine campherähnlich durchsichtige Masse von roter Farbe; die aus Alkohol erhaltenen Kristalle sind salmrot und schmelzen bei 119°. Der Geruch ist in frisch destilliertem Zustande nicht unangenehm. Thiocampher läßt sich mit Wasserdampf überdestillieren. Das Drehungsvermögen beträgt in Essigesterlösung $[\alpha]_D = -41°42'$. Von Phenylhydrazin und Hydroxylamin wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung in Campherphenylhydrazon bzw. Campheroxim verwandelt, z. B.:



$$C_8H_{14}\begin{cases}CS\\ CH_2\end{cases} + H_2N.OH = C_8H_{14}\begin{cases}C:NOH\\ CH_2\end{cases} + H_2S.$$

Von Zinkpulver und verdünnter Salzsäure wird Thiocampher zu Thioborneol reduziert:



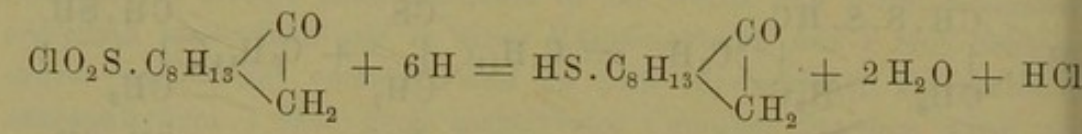
$$C_8H_{14}\begin{cases}CS\\ CH_2\end{cases} + 2H = C_8H_{14}\begin{cases}CH.SH\\ CH_2\end{cases}$$

Thioborneol, $C_{10}H_{17}.SH$ (Bildung und Konstitution siehe oben), ist eine farblose, durchsichtige Masse, welche bei 61 bis 62° schmilzt und bei 224 bis 225° (unter 15 mm bei 98°) siedet. Es riecht eigenartig aber nicht unangenehm. $[\alpha]_D = +21°5'$ [p (in Essigester)

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 863 (1903); vgl. Schlebusch, ibid. 3, 592 (1870).

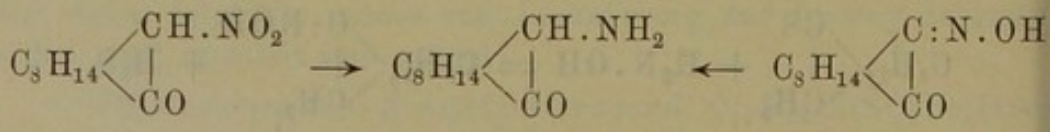
= 3,64] bei 15°. Das Quecksilbermerkaptid, $(C_{10}H_{17}S)_2Hg$, au der alkoholischen Lösung des Thiols mit Merkuriacetat erhalten, desse Alkohollösung mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt ist, kristallisie aus Alkohol in langen, weißen Nadeln, die bei 146 bis 147° schmelze

Campher-β-thiol, $C_{10}H_{15}(SH)O$, wurde von Lowry un Donington[1]) durch Reduktion des Sulfochlorids der β-Camphersulfon säure (S. 972) mit Zinn- und Salzsäure erhalten:

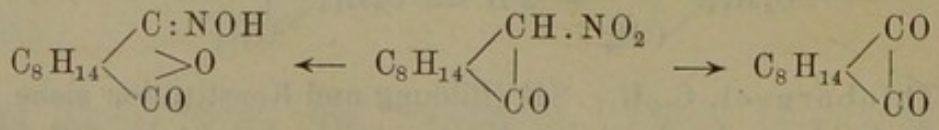


Es bildet aus Alkohol kleine, glänzende Prismen, welche bei 66 schmelzen und eigentümlich, aber nicht unangenehm riechen; $[\alpha]_D = +$ (in Aceton). In alkoholischer Lösung wird der Körper durch Ferr chlorid zu dem Disulfid, $(C_{10}H_{15}OS)_2$, oxydiert, welches bei 224 schmilzt. Das Thiol bildet mit Schwermetallen Merkaptide. Di Acetylverbindung, $C_{10}H_{15}O.S.O.C_2H_3O$, schmilzt bei 38°.

e) Nitrocampher und Derivate. Durch Einwirkung von kon zentrierter Salpetersäure auf α-Bromcampher (R. Schiff[2]) und α-Chlor campher [Schiff und Puliti[3]); Cazeneuve[4])] entstehen halogenisiert Nitrocampher, welche durch Reduktion (Zink und Säuren, Zinkkupfe alkoholisches Kali) Nitrocampher liefern, welcher von den ältere Autoren als ein Gemenge von Isomeren (Stereomeren?) aufgefaßt wurd Lowry[5]), welcher eine eingehende Untersuchung über den Nitro campher ausgeführt hat, zeigte indes, daß nur eine einzige Verbindun zu fassen ist. Die Konstitution derselben geht daraus hervor, daß si einerseits durch Reduktion in Aminocampher übergeht[6]), welcher auc von Isonitrosocampher, der sicher ein α-Derivat ist, erhältlich ist[7]):



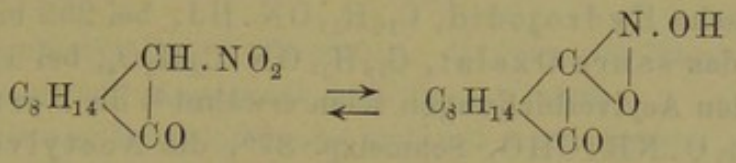
andererseits, daß Nitrocampher durch Kochen mit konzentrierter Salz säure das Oxim des Camphersäureanhydrids (Camphoryloxim), sowi durch Einwirkung von salpetriger Säure Campherchinon liefert (Lowry)



---

[1]) Journ. Chem. Soc. **83**, 479 (1903). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges **13**, 1402 (1880). — [3]) Ibid. **16**, 888 (1883). — [4]) Bull. soc. chim. **39**, 50 (1883); **41**, 286 (1884); **44**, 164 (1885); **47**, 925 (1887); **49**, 92 (1888). — [5]) Chem. Centralbl. **1897**, II, 551; Journ. Chem. Soc. **73**, 986 (1898); **75**, 21 (1899); vgl. Tarugi, Chem. Centralbl. **1894**, II, 437. — [6]) Schiff, loc. cit. — [7]) Claisen und Manasse, Ann. Chem. Pharm. **274**, 90 (1893).

α-Nitrocampher, $C_{10}H_{15}(NO_2)O$, kristallisiert in monoklinen Prismen, welche bei 102° schmelzen; $[\alpha]_D = -104$ (in Benzol: $p = 5$, $t = 15°$). Er ist in Alkalien löslich und bildet sogar mit Schwermetallen Salze (Cazeneuve). Er geht dabei wahrscheinlich in die tautomere Pseudoform über:



welche in freiem Zustande unbeständig ist; vielleicht könnte auch die Multirotation des Nitrocamphers, welche nicht nur mit dem Lösungsmittel, sondern auch mit der Zeit wechselt, auf einer derartigen tautomeren Umlagerung beruhen (Lowry).

Das Anhydrid des α-Nitrocamphers, $C_8H_{14}O.(N_2O_3).C_8H_{14}$, welches von Lowry erhalten worden ist, leitet sich von der Pseudoform ab. Es ist in Weingeist wenig löslich, schmilzt bei 190° unter Zersetzung und dreht nach rechts mit $[\alpha]_D = +187$ (in Benzol: $p = 5$, $t = 21°$).

Halogennitrocampher entstehen, wie erwähnt, durch Erhitzen von Halogencamphern mit konzentrierter Salpetersäure (R. Schiff, Cazeneuve) und ferner durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Nitrocampher (Lowry). Die älteren Angaben beziehen sich auf unreines Material; nach Lowry[1]) existieren folgende vom α-Nitrocampher sich herleitende Derivate, welche er nach der letzteren Methode darstellte:

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$ (Chloroform)
α-Chlor-α′-nitrocampher	95°	− 5
α′-Chlor-α-nitrocampher	132	+ 13
α-Brom-α′-nitrocampher	107	− 22
α′-Brom-α-nitrocampher	106	+ 53

2. Amino- und Oxyderivate des Camphers.

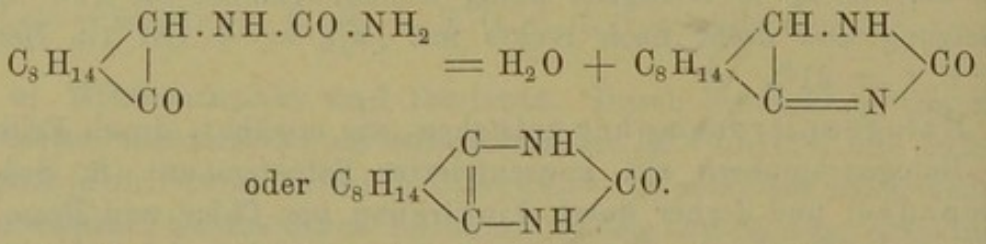
α-Aminocampher, $C_{10}H_{15}(NH_2)O$, wurde zuerst von R. Schiff[2]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des α-Nitrocamphers in Kalilauge erhalten. Er entsteht ferner durch Reduktion des Isonitrosocamphers mit Zinkstaub und Essigsäure (Claisen und Manasse[3]), oder besser mit Natronlauge und Zinkstaub (Duden und

[1]) Proc. Chem. Soc. **1898/99**, 178; Chem. Centralbl. **1899**, I, 110; Journ. Chem. Soc. **73**, 986 (1898). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1404 (1880); vgl. Kachler und Spitzer, Monatsh. f. Chem. **4**, 567 (1883); Cazeneuve, Bull. soc. chim. [3] **2**, 716 (1889). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **274**, 88 (1893); vgl. Rupe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 777 (1895).

Pritzkow[1]). Die Letztgenannten wiesen zugleich die Identität de beiden Produkte nach. α-Aminocampher ist eine paraffinähnliche Mass welche bei 245° siedet und Fehlingsche Lösung sowie ammoniakalisch Silberlösung stark reduziert. Die Salze kristallisieren gut. Da Hydrochlorid, $C_{10}H_{17}ON.HCl$, schmilzt bei 223 bis 225°, da charakteristische Hydrojodid, $C_{10}H_{17}ON.HJ$, bei 252 bis 253° unte Zersetzung, das saure Oxalat, $C_{10}H_{17}ON.C_2H_2O_4$, bei 194°.

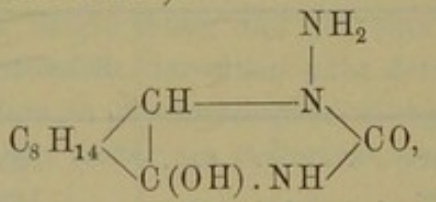
Unter den Acylverbindungen seien erwähnt[2]) die Formylverbin dung, $C_{10}H_{15}O.NH.CHO$, Schmelzp. 87°, die Acetylverbindung $C_{10}H_{15}O.NH.C_2H_3O$, Schmelzp. 121 bis 122°, sowie die Benzoyl verbindung, $C_{10}H_{15}O.NH.CO.C_6H_5$, Schmelzp. 141°.

Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf das salzsaure Salz entsteht der Harnstoff (Rupe), $C_{10}H_{15}O.NH.CO.NH_2$, welcher bei 169° schmilzt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorzink spaltet letzterer Wasser ab, unter Bildung des Campher imidazolons, welches über 320° schmilzt:



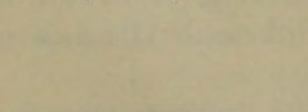
oder

Die Nitrosoverbindung des Harnstoffes liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure das Camphoryl-ψ-semi carbazid (Forster und Fierz[4]):



welches bei 193° schmilzt. Obwohl der Körper selbst nur eine Drehun von $[\alpha]_D = -8{,}6°$ aufweist, zeichnen sich seine mit Aldehyden un Ketonen leicht entstehenden Semicarbazone durch ein ungewöhnlic hohes Drehungsvermögen aus. So zeigt z. B. das Camphorylsem carbazon des Benzaldehyds in Chloroformlösung die Drehung $[\alpha]_D =$ $+421$, das des Chinons in Acetonlösung $[\alpha]_D = -1051$.

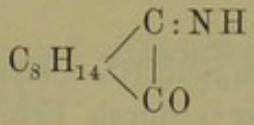
Von Fehlingscher Lösung wird das Camphorylsemicarbazid z Campher oxydiert. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure geht in Camphorylazoimid,



---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1538 (1899). — [2]) Vgl. Manass ibid. **31**, 3260 (1898). — [3]) Vgl. Forster und Fierz, Journ. Chem. Soc. 8 110 (1905). — [4]) Journ. Chem. Soc. **87**, 722 (1905); Chem. Centralbl. 190 II, 327.

über, welches bei 67° schmilzt. Durch Reduktion geht letzteres in Aminocampher über. Mit alkoholischem Ammoniak liefert es α-Iminocampher:

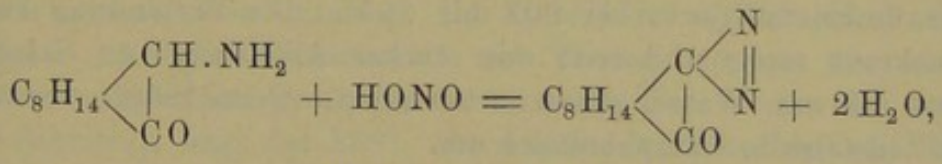


eine feste unbeständige Verbindung, die von verdünnten Säuren zu Campherchinon und Ammoniak hydrolysiert wird.

α-Aminocampher kondensiert sich mit Acetessigester zu 2-Methylcamphen- (richtiger -bornylen-) pyrrol-3-carbonsäureester vom Schmelzp. 58°; mit anderen β-Diketoderivaten entstehen ähnliche Pyrrolverbindungen [1]). Äthylenoxyd liefert unter anderen das Camphen- (bzw. Bornylen-) morpholin, welches eine alkalisch reagierende Base vom Siedep. 241 bis 243° darstellt [2]).

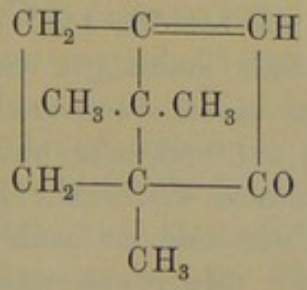
Durch Alkylierung treten Methylgruppen in die Aminogruppe ein, unter Bildung von Methylaminocampher, $C_{10}H_{15}O.NH.CH_3$, welcher fest ist und bei 241° siedet, sowie von Dimethylaminocampher, $C_{10}H_{15}O.N(CH_3)_2$, vom Schmelzp. 37° und Siedep. 242 bis 243°. Das Endprodukt der Einwirkung von Jodmethyl bildet das Jodmethylat, $C_{10}H_{15}O.N(CH_3)_3J$, welches in vierseitigen, bei 206° schmelzenden Tafeln kristallisiert [3]).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminocampher entsteht Diazocampher, $C_{10}H_{14}ON_2$ (Angeli [4]):

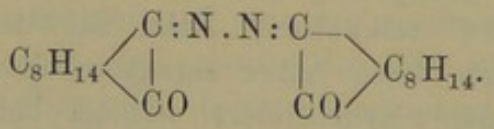


welcher orangerote Kristalle bildet, die bei 75° schmelzen. Beim Erhitzen zerfällt er in das ungesättigte Camphenon, $C_{10}H_{14}O$ (I.), und Azocamphanon, $C_{20}H_{28}N_2O_2$ (II.):

I.



II.



Ersteres riecht nach Campher und schmilzt bei 160 bis 170° (das Oxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, zeigt den Schmelzp. 132°), letzteres kristallisiert in

[1]) Duden, Treff und Macintyre, Ann. Chem. Pharm. 313, 25, 59 (1900). — [2]) Knorr und Duden, ibid. 307, 187 (1899). — [3]) Duden und Pritzkow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1538 (1899). — [4]) Gazz. chim. Ital. 24, II, 44, 317 (1894); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, Ref., S. 590, 892 (1894).

glänzenden gelben Blättchen, welche bei 222° schmelzen und beim Er… wärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure in Hydrazin und Champherchinon zerfallen.

Oxycampher, $C_{10}H_{15}(OH)O$. Körper von dieser Zusammensetzung sind von Wheeler[1]) durch Erhitzen von Chlorcampher mit alkoholischer Kalilauge auf 80°, von R. Schiff[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminocampher, von Kachler und Spitzer[3]) durch Oxydation von Camphen mit Chromsäure, sowie von Schrötter[4]) als Acetat bei der Einwirkung von Chromtrioxyd und Eisessig auf Bornylacetat erhalten worden. Dieselbe Zusammensetzung zeigt auch das bei 197 bis 198° schmelzende Campherol, welches Schmiedeberg und Meyer[5]) aus der sogenannten Camphoglukuronsäure, die nach Verfüttern von Campher bei Thieren in dem Harn auftritt, durch Hydrolyse erhielten. Diese Körper sind bisher nicht näher untersucht worden.

α-Oxycampher entsteht bei der Reduktion des Campherchinons mit Zinkstaub und Eisessig (Manasse[6]):

$$C_8H_{14}\begin{cases}CO\\|\\CO\end{cases} + 2H = C_8H_{14}\begin{cases}CH.OH\\|\\CO\end{cases}$$

Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimiert und schmilzt, aus heißem Wasser umkristallisiert, bei 203 bis 205°. Die Verbindung reagiert auf Lackmus sauer und tritt mit starker Alkalilauge zu Salzen zusammen, die vom Wasser dissoziiert werden. Beim Liegen verwandelt er sich teilweise in Camphersäure um.

Das Oxim des α-Oxycamphers, $C_{10}H_{15}(OH):NOH$, schmilzt bei 86 bis 87°, das Phenylhydrazon, $C_{10}H_{15}(OH):N_2H.C_6H_5$, bei 137,5°.

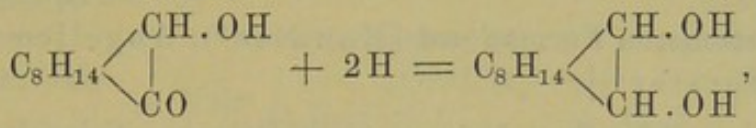
In wasserfreier methyl- bzw. äthylalkoholischer Salzsäure gelöst wird Oxycampher in den Methyl- und Äthyläther, $C_{10}H_{15}(OCH_3)O$ und $C_{10}H_{15}(OC_2H_5)O$, verwandelt, welche bei 149 bis 150° bzw. 85 bis 86° schmelzen. Beim Schütteln mit kalt gesättigter Salzsäure werden diese Äther eigentümlicherweise zu einem isomeren Oxycampher hydrolysiert, welcher bei 212 bis 213° schmilzt und wieder in die Äther übergeht. Da er zu Campherchinon oxydierbar ist, liegt in ihm ein Stereomeres des α-Oxycamphers vor und ist nach unserer Nomenklatur (S. 964) als α′-Oxycampher (Manasse nannte ihn β-Oxycampher) zu bezeichnen. Sein Oxim schmilzt bei 83 bis 84°, das Phenylhydrazon bei 111 bis 113°.

---

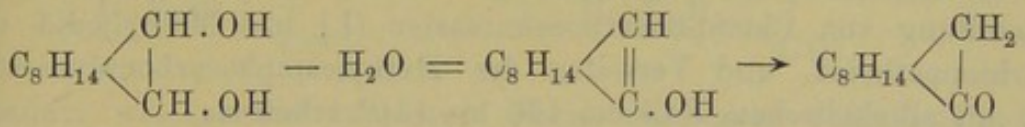
[1]) Ann. Chem. Pharm. **146**, 83 (1868). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1404 (1880). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **200**, 358 (1880). — [4]) Monatsh. f. Chem. **2**, 226 (1881). — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. **3**, 42… (1879). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 659 (1897); **35**, 3811 (1902).

Durch Reduktion gehen α- und α'-Oxycampher in Campher über. In bezug auf das optische Verhalten der ersteren und des daraus entstehenden Camphers sei auf die Ausführungen Manasses[1]) verwiesen.

Durch Reduktion des α-Oxycamphers mit Natrium und Alkohol entsteht der Campherglykol:



welcher in Wasser schwer löslich ist, bei 230 bis 231° schmilzt, sublimierbar und mit Wasserdämpfen äußerst leicht flüchtig ist. Chromsäure und Eisessig führen ihn in Campherchinon über; mit Kaliumpermanganat entsteht Camphersäure, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben anderen Produkten Campher (Manasse):



Campherchinon, $C_{10}H_{14}O_2$, wurde von Claisen und Manasse[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Natriumbisulfit und Säuren auf sein Monoxim, den Isonitrosocampher (siehe unten), erhalten; es entsteht auch durch Oxydation von Camphocarbonsäure[3]), von Oxycampher und von Campherglykol (vgl. oben). Es erinnert in seinen physikalischen Eigenschaften teils an die aliphatischen α-Diketone, teils an die aromatischen Chinone. Der Geruch ist süßlich, die Farbe schön goldgelb und die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen wie auch beim trockenen Erhitzen groß, indem es schon bei 50 bis 60° sublimiert. Der Schmelzp. liegt bei 198°. In Alkohol und kochendem Wasser ist Campherchinon ziemlich leicht löslich. Von schwach rauchender, eiskalter Schwefelsäure wird es unter Aufspaltung in Isocampherchinon (S. 747) verwandelt.

Das Monoxim oder der syn-Isonitrosocampher, $C_{10}H_{14}(:NOH)O$ (vgl. S. 199), wurde von Claisen und Manasse durch Einwirkung von gepulvertem Natriumäthylat auf eine ätherische Lösung von Campher und Amylnitrit erhalten und schmilzt bei 153 bis 154°. Über Äther sowie die Konfiguration des Isonitrosocamphers siehe Forster[4]), welcher auch eine unbeständige, bei 114° schmelzende anti-Modifikation dargestellt hat. Mit Phenylhydrazin gibt das Campherchinon-monoxim ein Phenylhydrazon, $C_{10}H_{14}(NOH):N_2H.C_6H_5$, das bei 130° schmilzt.

Das mit Phenylhydrazin aus Campherchinon entstehende Monophenylhydrazon, $C_{10}H_{14}(N_2H.C_6H_5)O$, welches in gelben, bei 170

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3819 (1902). — [2]) Ibid. **22**, 530 (1889); Ann. Chem. Pharm. **274**, 83 (1893). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1446 (1894); **30**, 657 (1897). — [4]) Journ. Chem. Soc. **85**, 892 (1904); **87**, 232 (1905); Chem. Centralbl. **1905**, I, 819, 1322.

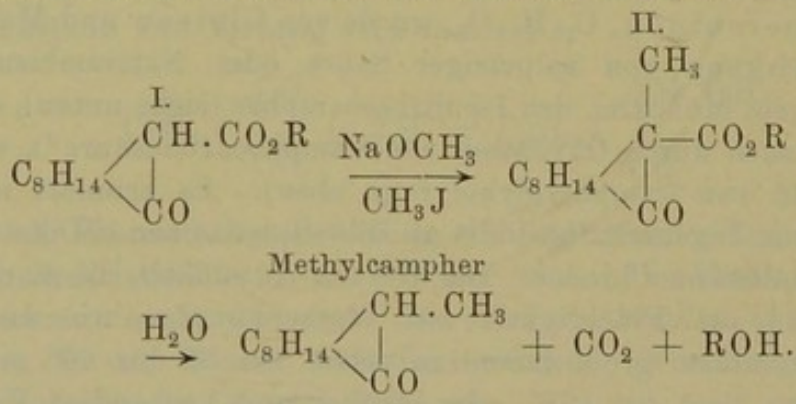
bis 171° schmelzenden Prismen kristallisiert, ist identisch mit der Verbindung, welche Claisen und Bishop[1]) durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Oxymethylencampher erhielten.

Das Dioxim des Campherchinons, $C_8H_{14}\begin{cases}C{:}NOH\\ |\\ C{:}NOH\end{cases}$, tritt in folgenden vier stereomeren Formen auf [Manasse[2]); Angelico und Montalbano[3]); Forster[4])]:

α-Dioxim, Schmelzp.	201°	γ-Dioxim, Schmelzp.	135°
β-Dioxim, „	248°	δ-Dioxim, „	199°

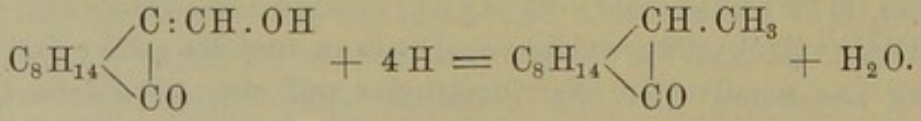
3. Methylcampher und Derivate.

Methylcampher, $C_{10}H_{15}(CH_3)O$, wurde von Minguin[5]) durch Behandlung von Champhocarbonsäureester (I.) mit Methyljodid und Natriummethylat, und Verseifen des Methylcamphocarbonsäureesters (II.) mit alkoholischem Kali bei 130 bis 140° erhalten:



Methylcampher

Er entsteht auch, wie Aschan[6]) fand, durch Reduktion von Oxymethylencampher bzw. dessen Methyläther mit Zinkstaub und Chlorwasserstoff-Eisessig:



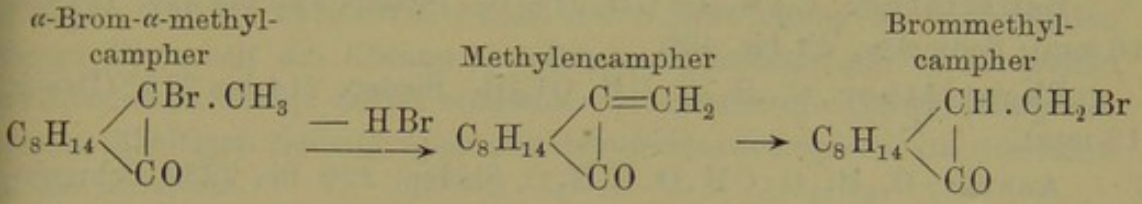
Der α-Methylcampher ist eine bei 37 bis 38° schmelzende, gegen 220° siedende Kristallmasse von scharfem, campherartigem Geruch; $[\alpha]_D = +270{,}65$.

Durch Bromieren von α-Methylcampher erhielt Minguin[7]) α-Brom-α-methylcampher, $C_{10}H_{14}Br(CH_3)O$, in Form ortho-rhombischer Prismen. Der Körper wird von siedendem, alkoholischem Kali in den Methylencampher, $C_{10}H_{14}(:CH_2)O$, verwandelt, der bei 218°

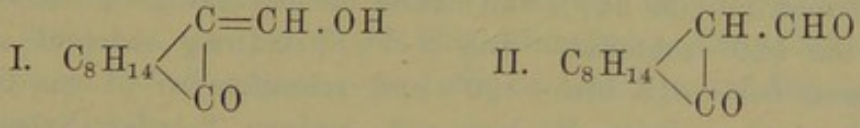
---

[1]) Sitzungsber. d. bayer. Akad. **1890**, 460, 478. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 243 (1893). — [3]) Chem. Centralbl. **1900**, II, 1070. — [4]) Journ. Chem. Soc. **83**, 514 (1903). — [5]) Compt. rend. **112**, 1369 (1891). — [6]) Privatmitteilung. — [7]) Compt. rend. **136**, 751 (1903).

siedet und bei 30 bis 35° schmilzt. Letzterer wird von Bromwasserstoff nicht in das ursprüngliche Bromderivat zurückverwandelt, sondern liefert den isomeren, orthorhombisch kristallisierenden Brommethylcampher, $C_{10}H_{15}(CH_2Br)O$. Die obige Reihe von Körpern läßt sich folgendermaßen formulieren:



Von den entsprechenden Alkoholen ist nur (vgl. S. 959) der vom Methylencampher sich ableitende Oxymethylencampher (I.):



bekannt, welcher die tautomere Form des nicht existenzfähigen[1]) α-Campheraldehyds (II.) darstellt.

Oxymethylencampher wurde von Bishop und Claisen[2]) durch Einwirkung von Natrium auf eine in Äther aufgelöste Mischung von Campher und Amylformiat gewonnen. Durch Wasserdampfdestillation gereinigt, stellt er eine farblose, glänzende Kristallmasse dar, welche bei 80 bis 81° schmilzt. Von Ferrichlorid wird er rotviolett gefärbt. Beim Stehen geht er allmählich in eine gelbe, harzige Modifikation über. Oxymethylencampher reagiert sauer, löst sich in Alkalien, schwieriger in Alkalicarbonaten unter Bildung von Salzen und bildet mit den Acetaten von Schwermetallen gut charakterisierte Salze. Mit konzentriertem Ammoniak entsteht der bei 164 bis 165° schmelzende Oxymethylencampheramid, $C_{10}H_{14}O:CH.NH_2$, mit Anilin das Anilid, $C_{10}H_{14}O:CH.NHC_6H_5$, welches bei 167 bis 170° schmilzt. Dieselben Körper werden auch gebildet durch Einwirkung von Ammoniak bzw. Anilin auf das Chlorid des Oxymethylencamphers, $C_{10}H_{14}O:CHCl$, welches mit Phosphortrichlorid aus letzterem entsteht; es siedet bei 241 bis 242°, schmilzt bei 11 bis 12° und verhält sich wie ein Säurechlorid. Dementsprechend reagiert es mit Natriumoxymethylencampher unter Bildung des Anhydrids, $C_{10}H_{14}O:CH.O.CH:C_{10}H_{14}O$, vom Schmelzp. 188 bis 189°.

Die Enolnatur des Oxymethylencamphers wird durch die Bildung von Alkyläthern bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Natriumverbindung, sowie durch die Bildung von Acylderivaten vermittelst

---

[1]) Vgl. Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4286 (1903); **37**, 759, 2159 (1904). — [2]) Ibid. **22**, 533 (1889); Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen der Ketone, Festschr. (Leipzig 1894), S. 25; Bishop, Claisen und Sinclair, Ann. Chem. Pharm. **281**, 314 (1894).

Acetanhydrid und Benzoylchlorid angezeigt. Jene wie diese stellen gut charakterisierte Verbindungen dar:

Methyläther, $C_{10}H_{14}O:CH.OCH_3$, Siedep. 262°; Schmelzp. 40°.

Äthyläther, $C_{10}H_{14}O:CH.OC_2H_5$, Siedep. 269 bis 270°.

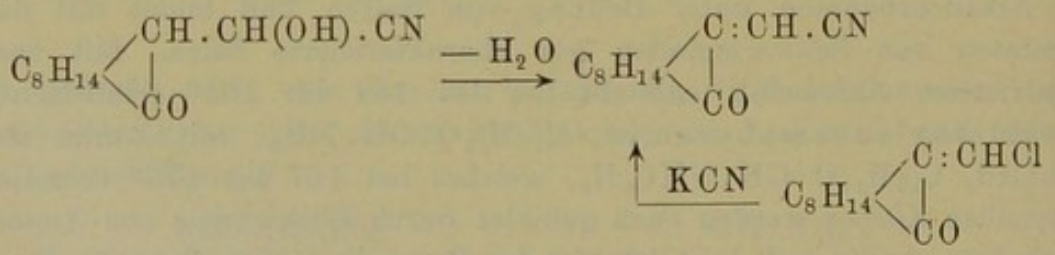
Benzyläther, $C_{10}H_{14}O:CH.OC_7H_7$, Siedep. 222 bis 224° (Druck 16 mm); Schmelzp. 45 bis 46°.

Phenyläther, $C_{10}H_{14}O:CH.OC_6H_5$, Siedep. 214 bis 215° (Druck 13 mm).

Acetat, $C_{10}H_{14}O:CH.O.C_2H_3O$, Siedep. 290 bis 293°; Schmelzpunkt 63 bis 64°.

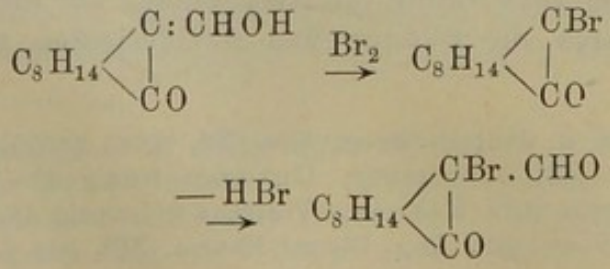
Das Benzoat, $C_{10}H_{14}O:CH.O.CO.C_6H_5$, tritt in zwei stereomeren Modifikationen auf (S. 337), von denen die beständige α-Verbindung bei 119 bis 120° schmilzt. Die β-Verbindung entsteht nur beim Benzoylieren bei — 15 bis — 20° und schmilzt bei 91 bis 92°. Sie geht leicht, schon beim Kochen mit einigen Tropfen Salzsäure, in erstere über.

Obwohl dem Oxymethylencampher die meisten charakteristischen Aldehydreaktionen abgehen, reagiert er ausnahmsweise auch als Aldehyd. Er bildet mit Hydroxylamin ein öliges Oxim, $C_{10}H_{15}O.CH:NOH$, und nimmt Cyanwasserstoff unter Bildung eines Cyanhydrins, $C_{10}H_{15}.CH(OH).CN$, vom Schmelzp. 122 bis 123°, auf. Letzteres spaltet leicht Wasser ab und liefert Oxymethylencamphernitril, welches bei 46 bis 47° schmilzt und auch aus dem oben genannten Chlorid mit Cyankalium entsteht:



Das Nitril wird weiter zu der Camphermethylencarbonsäure, $C_{10}H_{14}O:CH.CO_2H$, vom Schmelzp. 100 bis 102° verseift.

Eine Ketisierung des Oxymethylencamphers ist nur durch Addition von Halogen möglich. Durch Einwirkung von Brom auf die Lösung des ersteren in indifferenten Lösungsmitteln entsteht unter intermediärer Bildung eines unbeständigen Dibromids nach der Gleichung



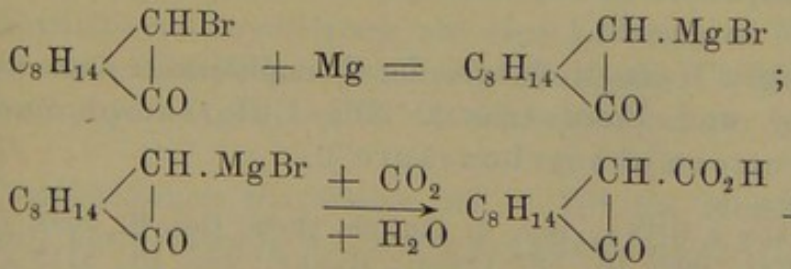
α-Bromcampher-α-aldehyd oder Bromformylcampher (Brühl und Aschan[1]). Er bildet glasglänzende, quadratische Blättchen vom Schmelzp 42 bis 44°. Von Alkalien wird er leicht in Bromcampher und Formiat gespalten. Magnesium und Wasser reduzieren den Aldehyd zu Oxymethylencampher (Brühl[2]). Die Bildung des Bromcampheraldehyds, welches nach Brühl auch durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf die Lösung des Oxymethylencamphers in der genau erforderlichen Menge Alkali entsteht, ermöglicht die Umwandlung der sauerstoffhaltigen Seitengruppe des Oxymethylencamphers aus der Enol- in die Ketoform.

α-Jodcampher-α-aldehyd oder Jodformylcampher, $C_{10}H_{14}JO.CHO$, welcher der Bromverbindung ähnlich aus Natriumoxymethylencampher und Jod entsteht (Brühl[3]), bildet gelblich weiße, glänzende Blättchen, die bei 67 bis 68° schmelzen. Von alkoholischem Kali wird er zu α-Jodcampher, von Jod und Alkali in αα'-Dijodcampher (S. 969) verwandelt.

Dem nicht existenzfähigen Campher-α-aldehyd entspricht die Camphocarbonsäure, $C_{10}H_{15}O.CO_2H$, welche zuerst von Baubigny[4]) durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf eine Lösung von Camphernatrium in heißem Toluol erhalten wurde:

$$C_{10}H_{15}ONa + CO_2 = C_{10}H_{15}O.CO_2Na.$$

In analoger Weise entsteht sie auch aus Dibromcampher mit Natrium und Kohlensäure[5]). In besserer Ausbeute und reiner resultiert sie, neben Borneol, nach Brühl[6]) bei der gleichzeitigen Einwirkung von Natrium (in Drahtform) und trockenem Kohlendioxyd auf eine ätherische Lösung von Campher. Ferner erhielt Haller[7]) die Camphocarbonsäure durch Verseifen ihres unten beschriebenen Nitriles, des Cyancamphers, und in der letzten Zeit haben Zelinsky[8]), Brühl[9]) und S. Malmgren[10]) ihre Synthese mittels der Grignardschen Reaktion aus Bromcampher durchgeführt:

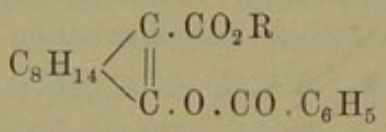


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2401 (1894). — [2]) Ibid. **36**, 4286 (1903); **37**, 759, 2160 (1904). — [3]) Ibid. **37**, 2163 (1904). — [4]) Ann. chim. phys. [4] **19**, 221 (1870). — [5]) Kachler und Spitzer, Monatsh. f. Chem. **2**, 252 (1881). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3384 (1891). — [7]) Compt. rend. **102**, 1477 (1886); vgl. Minguin, ibid. **112**, 1369 (1891). — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 208 (1903). — [9]) Ibid. **36**, 668 (1903). — [10]) Ibid. **36**, 2622 (1903).

Die Camphocarbonsäure ist von vielen Forschern [1]), besonders eingehend aber von Brühl [2]) sowohl chemisch wie physikalisch untersucht worden, so daß sie zu den am besten bekannten organischen Stoffen gehört.

Die Säure kristallisiert aus warmem Wasser in langen Nadeln, die bei 127 bis 128° unter Kohlendioxydabspaltung schmelzen. Dieselbe Zerlegung erleidet sie als β-Ketonsäure auch beim Kochen mit Wasser, wobei Campher zurückgebildet wird. Das Calciumsalz, $(C_{11}H_{15}O_3)_2Ca$, ist in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Lösungen der Säure in Methyl- und Äthylalkohol entstehen die Ester derselben. Der Methylester, $C_{11}H_{15}O_3.CH_3$, siedet unter 15 mm Druck bei 155 bis 160° [3]). Der Äthylester, $C_{11}H_{15}O_3.C_2H_5$, ist eine dicke, unter 21 mm Druck bei 167° siedende Flüssigkeit. Mit Natriumäthylat und Alkyl- bzw. Acylhalogenen lassen sich Alkyle bzw. Acyle in sein Molekül einführen (Brühl). Die Alkylcamphocarbonsäureester lassen sich ferner durch Verseifung von alkylierten Cyancamphern darstellen (Minguin). Die Acyle treten in die enolisierte Campherketogruppe des Esters, niemals in die α-Stellung zum Carboxyl ein, so daß z. B. das Benzoylderivat die Konstitution



besitzt [4]). Die α-alkylierten Camphocarbonsäureester sind, wie Brühl gefunden hat, äußerst schwer verseifbar.

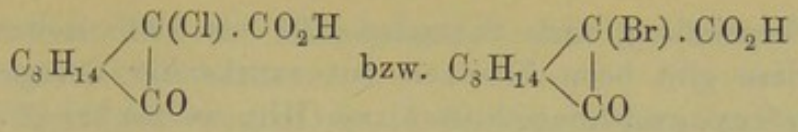
Nach Minguin [5]) entstehen bei der Alkylierung des Camphocarbonsäuremethylesters mit Methyl- und Äthyljodid je zwei stereomere methylierte und äthylierte Ester, von denen das eine Paar feste Verbindungen, Schmelzp. 85 (Methyl) bzw. 60° (Äthyl), darstellt, das zweite Paar flüssig auftritt und ein höheres Drehungsvermögen aufweist.

Weitere Camphocarbonsäureester haben außerdem Minguin und de Bollemont [6]) dargestellt.

Die α-ständigen Wasserstoffatome der Champhocarbonsäure werden leicht von Chlor und Brom ersetzt. Die Chlorcamphocarbonsäure [7]) und Bromcamphocarbonsäure [8]):

---

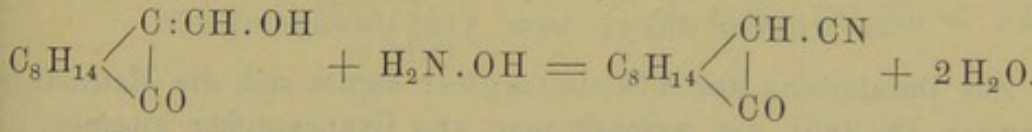
[1]) Vgl. Santos e Silva, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1092 (1873); Schiff und Puliti, ibid. **16**, 887 (1883); Roser, ibid. **18**, 3112 (1885); Herzberg und Beckmann, ibid. **22**, 915 (1889). — [2]) Ibid. **26**, 290 (1893); **35**, 3510, 3619, 4030, 4113 (1902); **36**, 668, 1305, 1722, 4272 (1903); Brühl u. Schröder, ibid. **37**, 2512, 3943 (1904); **38**, 1868 (1905). — [3]) Compt. rend. **112**, 1369 (1891). — [4]) Vgl. ibid. **140**, 1430 (1905). — [5]) Ibid. **137**, 1067 (1903). — [6]) Ibid. **136**, 238 (1903). — [7]) Silva, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1092 (1873); Schiff und Puliti, ibid. **16**, 887 (1883). — [8]) Silva, loc. cit.; Aschan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1445 (1894); Brühl, ibid. **36**, 1729 (1903).



schmelzen bei 93 bis 94° bzw. 112 bis 113° unter Bildung von Chlor- bzw. Bromcampher.

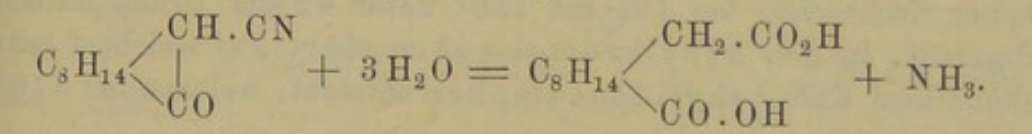
Ester dieser Säuren sowie der α-Jodcamphocarbonsäure sind von Brühl[1]) dargestellt worden. (Über α-Oxycamphocarbonsäure siehe unten.)

Das Nitril der Camphocarbonsäure, $C_{10}H_{15}(CN)O$, oder der α-Cyancampher wurde von Haller[2]) durch Einwirkung von Cyan bzw. Chlorcyan auf Natriumcampher, sowie von Bishop, Claisen und Sinclair[3]) bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Natriumoxymethylencampher erhalten:



Cyancampher bildet rechtwinklige, bei 127 bis 128° schmelzende Prismen. Mit Natron- und Kalilauge entstehen beständige Natrium- und Kaliumverbindungen, $C_{10}H_{14}Na(CN)O$ und $C_{10}H_{14}K(CN)O$, aus denen vermittelst Alkyljodiden substituierte Cyancampher erhalten werden. Der Cyancampher sowie seine Alkylprodukte lassen sich leicht zu Camphocarbonsäuren bzw. Alkylcamphocarbonsäuren verseifen, und da letztere leicht Kohlendioxyd abspalten, gründet sich hierauf die Methode von Minguin[4]) zur Darstellung von Alkylcampher.

Durch Kochen mit starkem Alkali wird Cyancampher zu Homocamphersäure aufgespalten (Haller[5]):



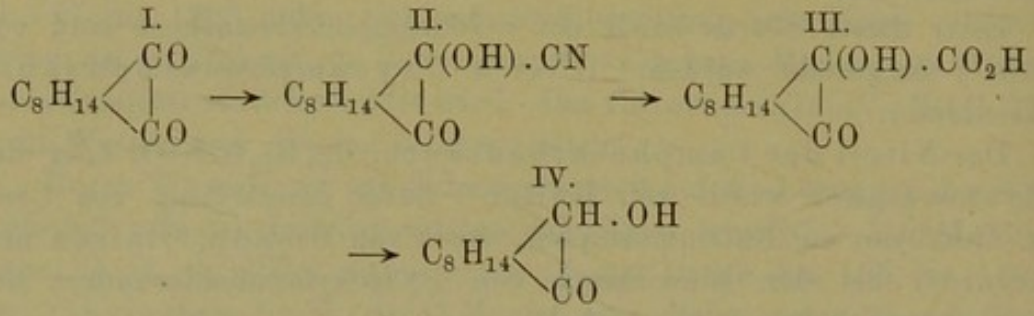
Auch Chlor und Brom treten leicht im Cyancampher ein, und zwar nach Lapworth[6]) bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit- bzw. Natriumhypobromitlösung auf eine Lösung von Cyancampher in Natronlauge. Der Chlorcyancampher, $C_{10}H_{14}Cl(CN)O$, und Bromcyancampher, $C_{10}H_{14}Br(CN)O$, schmelzen bei 98 bis 100° bzw. 74 bis 75°.

Campherchinon (I.) nimmt bei — 10° ein Molekül Cyanwasserstoff auf, unter Bildung von α-Oxycyancampher (II.), eine farblose, wahrscheinlich aus mehreren Stereomeren bestehende Masse, woraus

---

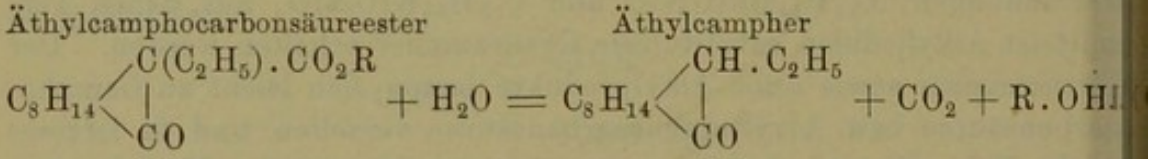
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 4117 (1902); **36**, 1722 (1903). — [2]) Compt. rend. **87**, 843 (1878); **102**, 1477 (1886); **109**, 68, 112 (1889). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **281**, 350 (1894). — [4]) Compt. rend. **112**, 1369 (1891); vgl. Haller, ibid. **113**, 55 (1891); **115**, 97 (1892); **136**, 788 (1903). — [5]) Dissert. Nancy 1879. — [6]) Chem. Centralbl. **1900**, II, 96; Journ. Chem. Soc. **77**, 1053 (1900).

eine reine Verbindung vom Schmelzp. 197 bis 198° isoliert werden konnte. Diese gibt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure die α-Oxycamphocarbonsäure (III.), welche bei 207 bis 208° schmilzt; gleichzeitig entsteht α-Oxycampher (IV.) (Lapworth und Chapman[1]):



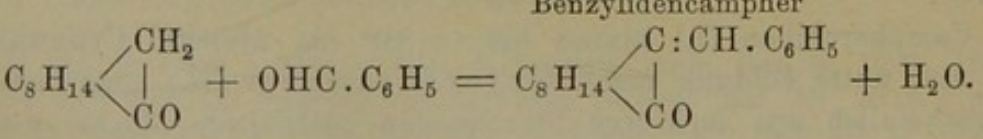
4. Höhere Alkyl- bzw. Alkylidencampher.

Zur Darstellung der Alkylcampher eignet sich die Methode von Minguin (S. 985), bei welcher man von Cyancampher ausgeht. Sie entstehen ferner durch Verseifung der nach Brühl (S. 984) dargestellten Alkylcamphocarbonsäurester mit alkoholischem Kali bei 180 bis 200°[2]):



Durch Bromieren im Rohr geht der Äthylcampher, welcher zuerst von Baubigny[3]) durch Einwirkung von Äthyljodid auf Campernatrium erhalten wurde, und der nach Brühl[4]) ein schwach nach Campher riechendes, bei 131 bis 136° unter 42 mm Druck siedendes Öl darstellt, in den Äthylbromcampher über, aus welchem mittels alkoholischem Kali Äthylidencampher entsteht, welcher bei 110 bis 115° (Druck 10 mm) siedet.

Alkylidencampher, welche die Gruppe =CH.R enthalten, worin R ein Aryl bedeutet, sind von Haller und seinen Schülern[5]) durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Natriumcampher oder auf Campher in Gegenwart von Natriumäthylat bzw. Natriumbornylat dargestellt worden, z. B.:

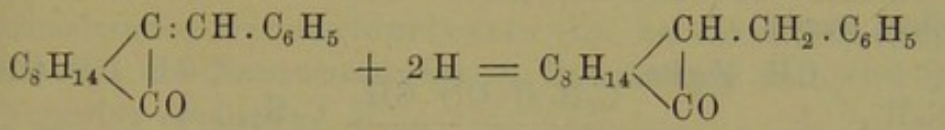


---

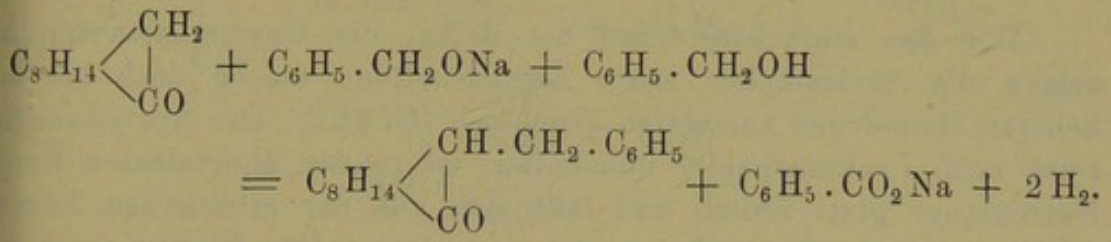
[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 377 (1901). — [2]) Vgl. Minguin, Compt. rend. **137**, 1067 (1903); **138**, 577 (1904). — [3]) Ann. chim. phys. [4] **19**, 221 (1870). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3381 (1891). — [5]) Compt. rend. **113**, 22 (1891); **128**, 1270 (1899); **130**, 688 (1900); Haller und Müller, ibid. **128**, 1370 (1899); **129**, 1005 (1900); Haller und Minguin, ibid. **136**, 69 (1903); Minguin, ibid. **128**, 1335 (1899); **136**, 751 (1903); **138**, 577 (1904).

Sie sind gut kristallisierte Verbindungen, welche ein hohes Drehungsvermögen (vgl. S. 292) besitzen.

Durch Reduktion werden sie in die entsprechenden Arylalkylcampher verwandelt:

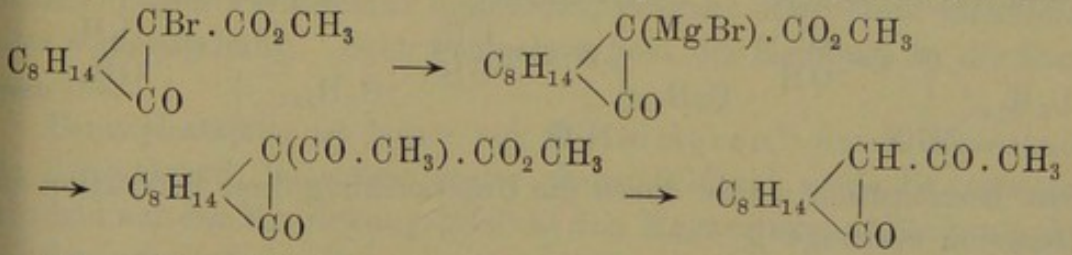


Letztere entstehen auch bei der Einwirkung der Natriumverbindungen der aromatischen Alkohole auf Campher (Haller[1]), z. B.:

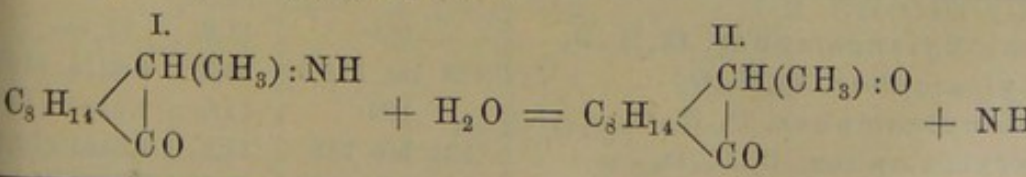


5. Acylcampher und Derivate.

Homologen des Oxymethylencamphers bzw. Formylcamphers sind erhalten worden von Signe Malmgren[2]) nach der Grignardschen Reaktion durch Einwirkung von Aldehyden, von Estern sowie von Chloriden und Anhydriden einbasischer Säuren der Fett- und Benzolreihe auf Magnesiumbromcampher (vgl. S. 97), ferner von Brühl[3]) durch Einwirkung von Acylhalogenverbindungen auf die Einwirkungsprodukte von Magnesium auf Chlor- oder Bromcamphocarbonsäureester, z. B.:

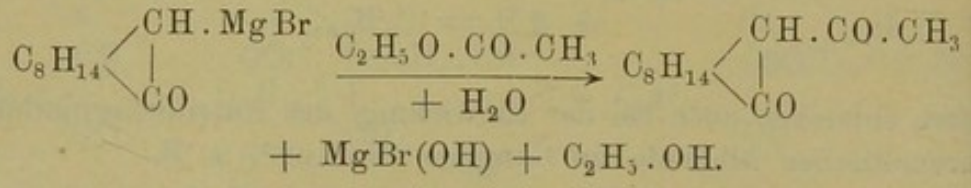


Eine weitere Methode, die ebenfalls zur Bildung von Acylcampher führt, ist von Forster und Judd[4]) entdeckt worden. Durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf α-Cyancampher entsteht das Acetylcampherimin (I.), welches bei 126° schmilzt und mit alkoholischer Ferrichloridlösung intensive Blaufärbung gibt. Es ist gegen Alkalien indifferent, wird aber von Säuren quantitativ in Ammoniak und Acetylcampher (II.) gespalten:



[1]) Compt. rend. **112**, 1490 (1891). — [2]) Dissertation. Helsingfors 1904; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2627, 2633, 2640, 2641 (1903). — [3]) Ibid. **36**, 278 (1903); **37**, 746 (1904). — [4]) Chem. Centralbl. **1905**, I, 1468).

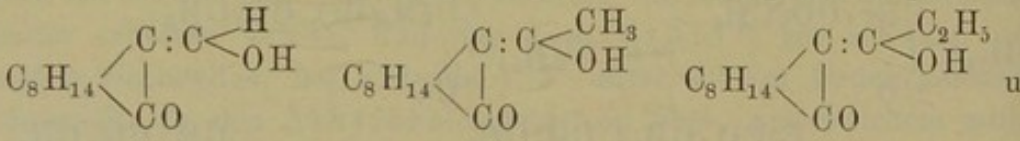
Am besten werden die Acylcampher durch gleichzeitige Einwirkung der überschüssigen entsprechenden Fettsäureester und Magnesium auf die ätherische Lösung des α-Bromcamphers dargestellt. Als Beispiel mag wieder die Bildung des aus Essigester entstehenden Acetylcamphers formuliert werden:



$$+ MgBr(OH) + C_2H_5.OH.$$

Wie das einfachste Glied der Reihe, der Oxymethylencampher, zeigen die Acylcampher saure Eigenschaften, welche doch bei den höheren Homologen successive abnehmen (Brühl). Der Acetylcampher rötet noch Lackmuspapier momentan, ist in der äquivalenten Menge Natronlauge glatt löslich und läßt sich aus der ätherischen Lösung mittels normaler Natronlauge gut ausziehen. Der Propionylcampher verändert aber den violetten Ton der Lackmuslösung nicht mehr und wird aus der ätherischen Lösung erst mit doppelt-normaler Natronlauge vollständig ausgezogen. Die Extraktion des Isovalerylcamphers aus seiner Lösung in Äther ist sogar mit 50proz. Kalilauge unvollständig. Da sämtliche Acylcampher Kaliumpermanganat und Brom momentan entfärben und Kupfersalze bilden, so hat Brühl daraus geschlossen, daß sie, wie der Oxymethylencampher, sämtlich in freier Form die Enolkonstitution besitzen, also Oxyalkylidenverbindungen sind:

Oxymethylencampher Acetylcampher Propionylcampher



usw.

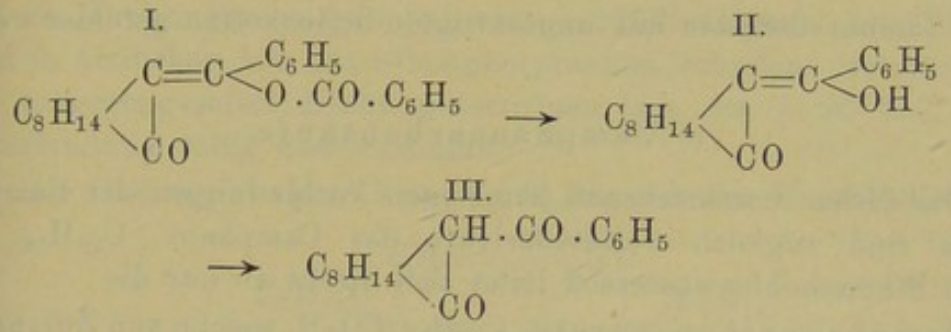
Diese Konstitution wurde durch die Untersuchung ihrer Refraktion und Dispersion bestätigt [1]).

Die Siedepunkte und spezifischen Gewichte der Acylcampher, welche sämtlich flüssig sind und von Ferrichlorid rot bis violett gefärbt werden, gehen aus der folgenden Tabelle hervor, welche auch die entsprechenden Konstanten des Oxymethylencamphers enthält:

	Siedepunkt Grad	Druck mm	D_4^t
Oxymethylencampher, $C_{11}H_{16}O_2$.	105	11,0	—
Acetylcampher, $C_{12}H_{18}O_2$	118 bis 118,5	11,2	1,0314 (19°
Propionylcampher, $C_{13}H_{20}O_2$ . . .	129	11,0	1,0187 (18°
Butyrylcampher, $C_{14}H_{22}O_2$	132 bis 133	11,2	1,0161 (17,3
Isovalerylcampher, $C_{15}H_{24}O_2$ . .	141 bis 148	11,0	0,9925 (18,6

[1]) Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 766 ff. (1904).

Während die Acylcampher mit aliphatischen Säureresten nur in der Enolform erscheinen, ist der aus Benzoësäure sich herleitende Benzoylcampher, $C_{10}H_{15}(CO.C_6H_5)O$, sowohl als Enol-, wie als Ketoform beständig (Forster[1]). Erstere entsteht, in Form ihres bei 144° schmelzenden Benzoylderivates (I.), bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcampher in Toluollösung und wird daraus durch Verseifen erhalten:

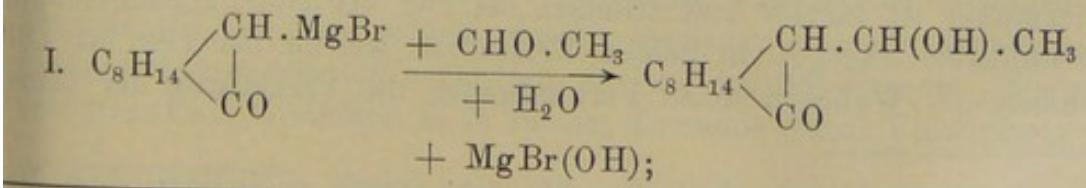


Die Enolform (II.) kristallisiert aus Alkohol in Oktaëdern vom Schmelzp. 89°, reagiert in Alkohol sofort mit Ferrichlorid unter Purpurfärbung und gibt Metallsalze. Beim Stehen ihrer Lösungen in organischen Medien, schneller durch Belichtung sowie durch Zufügen von Piperidin, geht sie in die

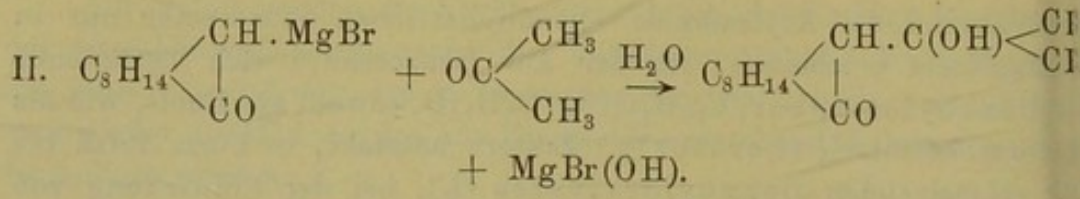
Ketoform des Benzoylcamphers (Formel III. oben) über. Dieselbe Verwandlung findet auch durch konzentrierte Schwefelsäure oder beim Kochen mit Ameisensäure statt; die letztere Reaktion eignet sich für ihre Darstellung am besten. Die alkoholische Lösung des Körpers ist zunächst gegen Ferrichlorid indifferent, reagiert aber damit allmählich unter Violettfärbung. Beim Schmelzen geht die Ketoform in die Enolform über.

Benzoylcampher ist ferner von S. Malmgren[2]) durch Einwirkung von Benzaldehyd, Benzoësäureester, Benzoylchlorid sowie Benzoësäureanhydrid auf das Einwirkungsprodukt von Magnesium auf Bromcampher in Äther erhalten worden.

Durch Einwirkung von Aldehyden sowie Ketonen auf das Einwirkungsprodukt von Magnesium auf die ätherische Lösung des α-Bromcamphers hat S. Malmgren ferner sekundäre und tertiäre Alkohole erhalten, die sich von den α-Homologen des Camphers ableiten, z. B.:



[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 987 (1901); **81**, 160, 406 (1902); **83**, 98 (1903); Forster und Jenkinson, Chem. Centralbl. **1902**, II, 52. — [2]) Dissertation. Helsingfors (1903); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2629 ff. (1903).

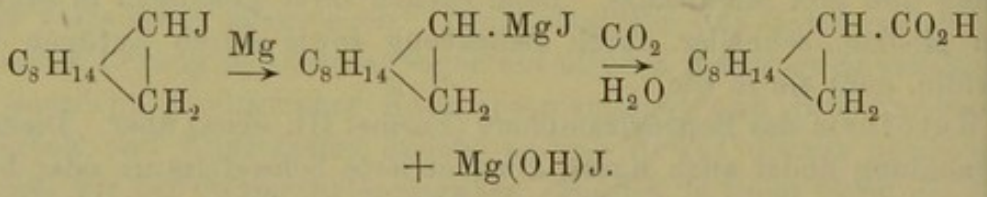


Nach Reaktion I. entstehen, wie oben erwähnt, nebenbei Ac
campher. Die erhaltenen Alkohole sind zur Wasserabspaltung genei
wobei Campherderivate mit ungesättigten Seitenketten gebildet werd

e) Camphancarbonsäure.

Die bisher beschriebenen homologen Verbindungen der Campha
gruppe sind zugleich 3-Ketoderivate des Camphans, $C_{10}H_{18}$. W
diesem Stammkohlenwassersoff leitet sich direkt ab nur die

Camphancarbonsäure-2, $C_{10}H_{17}.CO_2H$, welche von Zelinsk
durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung
Jod-2-camphans (Bornyljodids) erhalten wurde:

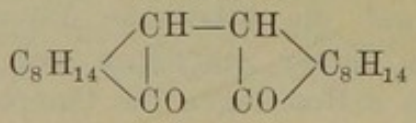


Die Säure bildet aus Methylalkohol enthaltendem Wasser Kristalle,
bei 69 bis 71° schmelzen.

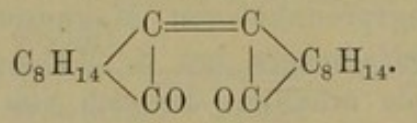
f) Dicamphanderivate.

Dicampher, $(C_{10}H_{15}O)_2$ und Dicamphendion, $(C_{10}H_{14}O)_2$, e
stehen gleichzeitig bei der Einwirkung von Natrium (Oddo[2]) o
Magnesium (Malmgren[3]) auf eine erhitzte Lösung von Bromcamph
in Toluol und besitzen nach dem erstgenannten die Konstitution:

Dicampher



Dicamphendion



Dicampher ist farblos und schmilzt bei 165 bis 166°, Dicamphendi
kristallisiert dagegen in gelben Kristallen, welche bei 192 bis 19
schmelzen. Während diese Verbindungen die Verkettung der beid

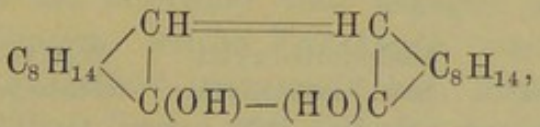
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 4418 (1902). — [2]) Gazz. chim. It
23, II, 321 (1893); **27**, I, 149; II, 117 (1897); Chem. Centralbl. **1898**, I, 2
1905, I, 1148; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1569 (1904); vgl. Silv
Bull. soc. chim. **23**, 230 (1875); Schiff, Gazz. chim. Ital. **10**, 332 (1880).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2608 (1903).

Campherreste in der Stellung 3 des Camphanmoleküls (vgl. S. 947) enthalten, ist sie in dem

d-Campherpinakon, $C_{10}H_{16}(OH).C_{10}H_{16}(OH)$ in der Stellung 2 vorhanden. Dieser Körper entsteht, wie Beckmann und Königs gleichzeitig fanden[1]), neben Borneol, bei der Einwirkung von Natrium auf die feuchte ätherische Lösung des Camphers. Es bildet aus Alkohol farblose, tetraëderähnliche Kristalle, welche bei 157 bis 158° schmelzen und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -27^0\,2'$ zeigen. Aus l-Campher wird in ähnlicher Art das l-Campherpinakon erhalten, welches bis auf das entgegengesetzte Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +26^0\,31'$, mit der d-Verbindung völlig übereinstimmt:

Als Dicampherpinakon, $C_{20}H_{32}O_2$, von der Konstitution

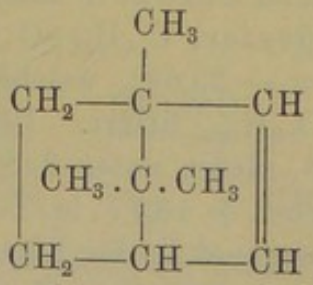


wurde ein Körper angesprochen, den S. Malmgren[2]) bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf α-Brommagnesiumcampher in Ätherlösung erhielt. Er kristallisiert aus 70proz. Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 151° und ist farblos.

g) Ungesättigte Verbindungen der Camphergruppe.

Außer dem früher erwähnten Camphenon (S. 977) sei hier vor allem erwähnt der entsprechende Kohlenwasserstoff

Bornylen, $C_{10}H_{16}$, welcher aus den im theoretischen Teil (S. 159) angegebenen Gründen sicher zur Camphergruppe gehört und die Konstitution



besitzt. Den Körper hat wahrscheinlich zuerst Spitzer[3]) unter den Händen gehabt, welcher durch Behandlung von Campherdichlorid mit Natrium ein Camphen erhielt, dessen niedriger siedende Anteile einen festen Kohlenwasserstoff enthielten, der erst bei 83° schmolz. Wagner und Brickner[4]) stellten es in reinem Zustande durch Einwirkung von

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 912 (1889); **27**, 2348 (1894); Ann. Chem. Pharm. **292**, 1 (1896). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2625 (1903). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **197**, 129 (1879). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2121 (1900).

konzentrierter alkoholischer Kalilauge auf Bornyljodid bei 170° da
Ferner entsteht Bornylen und zwar in reinem Zustande bei der Ze
setzung des Bornylxanthogenats in der Hitze (Tschugaeff[1]).

In einer späteren Arbeit[2]) hat der letztgenannte Forscher di
Bildungs- und Reindarstellungsbedingungen des d-Bornylens und seine
optischen Isomeren, des l-Bornylens, $C_{10}H_{16}$, näher festgestellt.

Zur Darstellung des l-Bornylens geht man von dem Gemisch de
d-Borneols mit dem Isoborneol aus, welches bei der Reduktion vo
Campher entsteht, verwandelt es durch Einwirkung von Natrium au
die Lösung in Xylol in die entsprechenden Natriumverbindungen, füh
sie mit Schwefelkohlenstoff in die xanthogensauren Natriumsalze übe
welche mit Methylsulfat Bornyl- bzw. Isobornylxanthogensäuremethy
ester liefern:

d-Borneol bzw. Isoborneol		Natriumbornylat bzw. -isobornylat		Bornyl- bzw. Isobornyl-xanthogensaures Natrium
$C_{10}H_{17}.OH$	$\rightarrow$	$C_{10}H_{17}.ONa$	$\rightarrow$	$C_{10}H_{17}.O.CS.SNa$

$\rightarrow$ Bornyl- bzw. Isobornyl-xanthogensaures Methyl $C_{10}H_{17}.O.CS.SCH_3$

Beim Destillieren mit Wasserdampf zerfällt der Methylester der Isobornyl
xanthogensäure, wogegen der rechtsdrehende d-Bornylxanthogen
säuremethylester, welcher bei 56 bis 57° schmilzt ($[\alpha]_D = +33{,}69$
unverändert bleibt und erst mit alkoholischem Kali zu d-Borneol ver
seift wird (S. 957). Wird dieser Ester auf 220 bis 230° erhitzt, s
zerfällt er in der gewöhnlichen Weise (S. 395) und liefert l-Bornyle
welches bei 103° schmilzt, bei 149 bis 150° siedet und die Drehun
$[\alpha]_D = -12{,}61$ in Toluol ($c = 20{,}22$) zeigt.

Von l-Borneol ausgehend entsteht in ähnlicher Weise der l-Borny
xanthogensäuremethylester, $C_{10}H_{17}.O.CS.SCH_3$, vom Schmel
punkt 56 bis 57° ($[\alpha]_D = -33{,}69$), welcher beim Erhitzen auf 22
bis 230° d-Bornylen, $C_{10}H_{16}$, liefert. Der reine Kohlenwasserst
schmilzt bei 103 bis 104°, siedet unter 745 mm Druck bei 149° un
besitzt die Drehung $[\alpha]_D = +13{,}77$ in Toluollösung ($c = 13{,}555$
Er wird von Kaliumpermanganat in der Kälte sofort angegriffen, unte
Bildung von d-Camphersäure. Bei dem Übergang der Borneole in di
Bornylene erleidet also die Drehungsrichtung eine Umkehrung.

Die Bornylene sind ungemein flüchtige, klebrige Körper, welch
leicht sublimieren. Von den isomeren Camphenen unterscheiden s
sich dadurch, daß sie mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäur
keine Bornylacetate liefern.

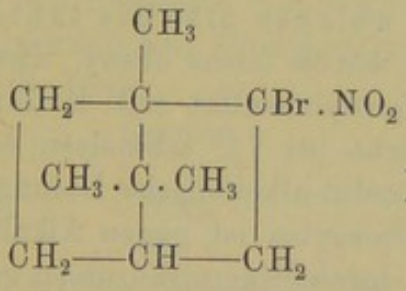
---

[1]) Chem.-Ztg. **24**, 519 (1900); Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 43
(1903); vgl. Wagner und Brickner, ibid. **35**, 534 (1903); vgl. ferne
Kondakow, Journ. prakt. Chem. [2] **67**, 280, 573 (1903). — [2]) Journ. rus
phys.-chem. Ges. **36**, 988 (1904); Chem. Centralbl. **1905**, I, 94.

Ein Derivat des Bornylens stellt vielleicht das bei 198 bis 200° siedende Chlorcamphen, $C_{10}H_{15}Cl$, dar, welches als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campher, wohl als Spaltungsprodukt des primär gebildeten Campherdichlorids (Dichlor-2-2-camphans, S. 950[1]), sowie durch Erhitzen dieses Dichlorcamphans mit Anilin oder Chinolin[2]) entsteht. Doch ist seine Konstitution sowie die des bei 198 bis 200° siedenden Äthylcamphens, $C_{10}H_{15}.C_2H_5$, bzw. des Isobutylcamphens, $C_{10}H_{15}.C_4H_9$, vom Siedep. 228 bis 229°, welche nach Spitzer[3]) durch Einwirkung von Natrium auf die Mischungen von Camphendichlorid und Äthyl- bzw. Isobutyljodid entstehen, nicht festgestellt; auch letztere könnten sich von Bornylen ableiten.

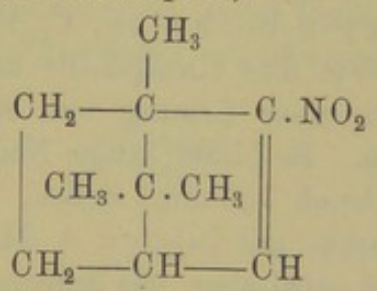
Abkömmlinge des Bornylens sind dagegen ziemlich sicher die folgenden Verbindungen, welche Forster[4]), vom Brom-2-nitro-2-camphan (S. 951) ausgehend, dargestellt hat, obwohl er ihre (in den Klammern angeführten) Namen vom Camphen herleitete:

Brom-2-nitro-2-camphan

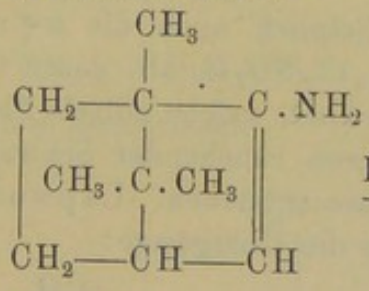


$\xrightarrow{-HBr}$

Nitro-2-bornylen (1-Nitrocamphen)

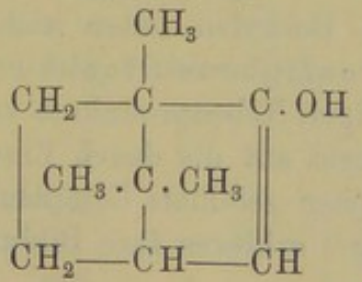


Amino-2-bornylen (1-Aminocamphen)



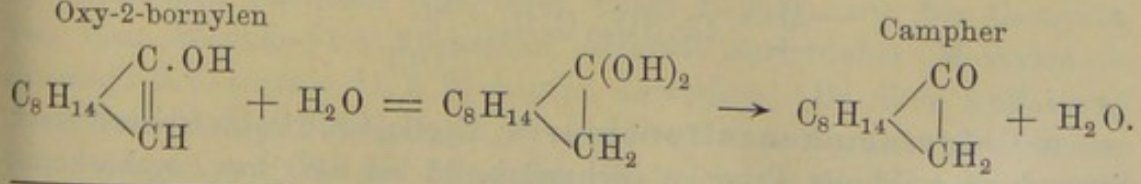
$\xrightarrow{3H_2}$ $\xrightarrow{HO.NO}$

Oxy-2-bornylen (1-Oxycamphen)



Die Beziehungen zum Bornylen gehen daraus hervor, daß Oxy-2-bornylen, daß letzte Glied der Reihe, durch Mineralsäuren in den gewöhnlichen Campher übergeführt wird:

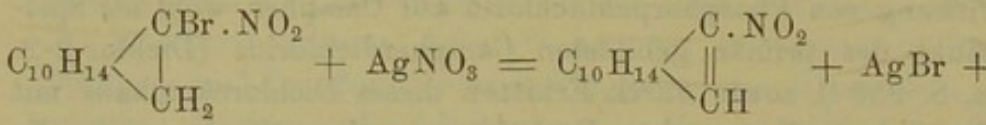
Oxy-2-bornylen



Campher

[1]) Pfaundler, Ann. Chem. Pharm. **115**, 29 (1860). — [2]) Marsh und Gardner, Chem. Centralbl. **1894**, I, 1034; vgl. ibid. **1897**, I, 98. — [3]) Monatsh. f. Chem. **1**, 319 (1880). — [4]) Journ. Chem. Soc. **79**, 664 (1901); **85**, 325 (1904).

Nitro-2-bornylen, $C_{10}H_{15}.NO_2$, entsteht durch Einwirkung einer alkoholischen Silbernitratlösung auf Brom-2-nitro-2-camphan:

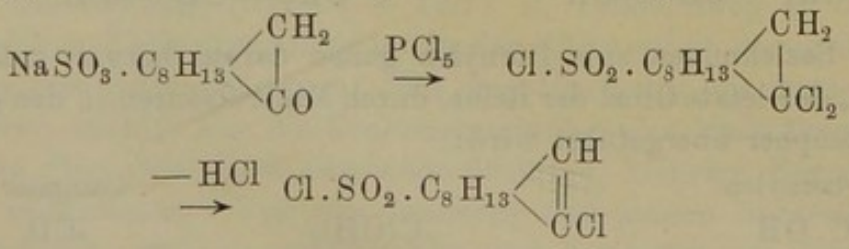


Es kristallisiert aus Alkohol in gestreiften Prismen, welche bei 56° schmelzen. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt in Alkohol + 112,0, in Benzol + 137,5. Es nimmt Halogen bzw. Halogenwasserstoffsäuren unter Addition auf, wobei gesättigte Derivate des Camphans (S. 952) entstehen.

Amino-2-bornylen, $C_{10}H_{15}.NH_2$, aus dem Nitrobornylen mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen, ist eine feste Base vom Schmelzpunkt 46° und dem Siedep. 191 bis 192°. $[\alpha]_D = +59{,}7°$ in Alkohol. Die Base bildet wohl charakterisierte Salze. Die Benzoylverbindung $C_{10}H_{15}.NH.CO.C_6H_5$, schmilzt bei 157° und entfärbt Brom. Der Phenylharnstoff, $C_{10}H_{15}.NH.CO.NHC_6H_5$, zeigt den Schmelzpunkt 213°.

Oxy-2-bornylen, $C_{10}H_{15}.OH$, welches also die tautomere Enolform des Camphers darstellen würde (siehe oben), wird beim Erhitzen einer Lösung von Amino-2-bornylensulfat mit Kaliumnitrit erhalten. Es bildet lange Nadeln, welche bei 74° schmelzen und bei 212° (Druck 750 mm) sieden. Seine absolut-alkoholische Lösung dreht nach rechts mit $[\alpha]_D = +34{,}1$. Oxybornylen ist gegen Alkalien indifferent, wird aber, wie schon erwähnt, durch Mineralsäuren zu gewöhnlichem Campher ketisiert (Forster).

Von Bornylen leiten sich wahrscheinlich auch die α- und die β-Chlorcamphensulfonsäure, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2H$, ab, deren Chloride in den öligen Nebenprodukten vorhanden sind, welche mittels Phosphorpentachlorid auf die durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Campher gebildete Camphersulfonsäure entstehen. Lapworth und Kipping[1]) erklären ihre Bildung durch die Übergänge:



α-Chlorcamphensulfonchlorid, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$, kristallisiert dimorph in triklinen Prismen (Schmelzp. 83 bis 84°) bzw. orthorhombischen Tafeln (Schmelzp. 87 bis 88°). Das entsprechende Amid, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2.NH_2$, schmilzt bei 161 bis 162°, die freie α-Chlor-

[1]) Journ. Chem. Soc. 69, 1547 (1896).

camphensulfonsäure, $C_{10}H_{14}Cl.SO_3H$, zersetzt sich bei 264 bis 265°.

β-Chlorcamphensulfonchlorid schmilzt bei 77 bis 78°, das Amid bei 156 bis 157°, die freie β-Chlorcamphensulfonsäure bei 78 bis 79°. Beim Eindunsten ihrer Lösung in Salzsäure wird sie in das bei 184° schmelzende Sulfolakton, $C_{10}H_{15}Cl.SO_2.O$, verwandelt.

Beim Erhitzen geht das α-Chlorcamphensulfonchlorid unter Abgabe von Schwefeldioxyd:

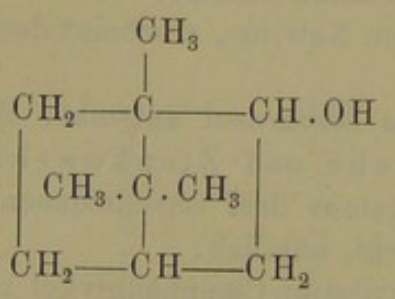
$$C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl = C_{10}H_{14}Cl_2 + SO_2$$

in das α-Dichlorcamphen über, einen beständigen, unzersetzt destillierbaren Körper vom Schmelzp. 72 bis 73°.

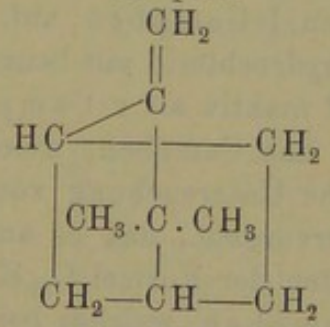
2. Die Gruppe des Camphens.

Wie im theoretischen Teile ausführlich auseinandergesetzt wurde, ist die Konstitution des Camphens nicht sicher festgestellt. Wenn dieser Körper den folgenden von Wagner angenommenen, unter Umlagerung des ursprünglichen Campherskelettes resultierenden molekularen Bau besitzt (S. 154):

Borneol

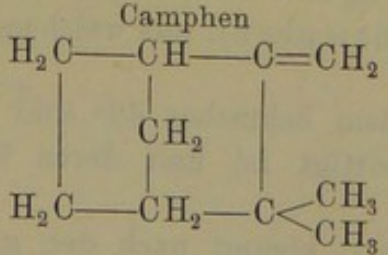


Camphen



oder anders geschrieben

Camphen



so würde sich Camphen (vgl. auch unten S. 996), wie der Campher, von dem Bicyklo-[1, 2, 2]-heptan ableiten und daher Methylen-2-dimethyl-3, 3-bicyklo-[1, 2, 2]-heptan darstellen. Da diese Auffassung nach dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse die wahrscheinlichste ist, so legen wir sie der folgenden Besprechung der Camphengruppe zugrunde.

Camphen, $C_{10}H_{16}$, entsteht, wie zum Teil schon früher (S. 11 ff. und 147 ff.) auseinander gesetzt wurde, durch Erhitzen von Bornylchlorid bzw. -bromid (Pinenhydrochlorid bzw. -hydrobromid), mit trockner

Seife oder Natriumstearat bzw. Natriumbenzoat auf 200 bis 220° (Berthelot[1]), mit alkoholischem Kali auf 180° (Riban[2]), mit Natriumacetat und Eisessig auf 200° (Wallach[3]), oder mit Natriumacetat und Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung auf 180 bis 200° (Brühl[4]). Ferner wurde Camphen erhalten bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Pinen (Armstrong und Tilden[5]), beim Erwärmen des aus Borneol dargestellten Bornylchlorids (Camphenhydrochlorids) mit viel Wasser unter Zusatz von Kalilauge bzw. Magnesia (Kachler[6]), beim Erhitzen von Bornylchlorid (Camphenhydrochlorid) mit Anilin oder von Borneol mit Kaliumbisulfat auf 200° (Wallach[7]), beim Erhitzen von Isoborneol mit Benzol und Chlorzink oder Kochen desselben Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler (Bertram und Wahlbaum[8]), sowie nach Wallach und Griepenkerl[9]), wenn Bornylamin oder seine Formylverbindung mit Essigsäureanhydrid auf 200 bis 210° erhitzt wird.

Nach Konowalow[10]) stellt man Camphen am besten dar durch Erhitzen von Borneol mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) unter beständigem Rühren auf 60 bis 100° während 6 bis 8 Stunden.

Je nach der Drehungsrichtung des Ausgangsmaterials (Pinenhydrochlorid, Camphenhydrochlorid, Borneol usw.) tritt das Camphen in einer rechtsdrehenden, d-Camphen, oder einer linksdrehenden Modifikation, l-Camphen, auf. Nur Ausnahmsweise, wie beim Erhitzen von Pinenhydrochlorid mit benzoësaurem Natrium, erscheint der Kohlenwasserstoff inaktiv als r-Camphen.

Über das Camphen, welches aus Isoborneol entsteht, liegt eine ausführliche Untersuchung von Moycho und Zienkowski[11]) vor, woraus hervorgeht, daß es aus wenigstens drei verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$ besteht, nämlich:

1. Camphen, welches bei der Oxydation Camphenglykol und dann Camphenylsäure (S. 1005) und Camphenilon (S. 1005) liefert.

2. Camphen (Isocamphen), aus welchem Camphencamphersäure (S. 155) entsteht.

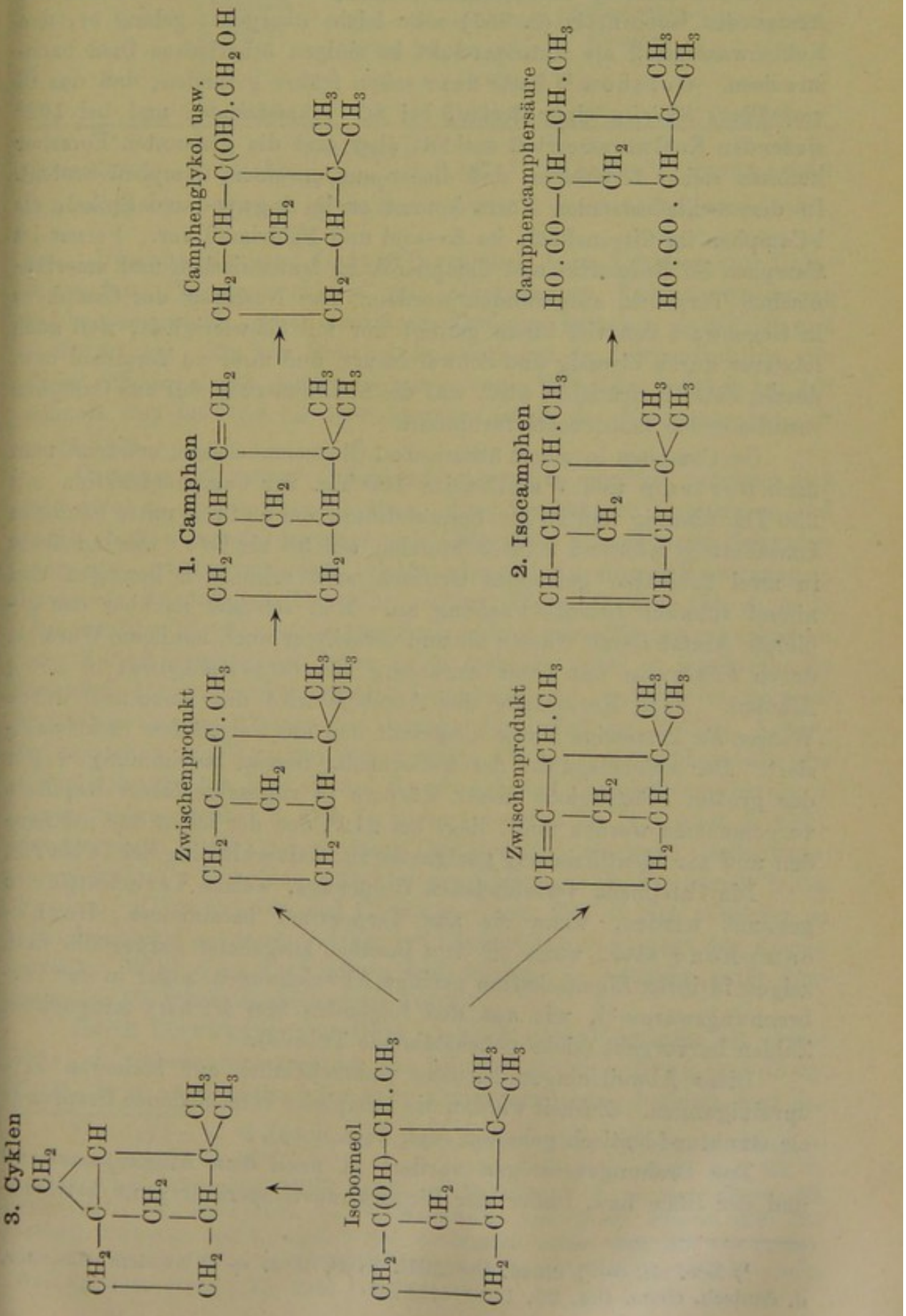
3. Cyklen mit dem Schmelzp. 68° und Siedep. 152,8° (S. 160 und 933), welches gesättigt ist und deren Oxydationsprodukte unbekannt sind.

Nur dem Camphen 1. kommt nach den genannten Forschern die eingangs erläuterte Wagnersche Formel zu. Für die beiden übrigen Kohlenwasserstoffe haben Moycho und Zienkowski die aus dem

---

[1]) Compt. rend. **55**, 496 (1862). — [2]) Ann. chim. phys. [5] **6**, 353 (1875). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **230**, 233 (1885); **239**, 6 (1887); **245**, 209 (1888); **252**, 140 (1889); **269**, 349 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1553 (1891); **25**, 916 (1892). — [4]) Ibid. **25**, 145, 160 (1892). — [5]) Ibid. **12**, 1753 (1879). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **197**, 96 (1879). — [7]) Ibid. **230**, 233, 239 (1885). — [8]) Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 8 (1894). — [9]) Ann. Chem. Pharm. **269**, 349 (1892). — [10]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 76 (1900). — [11]) Ann. Chem. Pharm. **340**, 17, 40 (1905).

folgenden Schema ersichtliche Konstitution vorgeschlagen, die aus einer neuen, von ihnen vorgeschlagenen Formel für Isoborneol hergeleitet worden ist:



Nachdem Bertram und Wahlbaum[1]) gefunden hatten, daß Camphen, im Gegensatz zu den meisten anderen Terpenen, beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure hydratisiert und dabei in das Acetat des Isoborneols (S. 957) sehr leicht übergeht, gelang es, den Kohlenwasserstoff als Naturprodukt in einigen ätherischen Ölen nachzuweisen. Golubow[2]) hatte zwar schon früher gefunden, daß das Öl von *Pinus Sibirica* einen festen, bei 30° schmelzenden und bei 162° siedenden Kohlenwasserstoff enthält, aber erst die genannten Forscher konnten sicher feststellen, daß dieser aus unreinem Camphen besteht. In der rechtsdrehenden Form kommt es im Ingwer- und Spiköl, als l-Camphen im Citronellaöl, im Kessoöl und Baldrianöl vor. Ferner ist Camphen im Rosmarin- und Campheröl, im französischen und amerikanischen Terpentin aufgefunden worden. Der Nachweis des Camphens in Gegenwart von viel Pinen gelingt nur mit Schwierigkeit, weil auch letzteres durch Eisessig und Schwefelsäure, und zwar zu Terpineol bzw. dessen Ester hydratisiert wird, was die Identifizierung des aus Camphen resultierenden Isoborneols verhindert.

Um Camphen in einem ätherischen Öle nachzuweisen, erwärmt man nach Bertram und Wahlbaum 100 Tle. der Camphenfraktion mit 250 Tln. Eisessig und 10 Tln. Schwefelsäure von 50 Proz. unter häufigem Umschütteln während 2 bis 3 Stunden auf 50 bis 60°. Das zunächst in zwei Schichten getrennte Gemisch wird schließlich homogen und nimmt schwach rötliche Färbung an. Man scheidet nachher das gebildete Acetat durch Wasser ab und verseift es nach häufigem Waschen durch Erwärmen mit einer Auflösung von 50 g Kalihydrat in 250 g Alkohol. Nach Entfernung des Alkohols wird das Isoborneol durch Wasser als krümelige Masse ausgefällt und aus Petroläther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des Isoborneols, dessen Bestimmung wegen der großen Flüchtigkeit dieses Körpers in zugeschmolzener Kapillare vorgenommen werden muß, liegt bei 212°, der der leicht darzustellenden und zur Identifizierung geeigneten Bromalverbindung bei 71 bis 72°.

Die Camphene verschiedenen Ursprungs, welche Terecamphene genannt werden, wenn sie aus Terpentinöl herstammen, Bornecamphene aber, wenn sie von Borneol ausgehend dargestellt sind, zeigen in ihren Eigenschaften geringe Abweichungen, sogar in der Verbrennungswärme[3]), wie aus den folgenden von Brühl mitgeteilten Zahlen hervorgeht (siehe nebenstehende Tabelle):

Diese Abweichungen beruhen wahrscheinlich auf kleineren Verunreinigungen. Zurzeit werden die Camphene verschiedenen Ursprungs als struktur-identisch gehalten (vgl. auch oben).

Das Drehungsvermögen variiert je nach dem Ausgangsmaterial und der Höhe bzw. Dauer der Einwirkungstemperatur ganz beträcht-

---

[1]) Loc. cit. — [2]) Chem. Centralbl. 1888, 1622. — [3]) Stohmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 170 (1892).

	Schmelzpunkt Grad	Äußere Eigenschaften	Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck Kalorien	Spezifisches Gewicht	Siedepunkt Grad
Terecamphen .	51—52	{erstarrt / glasig}	1466,7	0,84224 ($^{54}_{4}$)	158,5—159,5
Bornecamphen	53,5—54	kristallin.	1470,3	0,83818 ($^{58,6}_{4}$)	159—160 [1])

lich. Bouchardat und Lafont [2]) erhielten beim Erhitzen von linksdrehendem Pinenhydrochlorid mit alkoholischer Kaliumacetatlösung Kohlenwasserstoffe, deren spezifische Drehung zwischen — 80° 37′ und — 30° 30′ lag. Ein von Schindelmeiser aus der Terpenfraktion von *Pinus Sibirica* durch Ausfrieren gewonnenes Camphen, welches bei 40° schmolz und bei 159 bis 160° siedete, zeigte die Konstante $[\alpha]_D$ = — 94,61 [3]).

Camphen ist gegen umlagernde Agenzien ziemlich resistent und geht nicht in andere Terpene über. Erst bei höherer Temperatur und durch stark wirkende Agenzien, wie Chlorzink, konzentrierte Schwefelsäure usw., wird es verändert, erleidet aber tiefer greifende Umsetzungen. Geeignete Oxydationsmittel (Chromsäure, Platinschwarz) führen es in Campher über (S. 961), wobei eine Umlagerung seines Kernes anzunehmen ist. Kaliumpermanganat führt es in mehrere unten zu beschreibende Produkte über; zunächst entsteht Camphenglykol, welcher bei weiterer Oxydation Camphenylsäure und Camphenilon liefert (vgl. S. 153). Nebenbei entstehen, wie Wagner ferner zeigte, Carboxyapocamphersäure (die Camphoylsäure von Marsh und Gardner) und Camphencamphersäure, deren Bildung früher S. 165 formuliert worden ist (vgl. auch S. 997). Salpetersäure bildet, neben wenig Camphenilon, ebenfalls Carboxyapocamphersäure. Über das Schicksal des Camphens im Tierkörper teilen Fromm, Hildebrandt und Clemens [4]) mit, daß es sich zunächst zu Camphenglykol oxydiert, welcher mit Glukuronsäure gepaart den Körper verläßt. Wird diese Verbindung hydrolysiert, so entsteht unter Umlagerung Camphenilanaldehyd (S. 1004).

Durch Einwirkung von Brom (s. auch unten) entsteht als erstes Glied ein Substitutionsprodukt, das bei 228° siedende Bromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$ [5]). Am besten wird es in Chloroformlösung bereitet, und das

[1]) Betram u. Wahlbaum, Journ. prakt. Chem. [2] 49, 8 (1894). — [2]) Compt. rend. 104, 694 (1887). — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 75 (1903); Chem. Centralbl. 1903, I, 835. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 579 (1901); 37, 189 (1903). — [5]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 235 (1885); Jünger und Klages, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 544 (1896); Marsh, Chem. Centralbl. 1899, I, 790; Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 3424 (1900); 35, 1020 (1902).

Produkt mit Chinolin destilliert (Jünger und Klages). Es besitzt bei 15° das spez. Gew. 1,265. Der Körper ist mit Wasserdämpfen flüchtig, gegen Ätzkali sowie Silberacetat beständig und nimmt zwei Atome Brom additionell auf, unter Bildung eines bei 77 bis 78° schmelzenden Tribromides, $C_{10}H_{15}Br_3$, aus welchem Chinolin das ursprüngliche Bromcamphen regeneriert. Mit Natrium und Alkohol wird Camphen zurückgebildet, woraus seine Konstitution als Substitutionsprodukt des Camphens wahrscheinlich wird (Semmler). Ähnlich entsteht mit Chlor zuerst ein Monochlorcamphen, woran bei weiterer Einwirkung zwei Atome des Halogens addiert werden. Das Trichlorid, $C_{10}H_{15}Cl_3$, schmilzt bei 135°.

Bei der Einwirkung von naszierender salpetriger Säure auf die Lösung des Camphens in Ligroin entstehen, wie Jagelki[1]) fand, folgende drei Körper:

Camphennitronnitrosit, $C_{10}H_{16}(NO)_2{<}^{NO}_{NO_2}$, welches nur in Nitrobenzol mit der für die Pseudonitrole charakteristischen blauen Farbe löslich ist, stellt ein schneeweißes Pulver dar, das sich beim Erhitzen blau färbt und bei 149° heftig zersetzt wird.

Camphennitrosit, $C_{10}H_{16}(NO).NO_2$, ist ein angenehm riechendes, leicht zersetzliches Öl, welches, in Äther aufgelöst, beim Schütteln mit konzentrierter Kalilauge ein rotes beständiges Kaliumsalz, $C_{10}H_{15}(N_2O_3K)$, bildet.

Camphenilnitrit, $C_{10}H_{15}.O.NO$, bleibt nach Abscheidung des Kaliumsalzes vom Camphennitrosit in der filtrierten Ätherlösung und scheidet sich daraus beim Verdunsten in hellgelben, nadelförmigen Kristallen ab. Bei der Reduktion entsteht glatt Camphenilanaldehyd (S. 1004), beim Erhitzen mit Kalilauge in quantitativer Ausbeute[2]) Camphenilon.

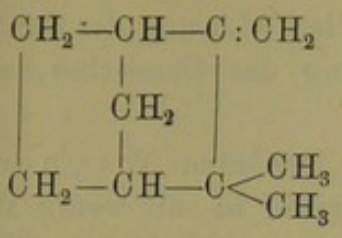
Das nach Abscheidung des vorher erwähnten Camphennitronnitrosits in der Ligroinlösung als grünes Öl zurückbleibende, rohe Camphennitrosit läßt sich nach längerem Erhitzen auf 100° im Vakuum in rohes Camphenilnitrit verwandeln, welches vorteilhaft zur Darstellung des Camphenilons (S. 1005) gebraucht werden kann. Es wird zu dem Ende einige Stunden mit wässeriger oder alkoholischer Kaliumhydratlösung am Rückflußkühler erhitzt, wobei es in Kohlensäure, Ammoniak und Camphenilon zerfällt.

Die Bildung der beiden letzterwähnten Körper, sowie die des Camphenilanaldehydes und Camphenilons lassen sich gemäß der Wagnerschen Camphenformel in folgender Weise formulieren:

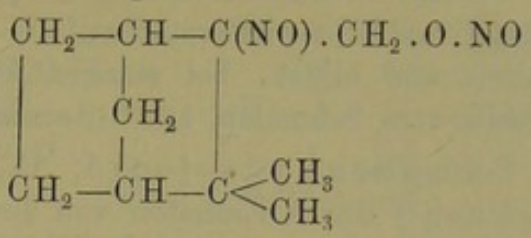
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1501 (1899). — [2]) Vgl. Blaise und Blanc, Compt. rend. **129**, 886 (1899); Bull. soc. chim. [3] **23**, 164 (1900).

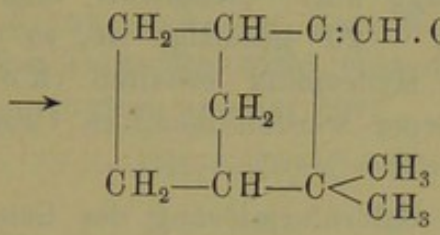
Camphen



Camphennitrosit



Camphenilnitrit



Camphenilnitrit Camphenilon

$$C_8H_{14}{>}C{:}CH.O.NO + 2KOH = C_8H_{14}{>}CO + K_2CO_3 + NH_3;$$

$$2\,C_8H_{14}{>}C{:}CH.O.NO + 4H = (HNO)_2 + 2\,C_8H_{14}{>}C{:}CH.OH$$

Camphenilanaldehyd

$$\rightarrow 2\,C_8H_{14}{>}CH.CHO$$

Camphen bildet ein Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$. Zu dem über dessen Konstitution S. 148 mitgeteilten sei hier hinzugefügt, daß Godlewsky[1]) diesen Körper als echtes Haloidanhydrid des Camphenglykols auffaßt. Das Dibromid enthält, entgegen früheren Beobachtungen (Semmler), ein leicht bewegliches Bromatom, so daß durch Chinolin, alkoholisches Kali und sogar durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ein Molekül Bromwasserstoff leicht abgespalten wird. Bei der Destillation des kristallisierten, bei 90,5 bis 91° schmelzenden Camphendibromids mit Wasserdämpfen wird Bromcamphen (siehe oben) gebildet; mit Wasser und Bleioxyd entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Camphenylaldehyd. Auch mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren entstehen Additionsprodukte. Dagegen verbindet sich Camphen nicht mit Nitrosylchlorid.

Camphenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische oder ätherische Lösung des Camphens sowie des Isoborneols[2]). Es schmilzt bei 155° und spaltet, unter Regenerierung von Camphen, ziemlich leicht Chlorwasserstoff ab. Beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol entsteht, wie Semmler[3]) fand, eigentümlicherweise Camphan (S. 947).

---

[1]) Chem. Zeitung **29**, 788 (1905). — [2]) Riban, Ann. chim. phys. [5] 4, 363 (1875); Kachler und Spitzer, Ann. Chem. Pharm. **200**, 343 (1880); Jünger und Klages, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 544 (1896); Wagner und Brickner, ibid. **32**, 2302 (1899); Semmler, ibid. **33**, 3429 (1900). — [3]) Loc. cit.

Camphenhydrobromid, $C_{10}H_{17}Br$, wird ähnlich bei der Ei wirkung von Bromwasserstoff auf die alkoholische Lösung des Camphe erhalten und bildet, bei starker Abkühlung des Gemisches, schö Kristalle vom Schmelzp. 133° (Semmler).

Camphenhydrojodid, $C_{10}H_{17}J$, erhielten Wagner u Brickner[1]) durch Einleiten von Jodwasserstoff in mit wenig Wass benetzten Isoborneol bei Wasserbadtemperatur, als schweres Öl, de ein fester Körper beigemengt war. Behandelt man Camphen m Jodwasserstoffsäure, die bei — 20° gesättigt ist, so wird ein fest bei etwa 50° schmelzendes Hydrojodid erhalten (Kondakow u Lutschinin[2]). Beide Körper werden leicht in Camphen und Jo wasserstoff gespalten.

Durch Eintragen einer Chloroformlösung des Camphens in sta abgekühlte, rauchende Salpetersäure entstehen zwei Additionsprodukt $C_{10}H_{16}.HNO_3$, von denen das eine unbeständig ist, das andere ab bei 110° (10 mm Druck) unverändert übergeht und von Kalilauge wied in die Komponenten gespalten wird[3]).

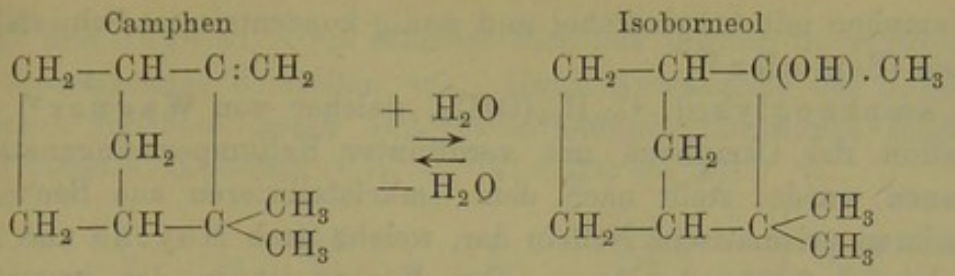
Die Additionsprodukte leiten sich von dem gesättigten Kohle wasserstoff Dihydrocamphen, $C_{10}H_{18}$, dem Stammkohlenwasserst der Camphengruppe ab. Als solcher ist wohl der Kohlenwasserst mit dieser Zusammensetzung aufzufassen, den Semmler[4]) durch kurz Erhitzen von Isoborneol mit Zinkstaub auf 220° erhielt. Es siedet b 162° und kristallisiert aus Alkohol in farnkrautähnlichen Aggregate die bei 85° schmelzen. Durch Anwendung ihrer Nickelmethode (S. 8 erhielten Sabatier und Senderens[5]) aus Camphen einen Kohle wasserstoff $C_{10}H_{18}$, welcher bei 164 bis 165° siedet und das spez. Ge $D_4^0 = 0{,}849$ besitzt.

Isoborneol, $C_{10}H_{17}.OH$, scheint nach den neueren Unte suchungen ein tertiärer Alkohol zu sein (vgl. S. 151 sowie unten) u steht zu Camphen in enger Beziehung (S. 1007), da er einerseits unt Wasserabspaltung in letzteres übergeht, andererseits aus Camphen leic entsteht. Erhitzt man nämlich diesen Kohlenwasserstoff mit Eisess und verdünnter Schwefelsäure, wie oben unter Camphen angegeb wurde, so wird der Essigester des Isoborneols gebildet (Bertram u Wahlbaum[6]). Auch das S. 996 erwähnte Cyklen geht, in ähnlich Weise behandelt, in Isoborneol über (Moycho und Zienkowski[7]).

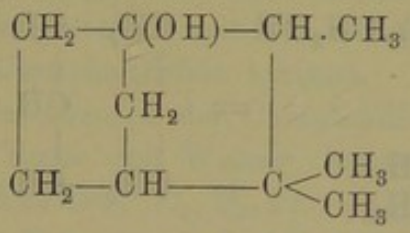
Legt man dem Camphen die eingangs erwähnte Formel I. bei, erhält das Isoborneol nach Wagner die Konstitution II.

---

[1]) Loc. cit. — [2]) Chem. Ztg. **25**, 131 (1901). — [3]) Bouveault, Bu soc. chim. [3] **23**, 533 (1900). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 7 (1900). — [5]) Compt. rend. **132**, 1254 (1901). — [6]) Journ. prakt. Chem. [**49**, 1 (1894). — [7]) Ann. Chem. Pharm. **340**, 25 (1905).



Wie aber S. 997 erwähnt und später S. 1007 begründet wird, sind Moycho und Zienkowski der Ansicht, daß die Wagnersche Isoborneolformel den Tatsachen nicht entspricht. Sie haben dem Körper die folgende Konstitution angesprochen



Mit Isoborneol wird das sogenannte Isocamphol, welches aus Campher neben gewöhnlichem Borneol durch Reduktion entsteht, als identisch gehalten (vgl. S. 956), was bei der verschiedenen Verkettung der Kernatome in den beiden Alkoholen befremdend erscheint. Doch ist es in der letzten Zeit E. Wagner und Brickner[1]) gelungen, auch die entgegengesetzte Umlagerung des Isoborneols in Borneol zu bewirken. Bei der Ausdehnung der Xanthogenatreaktion Tschugaeffs (S. 395) auf das Isoborneol fanden die genannten Forscher, daß dem normalen Isobornylxanthogenat immer mehr oder weniger Bornylxanthogenat beigemengt ist. Die gleiche Isomerisation findet auch beim Erwärmen von Isoborneol in Xylollösung mit Natrium statt, indem hierbei Natriumbornylat gebildet wird. Dadurch wird auch einiges Licht auf die rätselhafte Bildung von Campher bei der Oxydation des Isoborneols geworfen.

Isoborneol bildet aus Petroläther dünne hexagonale Blättchen, welche sehr leicht flüchtig sind, bei 212° im zugeschmolzenen Kapillarrohre schmelzen und leichter als Borneol löslich sind. Der Siedepunkt läßt sich wegen der Flüchtigkeit nicht bestimmen. Das Phenylurethan des Isoborneols schmilzt, wie das des Borneols, bei 138 bis 139°.

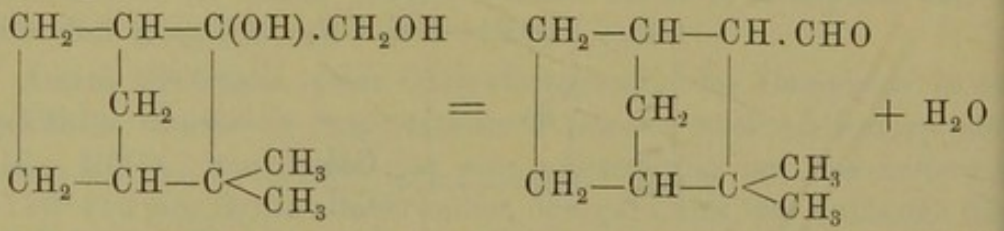
Das Formiat, $C_{10}H_{17}.O.CHO$, siedet unter einem Druck von 14 mm bei 100°, das Acetat, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, bei 107° (Druck 15 mm[2]).

Isoborneol wird, im Gegensatz zum Borneol, mittels Alkylschwefelsäuren in Äther verwandelt (Bertram und Wahlbaum). Der Methyläther, $C_{10}H_{17}.O.CH_3$, siedet bei 192 bis 193°, der Äthyläther, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$, bei 203 bis 204°. Letzterer wird auch durch Erhitzen

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 537 (1903). — [2]) Vgl. auch Minguin und de Bollemont, Compt. rend. **136**, 238 (1903).

von Camphen mit Äthylalkohol und wenig konzentrierter Schwefelsäu erhalten (Semmler[1]).

Camphenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, welcher von Wagner[2]) dur Oxydation des Camphens mit verdünnter Kaliumpermanganatlösu gewonnen wurde, stellt nach dem Umkristallisieren aus Benzol u Sublimieren prismatische Nadeln dar, welche nach Moycho und Zie kowski bei 200° schmelzen. Der Körper ist in den organisch Solventien, mit Ausnahme von Benzol, leicht löslich, schmilzt bei Kochen mit Wasser und löst sich nur schwierig darin auf. Bei Kochen mit Salzsäure spaltet der Glykol Wasser ab, wobei nach d Gleichung



Camphenilanaldehyd, $C_9H_{15}.CHO$, gebildet wird. Diese Ve bindung entsteht auch in kleiner Menge als Nebenprodukt bei d Bildung des Glykols, durch Einwirkung von Chromylchlorid und Wass auf Camphen, was schon im theoretischen Teil (S. 156) auseinande gesetzt wurde (Bredt und Jagelki[3]), sowie bei der Reduktion v Camphenilnitrit (S. 1000). Der Aldehyd ist eine angenehm riechend mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Masse, die bei 70° schmilzt u unter 14 mm Druck bei 96° siedet. Auf Wasser geworfen, geriet e wie Campher und auch der Camphenglykol, in kreisende Bewegun Er zeigt alle Aldehydreaktionen, verbindet sich mit Natriumbisul sowie mit Ammoniak. An der Luft geht er unter Oxydation in d entsprechende Säure, die

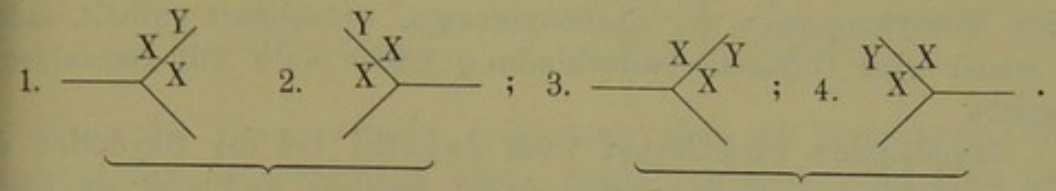
Camphenilansäure über, von der Zusammensetzung $C_9H_{15}.CO_2$ Diese siedet bei 147° (14 mm), kristallisiert aus Chloroformäther glashellen, dünnblättrigen Kristallen vom Schmelzpunkt 65° und ist kaltem Wasser leicht, in heißem schwer löslich. Das Calciumsal $(C_{10}H_{15}O_2)Ca$, kristallisiert aus heißem Wasser in glänzenden, wasse freien Blättchen. Das Chlorid, $C_9H_{15}.COCl$, ist eine wasserhel Flüssigkeit, die bei 105 bis 106° (14 mm) siedet. Es bildet mit Methy alkohol den Methylester, $C_9H_{15}.CO_2CH_3$, ein angenehm riechend unter 12 mm Druck bei 99 bis 100° siedendes Öl.

Isocamphenilansäure, $C_9H_{15}.CO_2H$, stellt eine stereome Modifikation der vorangehenden Verbindung dar und wird bei der Ei wirkung von kochender, verdünnter Salpetersäure auf dieselbe, sow bei der Oxydation des Aldehydes mit Kaliumpermanganat gebild

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3429 (1900). — [2]) Ibid. **23**, 2311 (1890 — [3]) Ann. Chem. Pharm. **310**, 112 (1900); vgl. Etard, Compt. rend. **11** 434 (1893).

(Bredt und Jagelki). Sie scheidet sich aus Ligroin in triklinen, bei 118° schmelzenden Kristallen aus. Unter Anwendung der S. 367 angegebenen Symbole lassen sich beide Camphenilansäuren folgendermaßen sterisch darstellen (CH_3 = X; CHO = Y):

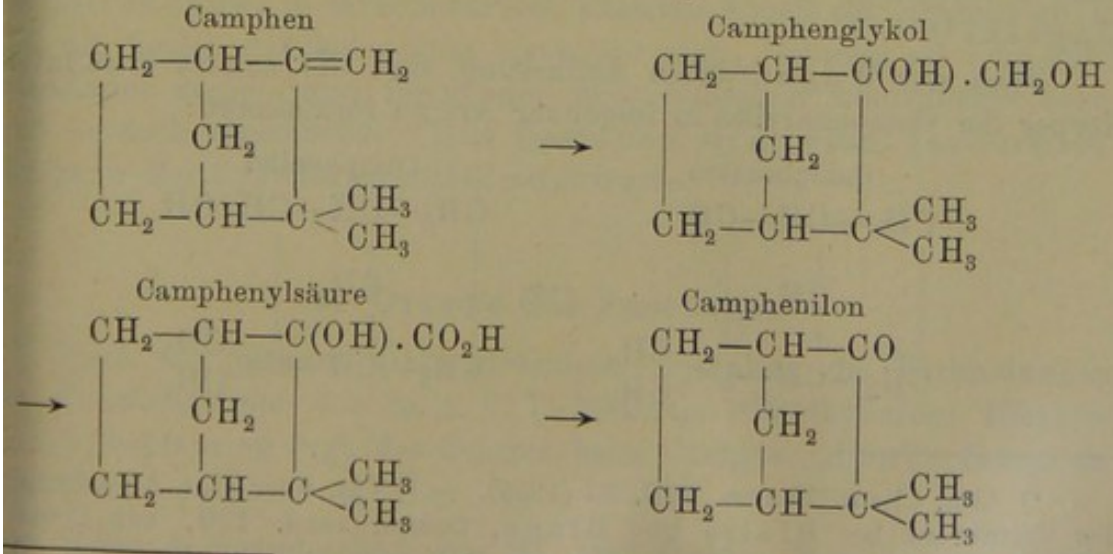


Es ist ersichtlich, daß die Formel der Camphenilansäure zwei Paare von Spiegelbildisomeren voraussetzt, unter denen zwei, z. B. 1. und 3., von d-Camphen herzuleiten sind und die beiden dargestellten Modifikationen der Säure veranschaulichen können.

Wird das erwähnte Chlorid der Camphenilansäure bromiert und die entstandene feste Masse mit Wasser behandelt, so entsteht die α-Bromcamphenilansäure, $C_{10}H_{14}Br \cdot CO_2H$, welche bei 145° schmilzt. Sie geht, wie Bredt und Jagelki fanden, beim Kochen mit Sodalösung in die

α-Oxycamphenilansäure, $C_{10}H_{14}(OH) \cdot CO_2H$, oder Camphenylsäure über, welche früher von Wagner[1]) unter den Säuren aufgefunden wurde, welche bei der Oxydation des Camphens mit Kaliumpermanganat entstehen. Die Säure wird auch bei direkter Oxydation des Camphenglykols erhalten. Sie bildet ein weißes, kleinkristallinisches Pulver, welches bei 170 bis 172° schmilzt. Bei der Oxydation geht sie, wie andere tertiäre α-Oxysäuren, in das zugehörige Keton, das

Camphenilon, $C_9H_{14}O$, über, welches auch in kleiner Menge bei der Oxydation des Camphens mit Kaliumpermanganat (Wagner) sowie mit Salpetersäure (Jagelki[2]) entsteht. Seine Bildung wird in folgender Weise nach der Wagnerschen Anschauung formuliert:



[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**, 64 (1896); **29**, 124 (1897). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1498 (1899).

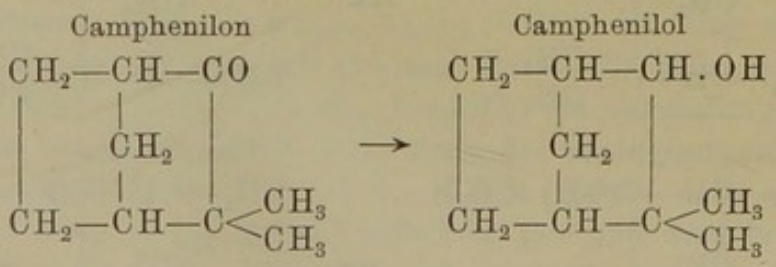
Das Camphenilon stellt daher das Dimethyl-3, 3-bicyklo-[1, 2, 2]-hept- non-2 dar. Es wird gewöhnlich als ein Ringhomologes des Campher aufgefaßt, was aber keinenfalls zutrifft. Durch eine Untersuchung von Moycho und Zienkowski[1]) wurde festgestellt, das Camphenilon keine Methylengruppe der Carbonylgruppe benachbart enthält, indem es weder eine Oxymethylenverbindung bildet noch mit Benzaldehyd reagiert.

Camphenilon wird ferner nach Jagelki bei der Oxydation des Camphennitrits mit Kaliumpermanganat erhalten und wird am besten durch Erhitzen des bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen entstehenden grünen Öles im Vakuum und Verseifen mit Kali bereitet (S. 1000[2]). Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 191 bis 192°, riecht campherartig und schmilzt bei 38°. In physiologischer Hinsicht wirkt das Keton campherähnlich (Geppert[3]). Das Oxim $C_9H_{14}:NOH$, zeigt den Schmelzp. 105 bis 106°, das Semicarbazon $C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$, schmilzt bei 220 bis 222° unter Zersetzung. Nach Bouveault und Blanc[4]) schmilzt das Camphenilon bei 43° und siedet bei 195°; der Schmelzpunkt des Semicarbazons liegt nach ihnen bei 242°.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht das Keton in den sekundären Alkohol Camphenilol, $C_9H_{15}.OH$, über, welcher glänzende Blättchen vom Schmelzp. 84° bildet und bei 88,5 bis 89° (11 mm) siedet. Das entsprechende Pinakon, $C_8H_{14}>C(OH).(HO)C<C_8H_{14}$, kristallisiert in tafelförmigen Kristallen, die bei 134° schmelzen.

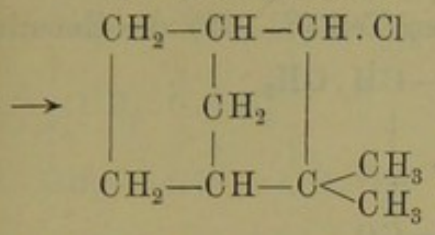
Wird Camphenilol mit Phosphorpentachlorid behandelt, so entsteht das Camphenilylchlorid, $C_9H_{15}Cl$, eine äußerst flüchtige, bei 50° schmelzende Masse vom Siedep. 73° (unter 11 mm Druck). Beim Kochen mit Anilin wird Chlorwasserstoff abgespalten. Dabei entsteht der ungesättigte Kohlenwasserstoff Camphenilen, C_9H_{12}, eine wasserklare Flüssigkeit von camphenartigem Geruch, die bei 142° siedet (Jagelki[5]).

Nach der Wagnerschen Auffassung sind die zuletzt erwähnten Körper der Camphenreihe in folgender Art zu formulieren:

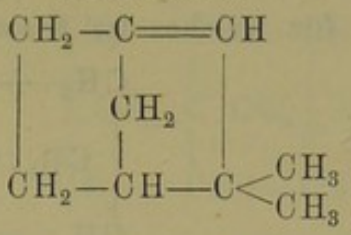


[1]) Ann. Chem. Pharm. **340**, 54 (1905). — [2]) Vgl. über eine Abänderung des Verfahrens bei Blaise und Blanc, Compt. rend. **129**, 886 (1899); Bull. soc. chim. [3] **23**, 164 (1900). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1499 (1899). — [4]) Compt. rend. **140**, 93 (1905). — [5]) Vgl. Ann. Chem. Pharm. **340**, 53 (1905).

Camphenilylchlorid



Camphenilen



Wenn die Wagnersche Auffassung über die Konstitution des Camphens bzw. Isoborneols (s. oben) richtig ist, müßte letzteres sich durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Camphenilon darstellen lassen. Statt Isoborneol erhielten aber Wagner, Moycho und Zienkowski[1]) einen mit Isoborneol isomeren und mit Camphenilol (s. oben) homologen tertiären Alkohol, den Methylcamphenilol, $C_9H_{14}(CH_3).OH$, welcher bei 117,5 bis 118° schmilzt, bei 204 bis 206° unter teilweiser Zersetzung siedet und leicht sublimiert. Das Phenylurethan desselben, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 128°. Mit Eisessig und Schwefelsäure nach der Methode von Bertram und Wahlbaum (S. 1002) behandelt, entstand Camphen und ein Acetat, welches wahrscheinlich zum Teil aus Isobornylacetat besteht, welches seine Entstehung dem intermediär gebildeten Camphen verdankt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Methylcamphenilol das zugehörige Acetat, welches bei 96 bis 98° unter 10 mm Druck und also etwas niedriger siedet, als das Acetat des Isoborneols. Bouveault und Blanc[2]) fanden früher, daß der Methylcamphenilol beim Erhitzen mit Brenztraubensäure auf 140 bis 150° sofort in r-Camphen übergeht, woraus durch Oxydation r-Campher erhalten werden konnte.

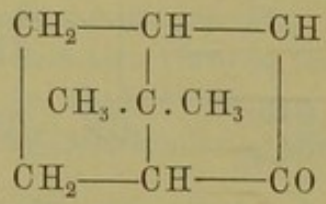
Weil sich Methylcamphenilol, welches also die Wagnersche Isoborneolformel (S. 1003) besitzt, bei der Oxydation mit Chromsäure anders als Isoborneol verhält, indem ersteres nur schwierig angegriffen wird, während Isoborneol leicht in Campher übergeht, geben Moycho und Zienkowski in ihrer mehrfach zitierten Arbeit der Ansicht kund, daß die beiden Alkohole nicht stereomer sind. Obwohl sie sehr nahe zueinander stehen und ineinander über Camphen überführbar sind, sind sie doch verschieden. Dem Camphen liegt nicht Isoborneol, sondern Methylcamphenilol zugrunde.

3. Gruppe des Fenchons.

Nach den neueren Untersuchungen enthalten die Verbindungen der Fenchongruppe den in 2, 7, 7-Stellung trimethylierten Bicyklo-[1, 2, 2]-heptanring (vgl. das Schema beim Campher, S. 947), indem sie

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 1037 (1904); Moycho und Zienowski, ebenda **38**, 2461 (1905); Ann. Chem. Pharm. **340**, 58 (1905). — [2]) Compt. rend. **140**, 93 (1905).

sich von dem Trimethyl-2, 7, 7-bicyklo-[1, 2, 2]-heptanon-3 oder Fench herleiten, für welches im theoretischen Teil (S. 162) die Konstituti



als gut begründet erwiesen wurde.

1. Gesättigte Verbindungen.

Das dem Fenchon entsprechende Fenchan, $C_{10}H_{18}$, der Stamm kohlenwasserstoff der Gruppe, ist bis jetzt nicht dargestellt worden Wohl aber sind Monohalogensubstitutionsprodukte desselben bekann die sogenannten Fenchylhaloidverbindungen, sowie ein Tribrom fenchan, $C_{10}H_{15}Br_3$.

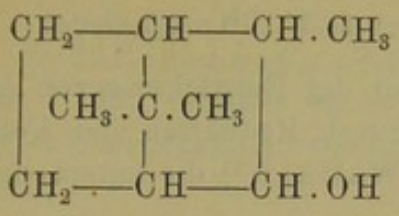
Fenchylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, wurde zuerst von Wallach[2]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf in Chloroform oder Petro äther aufgelösten Fenchylalkohol erhalten und als ein bei 84 bis 8 (14 mm) siedendes Öl beschrieben. Später fand derselbe Forscher daß das Produkt je nach der Art des Operierens ein verschieden Drehungsvermögen zeigt. Wurde das gebildete Phosphoroxychlor aus dem unter guter Kühlung dargestellten Produkt mit kaltem Wass entfernt, und der getrocknete Rückstand im Vakuum destilliert, so er stand ein stark linksdrehendes Chlorid, welches bei der Sa säureabspaltung D-l-Fenchen lieferte. Entfernt man aber d Phosphoroxychlorid durch Destillation im Vakuum, so wurde dur Wasserdampfdestillation ein schwach drehendes Fenchylchlorid bz Fenchen erhalten. Erfolgt schließlich die Einwirkung des Chlo phosphors ohne Kühlung, und wird das Produkt außerdem auf de Wasserbade erwärmt, so ist das Fenchylchlorid bzw. Fenchen recht drehend.

Kondakow und Lutschinin, welche die Fenchylhaloge verbindungen untersuchten[4]), stellten Fenchylchlorid sowohl durch Ei wirkung von bei — 20° gesättigter Chlorwasserstoffsäure auf D-l-Fenchy alkohol bei Wasserbadtemperatur, wie auch durch Addition von Chlo wasserstoff an Fenchen bei 120 bis 130° dar. Im ersten Falle, w auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Fenchylalkohol na Wallach, entsteht ein Gemisch von einem sekundären (II.) und eine tertiären (III.) Fenchylchlorid, die sich aus dem Fenchylalkohol (I.) folgender Art herleiten würden:

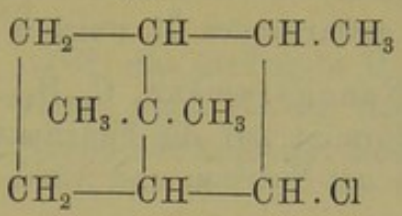
---

[1]) Vgl. Czerny, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2294 (1900).
[2]) Ann. Chem. Pharm. **263**, 145 (1892); **284**, 331 (1895). — [3]) Ibid. **302**, 3 375 (1898); **315**, 280 (1901). — [4]) Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 1 (190 Chem. Ztg. **25**, 131 (1901).

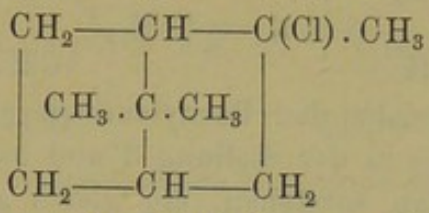
I.



II.



III.



Der Bildung des tertiären Chlorides würde intermediär die eines ungesättigten Fenchens vorangehen. Dementsprechend tritt jenes auch durch die zweite Art der Darstellung, also durch Addition von Chlorwasserstoff an Fenchen, ziemlich einheitlich auf.

Das sekundäre Fenchylchlorid (II.), welches dem Bornylchlorid (S. 948) entspricht, wurde in der Weise rein dargestellt, daß das aus D-l-Fenchylalkohol erhaltene Gemisch von II. und III. mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade behandelt wurde, wobei das tertiäre Chlorid unter Chlorwasserstoffabspaltung Fenchen lieferte, während das sekundäre schwerer angegriffen wurde. Am leichtesten entsteht es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf in Petroläther aufgelösten Fenchylalkohol unter 0° (Kondakow und Schindelmeiser[1]). Es bildet aus Alkohol prismatische, bei 75° schmelzende, sehr flüchtige Kristalle, die nach Bornylchlorid riechen und am Glase haften. Von feuchtem Silberoxyd wird es nicht verändert, gibt aber beim stärkeren Erhitzen mit alkoholischem Kali Chlorwasserstoff ab und bildet ebenfalls Fenchen.

Das tertiäre Fenchylchlorid (Formel III. oben) ist ölig und erstarrt noch nicht bei — 20°. Es siedet bei 79 bis 82° (14 mm) und besitzt das spez. Gew. $D_{20}^{20} = 0{,}9938$ und das $[\alpha]_D = -22^0\,25'$. Silberhydroxyd führt es in Isofenchylalkohol (S. 1013) über.

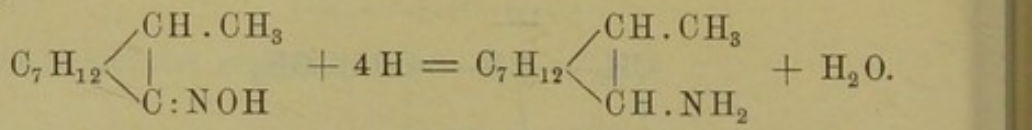
In ähnlicher Weise stellten Kondakow und Lutschinin die entsprechenden Brom- und Jodderivate dar, die gleichfalls Gemische von sekundären und tertiären Bromiden und Jodiden darstellen; dagegen waren die durch Addition von Brom- und Jodwasserstoff auf Fenchen erhaltenen Körper hauptsächlich tertiärer Natur. Das so dargestellte tertiäre Fenchylbromid, $C_{10}H_{17}Br$, siedet bei 90 bis 91,5° (12 mm); $D_{20}^{20} = 1{,}2190$ und $[\alpha]_D = +27^0\,16'$ bei 20°. Das tertiäre Fenchyljodid, $C_{10}H_{17}J$, siedet unter 23 mm Druck bei 120 bis 120,5°; $D_{21}^{21} = +1{,}4305$, $[\alpha]_D = +42^0\,57'$ (bei 4°).

Ein Tribromfenchan, $C_{10}H_{15}Br_3$, entsteht durch Einwirkung von

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 68, 105 (1903).

Phosphortrichloriddibromid auf Bromfenchon. Das Produkt ist ein nicht erstarrendes Öl, welches bei 181 bis 183° (20 mm) siedet.

Fenchylamine, $C_{10}H_{17}.NH_2$. Bei der Einwirkung von Ammoniumformiat auf die Fenchone, sowie durch Reduktion der Fenchonoxime mit Natrium und Alkohol erhielt Wallach[1]) die entsprechenden Amine:



Die Fenchylamine, welche den Bornylaminen entsprechen, enthalten daher die Aminogruppe in der Stellung 3 und besitzen, je nachdem sie aus d- oder l-Fenchon entstehen, ein gleich großes aber entgegengesetztes Drehungsvermögen. Aus d-Fenchon wird ein linksdrehendes, aus l-Fenchon ein rechtsdrehendes Amin erhalten. Ob die erhaltenen Basen einheitlich sind oder, wie die Bornylamine (S. 953), Gemische der beiden zu erwartenden Stereomeren sind, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

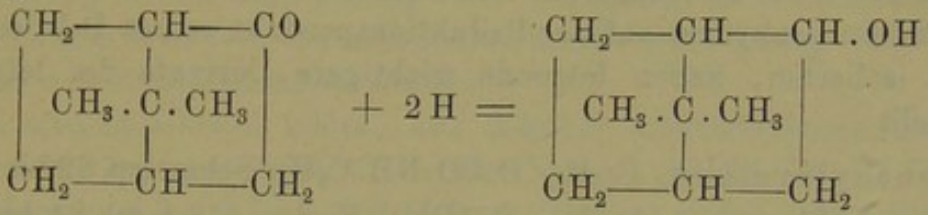
Die aktiven Fenchylamine sieden bei 195°, zeigen das spez. Gew. 0,9095 bei 22° und riechen zugleich an Piperidin und Bornylamin erinnernd. Sie bilden gut kristallisierte Salze und andere Derivate. Folgende von Wallach und Binz mitgeteilte Tabelle gibt einen Einblick über die durch verschiedene Radikale bewirkten Veränderungen im Schmelzpunkte und dem Drehungsvermögen bei den aus d-Fenchon entstehenden Fenchylaminen:

	Schmelzp. Grad	$[\alpha]_D$
Fenchonoxim, $C_{10}H_{16}:NOH$	165	+ 52,44
Fenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$	—	— 24,89
Formylfenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH.CHO$	114	— 36,56
Acetylfenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH.C_2H_3O$ . . .	99	— 46,62
Propionylfenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH.C_3H_5O$ . .	123	— 53,16
Buturylfenchylamin, $C_{10}H_{17}.NH.C_4H_7O$ . . .	77,5	— 53,11
Benzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}.N:CH.C_6H_5$.	42	+ 73,14
o-Oxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N:CH.C_6H_4.OH$	94	+ 66,59
p-Oxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N:CH.C_6H_4.OH$	175	+ 72,00
o-Methoxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N:CH.C_6H_4.OCH_3$	56	+ 59,20
p-Methoxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N:CH.C_6H_4.OCH_3$	55	+ 78,05

[1]) Ann. Chem. Pharm. **263**, 140 (1891); **272**, 105 (1893); Wallach, Griepenkerl und Lührig, ibid. **269**, 358 (1892); Wallach und Binz, ibid. **276**, 317 (1893); Zeitschr. f. physikal. Chem. **12**, 723 (1892).

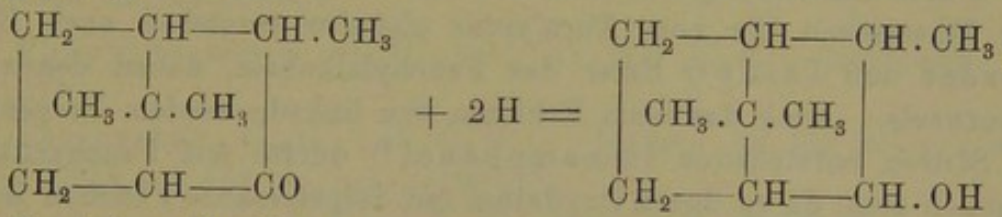
Alkohole.

D-d-Fenchocamphorol, $C_9H_{15}.OH$, das niedrigste Homologe dieser Reihe, entsteht nach Wallach[1]) ganz glatt bei der Reduktion des D-d-Fenchocamphorons (S. 1014) mit Natrium in feuchter, ätherischer Lösung:



und stellt daher das nächstniedrige Homologe des Borneols dar. Fenchocamphorol kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in weichen Nadeln vom Schmelzp. 128 bis 130°, besitzt einen borneolähnlichen Geruch und sublimiert leicht.

Durch Reduktion von d- und l-Fenchon mit Natrium und Alkohol entstehen die entsprechenden sekundären Fenchylalkohole (Wallach[2]):



Von jedem Fenchon wären zwei stereomere Alkohole zu erwarten, doch ist bisher nur je einer erhalten worden, welche Spiegelbildisomeren darstellen. Doch ist zu bemerken, daß Kondakow und Lutschinin[3]) bei der Reduktion des d-Fenchons bei den niedriger schmelzenden Partien des erhaltenen Alkohols eine beträchtliche Verminderung des Drehungsvermögens beobachteten; möglicherweise liegen hier Andeutungen für die Bildung zweier Stereomeren vor.

Bei dem Übergang von Keton zum Alkohol schlägt die Drehungsrichtung der ursprünglichen Fenchone in die entgegengesetzte um. Der aus d-Fenchon erhaltene D-l-Fenchylalkohol ist also linksdrehend, der aus l-Fenchon resultierende L-d-Fenchylalkohol rechtsdrehend, was in ihrer Bezeichnung zum Ausdruck kommt.

D-l- und L-d-Fenchylalkohol sieden bei 201°, schmelzen bei 45° und besitzen bei 50° das spez. Gew. 0,933. Das Drehungsvermögen von reinem D-l-Fenchylalkohol beträgt bei 20° $-13°\,50'$ (Kondakow und Lutschinin). Der Geruch der Fenchylalkohole ist durchdringend und unangenehm. Mit Wasserdampf sind sie leicht flüchtig. Phosphorhalogene und Halogenwasserstoffe führen sie in Fenchylhalogene (S. 1008)

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 316 (1898); **315**, 288 (1901). — [2]) Ibid. **263**, 143 (1891); **284**, 331 (1895); **302**, 371 (1898); vgl. Gardner und Cockburn, Journ. Chem. Soc. **73**, 276 (1898). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 3 (1900).

über, Zinkchlorid erzeugt Fenchen. Salpetersäure oxydiert sie zu den ursprünglichen Fenchonen zurück.

r-Fenchylalkohol entsteht durch Zusammenmischen gleicher Gewichtsteile der Komponenten und schmilzt bei 33 bis 35°.

Stephan und Helle[1]), welche durch Reduktion der Fenchelölfraktion 190 bis 195° vermittelst Natrium und Alkohol und Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf das Reduktionsprodukt reinen D-l-Fenchylalkohol isolierten, haben folgende wichtigere Derivate des letzteren dargestellt:

Fenchylurethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$, Schmelzp. 82 bis 82,5°.

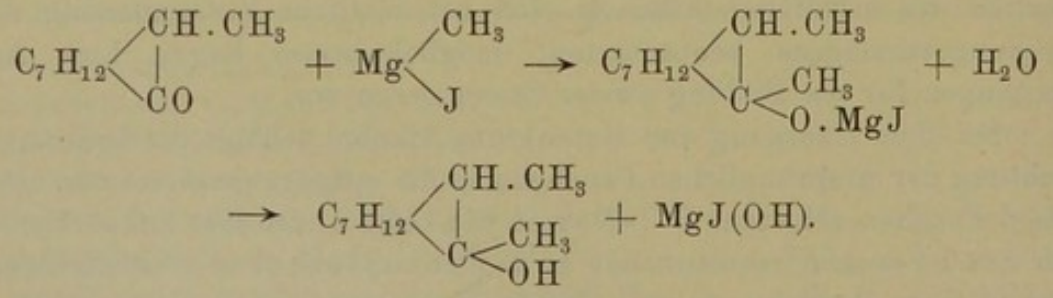
Fenchylformiat, $C_{10}H_{17}.O.CHO$, Siedep. (13 mm) 84 bis 85°; $D = 0{,}988$ (15°).

Fenchylacetat, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, Siedep. (10 mm) 88°; $D = 0{,}9748$ (15°); $[\alpha]_D = -58{,}08$.

Fenchylphtalsäure, $C_{10}H_{17}.O.CO.C_6H_4.CO_2H$, Schmelzp. 145 bis 145,5°.

Durch Einwirkung von Säuren auf das rechtsdrehende Terpen aus dem ätherischen Öle vom *Eucalyptus globulus* entstehen nach Bouchardat und Tardy[2]) Ester des Fenchylalkohols, neben denen des Isoborneols. Auch das beim Erhitzen von linksdrehendem Terpentinöl mit Säuren entstehende Isocamphenol[3]) dürfte mit Fenchylalkohol identisch sein, da es durch Oxydation mit Salpetersäure Fenchon liefert.

Ein homologer Fenchylalkohol, der Methylfenchylalkohol, $C_{10}H_{16}(OH).CH_3$, wurde von Zelinsky[4]) durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf d-Fenchon und Zersetzung des Produktes mit Wasser erhalten:



Der Alkohol siedet bei 208 bis 209°, schmilzt bei 51 bis 52° und besitzt $[\alpha]_D = +11$.

Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht unter Wasserabspaltung Methylfenchen, $C_{10}H_{15}.CH_3$, welches bei 172 bis 173° siedet. $D_4^{27} = 0{,}8638$; $[\alpha]_D = +19{,}68°$.

---

[1]) Journ. prakt. Chemie [2] **61**, 293 (1900); vgl. Kondakow und Lutschinin, ibid. **65**, 223 (1902). — [2]) Compt. rend. **120**, 1417 (1895). — [3]) Bouchardat und Lafont, ibid. **113**, 551 (1891); **126**, 755 (1898); vgl Kondakow, Journ. prakt. Chem. [2] **65**, 201 (1902). — [4]) Ber. d. deutsch chem. Ges. **34**, 2883, 3256 (1901).

Als Isofenchylalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, wird ein Isomeres der Fenchylalkohole bezeichnet, dessen Acetat nach Bertram und Helle[1]) durch Erhitzen von D-l-Fenchen mit Eisessig und Schwefelsäure in derselben Weise entsteht, wie Isoborneol aus Camphen (S. 1002). Sein bei 200 bis 201° siedender Äthyläther, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$, wurde von Wallach[2]) durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf D-d-Fenchen erhalten; derselbe liefert bei der Einwirkung von Natriumäthylat den entsprechenden Alkohol.

Isofenchylalkohol bildet, aus Alkohol umkristallisiert und dann sublimiert, borneolähnlich riechende Nadeln, welche bei 61,5 bis 62° schmelzen und bei 97 bis 98° (13 mm) Druck) sieden. Das spez. Gew. beträgt in unterkühltem, flüssigem Zustande bei 15° 0,9613; α_D in 10proz. alkoholischer Lösung —25,73°. Mit Zinkchlorid liefert der Alkohol, in Benzol aufgelöst, das bei 155 bis 156° siedende Isofenchen, $C_{10}H_{16}$, welches mit Fenchen nicht identisch zu sein scheint; $D = 0{,}8638$ bei 15°; $\alpha_D = +15°46'$ bei 17° (Bertram und Helle).

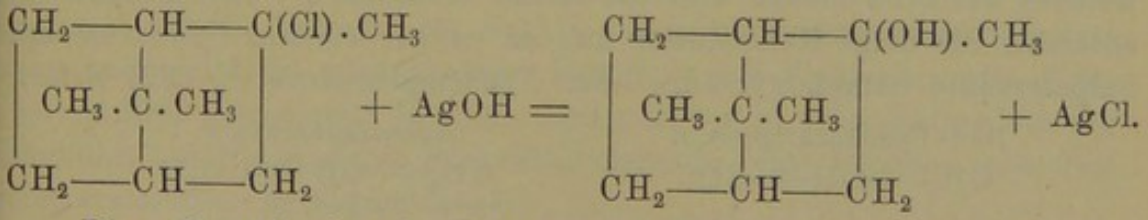
Der Isofenchylalkohol wird ferner durch die folgende Reihe von Derivaten charakterisiert.

Phenylurethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$, Schmelzp. 106 bis 107°.

Essigester, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, Siedep. 98 bis 99° (14 mm); $D = 0{,}974$ bei 15°; $\alpha_D = -10°58'$.

Isofenchylphtalsäure, $C_{10}H_{17}.O.CO.C_6H_4.CO_2H$, Schmelzp. 149 bis 150°.

Isofenchylalkohol wurde ferner von Kondakow und Lutschinin[3]) bei der Einwirkung von Silberhydroxyd auf tertiäres Fenchylchlorid beobachtet:



Diese Konstitution des Isofenchylalkohols ist jedoch unsicher, da Stephan und Helle fanden, das derselbe durch Chromsäuremischung zu einem mit Fenchon isomeren Keton, Isofenchon, $C_{10}H_{16}O$, oxydiert wird, welches bei 193 bis 194° siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt; $D = 0{,}950$ bei 15°; $\alpha_D = -8°25'$; das Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, schmilzt bei 82°. Bei der Reduktion geht das Keton in einen weiteren isomeren Fenchylalkohol, $C_{10}H_{17}.OH$, über, der unter 8 mm Druck bei 83 bis 84° siedet und dessen saures Phtalat bei 110 bis 111° schmilzt.

---

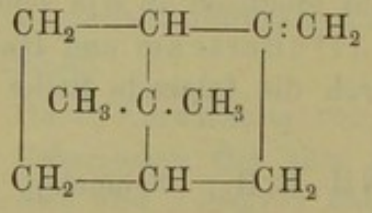
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 293 (1900); vgl. Kondakow und Lutschinin, ibid. **65**, 223 (1902). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 315, 281 (1901). — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 1 (1900).

In Anbetracht dieser Tatsachen und besonders der mit der Isoborneolbildung ähnlichen Entstehung des Isofenchylalkohols ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß letzterer einen anderen, unter Isomerisierung entstandenen Doppelkern enthält, der sich zu dem Fenchonkern, wie der Camphenkern zum Campherkern verhält.

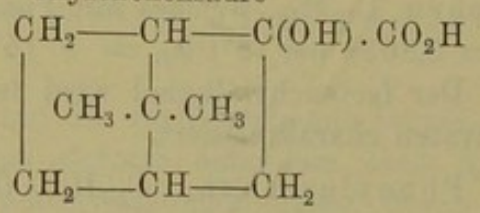
Ketone und Derivate.

Die Fenchocamphorone, $C_9H_{14}O$, stellen niedrigere Homologen des Fenchons bzw. des Camphers dar und wurden von Wallach durch saure Oxydationsmittel aus den weiter unten zu beschreibenden Oxyfenchensäuren erhalten, die bei Einwirkung von alkalischer Permanganatlösung auf D-l- und D-d-Fenchen entstehen. Diese Umwandlungen könnten generell nach folgendem Formelschema erläutert werden:

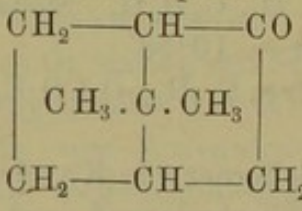
Fenchen



→ Oxyfenchensäure

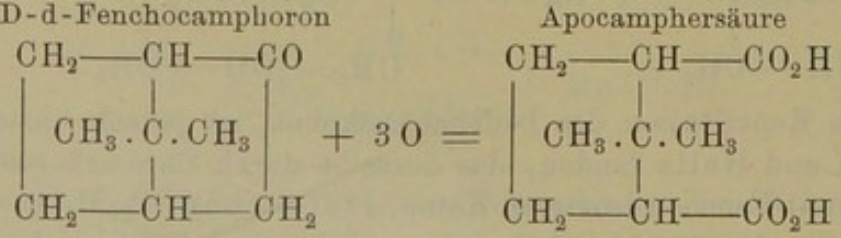


→ Fenchocamphorone



Indes kommt nur dem einen, dem D-d-Fenchocamphoron[1], welches aus D-l-Fenchen über die daraus erhaltene D-l-Oxyfenchensäure entsteht, die obige Konstitution zu, da es bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure Camphopyrsäure oder Apocamphersäure (S. 162) liefert:

D-d-Fenchocamphoron + 3 O = Apocamphersäure



eine Reaktion, die der Verwandlung des Camphers in Camphersäure völlig entspricht. Dagegen wird das D-l-Fenchocamphoron[2], welches aus der von D-d-Fenchen resultierenden D-d-Oxyfenchensäure entsteht, nicht in Apocamphersäure, sondern in eine bei 137 bis 138° schmelzende Säure verwandelt, welche entweder nach der Formel $C_6H_{10}O_4$ oder $C_9H_{14}O_6$ zusammengesetzt ist. Allenfalls können die beiden Fencho-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 315 (1898); **302**, 383, 385 (1898); **315**, 288 (1901). — [2]) Wallach, ibid. **302**, 384 (1898); **315**, 293 (1901).

camphorone nicht stereomer sein, da sich beide von dem d-Fenchon ableiten, aus welchem nur ein einziges, dem d-Campher entsprechendes Stereomeres zu erwarten ist. Das wahre Antipode des D-d-Camphorons, welches wieder dem l-Campher entsprechend wird, wäre von l-Fenchon ausgehend darstellbar. Es ist daher wahrscheinlich, daß das zweite Fenchocamphoron, welches oben als D-l-Fenchocamphoron bezeichnet wurde, eine andere, camphenähnliche Konstitution besitzt und mit D-d-Fenchocamphoron strukturisomer ist.

D-d-Fenchocamphoron siedet bei 202° und schmilzt bei 109 bis 110°, im übrigen ist es in seinen Eigenschaften vom Campher gar nicht zu unterscheiden. In 10 prozentiger ätherischer Lösung zeigt es $[\alpha]_D = +14{,}64°$. Das Oxim, $C_9H_{14}:NOH$, schmilzt bei 69 bis 71° und ist linksdrehend mit $[\alpha]_D = -50{,}30$. Das Semicarbazon, $C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$, kristallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 210 bis 212° unter Aufschäumen; $[\alpha]_D = -131{,}3$.

D-l-Fenchocamphoron siedet bei 201 bis 202° und zeigt den Schmelzp. 62 bis 63°. Es ist linksdrehend, indem $[\alpha]_D$ in ätherischer Lösung zu $-16{,}69$ gefunden wurde. Das Oxim, $C_9H_{14}.NOH$, schmilzt bei 54 bis 56°; $[\alpha]_D = +49{,}03$. Das Semicarbazon, $C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$, bildet aus Alkohol Prismen vom Schmelzp. 204 bis 206°; $[\alpha]_D = +58{,}11$.

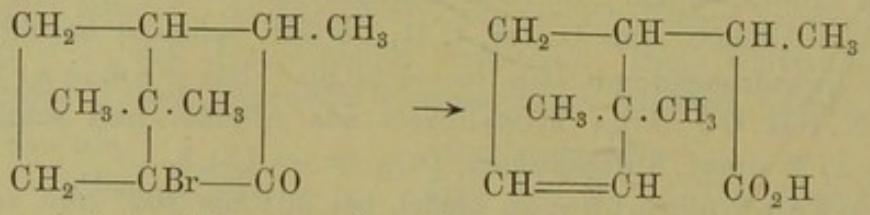
Die Fenchone, $C_{10}H_{16}O$, sind, wie erwähnt, Naturerzeugnisse, und zwar kommt die rechtsdrehende d-Modifikation in dem bei 190 bis 195° siedenden Anteil des Fenchelöles (Wallach und Hartmann[1]) vor, während l-Fenchon ein Bestandteil der entsprechenden Fraktion des Thujaöles ist (Wallach[2]), worin es zusammen mit Thujon aufgefunden ist. Um die Fenchone in reinem Zustande darzustellen, oxydiert man die betreffenden Fraktionen mit konzentrierter Salpetersäure und treibt die rückständigen Fenchone mit Wasserdämpfen über. Das mit Kali getrocknete Produkt wird nachher in einer Kältemischung abgekühlt, und das dabei auskristallisierende reine Fenchon von dem nicht erstarrten Öle abgegossen[3]).

d- und l-Fenchon stellen optische Antipoden dar und zeigen bis auf die Drehungsrichtung übereinstimmende Eigenschaften. Sie sieden bei 192 bis 193° und schmelzen bei 5 bis 6°. Das spez. Gew. beträgt bei 19° 0,9465. Für d-Fenchon wurde $[\alpha]_D = +71{,}97°$, für (nicht ganz reines) l-Fenchon $= -66{,}94$ gefunden[4]). Die Fenchone verbinden sich nicht mit Natriumbisulfit, wohl aber mit Hydroxylamin zu den Oximen, $C_{10}H_{16}:NOH$, welche, schnell erhitzt, bei 161° schmelzen und dieselbe Drehungsrichtung wie die entsprechenden Fenchone zeigen.

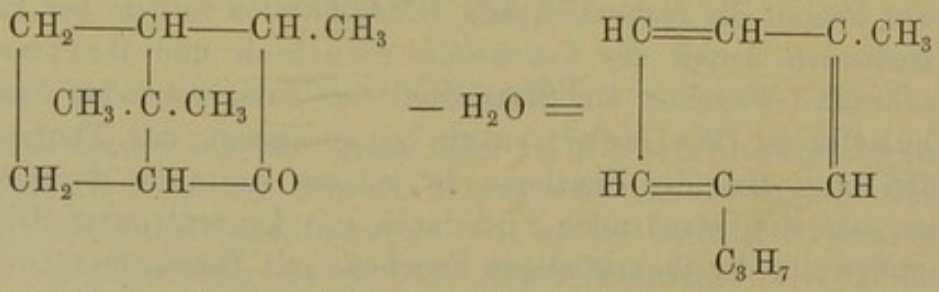
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **259**, 324 (1890). — [2]) Ibid. **272**, 102 (1893). — [3]) Wallach, ibid. **263**, 130 (1891); **272**, 102 (1893); vgl. auch ibid. **286**, 103 (1895). — [4]) Vgl. auch Bertram und Helle, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 293 (1900).

Die Fenchone sind sehr beständige Körper. Mit Brom entsteht bei niedriger Temperatur eine rote, kristallinische Verbindung additioneller Natur, und erst nach längerer Zeit oder bei erhöhter Temperatur tritt Substitution ein. Bei 100° unter Druck, bzw. durch Eintropfen von Brom in auf 140 bis 150° erhitztes Fenchon erhielten gleichzeitig Czerny [1]) und Balbiano [2]) Brom-4-fenchon, $C_{10}H_{15}BrO$, als schwach campherartig riechendes Öl vom Siedep. 120° bei 14 mm und spez. Gew. $D_{15}^{15} = 1{,}328$. Daß der Körper das Bromatom in der angegebenen Stellung enthält, geht aus der Beobachtung des ersteren Forschers hervor, daß Bromfenchon mit alkoholischem Kali Fencholensäure liefert:



Konzentrierte Salzsäure bzw. Schwefelsäure lösen Fenchon unverändert auf. Selbst rauchende Salpetersäure ist beim Kochen auf Fenchon ohne Einwirkung. Mit Kaliumpermanganat entsteht, neben Essigsäure und Oxalsäure, Dimethylmalonsäure. Jodwasserstoffsäure und Phosphor geben beim Erhitzen das sogenannte Tetrahydrofenchen, $C_{10}H_{20}$, welches bei 160 bis 165° siedet. Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 115 bis 130° liefert Fenchon viel m-Cymol:



eine Reaktion, welche für Wallach [3]) bei der Aufstellung der Fenchonformel bestimmend war. Bei der Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Fenchon erhielt Marsh [4]) 4-Acetyl-1, 2-xylol, $CH_3 . CO . C_6H_3(CH_3)_2$.

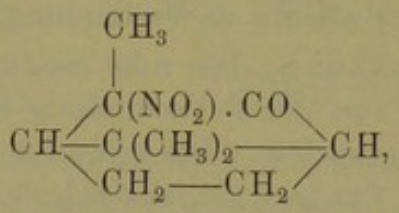
Da Fenchon keine zum Carbonyl benachbarte Methylengruppe enthält, liefert es keine Oxymethylenverbindung [5]).

Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure ($D = 1{,}075$ bzw. 1,1) auf Fenchon bei 120 bis 130° unter Druck erhielt Konowalow [6]) in ungenügender Ausbeute zwei Nitrofenchone, $C_{10}H_{15}(NO_2)O$. Das sekundäre Nitroprodukt ist in Alkalien löslich und bildet lange, bei

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2287 (1900). — [2]) Gazz. Chim. Ital. **30**, II, 382 (1900); Chem. Centralbl. **1900**, II, 1272. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 157 (1893). — [4]) Chem. Centralbl. **1899**, II, 1120; vgl. Wallach, Ann. Chem. Pharm. **315**, 296 (1901). — [5]) Derselbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 34 (1895). — [6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 953 (1903); Chem. Centralbl. **1904**, I, 282.

86 bis 87° schmelzende Nadeln. Zinn und Salzsäure reduziert es zu einem Aminoderivat. Das nebenbei entstehende tertiäre Nitrofenchen, von der wahrscheinlichen Formel



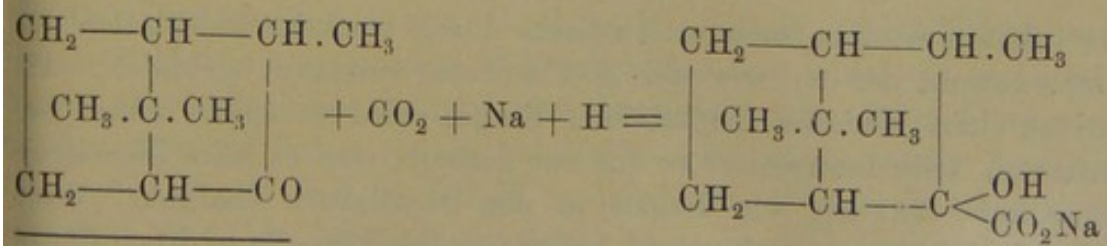
kristallisiert in perlmutterglänzenden Prismen vom Schmelzp. 96,5 bis 97,5°. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure bildet sich, neben wenig Aminoverbindung, Oxyfenchon, $C_{10}H_{15}(OH)O$, welches die Dichte $D_0^{25} = 1{,}0071$ besitzt.

Bei der Behandlung von Fenchonoxim mit salpetriger Säure entsteht Fenchonitrimin, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, welches große Kristalle vom Schmelzp. 58° bildet. Durch Einwirkung von Ammoniak geht es in Fenchimin, $C_{10}H_{16}:NH$, über, welches dem Campherimin völlig gleicht[1]). Es ist rechtsdrehend, siedet unter 15 mm Druck bei 83° und besitzt das spez. Gew. 0,9322 bei 11,5°. Von Luftsauerstoff wird es zu einem Gemenge von Dihydrofencholennitril, $C_{10}H_{17}N$, und Oxydihydrofencholennitril, $C_{10}H_{17}ON$, oxydiert.

Carbonsäuren der Fenchongruppe.

Fenchocarbonsäure, $C_{10}H_{16}(OH).CO_2H$, entsteht durch gleichzeitige Einwirkung von trockenem Kohlendioxyd und Natrium auf eine ätherische Lösung des d-Fenchons (Wallach[2]). Dabei treten zwei Säuren der angegebenen Formel auf, α- und β-Fenchocarbonsäure, welche durch Umkristallisieren der unter 15 mm Druck zwischen 80 und 150° übergehenden Fraktionen des Rohproduktes, und zwar aus Wasser, getrennt werden; dabei wird die leichter kristallisierende α-Säure leicht in reinem Zustande erhalten.

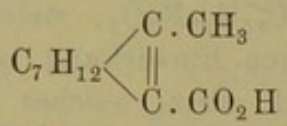
Obwohl die Fenchocarbonsäuren ähnlich wie die Camphocarbonsäure entstehen, so weichen sie in ihrer Konstitution von dieser ganz erheblich ab. Sie sind nämlich α-Oxycarbonsäuren, und die Carboxylgruppe tritt an den Ketonkohlenstoff heran. Ihre Bildung erfolgt nach dem Schema:



[1]) Mahla und Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2818 (1896); Mahla, ibid. **34**, 3777 (1901); Angeli und Rimini, Gazz. Chim. Ital. **26**, II, 228, 502 (1896). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **284**, 328 (1895); **300**, 294 (1898).

Da beide bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung Fenchon zurückbilden, sind sie als strukturidentisch und stereomer aufzufassen. Wallach hat die α-Säure als die trans-Verbindung, die β-Säure als die cis-Verbindung angesprochen.

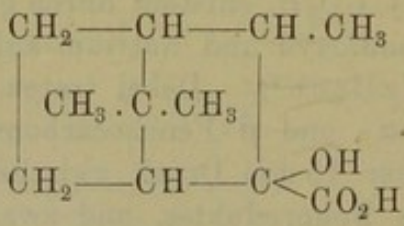
α-Fenchocarbonsäure. Die rohe α-Säure wird durch Waschen mit kaltem Petroläther von der β-Verbindung befreit und aus Eisessig vermittelst Wasser ausgespritzt. Die reine Säure bildet durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 141 bis 142°, siedet im Vakuum ohne Zersetzung und ist rechtsdrehend. Unter gewöhnlichem Druck destilliert, spaltet sie ein Molekül Wasser ab und geht in die Anhydrofenchocarbonsäure, $C_{10}H_{15}.CO_2H$, über, welche bei 275 bis 277° unter gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt destilliert und bei 173 bis 174° schmilzt. Wallach, welcher ihr vorläufig die Konstitution



beilegt, hebt zugleich ausdrücklich hervor, daß sie nicht wie ein ungesättigter Körper reagiert.

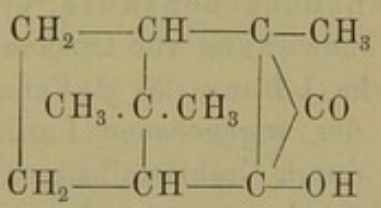
Bei der Destillation der α-Fenchocarbonsäure tritt eigentümlicherweise als Nebenprodukt ein α-Diketon, das Carbofenchonon, $C_{11}H_{16}O_2$, auf (Wallach[1]), welches nach ihm in folgender Weise herzuleiten ist:

α-Fenchocarbonsäure

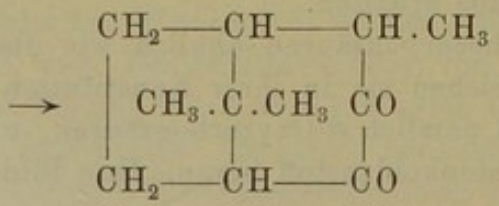


$-H_2O$ →

Zwischenprodukt



Carbofenchonon

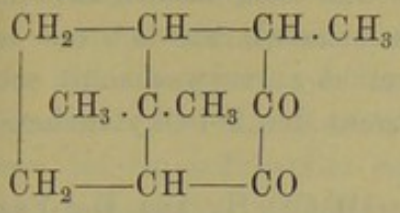


Das Diketon wird in besserer Ausbeute durch trockene Destillation der Salze, sowohl der α- wie der β-Fenchocarbonsäure, gebildet. Als Derivat eines anderen bicyklischen Ringes wird es später näher beschrieben. Hier interessiert es uns nur deshalb, weil es beim Digerieren mit Alkali, ähnlich wie Benzil in die Benzilsäure übergeht, reine β-Fenchocarbonsäure liefert und daher für die Darstellung dieser Säure als Ausgangsmaterial dient:

---

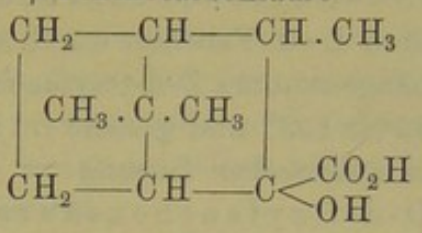
[1]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 300 (1898); **315**, 275 (1901).

Carbofenchonon



⇌

β-Fenchocarbonsäure

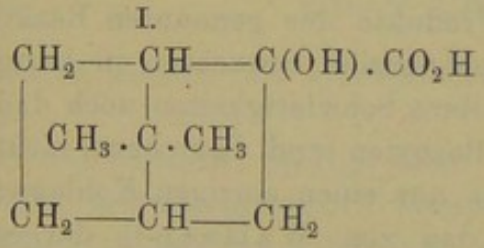


Der untere Pfeil drückt die rückgängige Reaktion aus.

Die β-Fenchocarbonsäure kristallisiert beim Ausspritzen ihrer Lösung in wenig Eisessig in undeutlichen Kristallen, die bei 76 bis 77° schmelzen und weniger rechtsdrehend sind wie die α-Säure. Sie ist unbeständiger wie diese und liefert beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, neben Fenchylalkohol, die Anhydrofenchocarbonsäure. In Vakuum scheint sie sich partiell in die α-Säure zu verwandeln.

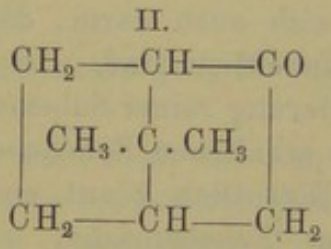
Wie schon S. 161 erwähnt, liefern D-l- und D-d-Fenchen (vgl. auch S. 1020) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zwei isomere Säuren, die Oxyfenchensäuren, $C_9H_{14}(OH).CO_2H$[1]), welche noch einen Doppelkern enthalten, da sie zu den beiden Fenchocamphoronen weiter oxydiert werden. Für die aus D-l-Fenchen entstehende D-l-Oxyfenchensäure wurde von Wallach die Konstitution (I.) ermittelt, da das daraus erhaltene Fenchocamphoron (II.) zu Apocamphersäure (III.) oxydiert wird:

I.



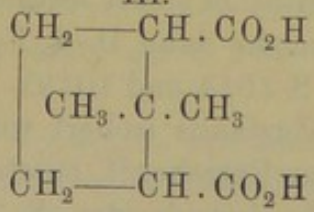
→

II.



→

III.



Dagegen ist die Struktur der isomeren aus D-d-Fenchen entstehenden D-d-Oxyfenchensäure noch nicht festgestellt.

D-l-Oxyfenchensäure, $C_9H_{14}(OH).CO_2H$, kristallisiert aus Aceton in Blättern, welche bei 152° schmelzen und bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches Kalium- und Ammoniumsalz. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid liefert sie ein bei 109 bis 110° schmelzendes Acetylderivat, $C_9H_{14}(O.C_2H_3O).CO_2H$, wodurch die alkoholische Oxygruppe angezeigt wird. In ätherischer Lösung zeigt die D-l-Oxyfenchensäure ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -56{,}8$. Ihr optisches Isomere, die

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **284**, 333 (1895); **300**, 313 (1898); 302, 377 (1898); **315**, 285 (1901).

L-d-Oxyfenchensäure, welche aus dem aus l-Fenchon da gestellten L-d-Fenchen durch Oxydation erhalten wurde[1]) (sie ist n der obengenannten D-d-Oxyfenchensäure nicht zu verwechseln), schmil bei 152 bis 153° und gleicht in jeder Hinsicht der D-l-Oxyfenchensäur $[\alpha]_D$ in ätherischer Lösung $= +57{,}29$.

D-d-Oxyfenchensäure, $C_9H_{14}(OH)CO_2H$, aus D-d-Fenche kristallisiert aus Wasser oder Aceton in Nadeln bzw. durchsichtig Prismen, die bei 138 bis 139° schmelzen und in Ätherlösung na rechts drehen: $[\alpha]_D = +7{,}68$. Das Kaliumsalz ist erheblich löslich als die Kaliumsalze der beiden obigen Oxyfenchensäuren[2]). Das a L-l-Fenchen zu erhaltende optische Antipode der D-d-Fenchensäure i noch nicht dargestellt worden.

2. Ungesättigte Verbindungen.

Die ungesättigten Verbindungen der Fenchongruppe werden v den Fenchenen, $C_{10}H_{16}$, vertreten, welche durch Wasserabspaltung a den Fenchylalkoholen bzw. durch Halogenwasserstoffentziehung aus d entsprechenden Fenchylhalogenverbindungen in gleicher Weise entstehe wie Bornylen und Camphen aus den Borneolen bzw. den daraus erhäl lichen Haloidäthern; außerdem kennt man einige halogenisierte Fenchen Der Parallelismus zwischen den Bornyl- und Fenchylverbindunge äußert sich auch darin, daß die Produkte der genannten Reaktione nicht einheitlich sind. In der Fenchonreihe erwachsen in bezug a die Isolierung reiner Substanzen weitere Schwierigkeiten noch dadurc daß die erhaltenen Fenchene, wie Bornylen und Camphen, nicht fe sind. Eigentlich kennt man bisher nur einen einzigen Kohlenwasse stoff der Fenchenreihe, nämlich das von Wallach[3]) dargestell D-l-Fenchen, dessen Konstitution sicher festgestellt ist, da es in D-l-Ox fenchensäure übergeht, welche dann D-d-Fenchocamphoron und Ap camphersäure liefert (vgl. S. 1014 und 1019). Aber auch dieses Fenche ist nicht in ganz reinem Zustande isoliert worden.

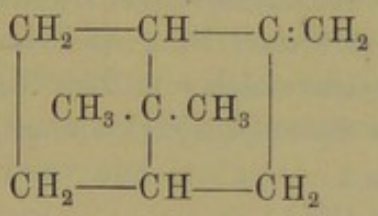
Nach dem genannten Forscher[4]) entstehen bei der Chlorwasse stoffabspaltung aus den Fenchylchloriden (S. 1008) wenigstens drei ve schiedene Kohlenwasserstoffe des Fenchentypus. Das wechselnd Drehungsvermögen der Fenchylchloride bzw. der daraus erhaltene Fenchene, welche Wallach[5]), Kondakow und Lutschinin[6]), sow andere Forscher beobachtet haben, zeigt zur Genüge, daß weder d ersteren noch die Fenchene einheitlich sind. Die Verschiedenheite könnten, außer auf Stereoisomerie und Stellungsisomerie in bezug a

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **302**, 379 (1898). — [2]) Derselb ibid. **302**, 378 (1898). — [3]) Ibid. **263**, 150 (1889); **284**, 331 (1895); **30** 313 (1898); **302**, 371 (1898); **315**, 285 (1901). — [4]) Ibid. **315**, 284 (1901). — [5]) Vgl. ibid. **302**, 375 ff. — [6]) Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 1 (1901); **68**, 10 (1903); vgl. auch Bertram und Helle, ibid. [2] **61**, 293 (1900).

die doppelte Bindung, möglicherweise auch auf Kernisomerie beruhen, welche von einer ähnlichen Umlagerung des Doppelkernes, wie bei der Bildung von Camphen aus Borneol bzw. Bornylchlorid, hervorgerufen sein konnte. Um die Konstitution der verschiedenen Fenchene aufzuklären, ist ein mühevoller oxydativer Abbau derselben nötig, der mit der oben genannten Ausnahme noch aussteht.

D-l-Fenchen, $C_{10}H_{16}$, wird aus dem bei niedriger Temperatur aus D-l-Fenchylalkohol mit Phosphorchlorid erhaltenen D-l-Fenchylchlorid durch Erhitzen mit Anilin oder Chinolin gewonnen. Ein reineres D-l-Fenchen kann man durch fraktionierte Oxydation des aus niedrig drehendem Fenchylchlorid erhaltenen Gemenges mit D-d-Fenchen, mit Kaliumpermanganat in der Kälte erhalten[1]). Dieses wird nämlich leichter angegriffen als jenes. D-l-Fenchen siedet bei 154 bis 156° und zeigt das spez. Gew. 0,8665. Das Drehungsvermögen ist variierend, wurde aber von Wallach zu höchstens $\alpha_D = -15{,}3°$ beobachtet. Der Körper besteht der Oxydation nach (s. oben), wenigstens zum größten Teile aus dem Kohlenwasserstoff[2]):



Durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure geht D-l-Fenchen in das

D-d-Fenchen, $C_{10}H_{16}$, über. Dieses wird auch aus dem rechtsdrehenden D-d-Fenchylchlorid erhalten, welches bei höherer Temperatur aus D-l-Fenchylalkohol entsteht[3]); α_D ist bei verschiedenen Präparaten verschieden, erreicht aber zuweilen den Betrag von $+21°$[4]). D-d-Fenchen gibt bei der Oxydation die S. 1020 beschriebene D-d-Oxyfenchensäure.

Ein Chlorfenchen, $C_{10}H_{15}Cl$, erhielten Gardner und Cockburn[5]) neben den zwei sogenannten Chlorfenchenhydrochloriden, $C_{10}H_{16}Cl_2$, bei längerer Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fenchon bei 35 bis 40°. Es ist fest, siedet bei 190 bis 192° und ist rechtsdrehend. Die Konstitution dieses Körpers ist ebensowenig bekannt, wie die des

Bromfenchens, $C_{10}H_{15}Br$, welches nach Czerny[6]) bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf das S. 1009 erwähnte Tribromfenchan entsteht. Es bildet aus verdünntem Alkohol campherähnliche Kristalle vom Schmelzp. 115 bis 116°, und ist leicht sublimierbar.

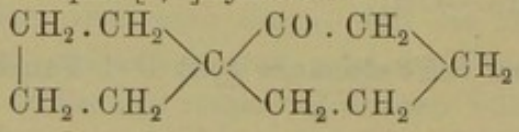
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **302**, 380 (1898). — [2]) Ibid. **315**, 299 (1901). — [3]) Ibid. **315**, 281 (1901). — [4]) Ibid. **302**, 382 (1898). — [5]) Journ. Chem. Soc. **73**, 704 (1898). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2294 (1900).

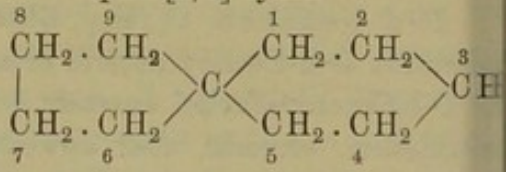
B. Verbindungen mit einem kombinierten Fünf- und Sechsring.

In dieser Klasse begegnen wir zum erstenmal einem bicyklischen Kern, welcher nur ein einziges für die beiden Ringsysteme gemeinsames Kohlenstoffatom enthält. Für diese Anordnung der Ringe hat v. Baeyer[1]) die Bezeichnung „*Spirocyklane*“ (von *spira*, die Bretze) vorgeschlagen. Um die Weite der beteiligten Ringe anzugeben, schlagen wir das von dem genannten Forscher für die übrigen bicyklischen Systeme angewandte Nomenklaturprinzip vor. Es soll daher die Anzahl der Kohlenstoffatome, welche in den beiden an dem gemeinsamen Kohlenstoff gebundenen Brücken (Ringelemente) vorhanden sind, durch zwei in eckige Klammern eingeschlossene Zahlen angegeben werden. Bei der Numerierung verfährt man dann nach dem allgemeinen Prinzip v. Baeyers, mit der durch das Vorhandensein des quaternär gebundenen Kohlenstoffatoms bedingten Veränderung, daß die Numerierung an dem zum letzteren nächstliegenden Kohlenstoffatom des längeren Ringes beginnend, zuerst diesen Ring und dann den kürzeren durchläuft. Der Körper I., welcher sich von dem Stammkohlenwasserstoff herleitet, wird daher als Spiro-[4,5]-cyklanon-1 bezeichnet:

Spiro-[4, 5]-cyklanon-1

I. 

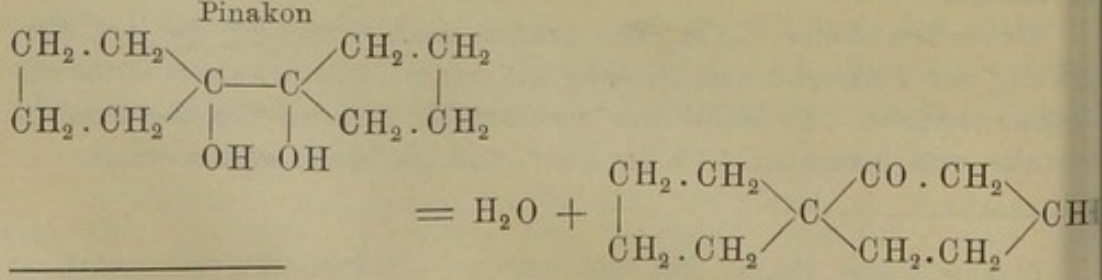
Spiro-[4, 5]-cyklan

II. 

1. Gruppe des Spiro-[4,5]-cyklans.

Die einzige hierher gehörige Verbindung ist das oben abgebildete Spiro-[4,5]-cyklanon-1, $C_{10}H_{16}O$, welches Meiser[2]) beim Kochen des Dicyklopentanpinakons mit verdünnter Schwefelsäure erhielt (S. 485). Die normal verlaufende Pinakolinumlagerung führt hier zur Bildung eines Spiroringes:

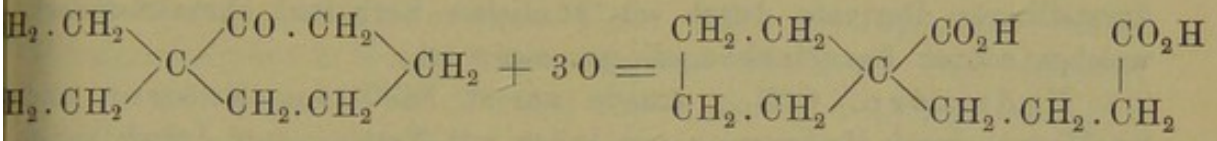
Pinakon



---

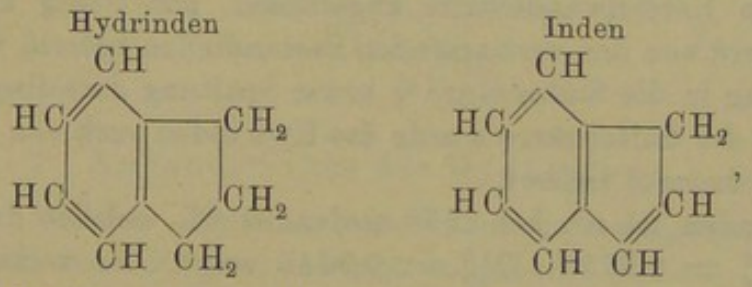
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3771 (1900). — [2]) Ibid. **32**, 205 (1899).

Das erhaltene Spiro-[4,5]-cyklanon ist ein schwach gelb gefärbtes, ziemlich dickes Öl, welches intensiv nach Pfefferminze riecht und Kaliumpermanganat sowie Brom entfärbt, letzteres unter Entbindung von Bromwasserstoff. Es siedet bei 225 bis 227° unter geringer Zersetzung, unter 195 mm Druck unzersetzt bei 105 bis 108°. Das Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, bildet sechsseitige, schimmernde Blättchen, die unscharf bei etwa 55 bis 60° schmelzen, vielleicht weil der Körper in mehreren geometrisch isomeren Formen existiert. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Spirocyklanon, neben Bernsteinsäure, die Cyklopentan-γ-butter-1-carbonsäure-1:



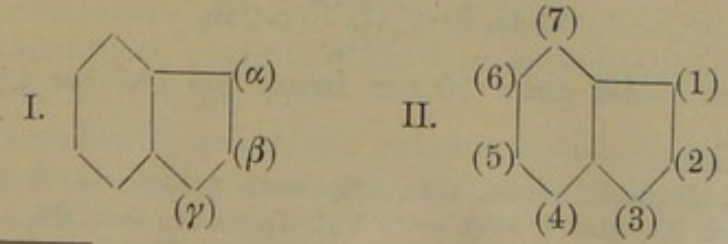
2. Gruppe des Bicyklo-[0, 3, 4]-nonans.

Der völlig gesättigte Stammkohlenwasserstoff dieser Gruppe, das Bicyklo-[0,3,4]-nonan, C_9H_{16}, stellt das bei 163 bis 164° siedende Hexahydro-hydrinden dar, welches von Eijkman[1]) durch die Nickelmethode (S. 391) erhalten worden ist. Als niedere Hydrierungsstufen treten uns entgegen die Stammkohlenwasserstoffe der wichtigen Gruppen des Hydrindens und Indens:



welche beide den Benzolring enthalten und daher zu den kondensierten Benzolverbindungen gehören. Zugleich ist in ihnen auch das Bruchstück des Cyklopentan- bzw. Cyklopentenringes vorhanden. Wie aus dem folgenden ersichtlich, besitzen sie daher zum Teil alicyklischen Charakter und werden aus diesem Grunde hier behandelt.

Die Bezeichnung der Derivate erfolgt entweder nach dem älteren Schema (I.), oder nach der bei komplizierteren Verbindungen rationelleren Bezifferung (II.), welche von Moschner[2]) vorgeschlagen worden ist:



[1]) Chem. Centralbl. 1903, II, 989. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 737 (1900).

A. Die Hydrindengruppe.

1. Hydrinden und seine Substitutionsprodukte.

Die Verbindungen dieser Gruppe zeigen den Charakter gesättigte Verbindungen und verhalten sich in jeder Hinsicht wie die Derivat des Tetrahydronaphtalins (S. 58 ff.). Die durch Substitution an der alicyklischen Kern entstehenden Verbindungen verhalten sich wie ali cyklische Körper; es wird diesen Derivaten aus leicht erklärliche Gründen ein breiterer Raum in der folgenden Darstellung gegeben Dagegen sind die durch Eintritt von Substituenten in den Benzolkern darstellbaren Derivate durch ein ähnliches Verhalten charakterisiert welches echten Benzolabkömmlingen eigen ist.

Hydrinden, C_9H_{10}, wurde zuerst 1890 von Krämer und Spilker[1]) durch Hydrierung von Inden mit Natrium und Äthylalkoho gewonnen:

$$C_9H_8 + 2H = C_9H_{10}.$$

Dieselben Forscher[2]) fanden es einige Jahre später auch in dem Steinkohlenteer fertig gebildet vor und lehrten es daraus abzuscheiden[3]) Die bei 155 bis 185° siedenden Anteile wurden zu diesem Zweck mit konzentrierter Schwefelsäure angerührt und das gebildete Inden- bzw. Cumaronharz destilliert; aus der Fraktion 168 bis 172° wurde das beigemengte Cumaron mittels der Pikrinsäureverbindung entfernt, die restierenden Kohlenwasserstoffe abgeblasen, mit wenig konzentrierter Schwefelsäure von den verharzenden Bestandteilen befreit, und durch die Überführung in die Sulfonsäure[4]) sowie Spaltung derselben gereinigt[5]) Vermittelst der Sulfonsäure wurde das Hydrinden auch von Moschner[6]) aus dem Rohcumol isoliert.

Hydrinden ist ein bei 177° siedendes Öl, welches das spezifisch Gewicht $D_4^4 = 0{,}9732$, $D_{15}^{15} = 0{,}9645$ zeigt. Es verharzt, wie da Tetrahydronaphtalin, beim längeren Aufbewahren.

Als Substitutionsprodukte des Hydrindens ist das durch Addition von 1 Mol. Brom an Inden entstehende Indendibromid, $C_9H_8Br_2$, oder Dibrom-1,2-hydrinden aufzufassen, welches bei 43 bis 45° schmilzt (Krämer und Spilker[7]). Damit isomer ist ein Dibromhydrinden, welches durch Substitution von Hydrinden mit Brom entsteht; da es bei der Destillation in Brominden-5 (oder -6) und Bromwasserstoff zerfällt, besitzt es wahrscheinlich die Konstitution

$$C_6H_3Br\begin{<}CHBr\\CH_2\end{>}CH_2.$$

Es ist ölig und siedet unter 50 mm Druck bei 180 bis 185° (Perkin und Revay[8]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3281 (1890). — [2]) Ibid. **29**, 56 (1896). — [3]) Ibid. **33**, 2257 (1900). — [4]) Vgl. Spilker, ibid. **26**, 1540 (1893). — [5]) Vgl. auch Stoermer und Boes, ibid. **33**, 3013 (1900). — [6]) Ibid. **33**, 73 (1900). — [7]) Ibid. **23**, 3279 (1890). — [8]) Ibid. **26**, 2254 (1893); Journ. Chem. Soc. **65**, 251 (1894).

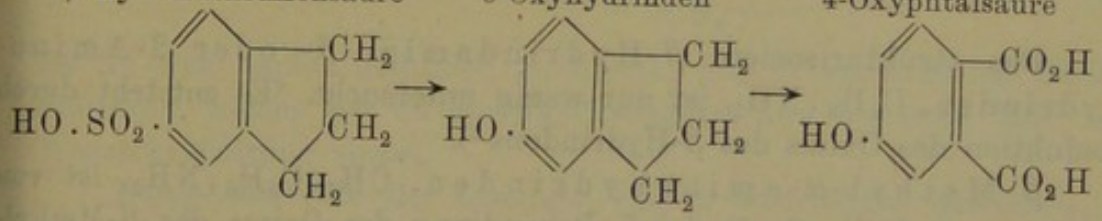
Das Dichlor-1,2-hydrinden, $C_9H_8Cl_2$, welches durch Addition von Chlor an Inden bei 0° entsteht, ist ein öliger Körper, welcher leicht Chlorwasserstoff abgibt (Spilker[1]).

Beim Schütteln von Hydrinden mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure unter Abkühlung, geht der Kohlenwasserstoff in zwei Sulfonsäuren, $C_9H_9.SO_2OH$, über, welche von ihrem Entdecker (Spilker[2]) als α- und β-Hydrindensulfonsäuren bezeichnet wurden.

α-Hydrindensulfonsäure ist in verdünnter Schwefelsäure löslicher. Sie bildet ein Amid, welches bei 91 bis 92° schmilzt.

β-Hydrindensulfonsäure bleibt beim Eintragen des Sulfonierungsgemisches in wenig Wasser ungelöst (Spilker). Das Chlorid, $C_9H_9.SO_2Cl$, schmilzt bei 47°, das Amid, $C_9H_9.SO_2NH_2$, bei 135°. Diese Sulfonsäure geht beim Schmelzen mit Kali in ein bei 255° siedendes Oxyhydrinden, $C_9H_9.OH$, vom Schmelzp. 55° über, welches bei der Oxydation zu 4-Oxy-phtalsäure abgebaut wird. Es sind daher die β-Sulfonsäure und das Oxyhydrinden 5-Derivate des Hydrindens, und sie besitzen die folgende Konstitution (Moschner[3]):

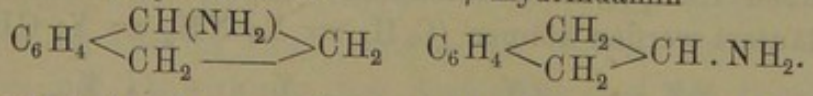
β-Hydrindensulfonsäure 5-Oxyhydrinden 4-Oxyphtalsäure



2. Aminoderivate des Hydrindens.

Von den an den Fünfring substituierten Aminoderivaten des Hydrindens sind zwei Strukturisomeren möglich:

α-Hydrindamin β-Hydrindamin



α-Hydrindamin, α- oder 1-Aminohydrinden, $C_9H_9.NH_2$, wurde zuerst von König[4]) bei der Reduktion des Oxims des α-Hydrindons als anilinähnlich riechendes, bei 220,5° unter 747 mm Druck siedendes Öl erhalten. Es bildet beständige Salze. Das Hydrochlorid, $C_9H_{11}N.HCl$, schmilzt bei 208°, das Sulfat, $(C_9H_{11}N)_2H_2SO_4$, bei 256 bis 257° unter Zersetzung, das Acetat[5]), $C_9H_{11}N.C_2H_4O_2$, welches in schönen, durchsichtigen, wasserhaltigen Prismen kristallisiert, in wasserfreiem Zustande bei 113 bis 115°.

Mit Benzoylchlorid und Alkali reagiert Hydrindamin leicht unter Bildung eines Benzoylderivates, $C_9H_9.NH.CO.C_6H_5$, welches bei

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 1541 (1893). — [2]) Ibid. 26, 1539 (1893). — [3]) Ibid. 33, 739 (1900). — [4]) Ann. Chem. Pharm. 275, 348 (1893). — [5]) Revis und Kipping, Journ. Chem. Soc. 71, 251 (1897).

142 bis 143° schmilzt. In ätherischer Lösung tritt die Base mit 1 Mo Benzaldehyd zu dem Benzylidenaminohydrinden, $C_9H_9.N:CH$ $.C_6H_5$, zusammen, welches durchsichtige, bei 74 bis 75° schmelzend Prismen bildet.

Das α-Aminohydrinden ist symmetrisch gebaut und tritt daher i zwei optisch aktiven Komponenten auf, welche in folgender Weise ver anschaulicht werden können, wenn wir den Rest C_6H_4 mit X und di Aminogruppe mit Y bezeichnen:

$$1.\ X\overset{Y}{—};\quad 2.\ \overset{Y}{—}X.$$

Die Spaltung wurde von Kipping und seinen Schülern[1]) aus geführt, und zwar durch Kombination der Base mit aktiven Säuren, wi Camphersulfonsäure, d-Brom- und d-Chlorcamphersäure, oder aktive cis-π-Camphansäure. Die dabei beobachtete Eigentümlichkeit, daß ein jede der beiden aktiven Komponenten der Base mit 1 Mol. der aktive Säuren zu zwei verschiedenen Salzen zusammentritt, ließ sich späte darauf zurückführen, daß die d-Brom- und d-Chlorcamphersulfonsäur selbst in (tautomeren) Modifikationen auftreten[2]).

Das strukturisomere β-Hydrindamin, β- oder 2-Amino hydrinden, $C_9H_9.NH_2$, ist nur wenig untersucht. Es entsteht durc Reduktion des Oxims des β-Hydrindons[3]).

β-Methyl-α-aminohydrinden, $CH_3.C_9H_8.NH_2$, ist vo Kipping und Clarke[4]) durch Behandlung des Oxims des β-Methyl α-hydrindons mit Natriumamalgam und Essigsäure als anilinähnlich riechende, dem α-Aminohydrinden ähnliche Flüssigkeit erhalten, welch stark basisch ist und aus der Luft Kohlensäure anzieht.

β-Methyl-α-amino-hydrinden kann der Theorie nach in vie optisch aktiven Komponenten existieren, welche durch die folgende Symbole erläutert werden können ($C_6H_4 = X$; $NH_2 = Y$; $CH_3 = Z$)

$$1.\ X\overset{YZ}{—};\quad 2.\ \overset{ZY}{—}X;\quad 3.\ X\overset{Y}{\underset{Z}{—}};\quad 4.\ \overset{Y}{\underset{Z}{—}}X.$$

Von diesen Stereomeren treten 1. und 2., sowie 3. und 4. zu zwe racemischen Mischungen zusammen, deren Salze verschiedene physi kalische Eigenschaften zeigen. Dies wurde von Kipping und Clarke[5]) sowie von Kipping und Tattersall[6]) experimentell bestätigt. Durch

---

[1]) Chem. Centralbl. **1899**, II, 252; **1900**, I, 767; **1903**, I, 86, 87; II 246, 248; **1904**, I, 379; Journ. Chem. Soc. **77**, 861 (1900); **83**, 873, 889, 902 937 (1903); Kipping und Hall, ibid. **79**, 430, 442 (1901). — [2]) Kipping Chem. Centralbl. **1905**, I, 1468. — [3]) Benedikt, Ann. Chem. Pharm. **275** 355 (1893). — [4]) Chem. Centralbl. **1901**, II, 421; Journ. Chem. Soc. **83**, 91 (1903). — [5]) Loc. cit. — [6]) Chem. Centralbl. **1903**, II, 41; **1904**, I, 380 Journ. Chem. Soc. **83**, 918 (1903); vgl. auch Kipping, Chem. Centralbl **1905**, I, 1468.

fraktionierte Kristallisation des rohen Hydrochlorids wurden zwei verschiedene Fraktionen erhalten, die sich bei 252 bzw. etwa 225° zersetzen. Die entsprechenden Benzoylverbindungen, $CH_3 . C_9H_8 . NH . CO . C_6H_5$, der beiden äußerlich kompensierten Basen, welche d-l-Methylhydrindamin und Neo-d-l-methylhydrindamin bezeichnet wurden, schmelzen, die des ersteren bei 151°, die des letzteren bei 169°.

Durch Behandlung des d-l-Methylhydrindamins mit d-Brom- bzw. d-Chlorcamphersulfonsäure ließ sich die inaktive Base in die aktiven Komponenten spalten. Außerdem treten hier ähnliche Erscheinungen wie die unter α-Hydrindamin geschilderten auf.

3. Alkohole des Hydrindens.

α- oder Oxy-1-hydrinden, $C_9H_9 . OH$, entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid des Amino-1-hydrindens (König[1]):

$$C_6H_4\begin{cases}CH(NH_2)\\CH_2\end{cases}CH_2 + NO.OH = C_6H_4\begin{cases}CH(OH)\\CH_2\end{cases}CH_2 + N_2 + H_2O.$$

Es ist eine naphtalinähnlich riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, welche bei 54 bis 54,5° schmilzt und bei etwa 220° unter Wasserabspaltung siedet.

Halogenderivate des isomeren Oxy-2-hydrindens entstehen, wie Krämer und Spilker[2]) fanden, beim Kochen von Dichlor-1,2- bzw. Dibrom-1,2-hydrinden mit Wasser oder wässerigem Alkohol. Dabei wird das Halogenatom in der Stellung 2 (Heusler und Schiefer[3]) durch Hydroxyl ersetzt, unter Bildung von Hydrindenoxychlorid oder Chlor-1-oxy-2-hydrinden, $C_9H_8Cl . OH$, bzw. Hydrindenoxybromid oder Brom-1-oxy-2-hydrinden, $C_9H_8Br . OH$. Ersteres schmilzt bei 128 bis 129°, letzteres bei 130 bis 131°.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Bromoxyhydrinden entsteht ein Alkin, das Amino-1-oxy-2-hydrinden (Spilker):

$$C_6H_4\begin{cases}CHCl\\CH_2\end{cases}CH.OH + 2NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CH(NH_2)\\CH_2\end{cases}CH.OH + NH_4Cl,$$

eine starke Base, welche bei 132 bis 133° schmilzt und durch Einwirkung von salpetriger Säure in den

Hydrindenglykol oder das Dioxy-1,2-hydrinden, $C_9H_8(OH)_2$, übergeht. Dieser Körper wird auch durch Oxydation des in dem Stein-

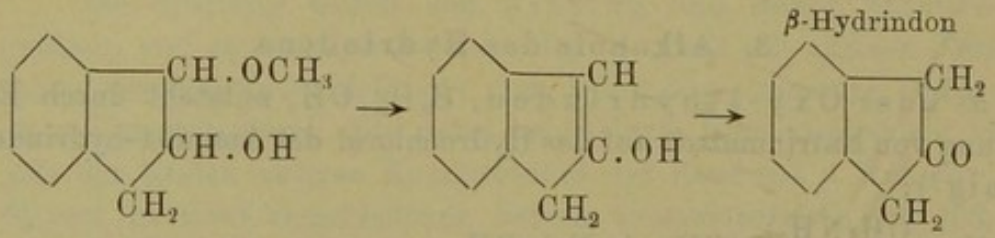
[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 349 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3280 (1890); Spilker, ibid. **26**, 1541 (1893). — [3]) Ibid. **32**, 28 (1899).

kohlenteer enthaltenen, cumaronhaltigen Rohindens gebildet (Heusler und Schiefer[1]):

Inden Hydrindenglykol

$$C_6H_4\begin{cases}CH\\CH_2\end{cases}CH + O + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH(OH)\\CH_2\end{cases}CH.OH,$$

sowie, in Form seines Methyläthers, $C_9H_8(OH).O.CH_3$, bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das obengenannte Chlor-1-oxy-2-hydrinden. Der Glykol kristallisiert aus Benzol in bei 98 bis 99° schmelzenden Nadeln. Der Methyläther ist ein zähes, unter 13,5 mm Druck bei 150 bis 151° siedendes Öl, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure β-Hydrindon liefert:



β-Hydrindon

4. Ketoderivate des Hydrindens.

Von den Verbindungen dieser Gattung sind folgende fünf theoretisch möglich:

α-Ketohydrinden β-Ketohydrinden αβ-Diketohydrinden

I. $C_6H_4\begin{cases}CO\\CH_2\end{cases}CH_2$ II. $C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}CO$ III. $C_6H_4\begin{cases}CO\\CH_2\end{cases}CO$

αα-Diketohydrinden Triketohydrinden

IV. $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}CH_2$ V. $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}CO;$

nur die den Formeln I., II. und IV. und V. entsprechenden Körper sind bisher dargestellt worden.

α- oder Keto-1-hydrinden, C_9H_8O, wurde zuerst von Hausmann[2]) erhalten und zwar durch vorsichtiges Erwärmen von o-Cyanbenzylessigester mit konzentrierter Salzsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}CN\\CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5\end{cases} + 2H_2O$$
$$= C_6H_4\begin{cases}CO\\CH_2\end{cases}CH_2 + NH_3 + CO_2 + C_2H_5.OH.$$

Dabei wird wohl zuerst o-Hydrozimtcarbonsäure gebildet, welche einer Kondensation unterliegt. Dementsprechend entsteht α-Hydrindon auch bei der trockenen Destillation der letzteren Säure (König[3]):

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CH_2.CH_2.CO_2H\end{cases} = CO_2 + H_2O + C_6H_4\begin{cases}CO\\CH_2\end{cases}CH_2.$$

---

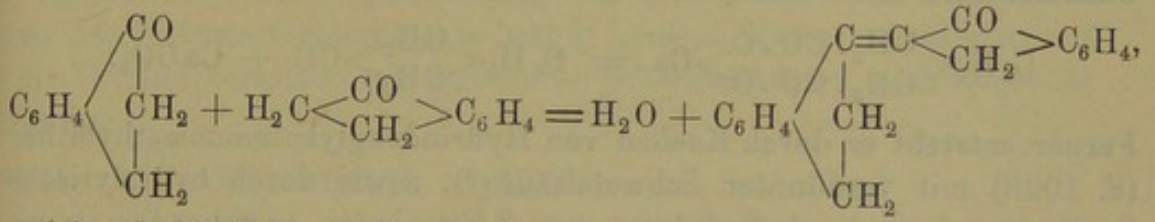
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 28 (1899). — [2]) Ibid. **22**, 2019 (1889). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 341 (1893).

α-Hydrindon ist in Wasser löslich, kristallisiert in rhomboëdrischen Tafeln vom Schmelzp. 40 bis 41° und siedet bei 243 bis 245°. Salpetersäure oxydiert es zu Phtalsäure.

Das Oxim des α-Hydrindons, $C_9H_8:NOH$, schmilzt bei 146°, das Phenylhydrazon, $C_9H_8:N_2H.C_6H_5$, bei 130 bis 131°. Ersteres wird zu α-Hydrindamin (S. 1025) reduziert; wird die ätherische Lösung längere Zeit mit Phosphorpentachlorid gekocht, so geht das Oxim in das isomere Hydrocarbostyril über.

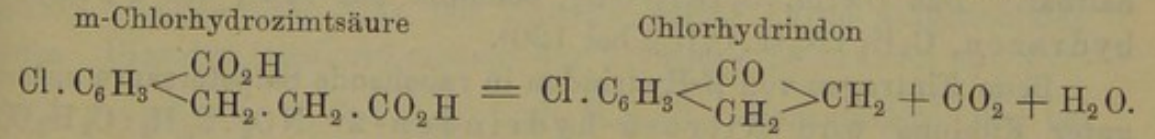
Durch Einwirkung von Semicarbazid bzw. Hydrazin auf α-Hydrindon entstehen das Semicarbazon, $C_9H_8:N.NH.CO.NH_2$, welches aus verdünnter Essigsäure mit 7 Molen Wasser kristallisiert und wasserfrei bei 239° unter Zersetzung schmilzt, sowie das Ketazin, $C_9H_8:N.N:C_9H_8$, vom Schmelzp. 164 bis 165° (Revis und Kipping[1]).

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) liefert α-Hydrindon, neben Truxen, Anhydrobis-α-hydrindon:



welches bei 142 bis 143° schmilzt (Kipping[2]).

Halogenisierte α-Hydrindone, welche die Halogenatome in dem Benzolkern enthalten, sind durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf halogenisierte Hydrozimtsäuren erhalten worden[3]), z. B.:



Dagegen erhält man halogenisierte α-Hydrindone mit den Substituenten in dem Cyklopentanring sowohl durch Einwirknng von Chlor und Brom auf das Hydrindon[4]), als auch durch Addition von Halogen an das ungesättigte Indenon[5]).

Isonitroso-α-hydrindon, $C_9H_6(NOH)O$, entsteht bei der Einwirkung von Isoamylnitrit und konzentrierter Salzsäure auf die alkoholische Lösung des Hydrindons (Gabriel und Stelzner[6]):

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **71**, 241 (1897). — [2]) Ibid. **65**, 496 (1894); vgl. Revis und Kipping, **71**, 238 (1897). — [3]) Miller und Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1891 (1890); Miersch, ibid. **25**, 2110 (1892). — [4]) Hausmann, ibid. **22**, 2025 (1889); König, Ann. Chem. Pharm. **275**, 346 (1893); Kipping, Journ. Chem. Soc. **65**, 500 (1894); Kipping und Revis, ibid. **71**, 243 (1897). — [5]) Zincke und Fröhlich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2053, 2894 (1887); Zincke und Günther, Ann. Chem. Pharm. **272**, 268 (1893); Roser und Haselhoff, ibid. **247**, 145 (1888). — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2604 (1896); vgl. Kipping, Journ. Chem. Soc. **65**, 492 (1894).

$$C_6H_4\begin{<}{}^{CO}_{CH_2}\end{>}CH_2 + NO.OC_5H_{11}$$
$$= C_6H_4\begin{<}{}^{CO}_{CH_2}\end{>}C:NOH + C_5H_{11}.OH.$$

Es kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche gegen 210° unter Zersetzung schmelzen. Von Zinnchlorür und Salzsäure wird es zu dem unbeständigen Amino-2-hydrindon-1, $C_9H_7(NH_2)O$, reduziert, dessen Hydrochlorid mit Kaliumcyanat das entsprechende Carbamid-2, $C_9H_7(NH.CO.NH_2)O$, vom Schmelzp. 210 bis 211° (Zersetzung) liefert:

$$C_6H_4\begin{<}{}^{CO}_{CH_2}\end{>}CH.NH_2 + CO:NH = C_6H_4\begin{<}{}^{CO}_{CH_2}\end{>}CH.NH.CO.NH_2.$$

β-Hydrindon oder Hydrindon-2, C_9H_8O, wurde gleichzeitig von Benedikt[1]) und von Schad[2]) durch trockene Destillation des Calciumsalzes von o-Phenyldiessigsäure erhalten:

$$C_6H_4\begin{<}{}^{CH_2.CO.O}_{CH_2.CO.O}\end{>}Ca = C_6H_4\begin{<}{}^{CH_2}_{CH_2}\end{>}CO + CaCO_3.$$

Ferner entsteht es durch Kochen von Hydrindenglykolmonomethyläther (S. 1028) mit verdünnter Schwefelsäure[3]), sowie durch hydrolytische Spaltung seines durch Reduktion von β-Nitroinden enstehenden Oxims (Wallach und Beschke[4]). Es bildet farblose, durchsichtige Nadeln, welche bei 61° schmelzen, siedet unter Zersetzung bei 220 bis 225° und zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft, ist aber unter Wasser haltbar. Das Oxim, $C_9H_8(NOH)$, schmilzt bei 155°, das Phenylhydrazon, $C_9H_8:N_2H.C_6H_5$, bei 120°.

Beim Eintragen von β-Hydrindon in rauchende Salpetersäure unter guter Kühlung wird Nitro-5-hydrindon-2, $NO_2.C_6H_3:C_3H_4O$, gebildet, welches aus Alkohol in goldglänzenden, braunen Nadeln kristallisiert, die bei 141 bis 141,5° schmelzen.

β-Hydrindon geht beim Stehen mit einer verdünnten methylalkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd in Anhydrobis-β-hydrindon über:

$$C_6H_4\begin{<}{}^{CH_2}_{CH_2}\end{>}CO + H_2C\begin{<}{}^{CH_2}_{CO}\end{>}C_6H_4$$
$$= H_2O + C_6H_4\begin{<}{}^{CH_2}_{CH_2}\end{>}C:C\begin{<}{}^{CH_2}_{CO}\end{>}C_6H_4.$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des β-Hydrindons aus Hydrindenglykolmonomethyläther (siehe oben). Sie tritt aus Chloroform in Kristallen auf, die bei etwa 170° schmelzen [Heusler und Schieffer[3])].

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **275**, 353 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 222 (1893). — [3]) Heusler und Schieffer, ibid. **32**, 30 (1899). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **336**, 1 (1904).

Wie das β-Ketohydrinden (vgl. oben) entsteht das homologe Methyl-1-keto-2-hydrinden, $C_9H_7(CH_3)O$, aus dem entsprechenden Methyl-1-nitro-2-inden bei der Reduktion. Es bildet Tafeln, die bei 62 bis 63° schmelzen (Wallach und Beschke).

$\alpha\gamma$-Diketohydrinden, $C_9H_6O_2$, Indandion-1,3 wurde zuerst von W. Wislicenus [1]) beim Verseifen von Diketohydrindencarbonsäureester mit Alkalien oder verdünnten Säuren [2]) erhalten. Letzterer Ester entsteht durch Kondensation von Phtalsäureester mit Essigester in Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat:

$$C_6H_4\begin{<}{CO.O.C_2H_5}{CO.O.C_2H_5}\ + H_2CH.CO_2C_2H_5$$
$$= C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}\!\!>\!CH.CO_2C_2H_5\ + 2\,C_2H_5.OH.$$

Der Ester, welcher in feinen gelben Nädelchen kristallisiert, zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, am besten beim Digerieren der angesäuerten wässerigen Lösung auf dem Wasserbade oder durch Lösen der Natriumverbindung in wenig heißem Wasser, Abkühlen auf 70 bis 75° und Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure [3]) nach folgender Gleichung [4]):

$$C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}\!\!>\!CH.CO_2C_2H_5\ + H_2O$$
$$= C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}\!\!>\!CH_2\ + CO_2\ + C_2H_5OH.$$

Das Diketohydrinden kristallisiert in farblosen, glänzenden Nädelchen, die bei 129 bis 130° unter Zersetzung schmelzen und von verdünnten Alkalien oder Soda mit intensiv gelber Farbe aufgenommen werden. Diazobenzolchlorid erzeugt das 2-Phenylhydrazon des Triketohydrindens, $C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}\!\!>\!C:N_2H.C_6H_5$, Benzaldehyd die bei 151 bis 152° schmelzende Benzylidenverbindung, $C_6H_4(CO)_2C:\!:CH.C_6H_5$.

Das Dioxim, $C_9H_6(NOH)_2$, bildet haarfeine Nädelchen, die sich bei 225° zersetzen. Mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht das Monophenylhydrazon, $C_9H_6O(N_2H.C_6H_5)$, vom Schmelzp. 162 bis 163°, mit freiem Phenylhydrazin das hell fleischrote Diphenylhydrazon, $C_9H_6(N_2H.C_6H_5)_2$, welches bei 171° schmilzt.

Isonitrosodiketohydrinden, $C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}\!\!>\!C:NOH$, welches das Monoxim des Triketohydrindens darstellt, entsteht auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer alkalischen, mit Natriumnitrit versetzten

[1]) Ann. Chem. Pharm. **246**, 351 (1888); Wislicenus und Kötzle, ibid. **252**, 72 (1889). — [2]) Vgl. Gabriel und Neumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 954 (1893). — [3]) Kaufmann, ibid. **30**, 385 (1897). — [4]) Über andere Bildungsmethoden vgl. Gabriel und Leupold, ibid. **31**, 1166 (1898); Schmidt, ibid. **33**, 546 (1900); Schloßberg, ibid. **33**, 2428 (1900); Flatow, ibid. **34**, 2147 (1901).

Lösung von Diketohydrinden. Es bildet aus Eisessig dreieckige Blätt chen, die bei 197 bis 198° schmelzen. Hydroxylamin führt es in da Trioxim, $C_6H_4(C:NOH)_2>C:NOH$, über, einen Körper vom Schmelz punkt 197°.

Die Wasserstoffatome der Methylengruppe im Diketohydrinde sind leicht substituierbar. Von den Halogenderivaten seien folgend erwähnt:

Chlor-2-diketohydrinden[1]) oder Chloroxyindon (Chlor indenolon), $C_9H_5ClO_2$, kristallisiert in breiten, atlasglänzenden Nadel vom Schmelzp. 114°.

Dichlor-2,2-diketohydrinden, $C_9H_4Cl_2O_2$, bildet glänzend Blättchen oder viereckige Tafeln, die bei 125° schmelzen[1]). Es wir von verdünnter Natronlauge zu Phtalsäure und Formaldehyd:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl_2 + 4\,NaOH = C_6H_4<\begin{matrix}CO_2Na\\CO_2Na\end{matrix} + CH_2O + 2\,NaCl + H_2O,$$

von alkoholischem Kali zu ω-Dichloracetophenoncarbonsäure aufgespalten

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl_2 + KOH = C_6H_4<\begin{matrix}CO.CHCl_2\\CO_2K\end{matrix}$$

Dibrom-2,2-diketohydrinden, $C_9H_4Br_2O_2$, bildet aus Essig säure dicke weiße Blättchen vom Schmelzp. 176°. Es entsteht durch Einwirkung von Brom auf Diketohydrinden (Wislicenus), bei de Oxydation von Dibromketooxyhydrindensäure (Zincke und Gerland[1]) sowie von Brom auf das Monobrom-2-diketohydrinden (Brom oxyindon), $C_9H_5BrO_2$, in welches es durch Alkalien wieder zurück verwandelbar ist:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CBr_2 \underset{Br_2}{\overset{KOH}{\rightleftarrows}} C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHBr \text{ bzw. } C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C(OH)\end{matrix}>CBr$$

Neben dem letzgenannten entsteht durch Alkalien Phtalsäure.

Chlor-2-brom-2-diketohydrinden, $C_9H_4ClBrO_2$, aus Chlor 2-diketohydrinden mit Brom bzw. Brom-2-diketohydrinden mit Chlo kristallisiert in glänzenden, bei 147° schmelzenden Blättchen.

Wird das Diketohydrinden auf 120 bis 125° erhitzt, oder koch man es mit Wasser, so treten 2 Mol. unter Wasserabspaltung zusammen unter Bildung des Anhydrobisdiketohydrindens (Wislicenus und Kötzle[2]):

---

[1]) Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1271 (1887); Derselbe und Gerland, ibid. **20**, 3216 (1887); **21**, 2384 (1888); Roser und Haselhoff Ann. Chem. Pharm. **247**, 149 (1888). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **252**, 7 (1889); vgl. auch ibid. **277**, 371 (1894), sowie Gabriel und Leupold, Ber d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1165 (1898); Schmidt, ibid. **33**, 546 (1900) Landau, ibid. **33**, 2441 (1900).

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2 + OC<\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}>CO$$

$$= H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}>CO.$$

Es kristallisiert in schwerlöslichen, geblichen Tafeln, welche bei 206 bis 208° unter Zersetzung schmelzen, verbindet sich mit Basen zu intensiv rot bis violett gefärbten Salzen und färbt Wolle in schwach saurem Bade violettrot mit stumpfem Ton. Beim Erhitzen mit Anilin und anderen aromatischen, primären Aminen in Eisessiglösung entstehen blaue Farbstoffe (Liebermann[1]). Phenylhydrazin liefert ein Monophenylhydrazon, $C_{18}H_{10}O_2(N_2H.C_6H_5)$[2]).

Methyl-2-diketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CH.CH_3$, ein Homologe des Diketohydrindens, wird, ähnlich wie letzteres, aus Phtalsäureester und Propionsäureester gewonnen. Es bildet aus Ligroin spießige Nadeln, welche bei 84 bis 85° schmelzen und in Alkalien mit roter Farbe löslich sind. Das Dioxim, $C_9H_5(CH_3)(NOH)_2$, schmilzt bei 116 bis 117° unter Gasentwickelung (W. Wislicenus und Kötzle). Es läßt sich zu einer Bisdiketoverbindung nicht kondensieren.

Dimethyl-2,2-diketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Methyljodid auf die Natriumverbindung der vorangehenden Substanz oder auf das Natriumsalz der Diketohydrinden-2-carbonsäure[3]). Der Körper bildet aus verdünntem Alkohol Nädelchen, die bei 107 bis 108° schmelzen und bei 258° fast unzersetzt destillieren.

Durch Einwirkung von Ketonen auf Phtalsäurester in Gegenwart von Natriumäthylat entstehen, wie Schwerin[4]) fand, 2-Acylderivate des Diketohydrindens, z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH.CO.CH_3 + 2\,ROH.$$

Das gebildete Acetyl-2-diketohydrinden[5]) bildet gelbe, bei 110° schmelzende Nadeln, die in Alkalien, schwieriger in Sodalösung, mit gelber Farbe löslich sind. Das Phenylhydrazon, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 184 bis 185°.

Benzoyl-2-diketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CH.CO.C_6H_5$, schmilzt bei 108, das Propionyl-2-diketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CH.CO.C_2H_5$, bei 103°.

Das $\alpha\beta$-Diketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>CO$, ist nicht in freiem Zustande bekannt. Sein 2-Monoxim stellt das S. 1029 erwähnte Isonitroso-α-hydrindon dar.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 3138 (1897). — [2]) Hoyer, ibid. **34**, 3269 (1901). — [3]) Gabriel und Neumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 954 (1893). — [4]) Ibid. **27**, 104 (1894). — [5]) Vgl. auch Bülow und Deseniss, ibid. **37**, 4379 (1904).

$\alpha\beta\gamma$-Triketohydrinden oder Indantrion-1,2,3, $C_6H_4(CO)_2CO$, erhielt Kaufmann[1]) durch Oxydation der alkalischen Lösung des $\alpha\gamma$-Diketohydrindens mit 3proz. Hydroperoxydlösung:

$$C_6H_4\begin{<}{CO\\CO}\end{>}CH_2 + 2\,H_2O_2 = C_6H_4\begin{<}{CO\\CO}\end{>}CO + 3\,H_2O.$$

Es kristallisiert aus Eisessig in braungelben Blättchen, welche bei 190 bis 206° unter Zersetzung schmelzen. Sein Monoxim stellt das Isonitroso-$\alpha\gamma$-diketohydrinden dar (S. 1031). Auch das Trioxim wurde oben (S. 1032) erwähnt.

5. Carbonsäuren des Hydrindens.

Hydrinden-β- oder -2-carbonsäure, $C_{10}H_{10}O_2$, oder Hydrindonaphtencarbonsäure wurde von v. Baeyer und Perkin jun.[2]) durch Einwirkung von o-Xylylenbromid auf Natriummalonsäureester und Kohlendioxydabspaltung aus der bei 199° schmelzenden Hydrinden-2,2-dicarbonsäure erhalten:

$$C_6H_4\begin{<}{CH_2Br\\CH_2Br}\end{>} + Na_2C\begin{<}{CO_2R\\CO_2R}\end{>} = C_6H_4\begin{<}{CH_2\\CH_2}\end{>}C\begin{<}{CO_2R\\CO_2R}\end{>};$$

$$C_6H_4\begin{<}{CH_2\\CH_2}\end{>}C\begin{<}{CO_2H\\CO_2H}\end{>} = CO_2 + C_6H_4\begin{<}{CH_2\\CH_2}\end{>}CH.CO_2H.$$

Die Hydrindencarbonsäure entsteht ferner auch aus o-Xylylenbromid und Natracetessigester und Verseifen des zuerst gebildeten, unter 21 mm Druck bei 185 bis 190° siedenden Acetyl-2-hydrinden-2-carbonsäureesters mit alkoholischem Kali:

$$C_6H_4\begin{<}{CH_2\\CH_2}\end{>}C\begin{<}{CO_2C_2H_5\\CO.CH_3}\end{>} + 2\,H_2O$$
$$= C_6H_4\begin{<}{CH_2\\CH_2}\end{>}CH.CO_2H + CH_3.CO_2H + C_2H_5OH.$$

Nebenbei[3]) entsteht das bei 164 bis 168° (Druck 47 mm) siedende Acetyl-2-hydrinden, $C_{11}H_{12}O$, dessen Semicarbazon, $C_{12}H_{15}N_3O$, bei 178° schmilzt.

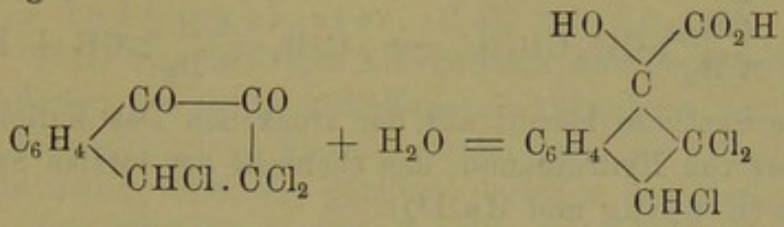
Hydrindencarbonsäure kristallisiert aus siedendem Wasser in büschelig vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 130°, die unzersetzt flüchtig sind. Kaliumpermanganat oxydiert sie zu o-Phenylglyoxylcarbonsäure[4]):

$$C_6H_4\begin{<}{CH_2\\CH_2}\end{>}CH.CO_2H \rightarrow C_6H_4\begin{<}{CO.CO_2H\\CO_2H}\end{>}$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 387 (1897). — [2]) Ibid. **17**, 122 (1884); Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **53**, 7 (1888). — [3]) Scherke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 378 (1885); Perkin und Revay, Journ. Chem. Soc. **65**, 240 (1894); Ssolonina, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1209 (1904); Chem. Centralbl. **1905**, I, 342. — [4]) Scherke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 378 (1885).

Ein Derivat der Hydrindencarbonsäure-1 stellt die Trichlor-2,2,3-oxy-1-hydrindencarbonsäure-1, $C_{10}H_7Cl_3O_3$, dar, welche Zincke[1]) durch Auflösen von Trichlordiketohydronaphtalin in kalter Natronlauge erhielt. Dabei findet eine Umlagerung des hydrierten Benzolringes in den Fünfring statt:



Die Säure ist ölig, bildet aber einen Methylester, $C_{10}H_6Cl_3O_3.CH_3$, welcher gut kristallisiert, bei 150° schmilzt und von Chromsäure zu Trichlorhydrindon oxydiert wird. Die mit Acetylchlorid entstehende Acetylverbindung, $C_9H_5Cl_3(O.C_2H_3O).CO.OCH_3$, vom Schmelzpunkt 114 bis 115° zeigt die Hydroxylgruppe in der Verbindung an.

Auch halogenisierte Derivate der Oxy-1-hydrindon-3-carbonsäure sind von Zincke[2]) dargestellt worden.

Methyl-1-hydrindencarbonsäure-2, $C_9H_8(CH_3).CO_2H$, entsteht durch Hydrierung von Methyl-1-indencarbonsäure-2 mit Natriumamalgam (Roser[3]). Sie siedet unzersetzt bei 300 bis 310° und kristallisiert aus Wasser in kleinen, bei 80° schmelzenden Nadeln.

B. Die Indengruppe.

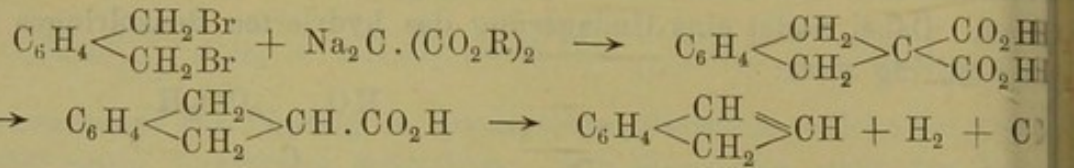
Die Verbindungen dieser Gruppe, welche sich von dem Inden oder Benzocyklopentadiën herleiten, sind zugleich Benzolderivate und ungesättigte alicyklische Verbindungen, da sie einerseits den Benzolring, andererseits in dem Fünfring eine doppelte Bindung enthalten. Sie verhalten sich daher wie die Derivate des Dihydronaphtalins (S. 74), sind aber beständiger wie diese. Dies geht unter anderem daraus hervor, daß das Inden selbst ein nie fehlender Bestandteil des Steinkohlenteers ist.

Inden, C_9H_8, wurde von Krämer und Spilker[4]) aus der bei 176 bis 182° siedenden Steinkohlenteerölfraktion abgeschieden, und zwar mittels der Pikrinsäureverbindung. Neben Hydrinden (S. 1024) entsteht es aus dem Parainden, $(C_9H_8)x$, eine weiße, bei 210° schmelzende Masse, welche durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf indenhaltigen Benzol gebildet wird, durch trockene Destillation[5]).

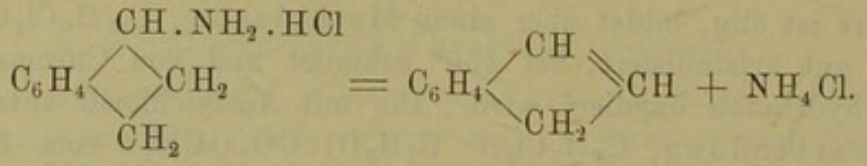
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2894 (1887). — [2]) Ibid. **21**, 491 (1888); Zincke und Fröhlich, ibid. **20**, 2894 (1887); Zincke und Kegel, ibid. **21**, 1042 (1888); Zincke und Gerland, ibid. **21**, 2382 (1888); Zincke und Arnst, Ann. Chem. Pharm. **267**, 319 (1892); Zincke und Engelhart, ibid. **283**, 341 (1894). — [3]) Ibid. **247**, 165 (1888). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3276 (1890). — [5]) Krämer und Spilker, ibid. **33**, 2261 (1900).

Synthetisch erhielten Perkin jun. und Revay[1]) das Inden bei d trockenen Destillation von hydrindencarbonsaurem Baryum, welc Säure durch folgende Übergänge aus o-Xylylenbromid erhältlich ist:

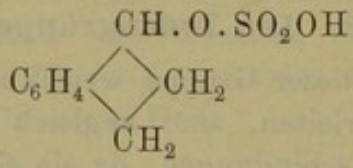


Eine andere Synthese beruht auf der trockenen Destillation des sa sauren Salzes von Hydrindamin, das ebenfalls der totalen Synthese z gänglich ist (Kipping und Hall[2]):



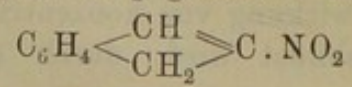
Inden ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 179,5 bis 180° siedet und das spez. Gew. $D_4^4 = 1{,}0059$ zeigt. Brom wird augen blicklich addiert, verdünnte Salpetersäure liefert Phtalsäure. M Natrium und Alkohol wird Inden zu Hydrinden hydriert. Kaliu permanganat oxydiert es zu Hydrindenglykol (S. 1027).

Die ungesättigte Natur des Indens wird außer durch die genannt Reaktionen dadurch erwiesen, daß es, mit Schwefelsäure vorsich behandelt, einen sauren Schwefelsäureester des Hydrinde alkohols:



liefert, dessen Baryumsalz, $(C_9H_9.SO_4)_2Ba$, in gelblichen, under lichen Blättchen kristallisiert, sowie dadurch, daß es mit Stickstc trioxyd ein α-Nitrosit, $C_9H_8N_2O_3$, bildet, welches bei 107 bis 10 schmilzt und auch bei der Einwirkung von Isoamylnitrit auf in E essig aufgelöstes Inden entsteht[3]). Dieser Körper ist ein Kristallpulv welches bei 107 bis 109° schmilzt und beim Kochen mit absolute Alkohol in eine isomere Verbindung, das sogenannte β-Indennitros vom Schmelzp. 136 bis 137° übergeht. Beim Destillieren mit Wasse dampf wird das

β-Nitroinden, $C_9H_7.NO_2$, gebildet. Dieses hat die Konstituti



und ist eine gelbe Masse, welche aus Benzol oder Eisessig in breite bei 141° schmelzenden Nadeln kristallisiert, einen durchdringend

---

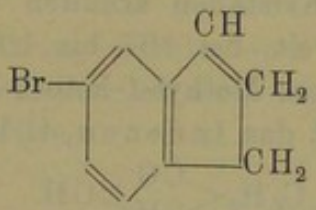
[1]) Journ. Chem. Soc. 65, 247 (1893); vgl. Kipping und Hall, ibi 77, 469 (1900). — [2]) Loc. cit. — [3]) Dennstedt und Ahrens, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1332 (1895); Wallach und Beschke, Ann. Che Pharm. 336, 1 (1904).

Geruch besitzt und mit Wasserdämpfen äußerst leicht flüchtig ist. Beim Reduzieren mit Zinkstaub und Eisessig wird es zu dem Oxim des β-Hydrindons verwandelt.

Der Wasserstoff der Methylengruppe im Inden ist leicht substituierbar. Mit Benzaldehyd tritt letzteres zu Benzylidenverbindungen [1]), mit Oxalester zu Indenoxalester, $C_9H_7.CO.CO_2C_2H_5$, zusammen (Thiele [2]). Beim Erhitzen mit Alkyljodiden und gepulvertem Ätzkali tritt eine Alkylgruppe in die α-Stellung ein (Markwald [3]).

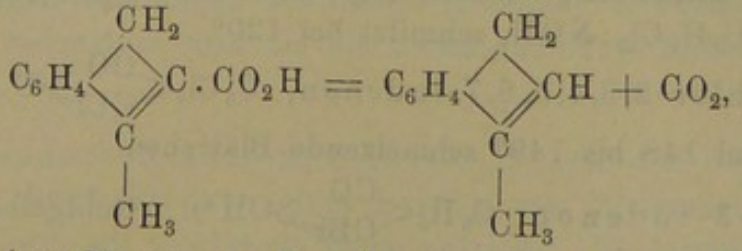
Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Hydrindon wird ein Dichlorinden, $C_9H_6Cl_2$, gebildet, welches aus Methylalkohol in glänzenden, bei 29° schmelzenden Prismen kristallisiert [4]). Das Perchlorinden, C_9Cl_8, entsteht beim Erhitzen von Perchlorindon mit Phosphorpentachlorid auf 190 bis 200°. Es bildet aus Alkohol Nadeln, die bei 85° schmelzen und unzersetzt destillieren [5]).

Ein Brominden, C_9H_7Br, welches beim Destillieren von Dibromhydrinden entsteht und bei 242 bis 244° siedet, gibt bei der Oxydation 4-Bromphtalsäure und ist daher ein 6-Bromderivat, von der Konstitution [6]):



α- oder 1-Methylinden, $C_9H_7(CH_3)$, wird durch direkte Methylierung des Indens mit Methyljodid und gepulvertem Ätzkali erhalten (Markwald [3]). Der Kohlenwasserstoff siedet bei 197 bis 200° und gibt, in viel konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst, eine tief bordeaux-rote, schwach grün fluoreszierende Lösung.

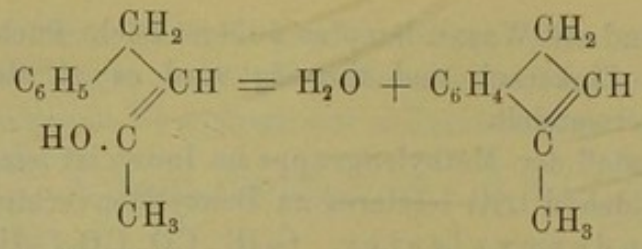
Das isomere γ- oder 3-Methylinden, $C_9H_7.CH_3$, entsteht bei der trockenen Destillation seiner 2-Carbonsäure mit Natronkalk [7]):



sowie in kleiner Menge aus Benzylaceton, bei der Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure [8]):

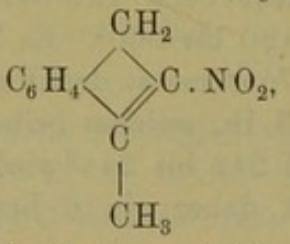
---

[1]) Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3395 (1900). — [2]) Ibid. **33**, 1 (1900). — [3]) Ibid. **33**, 1504 (1900). — [4]) Hausmann, ibid. **22**, 2025 (889). — [5]) Zincke und Günther, Ann. Chem. Pharm. **272**, 270 (1893). — Perkin jun. und Revay, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2254 (1893). — v. Pechmann, ibid. **16**, 517 (1883); Roser, Ann. Chem. Pharm. **247**, 9 (1888). — [8]) v. Miller und Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 83 (1890).



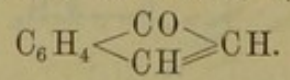
Es ist eine nach Naphtalin unangenehm riechende Flüssigkeit, welc bei 205 bis 206° siedet und aus der Luft lebhaft Sauerstoff absorbie spez. Gew. $D_4^{27} = 0{,}9682$.

Metyl-3-inden verbindet sich mit Nitrosylchlorid und mit salpetrig Säure. Wird das mit letzterem Reagens erhaltene Produkt mit Wass behandelt, so entsteht das Nitro-2-methyl-3-inden

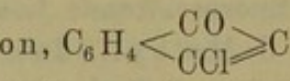


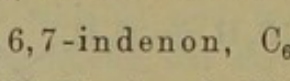
welches aus Eisessig in Kristallen erhalten wird, die Kristalleisess enthalten und, davon befreit, bei 107 bis 108° schmelzen. Mit Zi und Eisessig entsteht daraus Methyl-1-keto-2-hydrinden (S. 1031 [1]).

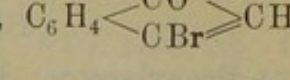
Dem Inden entspricht das Indenon, C_9H_6O:



Dieses Keton ist nicht dargestellt worden, wohl aber sind eine Men halogenisierter Derivate derselben bekannt, welche hauptsächlich v Zincke und seinen Schülern dargestellt worden sind. Sie werden i folgenden kurz angeführt.

Dichlor-2,3-indenon,  [2]). Goldgelbe, glänzen Nadeln, die chinonartig riechen (vgl. S. 319); Schmelzp. 90 bis 91 Das Oxim, $C_9H_4Cl_2:NOH$, schmilzt bei 120°.

Hexachlor-2,3,4,5,6,7-indenon,  [3]); gol glänzende, bei 148 bis 149° schmelzende Blättchen.

Brom-3-indenon,  [4]). Goldgelbe Blättche Schmelzp. 64°.

---

[1]) Busse, Inaug.-Dissert. Göttingen 1892; Wallach und Beschk Ann. Chem. Pharm. **336**, 4 (1904). — [2]) Zincke, Ber. d. deutsch. che Ges. **20**, 1269 (1887); Zincke und Engelhardt, Ann. Chem. Pharm. **28** 359 (1894); Roser und Haselhoff, ibid. **247**, 146 (1888); Liebermann Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 262, 916 (1899). — [3]) Zincke und Günthe Ann. Chem. Pharm. **272**, 253 (1893); Zincke und Fuchs, Ber. d. deutsc chem. Ges. **26**, 521 (1893). — [4]) Schloßberg, ibid. **33**, 2425 (1900); vg ibid. **32**, 262, 869, 916 (1899).

Dibrom-2,3-indenon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CBr\end{matrix}>CBr$[1]). Orangegelbe, bei 123° schmelzende Nadeln, welche chinonartig riechen (S. 319). Das Oxim, $C_9H_4Br_2:NOH$, schmilzt bei 198°.

Chlor-2-brom-3-indenon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CBr\end{matrix}>CCl$; feine gelbe Nädelchen. Schmelzp. 105°[1]).

Brom-2-jod-3-indenon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CJ\end{matrix}>C.Br$; gelbrote, bei 163° schmelzende Prismen[1]).

Dichlor-2,3- und Dibrom-2,3-indenon reagieren leicht in alkoholischer Lösung mit sowohl aliphatischen, wie aromatischen Basen, wobei das in Stellung 3. befindliche Halogenatom durch den Rest —NH.R ersetzt wird[2]), z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CCl\end{matrix}>CCl + H_2N.CH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C.Cl\\C.NH.CH_3\end{matrix}> + HCl.$$

Die erhaltenen Aminoderivate sind hell- bis dunkelrot gefärbte Verbindungen, welche durch Alkalien oder Säuren leicht in folgender Weise hydrolysiert werden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C.Cl\\C.NH.CH_3\end{matrix}> + H_2O = CH_3.NH_2 + \underset{\text{I.}}{C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C.Cl\\C.OH\end{matrix}>}$$

$$\rightarrow \underset{\text{II.}}{C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHCl}.$$

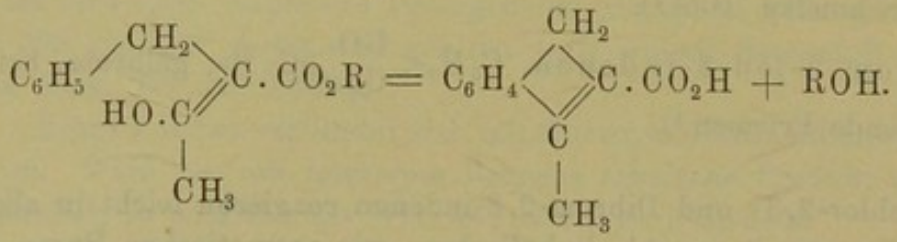
Die entstehenden Produkte wurden früher als 2-halogenisierte 3-Hydroxylverbindungen des Indens (Indenolone, Formel I.) aufgefaßt, nunmehr betrachtet man sie als 2-halogenisierte Indandione-1,3 (vgl. S. 1032).

Indencarbonsäure-2, $C_9H_7.CO_2H$, erhielten Perkin jun. und Revay[3]) durch Erhitzen einer Lösung von Hydrindencarbonsäure-2 in Chloroform mit trockenem Brom auf 100°. Sie kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in Nadeln, die gegen 230° schmelzen und sublimierbar sind.

---

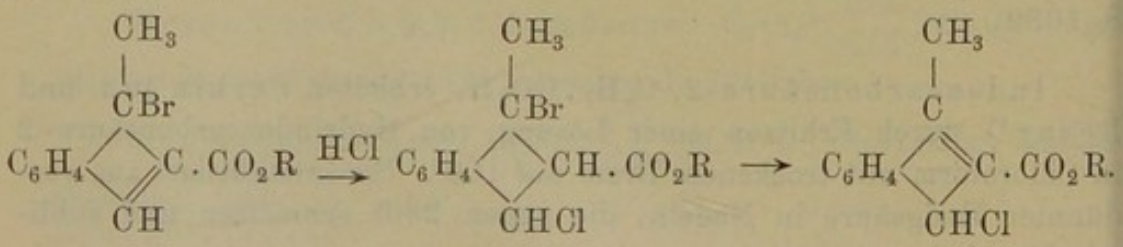
[1]) Roser und Haselhoff, loc. cit. — [2]) Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1270 (1887); Zincke und Fröhlich, ibid. **20**, 2895 (1887); Zincke und Günther, Ann. Chem. Pharm. **272**, 256 (1892); Roser und Haselhoff, ibid. **247**, 148 (1888); Lanser und Wiedermann, ibid. **33**, 2422 (1900); Schloßberg, ibid. **33**, 2427 (1900). — [3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 238 (1894).

Methyl-3-indencarbonsäure-2, $C_9H_6(CH_3).CO_2H$, entsteht synthetisch durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure (8 Tle.) auf Benzylacetessigester (1 Tl.) bei gewöhnlicher Temperatur. Gießt man nach mehrstündigem Stehen das Produkt ins Wasser, so scheidet sich die Säure als feines, weißes Pulver ab (Roser[1]). Die Reaktion findet statt nach der Gleichung:



Die Säure kristallisiert aus heißem Alkohol in kleinen, bei 200° schmelzenden Nadeln, welche unter Kohlendioxydabgabe in Methylinden zerfallen (S. 1037). Beim Schmelzen mit Kali bildet sich, offenbar unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs, ein blaues, metallschimmerndes Kaliumsalz; beim Verdünnen der Lösung verschwindet die Farbe. Der Methylester der Methylindencarbonsäure, $C_9H_6(CH_3)CO_2CH_3$, schmilzt bei 78°.

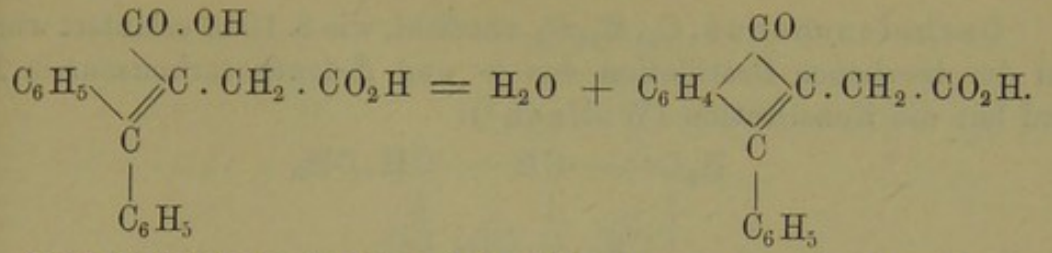
Als ungesättigter Körper nimmt die Säure 2 Atome Brom auf, unter Bildung des Dibromids, $C_9H_6Br_2(CH_3).CO_2H$, das bei 215° unter Zersetzung schmilzt. Beim Bromieren in Gegenwart von Eisessig entsteht unter Bromwasserstoffentwickelung die Brom-1-methyl-1-indencarbonsäure-2, $C_9H_5Br(CH_3).CO_2H$, in Form kleiner weißer Nädelchen vom Schmelzp. 245°. Wird diese Säure, welche sich also (siehe unten) von dem isomeren Methyl-1-hydrinden herleitet, mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol esterifiziert, so bildet sich eigentümlicherweise der Methylester einer Chlor-methylindencarbonsäure, $C_9H_5(CH_3)Cl.CO_2CH_3$, vom Schmelzp. 84°. Nach Roser enthält diese Verbindung, die wieder ein Derivat des Methyl-3-indens ist, das Chloratom in der Stellung 1, und ihre Bildung wäre in folgender Art erklärlich:



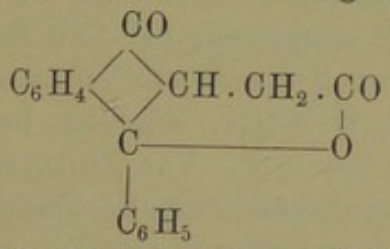
γ-Phenyl-α-indon-β-essigsäure, $C_{17}H_{12}O_3$, entsteht nach Stobbe und Vieweg[2]) beim Eintragen von γ-Diphenylitakonsäure in kalte, konzentrierte Schwefelsäure:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **247**, 157 (1888). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1727 (1902).



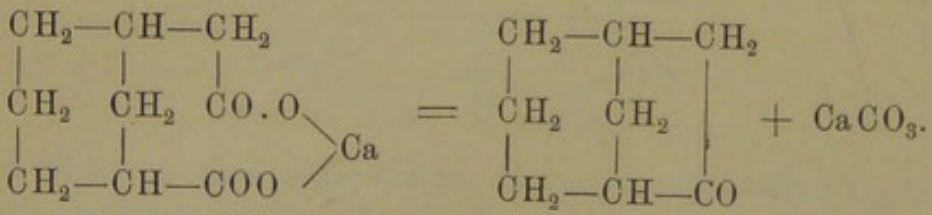
Sie kristallisiert aus Benzol in kleinen, orangegefärbten Prismen vom Schmelzp. 167,5°. Bei der Reaktion entsteht als Nebenprodukt, und zwar in desto besserer Ausbeute, je niedriger die Temperatur gehalten wird, das γ-Phenylhydrindonessigsäurelakton:



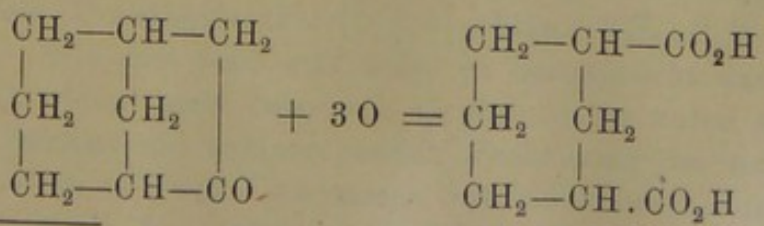
welches aus Schwefelkohlenstoff farblose, trikline Kristalle bildet, die bei 119° schmelzen und sich in Alkalien zu den gelben Salzen der obigen γ-Phenyl-α-indon-β-essigsäure auflösen.

3. Gruppe des Bicyklo-[1,2,3]-oktans.

Eine zu dieser Reihe gehörige Verbindung ist das Bicyklo-[1,2,3]-oktanon-6, $C_8H_{12}O$, welches Hirn[1]) durch trockene Destillation des Calciumsalzes von sowohl trans- wie cis-Hexahydrohomoisophtalsäure erhielt:

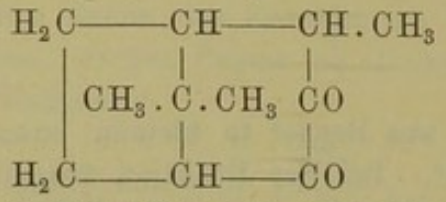


Das über das bei 190° schmelzende Semicarbazon, $C_9H_{15}ON_3$, gereinigte Keton ist eine weiße, bröcklige und zähe Substanz, welche bei 157 bis 158° schmilzt und einen an Campher erinnernden Ketongeruch besitzt. Gegen Kaliumpermanganat ist es resistent. Das Oxim, $C_8H_{10}:NOH$, kristallisiert in centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 66 bis 67°. Bei der Oxydation mit wasserfreier Salpetersäure bei 50° entsteht unter Spaltung der Ketonbrücke cis-Hexahydroisophtalsäure:



[1]) Dissertation. Helsingfors 1905; vgl. Komppa und Hirn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 3610 (1903).

Carbofenchonon, $C_{11}H_{16}O_2$, entsteht, wie S. 1018 erläutert wurde, bei der trockenen Destillation von α- und β-fenchocarbonsaurem Blei und hat die Konstitution (Wallach[1]):



wonach es das Trimethyl-2, 8, 8-bicyklo-[1, 2, 3]-oktandion-3, 4 darstellt. Es kristallisiert aus Petroläther in gelben, durchsichtigen Tafeln oder Prismen, welche bei 96° schmelzen, bei 273 bis 274° sieden und von Natriumhydroxyd zu der β-Fenchocarbonsäure aufgespalten werden. Das Monoxim, $C_{11}H_{16}O{:}NOH$, schmilzt bei 108°, das Dioxim, $C_{11}H_{16}(NOH)_2$, bei 198 bis 199°. Von Zinkstaub und Eisessig wird es zu einer bei 89° schmelzenden farblosen Verbindung, $C_{11}H_{18}O_2$, reduziert. Ammoniak reagiert nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{16}O_2 + NH_3 = C_{11}H_{16}ONH + H_2O;$$

der gebildete stickstoffhaltige Körper stellt eine weiße Masse vom Schmelzpunkt 205° dar.

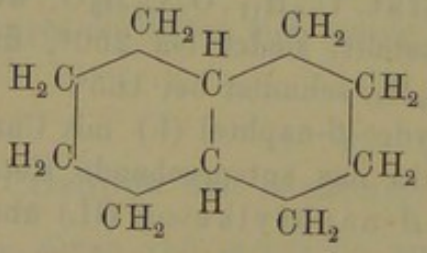
[1]) Ann. Chem. Pharm. **300**, 300 (1898); **315**, 275 (1901).

4. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklohexanring.

Zweikernige alicyklische Verbindungen, welche den Sechsring mit einem Drei-, Vier- und Fünfring kondensiert enthalten, sind schon in den drei vorhergehenden Kapiteln behandelt worden. Hier folgen nun die Körper mit zwei Sechsringen, bzw. einem Sechs- und einem Siebenring im Moleküle.

A. Gruppe des Bicyklo-[0, 4, 4]-dekans.

Der Stammkohlenstoff der Gruppe von der Konstitution



scheint nicht in dem sogenannten Dekahydronaphtalin, $C_{10}H_{18}$, vorzuliegen, welches von Wreden[1]) durch 36stündiges Erhitzen von 4 g Naphtalin mit 20 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und $^1/_2$ g rotem Phosphor auf 260° erhalten wurde. Auf Grund der S. 106 und 237 dargelegten Erfahrungen, wonach Benzol unter ähnlichen Bedingungen in Methylcyklopentan übergeht, kann nämlich hierbei das Naphtalin, infolge des starken Druckes und der erhöhten Temperatur, entweder unter Umlagerung des einen Ringes, in ein Methylbicyklo-[0, 3, 4]-nonan, $CH_3 . C_5H_7 : C_4H_8$, oder durch Affizierung der beiden Ringe in ein Dimethylbicyklo-[0, 3, 3]-oktan, $CH_3 . C_5H_7 : C_3H_5 . CH_3$, übergehen. Wie dem auch sein mag, so beansprucht das Dekahydronaphtalin (s. unten) mehr Interesse, als ihm bisher zuteil geworden ist; besonders dürften die entsprechenden Fraktionen der naphtenreichen Petroleumsorten auf das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ untersucht werden.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 8, 149 (1876).

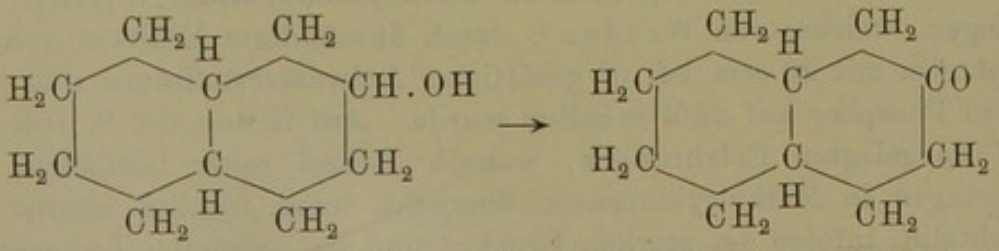
Das von Wreden dargestellte Dekahydronaphtalin ist flüssig und siedet bei 173 bis 180°, was auf die Existenz von mehreren Isomeren hindeutet. Das spez. Gewicht beträgt bei 0° 0,851, bei 19°/0° 0,837. Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Körper von Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen, in der Wärme wirkt rauchende Salpetersäure energisch ein. Von alkalischer Kaliumpermanganatlösung bzw. Chromsäure wird es zu Kohlendioxyd und Essigsäure oxydiert. Aus der Bildung der letzteren geht ziemlich sicher hervor, daß der Kohlenwasserstoff Methylgruppen enthält, was nur unter Umlagerung innerhalb der Ringsysteme (siehe oben) stattfinden kann.

In reinem Zustande stellte Leroux[1]) Dekahydronaphtalin nach der Kontaktmethode von Sabatier und Senderens (S. 80) bei 175° dar. Er erhielt ihn als luftbeständige, angenehm mentholartig riechende, bei 187 bis 188° siedende Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bei 0° 0,893, bei 20° 0,877 beträgt und die sich mit Pikrinsäure nicht verbindet. Aus demselben erhielt Leroux ferner ein Monochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, und ein Dichlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, die unter 18 mm Druck bei 112 bis 115° bzw. 145 bis 148° sieden.

Beim Hydrieren von β-Naphtol in Gegenwart von Nickel unterhalb 200° nach der Kontaktmethode entsteht Dekahydro-β-naphtol, $C_{10}H_{17}.OH$, ein fester, gesättigter, bei 75° sehmelzender Alkohol, welcher gegen 230° unter Zersetzung siedet und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Das Acetat, $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$, welches ein farbloses Öl von Fruchtgeruch darstellt, siedet bei 250°, das Phenylurethan, $C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 165°.

Wird das Dekahydro-β-naphtol (I.) mit Chromsäure und Eisessig oxydiert, so geht es in das entsprechende Keton, das mit Campher isomere Dekahydro-β-naphtylketon (II.) über[2]):

I.

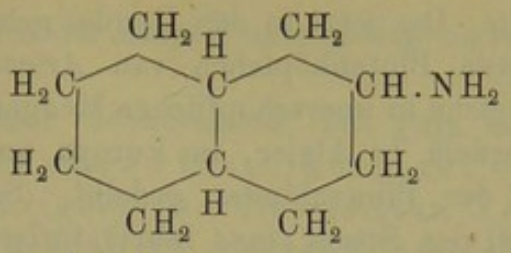


Letzteres ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 116° (Druck 15 mm) und spez. Gewicht 0,988, die Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reduziert. Das Semicarbazon, $C_{10}H_{16}:N_2H.CO.NH_2$, schmilzt bei 195°, das Oxim, $C_{10}H_{16}:NOH$, bei 76°.

Bei der Reduktion des Oxims mit Natrium und Alkohol wird Dekahydro-β-naphtylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, gebildet, von der Konstitution:

---

[1]) Compt. rend. **139**, 672 (1904). — [2]) Ibid. **141**, 46 (1905).



Die Base ist flüssig und hat einen unangenehmen Geruch. Sie siedet unter 15 mm Druck bei 112° und liefert ein bei 203 bis 204° schmelzendes Pikrat.

Beim Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Kalium geht Dekahydro-β-naphtol in

Oktohydronaphtalin, $C_{10}H_{16}$, über, welches bei 190° siedet und das spez. Gew. 0,910 bei 0°, 0,9009 bei 13° besitzt. Es verbindet sich leicht mit Brom zu dem Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$, das aus Alkohol in farblosen, bei 85° schmelzenden Prismen kristallisiert (Leroux[1]).

Bei der Anwendung niedrigerer Temperaturen und kleinerer Mengen der Jodwasserstoffsäure sind andere Hydrierungsstufen des Naphtalins erhalten worden, über deren Einheitlichkeit man doch, zum Teil aus den unter Dekahydronaphtalin angegebenen Gründen, ungewiß ist. So haben Wreden und Znatowicz[2]), sowie andere Forscher[3]) Oktohydronaphtalin, $C_{10}H_{16}$, und Hexahydronaphtalin, $C_{10}H_{14}$, als bei 185 bis 190° bzw. 199,5 bis 200° siedende Flüssigkeiten erhalten, die ungesättigt sind, terpenartig riechen und an der Luft verharzen.

Vom Hexahydronaphtalin leiten sich einige Körper der nachfolgenden Santoningruppe ab.

1. Gruppe des Santonins[4]).

Daß verschiedene Arten von *Artemisia* wurmtreibend sind, war schon den Schriftstellern des Altertums, wie Dioscorides und Plinius, bekannt. Der Wurmsamen, *semen contra vermes*, *lumbricorum semen*, wurde später häufig gegen Ascariden und Eingeweidewürmer empfohlen. Die offizinelle Bezeichnung derselben, *Semen cinae*, rührt daher, daß ihn die Italiener *semenzina*, die Verkleinerung von *semenza*, nannten. Daß er indes kein Samen ist, sondern aus den unentwickelten Blütenschuppen besteht, lehrte zuerst am Ende des 17. Jahrhunderts Paul

---

[1]) Compt. rend. **140**, 590 (1905). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **9**, 183 (1877). — [3]) Vgl. Guye, Dissertation. Genf 1884, S. 62; Gräbe und Guye, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 3032 (1883); Aggrestini, Gazz. chim. Ital. **12**, 495 (1882); Nasini und Bernheimer, ibid. **15**, 84 (1885); Lossen und Zander, Ann. Chem. Pharm. **225**, 112 (1884). — [4]) Literatur: Roscoe-Schorlemmer, Organische Chemie **3**, 260; Francesconi, Gazz. chim. Ital. **29**, II, 181 (1899); E. Wedekind, Die Santoningruppe in der Ahrensschen Samml. chem.-techn. Vorträge **8**, Heft 9, S. 303.

Hermann in Leiden. Der jetzt in den Handel gebrachte Wurmsamen stellt die ungeöffneten Blütenköpfchen von *Artemisia maritima* und ihrer Abarten dar, welche in unerschöpflichen Mengen in den kirgisischen Steppen, aber außerdem in Algier, in Europa an der Seeküste und zahlreichen Stellen der Binnenländer gedeiht. Seit 1883 wird der wirksame Bestandteil des *Semen cinae* fabrikatorisch in Orenburg und in Tschimkent in Turkestan gewonnen und fertig in den Handel gebracht.

Die Entdeckung dieses Bestandteiles, des Santonins, $C_{15}H_{18}O_3$, verdanken wir [1]) dem Apotheker Kahler in Düsseldorf und dem Apothekergehilfen Alms in Penzlin, welche es im Jahre 1830 fast gleichzeitig und unabhängig voneinander aus dem ätherischen Extrakte abschieden. Mayer erkannte (1838) es als den wirksamen Bestandteil des Wurmsamens. Seine chemische Untersuchung begann schon kurz nach der Entdeckung, als der Apotheker Oberdörffer in Hamburg beobachtete, daß es sich in Alkalien löst, und Tromsdorff [2]), sowie Heldt [3]) fanden, daß der vollkommen neutrale Stoff sich mit Basen ohne Aufnahme von Wasser verbindet und von Säuren wieder abgeschieden wird. Daraus rührt die ältere Annahme her, daß Santonin eine Säure sei, bis Hesse [4]) zeigte, daß es doch bei der Salzbildung mit den Elementen des Wassers zusammentritt und dabei in die Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, übergeht.

Zur Abscheidung aus dem Wurmsamen [5]) wird letzterer vorteilhaft zuerst von dem ätherischen Öle (*Oleum cinae*) befreit, welches Terpene, Cinen und Cineol enthält, und im Verhältnis von 4 Tln. mit dickem Kalkbrei (0,8 Tle. CaO enthaltend) behandelt; die Masse wird nach dem Verdünnen mit Wasser kräftig gerührt, mit verdünntem Alkohol ausgekocht und diese Behandlung zweimal wiederholt. Nach Abdestillieren des Alkohols und weiterem Einengen der Flüssigkeit, scheidet man zunächst mit Salzsäure ein grünes Harz ab und fällt dann mit einem schwachen Überschuß von Salzsäure aus. Die freie Santoninsäure zerfällt bald in Wasser und Santonin, welches ausfällt. Zur Reinigung wird es mit warmem Wasser verrieben und der Rückstand aus 10 Tln. kochendem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle kristallisiert.

Santonin bildet glänzende, rhombische Prismen oder Tafeln, welche schwach bitter schmecken, bei 169 bis 170° schmelzen und vorsichtig erhitzt sublimieren; das spezifische Gewicht beträgt 1,1866. In kaltem Wasser ist es praktisch unlöslich, von siedendem wird es nur schwer (im Verhältnis 1 : 250) aufgenommen, in heißem Alkohol ist es ziemlich löslich, schwerer in kaltem. Die weingeistige Lösung schmeckt stark

---

[1]) Berzelius, Jahresber. **11**, 290. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **11**, 190 (1834). — [3]) Ibid. **63**, 10 (1847). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1280 (1873). — [5]) Roscoe-Schorlemmer, Organ. Chemie **3**, 261; Calloud, Jahresber. **1849**, 487; Busch, Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 324 (1887).

bitter. Am Licht wird der Körper, unter Zerspringen der Kristalle, gelb (vgl. S. 1059).

Santonin ist stark linksdrehend, mit $[\alpha]_D$ in Chloroformlösung $= -171{,}37$ [1]). Die starke Einwirkung auf den polarisierten Lichtstrahl ist übrigens für die meisten Verbindungen der Santoningruppe besonders charakteristisch; viele derselben, welche den unveränderten Laktonring enthalten, weisen die höchsten Werte für die Drehung auf, die überhaupt beobachtet worden sind, so beträgt $[\alpha]_D$ für Santonid $= +745$, für Parasantonid $+892$. Mit alkoholischer Salzsäure übergossen, färbt sich Santonin rot, eine charakteristische Reaktion für den Körper.

Das Santonin ist ein ziemlich starkes Gift [2]). Die maximale Dose für therapeutische Zwecke beträgt für den Menschen 0,1 g. Größere Mengen üben eine eigentümliche Einwirkung auf das Sehvermögen, indem es Gelb- und Violettsehen erzeugt; blau sieht wie grün aus, weiß wird gelb. Größere Dosen rufen Schwindel, Halluzinationen, sowie Erbrechen hervor, denen sich vom Rückenmark ausgehende Krämpfe anschließen, und schließlich folgt der Tod. Die Wirkung gegen die Askariden beruht auf der Auflösung des Santonins im alkalischen Darmsaft zu santoninsauren Salzen. Diese gehen als sogenanntes Santogenin (ein Gemenge von zwei Monooxysantoninen; siehe unten) in den Harn über, welcher sich gelb färbt und durch Alkalien rot wird.

Santonin bildet ein Oxim, $C_{15}H_{18}(NOH)O_2$, welches aus heißem Wasser in seideglänzenden Nadeln kristallisiert und bei 216 bis 218° schmilzt (Cannizaro [3]), sowie ein bei 220 bis 221° unter Zersetzung schmelzendes Phenylhydrazon, $C_{15}H_{18}(N_2H.C_6H_5)O_2$ [4]). Dadurch wird es als Keton charakterisiert.

Santonin zeigt Oxoniumnatur, d. h. es verbindet sich vermittelst eines Sauerstoffatoms mit Salpetersäure, mit Antimonpentachlorid, mit Zinntetrabromid und Ferrichlorid, sowie mit einigen komplexen Säuren (Wedekind und Koch [5]). Dieselben Forscher haben in einer zweiten Abhandlung [6]), worauf wir verweisen, das Verhalten des Santonins gegen Chlor, Brom und Bromwasserstoffsäure, sowie Jod und Jodwasserstoffsäure studiert. Auch aus dieser Arbeit geht hervor, daß ein Sauerstoffatom im Santonin vierwertig auftreten kann.

Die chemische Untersuchung des Santonins und seiner zahlreichen Derivate verdanken wir hauptsächlich italienischen Forschern, unter denen Cannizaro, Andreocci, Francesconi und Montemartini zu nennen sind. Bevor wir zu der Konstitutionsbestimmung übergehen, seien zunächst die

---

[1]) Nasini, Gazz. chim. Ital. **13**, 135 (1883). — [2]) Lo Monaco, Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] **5**, I, 366, 410 (1896). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2746 (1885). — [4]) Gucci, Gazz. chim. Ital. **19**, 367 (1889). — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 421 (1905). — [6]) Ibid. **38**, 429 (1905).

Oxysantonine, $C_{15}H_{17}(OH)O_3$, erwähnt, welche zu einer Anzahl von vier bekannt sind:

α-Oxysantonin erscheint, wie Jaffé[1]) fand, in dem Harn von Hunden, die mit Santonin verfüttert worden sind. Es kristallisiert in rhombischen, linksdrehenden Tafeln, welche bei 280° unter Gasentwickelung schmelzen, und wird beim Kochen mit Natronlauge zu α-Oxysantoninsäure aufgespalten, deren Baryumsalz, $(C_{15}H_{19}O_5)_2Ba$, aus seiner alkoholischen Lösung durch Äther in amorphen, weißen Flocken ausgefällt wird.

β-Oxysantonin tritt nach Eingabe von Santonin, neben geringen Mengen der α-Verbindung, im Kaninchenharn auf. Es ist linksdrehend, in kochendem Wasser nur wenig löslich und schmilzt bei 128 bis 131°. Über den Schmelzpunkt erhitzt, erzeugt es einen gelben Körper, welcher von verdünnter Natronlauge prachtvoll rot gefärbt, aber beim Ansäuern wieder gelb wird (Jaffé).

Als γ-Oxysantonin wird das von E. Merck 1894 entdeckte Artemisin, $C_{15}H_{17}(OH)O_3$, bezeichnet, welches neben Santonin in dem Samen von *Artemisia maritima* vorkommt[2]). Es ist in siedendem Wasser, sowie in Alkohol leichter löslich als Santonin und bildet farblose, bei 200° schmelzende Kristalle, welche das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -84{,}3$ in alkoholischer Lösung zeigen. Wie Santonin ist Artemisin ein Keton und enthält den Laktonring. Es liefert nämlich ein Oxim vom Schmelzp. 233 bis 234° und wird von Alkalien zu den Salzen der Artemisinsäure, $C_{14}H_{19}(CO_2H)O_3$, welche einbasisch ist, aufgespalten. Über Zinkstaub destilliert, geht Artemisin in ein Dimethylnaphtalin (Siedep. 264°; Schmelzp. des Pikrates 119°), über, welches indes mit dem aus Santonin erhaltenen Dimethylnaphtalin nicht identisch ist. Durch Reduktion wird aus dem Artemisin ein Körper von der Zusammensetzung des Santonins, $C_{15}H_{18}O_3$, erhalten. Seine Beziehungen zum Santonin sind noch nicht klargelegt.

δ-Oxysantonin. Das von Wedekind und Koch[3]) durch Einwirkung von Chlorwasser auf Santonin entstehende, bei 235° sich zersetzende Monochlorsantonin, $C_{15}H_{17}ClO_3$, geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° oder mit wässeriger Natriumacetatlösung auf 110 bis 115° in das entsprechende Oxyderivat, das bei 214 bis 215° schmelzende δ-Oxysantonin über. Es ist gegen Alkalien und Barytwasser beständiger als das Santonin, bildet ein bei 176 bis 178° schmelzendes Phenylhydrazon, $C_{21}H_{23}O_3N_3$, und enthält wohl im

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **22**, 538 (1897). — [2]) Chem.-Ztg. **22**, 203 (1898); vgl. auch Bertolo, Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] **10**, II, 111 (1901); Freund u. Mai, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3717 (1901); Horst, Chem.-Ztg. **26**, 203 (1902). — [3]) Ber. d. deutsch. Ges. **38**, 434, 1845 (1905).

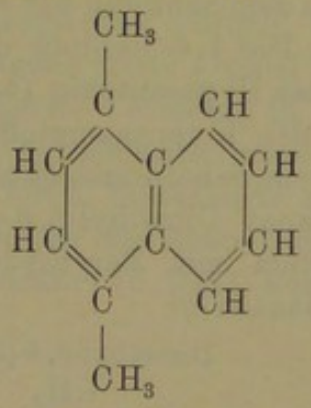
α-Stellung zur Ketogruppe ein Hydroxyl, obwohl sich dieses mit den gewöhnlichen Reagenzien nicht nachweisen läßt.

Durch die schon erwähnte hydrolytische Spaltung des Santonins zu Santoninsäure:

$$C_{15}H_{18}O_3 \underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} C_{14}H_{18}O{<}\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix},$$

einer Oxycarbonsäure, welche ihrerseits beim trockenen Erhitzen auf 120° oder mit verdünnten Säuren Santonin zurückbildet, wird letzteres als Lakton charakterisiert. Durch die Bildung des Oxims und Hydrazons ist auch die Funktion des dritten Sauerstoffatoms festgestellt.

Mit Naphtalin wurde Santonin schon frühzeitig von Cannizaro[1]) in Beziehung gebracht, welcher zusammen mit Carnelutti 1882 zeigte, daß es beim Erhitzen mit Zinkstaub in Dimethyl-1, 4-naphtalin



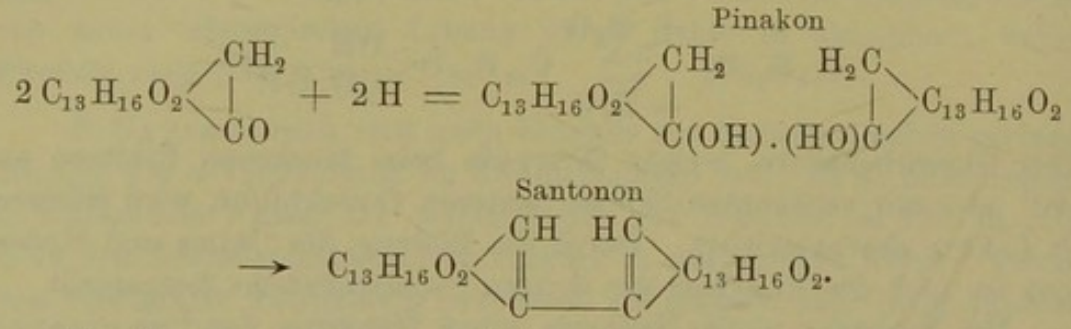
übergeht. Nebenbei wurde Dimethyl-1, 4-naphtol sowie Propylen erhalten; durch die Bildung des Propylens wurde zugleich eine aus drei Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette angezeigt.

Durch die Untersuchung der santonigen Säure $C_{15}H_{20}O_3$, welche durch Reduktion des Santonins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht, wurde der Zusammenhang mit Dimethyl-1, 4-naphtalin weiter bestätigt und ergänzt. Cannizaro fand, daß die genannte Säure beim Erhitzen auf 300 bis 360° Hydrodimethyl-1, 4-naphtol[2]), $C_{12}H_{14}O$, und Propionsäure bildet. Als Nebenprodukte wurden Dimethylnaphtol, Dimethylnaphtalin und der Propionsäureester des Hydrodimethylnaphtols beobachtet. Bei der Zinkstaubdestillation traten Dimethyl-1, 4-naphtalin, Dimethylnaphtol, Propylen, sowie wenig Xylol auf. Auch die aus der santonigen Säure durch Kochen mit Barytwasser entstehende isosantonige Säure, $C_{15}H_{20}O_3$, liefert beim Erhitzen für sich 1, 4-Di-

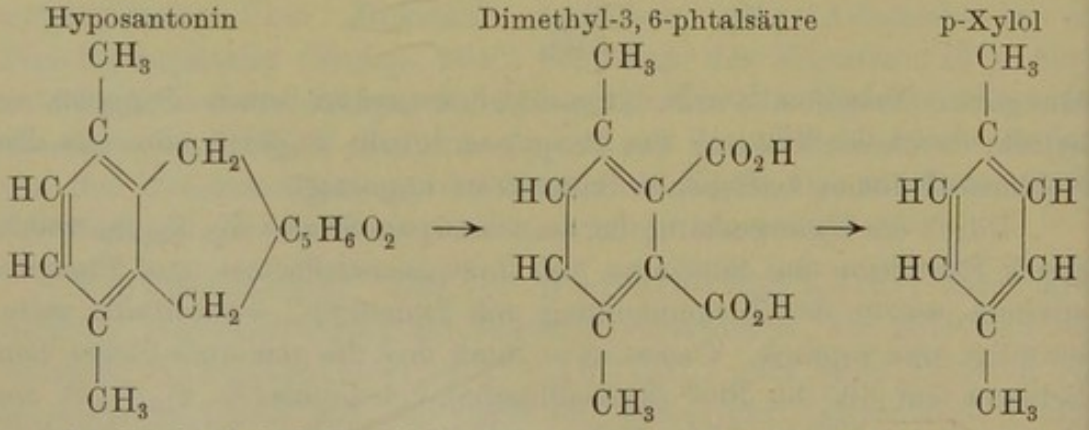
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2746 (1885); **19**, 2260 (1886); Gazz. chim. Ital. **12**, 393 (1882); **13**, 385 (1883). — [2]) Vgl. Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1675 (1898).

methyl-2-naphtol. Dadurch wurde das Vorhandensein des Ketonsauerstoffatoms in dem hydrierten Dimethylnaphtalinkern festgelegt. Dasselbe geht, wenn auch nicht mit der gleichen Schärfe, daraus hervor, daß Santonin zu einem Pinakon reduziert werden kann, woraus unter Wasserverlust ein weniger hydriertes, bimolekulares Hydronaphtalinderivat, das bei 223° schmelzende Santonon, entsteht. Diese Vorgänge lassen sich in folgender Weise formulieren[1]):



Die Zusammensetzung und das Verhalten des Santonins gegen Oxydationsmittel, wobei unter Zerfall des Kernes niedere Fettsäuren entstehen, zeigt, daß man es in dem Santonin mit einer hydrierten Naphtalinverbindung zu tun hat. Die 1,4-Stellung der beiden Methylgruppen geht daraus hervor, daß das Hyposantonin (vgl. S. 1052), welches durch successive Herausnahme des Ketonsauerstoffs, sowie darauf folgende Wasserstoffaddition aus dem Santoninmolekül entsteht, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dimethyl-3,6-phtalsäure liefert, welche weiterhin durch Destillation mit Barythydrat in p-Xylol übergeht (Gucci und Grassi-Cristaldi[2]):

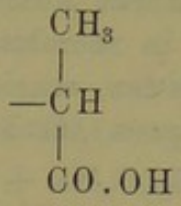


Zugleich wird dadurch bewiesen, daß die kohlenstoffhaltige Seitenkette, welche bei der pyrogenen Spaltung als Propylen bzw. Propionsäure auftritt, nicht diesem methyltragenden Sechsring, sondern dem anderen Ringsystem des hydrierten Naphtalins angehört. Sonst würde nämlich eine carboxylierte Dimethylphtalsäure bei der oben formulierten oxydativen Spaltung auftreten.

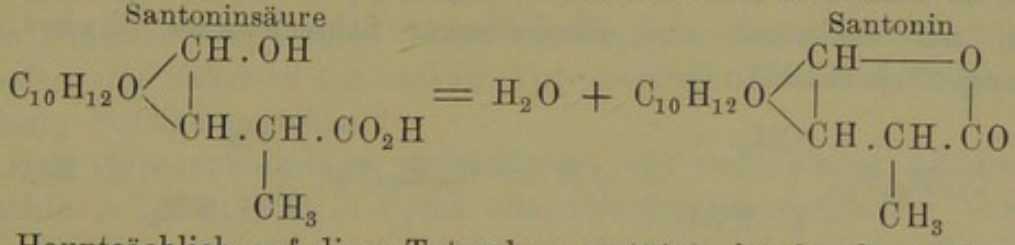
---

[1]) Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. Ital. **22**, II, 126 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2988 (1893). — [2]) Gazz. chim. Ital. **22**, I, 3, 13; **22**, II, 24, 35 (1892); Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. **7**, 35 (1891).

Der Propionsäurerest in der Santoninsäure läßt sich seinerseits in der Weise an diesen zweiten Sechsring anfügen, daß ein Kohlenstoffatom des Ringes die Gruppe

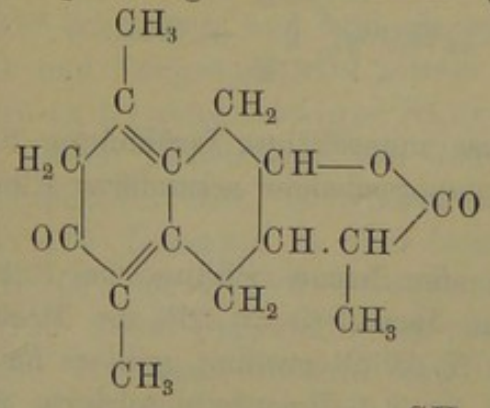


trägt (über die Bindungsart des Propionsäurerestes vgl. unten S. 1054); das Carboxyl desselben reagiert mit einer an einem benachbarten Kohlenstoffatom vorhandenen Hydroxylgruppe unter Erzeugung des entsprechenden γ-Laktons, des Santonins, im Sinne des Schemas:

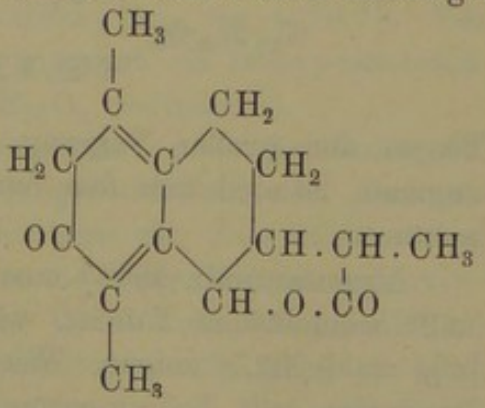


Hauptsächlich auf diese Tatsachen gestützt, ist für Santonin eine der Formeln I. oder II. hergeleitet worden, zu denen noch eine von Francesconi[1]) vorgeschlagene dritte Formel (III.) kommt, welche eine p-Bindung enthält; von diesen Formeln, in denen die Stellung des Propionsäurerestes und der benachbarten alkoholischen Hydroxylgruppe noch unsicher ist, ist die mit I. bezeichnete allgemeiner im Gebrauch. Auch wir werden uns derselben bedienen; Formel III. wird später bei der Besprechung der Santonsäure (S. 1063) ausführlicher berücksichtigt.

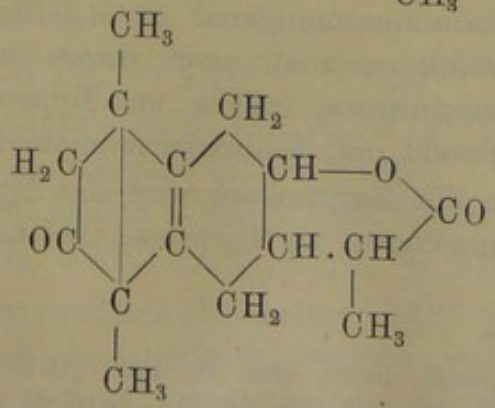
I.



II.



III.



[1]) Gazz. chim. Ital. **29**, II, 181 (1899); Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] **5**, II, 214 (1896).

Die Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, deren Konstitution aus dem obengenannten hervorgeht, wurde von Hesse[1]) aus der mit Salzsäure angesäuerten, eiskalten Lösung durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Sie kristallisiert aus Alkohol in rhombischen Kristallen, welche nicht an dem Licht gelb gefärbt werden, reagiert stark sauer und ist linksdrehend; $[\alpha]_D = 26{,}5$ in 80proz. Alkohol ($c = 2$ bis 3, $t = 22{,}5^0$).

Das Natriumsalz, $C_{15}H_{19}O_4Na + 3{,}5\ H_2O$, welches auch gegen Askariden angewandt wird, und das Calciumsalz, $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ca$, sind in Wasser leicht löslich.

Santoninamin, $C_{15}H_{21}NO_2$, verhält sich zu Santonin, wie Bornylamin zu Campher, und entsteht analog durch Reduktion von Santoninoxim mit Zinkstaub und alkoholischer Schwefelsäure (Gucci und Grassi-Cristaldi[2]):

$$C_{13}H_{16}O_2\begin{cases}CH_2\\ |\\ C:NOH\end{cases} + 4H = C_{13}H_{16}O_2\begin{cases}CH_2\\ |\\ CH.NH_2\end{cases} + H_2O.$$

Die bei 96° schmelzende, aus Äther in glänzenden Nadeln auftretende Base ist sehr unbeständig und zeigt stark toxische Eigenschaften[3]). Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser, sowie bei der Einwirkung von Säuren in Ammoniak und Hyposantonin, $C_{15}H_{18}O_2$, welches dem Bornylen der Camphergruppe entspricht:

Santoninamin Hyposantonin

$$C_{13}H_{16}O_2\begin{cases}CH_2\\ |\\ CH.NH_2\end{cases} = C_{13}H_{16}O_2\begin{cases}CH\\ \|\\ CH\end{cases} + NH_3.$$

Wegen der großen Neigung, in diese ungesättigte Verbindung überzugehen, ist auch kein dem Santonin entsprechender sekundärer Alkohol bekannt.

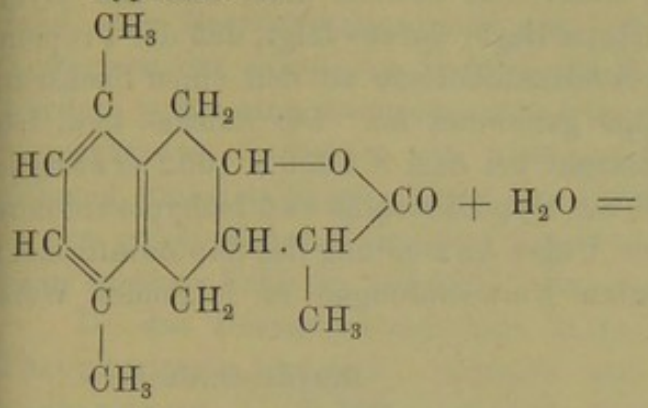
Hyposantonin bildet aus Äther oder Benzol trikline, bei 152 bis 153° schmelzende Tafeln, welche in Benzol ($c = 2{,}5$) die Drehung $[\alpha]_D = +32{,}7^0$ zeigen. Wie schon (S. 1050) erwähnt, geht es bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in 3,6-Dimethylphtalsäure über. Dasselbe Abbauprodukt entsteht auch durch Oxydation der unten erwähnten Dihydrosantinsäure, welche aus Hyposantonin auf dem Wege der Reduktion entsteht, mit Kaliumpermanganat.

Beim Kochen mit Barytwasser wird das Hyposantonin, unter Affizierung des Laktonringes, zu Hyposantoninsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, aufgespalten:

---

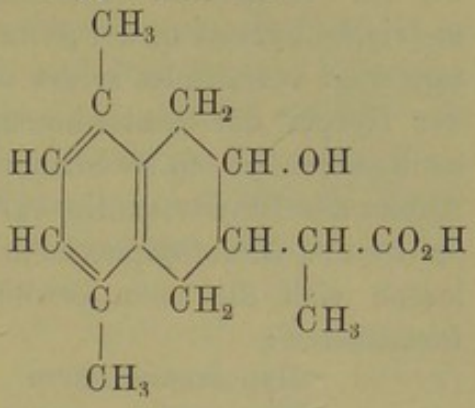
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1280 (1873). — [2]) Gazz. chim. Ital. **22**, I, 3, 13; **22**, II, 24, 35 (1892); Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. **7**, 35 (1891). — [3]) Wedekind, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 340 (1905).

Hyposantonin



$+ H_2O =$

Hyposantoninsäure



Wie hieraus ersichtlich, würden Hyposantonin und Hyposantoninsäure einen Benzolkern und einen damit kombinierten Tetrahydrobenzolkern enthalten und daher zu den ac-Tetrahydronaphtylaminen bzw. -naphtolen in enger Beziehung stehen.

Die Hyposantoninsäure kristallisiert aus verdünntem Alkohol in monoklinen Tafeln; $[\alpha]_D$ in 4 proz. alkoholischer Lösung beträgt — 4,62. Essigsäureanhydrid führt es wieder in Hyposantonin über. Beim Erhitzen auf 100° geht es aber in das damit isomere (stereomere?)

Isohyposantonin, $C_{15}H_{18}O_2$, über, welches auch beim Kochen von Hyposantonin mit verdünnten Säuren, sowie aus der zugehörigen Oxysäure, der unbeständigen Isohyposantoninsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, unter Wasserabspaltung entsteht; letztere wird durch Auflösen von Hyposantonin in warmen Alkalien gebildet (Gucci und Grassi). Isohyposantonin wird aus Benzol in triklinen Nadeln abgeschieden, die bei 168,5° schmelzen, und sublimiert in Blättchen; $[\alpha]_D = -73{,}73$. Von Zink und Essigsäure wird sowohl dieses wie auch die Isohyposantoninsäure zu hyposantoniger Säure, $C_{15}H_{20}O_2$, reduziert [1]).

Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure auf Hyposantonin bzw. Isohyposantonin gelangten Gucci und Grassi-Cristaldi fernerhin zu zwei isomeren Körpern der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_2$, der Dihydroisosantinsäure und der Dihydrosantinsäure. Diese Umwandlungen sind in der Weise aufzufassen, daß zunächst Hyposantoninsäure bzw. Isohyposantoninsäure gebildet wird, woraus Wasser abgespalten wird:

$$C_{15}H_{20}O_3 = H_2O + C_{15}H_{18}O_2.$$

Die Dihydrosantinsäure schmilzt bei 120 bis 121° ($[\alpha]_D = +62°07'$), die inaktive Dihydroisosantinsäure bei 96 bis 97°.

Jod entzieht diesen beiden Körpern zwei Atome Wasserstoff:

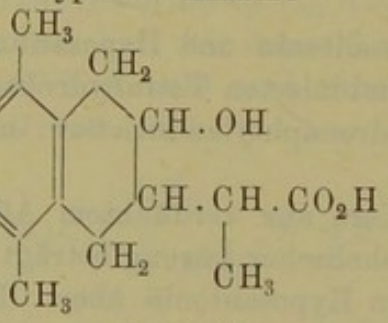
$$C_{15}H_{18}O_2 + 2J = C_{15}H_{16}O_2 + 2HJ,$$

unter Bildung der Santinsäure (Schmelzp. 132,5°; $[\alpha]_D = +64°37'$) bzw. der Isosantinsäure (inaktiv), welche wahre Derivate des Naphtalins sind, und zwar 1,4-Dimethylnaphtalin-6-α-propionsäuren.

[1]) Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. Ital. **26**, II, 456 (1896).

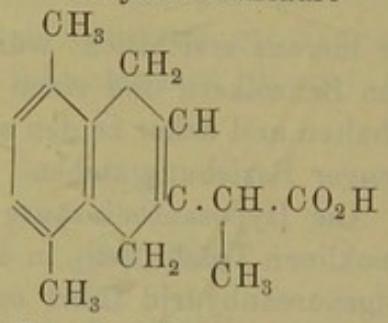
Da die Santinsäure trotzdem aktiv ist, beweist dies, daß das asymmetrische System in der Seitenkette liegt; daraus folgt, daß der Propionsäurerest vermittelst seines α-Kohlenstoffatoms an den einen Sechsring der Körper der Santoningruppe gebunden ist. Die Santin- bzw. Isosantinsäure ist ein Zwischenprodukt bei dem S. 1050 u. 1052 erwähnten Abbau der Dihydrosantinsäure, des Hyposantonins und Isohyposantonins zu der 3, 6-Dimethylphtalsäure. Unter Anwendung der Santoninformel I. lassen sich die oben erwähnten Umwandlungen in folgender Weise formulieren:

Hyposantoninsäure



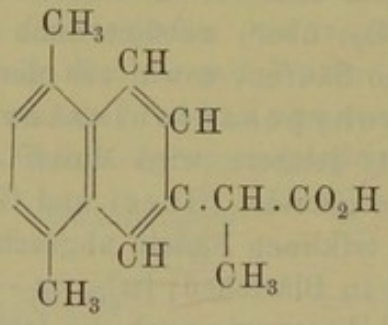
$\xrightarrow{-H_2O}$

Dihydrosantinsäure



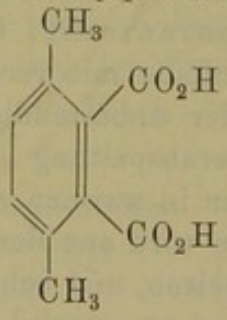
Santinsäure

$\xrightarrow{-H_2}$



$\rightarrow$

3, 6-Dimethylphtalsäure



Desmotroposantonin, santonige Säure und Analogen.

Die hierher gehörigen Verbindungen enthalten, wie Andreocci[1]) gezeigt hat, statt der Ketogruppe des Santonins, $-CH_2.CO-$, die entsprechende Enolgruppe, $-CH=C(OH)-$; dadurch wird der Dihydrobenzolring des Santonins (vgl. die Formel unten) zu einem Benzolring. Die Santoninabkömmlinge, welche diese Atomanordnung enthalten, werden nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser durch einige Tropfen Ferrichlorid violett gefärbt (Bertolo[2]). Doch ist diese Reaktion nicht für die Enolanordnung allein charakteristisch, da auch Santonin und alle seine Derivate, in denen die Gruppe $-CH_2.CO-$ enthalten ist, dieselbe zeigen.

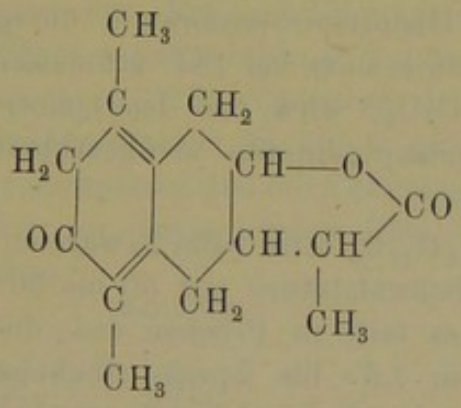
Desmotroposantonin, $C_{15}H_{18}O_3$. Santonin wird von rauchender Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Wasser wieder aus der Lösung unverändert ausgefällt. Bleibt aber die Lösung während mehrerer

[1]) Gazz. chim. Ital. **23**, II, 469 (1893); **25**, I, 472 (1895); Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] **8**, I, 83 (1899); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1373 (1893); **28**, Ref., S. 392 (1895). — [2]) Gazz. chim. Ital. **29**, II, 102 (1899).

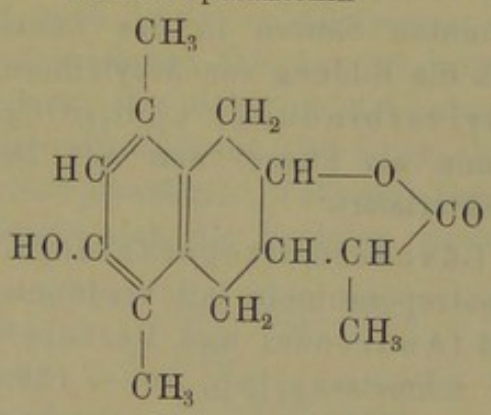
Tage im geschlossenen Gefäße stehen, so kristallisiert, wie Andreocci fand, das Desmotroposantonin aus. Die Reaktionsdauer kann durch Erwärmen der salzsauren Lösung auf 60° auf drei Stunden abgekürzt werden, wobei eine Ausbeute von etwa 50 Proz. erreicht wird [1]). Mit konzentrierter Salzsäure von anhängendem Santonin befreit und aus Alkohol umkristallisiert, bildet das Produkt glänzende Nadeln, welche in den gewöhnlichen Solventien schwerer als Santonin löslich sind und beim raschen Erhitzen bei 260° schmelzen; $[\alpha]_D = +110{,}3$.

Da das Desmotroposantonin weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin reagiert, dagegen mit Acetylchlorid eine Acetylverbindung, $C_{15}H_{17}(O.C_2H_3O)O_2$ (Schmelzp. 156°), gibt und mit Alkylhalogenen und Natriumalkylaten Alkyläther liefert, von denen der Methyläther, $C_{15}H_{17}(O.CH_3)O_2$, bei 152 bis 153°, der Äthyläther, $C_{15}H_{17}(O.C_2H_5)O_2$, bei 168° schmilzt, so ist es kein Keton sondern ein Phenol. Desmotroposantonin verhält sich daher zu Santonin, wie Carvakrol zu Carvon:

Santonin



Desmotroposantonin



Ebensowenig wie Carvakrol in Carvon zurückverwandelbar ist, läßt sich Desmotroposantonin rückgängig in Santonin überführen. Desmotroposantonin und überhaupt die damit ähnlich konstituierten Derivate der santonigen Säure stehen daher zu den später zu besprechenden Tetrahydronaphtylaminen und Tetrahydronaphtolen in engster Beziehung. Als Phenol reagiert Desmotroposantonin mit Benzoldiazoniumchlorid und Analogen [2]), unter Bildung von Azoverbindungen, z. B. das Anilinazoderivat, $C_{21}H_{22}O_3N_2$ (s. unten S. 1059), welches in gelben bei 260° schmelzenden Nadeln kristallisiert (Wedekind und Schmidt).

Durch Kochen mit Barytwasser wird Desmotroposantonin zu der zugehörigen Oxysäure, der Desmotroposantoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, aufgespalten, welche unbeständig ist, und noch leichter als die Santoninsäure wieder in das Lakton übergeht.

Durch Einwirkung von Salpetersäure (spez. Gew. 1,25 bei 0°) entsteht das sogenannte Nitrodesmotroposantonin, $C_{15}H_{17}(NO_2)O_3$,

---

[1]) Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 1677 (1898). — [2]) Ibid. 36, 1386 (1903).

welches bei 191° schmilzt und in Alkohol, Eisessig und Sodalösung mit blutroter Farbe löslich ist. Stärkere Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur das bei etwa 240° schmelzende Nitrooxydesmotroposantonin, $C_{15}H_{17}NO_5$.

Das Desmotroposantonin kann, wegen seiner molekularen Asymmetrie, in mehreren stereomeren Modifikationen[1]) auftreten. Solche stellen das Isodesmotroposantonin und das Lävodesmotroposantonin dar.

Isodesmotroposantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, entsteht durch kurzes Erhitzen von Desmotroposantonin mit 50proz. Kalilauge auf 210 bis 220° (Andreocci[2]). Es kristallisiert aus Chloroform in Nadeln, welche bei 187 bis 188° unter teilweiser Zersetzung schmelzen; $[\alpha]_D = + 127{,}9$ in alkoholischer Lösung ($c = 1{,}32$). Die entsprechende Isodesmotroposantoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, welche bei der obigen Umwandlung des Desmotroposantonins als erstes Produkt entsteht, kristallisiert in Nadeln, welche beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in das Lakton Isodesmotroposantonin übergeht. Durch die Bildung von Alkyläthern, sowie einer bei 154° schmelzenden Acetylverbindung, $C_{15}H_{17}(OC_2H_3O)O_2$, wird das Isodesmotroposantonin als Phenol und mit Desmotroposantonin strukturidentisch charakterisiert.

Lävodesmotroposantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, wird beim Erwärmen von Desmotroposantonin mit verdünnter Schwefelsäure auf 50 bis 60° gebildet (Andreocci und Bertolo[3]); es tritt in Prismen auf, die bei 194° schmelzen; $[\alpha]_D = - 139{,}4$ in 1,5- bis 2proz. alkoholischer Lösung. Mit Barytwasser entsteht die unbeständige Lävodesmotroposantoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$.

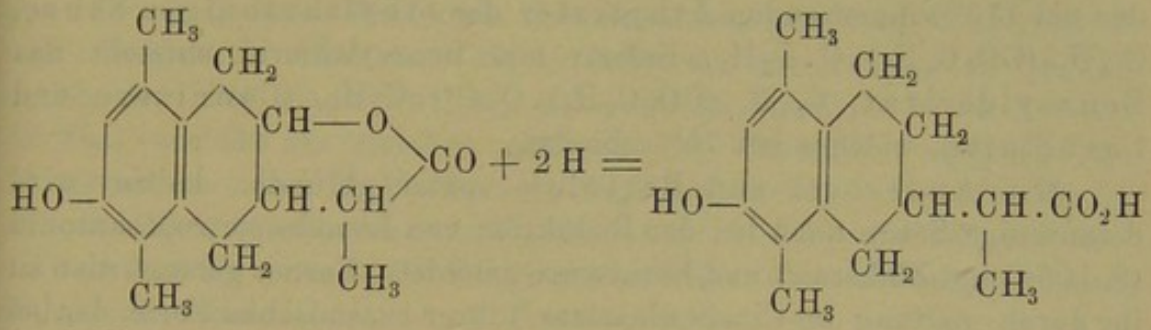
Auch das Lävodesmotroposantonin bildet Alkyläther und ein Acetylderivat, $C_{15}H_{17}(O.C_2H_3O)O_2$; letzteres schmilzt bei 154°.

Desmotroposantonin und Lävodesmotroposantonin sind nicht optische Antipoden, sondern gehören verschiedenen Paaren von Stereomeren an. Durch Zusammenkristallisieren ihrer oben genannten Acetylderivate entsteht ein partiell racemisches Acetyldesmotroposantonin, $C_{15}H_{17}(O.C_2H_3O)O_2$, vom Schmelzp. 142°, welches bei der Hydrolyse ein Gemenge von Desmotroposantonin und Lävodesmotroposantonin liefert. Dagegen treten die Acetylderivate des Iso- und Lävodesmotroposantonins zu dem Acetylderivat des racemischen Desmotroposantonins zusammen, welches bei 145° schmilzt. Bei der Hydrolyse entsteht Racemo-desmotroposantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, vom Schmelzp. 198°.

---

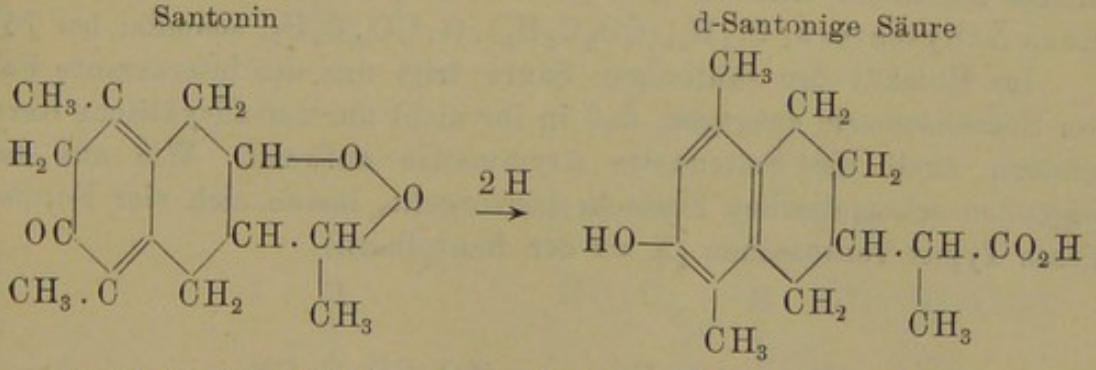
[1]) Vgl. Andreocci, Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] **8**, I, 83 (1899). — [2]) Gazz. chim. Ital. **23**, II, 484 (1893); **25**, I, 477 (1895). — [3]) Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] **7**, II, 322 (1898).

Die santonigen Säuren. Desmotroposantonin und seine Isomeren werden durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in die sogenannten santonigen Säuren verwandelt, und zwar unter gleichzeitiger Aufspaltung des Laktonringes, nach dem Schema



Auch Santonin geht, unter Umlagerung der Ketogruppe in die Enolgruppe (S. 1054), in eine dieser Säuren, die d-santonige Säure, über.

d-Santonige Säure, $C_{15}H_{20}O_3$, wurde zuerst von Cannizaro und Carnelutti[1]) durch längeres Kochen von Santonin mit viel Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor erhalten und näher untersucht. Die Reduktion gelingt nach Andreocci[2]) leichter durch Auflösen von Santonin (1 kg) in konzentrierter Salzsäure (5 Liter vom spez. Gew. 1,18), Versetzen der Lösung des dabei entstehenden Desmotroposantonins (S. 1054) mit Zinnchlorürlösung (2,5 Liter, 1,25 kg Zinn enthaltend und mit Chlorwasserstoff gesättigt). Während 12tägigem Stehen an einem kühlen Orte vollzieht sich die Reaktion nach dem Schema:



Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird die d-santonige Säure in bei 178 bis 179° schmelzenden Nadeln erhalten, die unter 5 mm Druck bei 200 bis 260° sieden ($[\alpha]_D = +74{,}5°$). Beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd auf 360° und darüber entsteht Dimethylnaphtol (S. 1049); auf 300 bis 360° für sich erhitzt, liefert die Säure Propionsäure, Dimethylnaphtol, sowie ein Dihydrodimethylnaphtol und wenig 1,4-Dimethylnaphtalin; über Zinkstaub destilliert, zersetzt sie sich in Dimethylnaphtol, 1,4-Dimethylnaphtalin, Propylen und wenig p-Xylol.

d-Santonige Säure ist zugleich eine Säure und ein Naphtol. Mit Methyl- und Äthylalkohol und Chlorwasserstoff esterifiziert, gibt sie

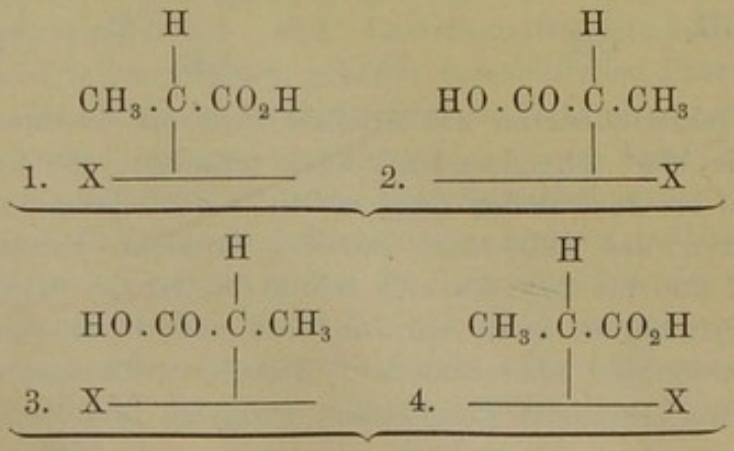
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1574 (1879). — [2]) Gazz. chim. Ital. **25**, I, 485 (1895).

daher den Methyl- und Äthylester, $C_{14}H_{18}(CO_2CH_3).OH$ und $C_{14}H_{18}(CO_2C_2H_5).OH$, die bei 86° bzw. 116 bis 117° schmelzen. Der Äthylester geht, in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt, in eine kristallinische Natriumverbindung über, welche mit Äthyljodid behandelt, den bei 116° schmelzenden Äthylester der äthylsantonigen Säure, $C_{14}H_{18}(CO_2C_2H_5).O.C_2H_5$, liefert; mit Benzoylchlorid entsteht das Benzoylderivat, $C_{14}H_{18}(CO_2C_2H_5).O.CO.C_6H_5$, (Cannizaro und Carnelutti), welches bei 75° schmilzt.

Wie Andreocci und Bertolo[1]) später gefunden haben, wird d-santonige Säure auch bei der Reduktion von Lävodesmotroposantonin (S. 1056) mit Zinkstaub und Essigsäure gebildet. Ferner gelangt man zu ihr durch Spaltung des Cinchoninsalzes[2]) ihrer racemischen Form, der bei 153 bis 155° schmelzenden r-santonigen oder isosantonigen Säure, welche Cannizaro und Carnelutti beim Erhitzen von santoniger Säure mit Baryumhydroxyd auf den Schmelzpunkt des Bleies erhielten und auch durch Reduktion des r-Desmotroposantonins (S. 1056) mit Zink und Essigsäure entsteht. Der Methylester der r-santonigen Säure, welche durch Vereinigung gleicher Teile der Ester der d- und l-santonigen Säure entsteht, schmilzt bei 111°, der Äthylester bei 125°.

l-Santonige Säure, $C_{15}H_{20}O_3$, oder isodesmotroposantonige Säure entsteht durch Reduktion von Isodesmotroposantonin (S. 1056) mit Zinkstaub und Essigsäure[3]); sie wurde ferner als zweite spiegelbildisomere Componente der r-santonigen Säure beim Spalten der letzteren mittels Cinchonin erhalten[2]); $[\alpha]_D = -74{,}3$. Das Benzoylderivat ihres Äthylesters, $C_{14}H_{18}(CO_2C_2H_5).O.CO.C_6H_5$, schmilzt bei 75°.

Im Molekül der santonigen Säure tritt uns der interessante Fall von Stereoisomerie entgegen, daß in ihr nicht nur der alicyklische Kern, sondern auch die Seitenkette Asymmetrie aufweist. Wie aus den folgenden schematischen Formeln hervorgeht, lassen sich vier Formen dieses Typus voraussehen (X = der Benzolkern):



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3132 (1898). — [2])Andreocci und Alessandrello, Gazz. chim. Ital. **29**, I, 479 (1899); Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] 8, I, 583 (1899). — [3]) Andreocci, Gazz. chim. Ital. **23**, II, 488 (1893).

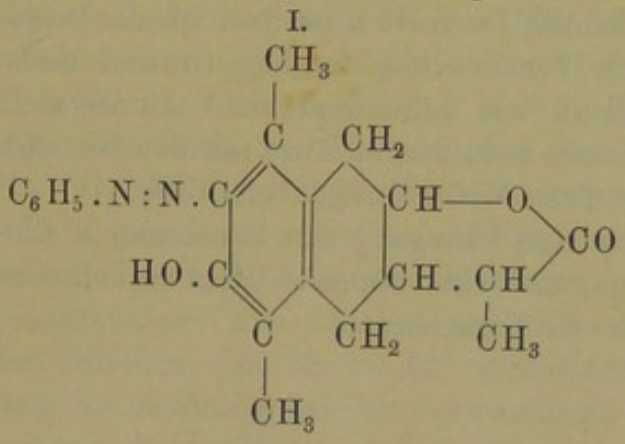
Das eine Paar von Spiegelbildisomeren liegt in den beiden santonigen Säuren vor. Die eine Komponente des zweiten Paares stellt dagegen die folgende Verbindung dar:

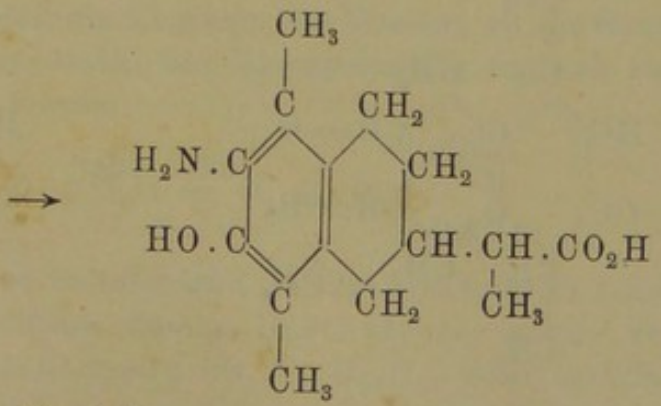
d-Desmotroposantonige Säure, $C_{15}H_{20}O_3$, wurde von Andreocci[1]) durch Reduktion von Desmotroposantonin mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Sie kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, welche bei 175° schmelzen; $[\alpha]_D = -53{,}19$. Beim Erhitzen mit Kali (2 Tle.) zerfällt sie ziemlich glatt in 1,4-Dimethyl-2-naphtol und Propionsäure. Der Methylester, $C_{14}H_{18}(CO_2CH_3).OH$, schmilzt bei 86°, die Methyläthersäure, $C_{14}H_{18}(CO_2H)O.CH_3$, bei 107 bis 108°.

Die entsprechende l-Desmotroposantonige Säure ist dagegen nicht dargestellt worden.

Das S. 1055 erwähnte Anilinazoderivat des d-Desmotroposantonins (I.) geht bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in die d-Amino-desmotroposantonige Säure (II.) über:

I.





Die aus dem Hydrochlorid mit Natriumacetat freigemachte Aminosäure ist in Alkalicarbonaten löslich und schmilzt bei 206°. Sie hat sich als völlig ungiftig erwiesen[2]).

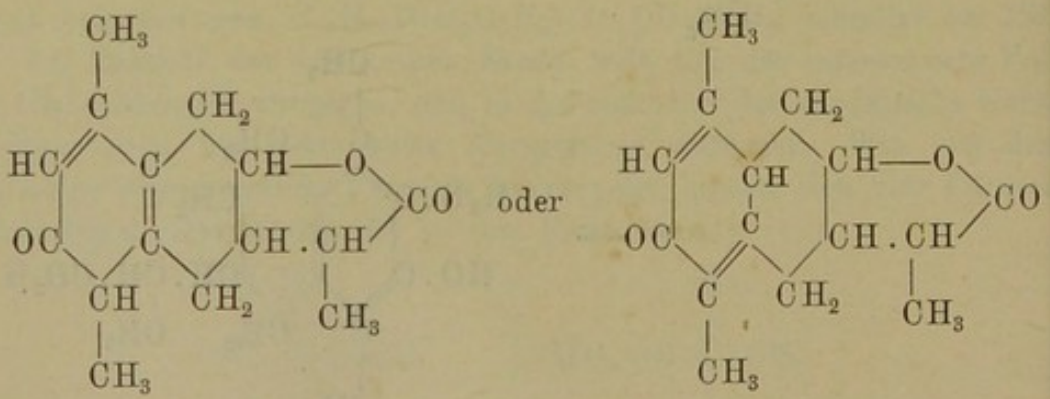
Chromosantonin, $C_{15}H_{18}O_3$.

Das Gelbwerden des Santonins im Sonnenlichte ist eine längst bekannte Erscheinung, welche indes erst in der letzten Zeit, und zwar

[1]) Gazz. chim. Ital. **23**, II, 477 (1893); **25**, I, 531 (1895); vgl. Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1677 (1898). — [2]) Wedekind, Zeitschrift f. physiol. Chem. **43**, 240 (1905).

durch Montemartini[1]) erklärt wurde. Dieser Forscher fand, daß eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Santonins der zunehmenden Gelbfärbung parallel geht. Der Schmelzpunkt sinkt schließlich auf 160°, ebenso das Drehungsvermögen, während die Löslichkeit in Alkohol zunimmt. Das gebildete gelbe Chromosantonin hat dieselbe Zusammensetzung und Molekulargröße wie Santonin. Es zeigt die Keton- und Laktonnatur des Santonins, ist aber gegen Oxydationsmittel empfindlicher, dagegen wird es von Reduktionsmitteln schwieriger angegriffen als dieses. Von Reagenzien, welche seine Konstitution nicht verändern, wie Hydroxylamin und Phenylhydrazin, wird es in gelb gefärbte Derivate übergeführt, welche zwar denselben Schmelzpunkt zeigen wie die des Santonins — das Oxim, $C_{15}H_{18}(NOH)O_2$, schmilzt bei 214 bis 216°, das Phenylhydrazon, $C_{15}H_{18}(N_2H.C_6H_5)O_2$, bei 220° —, aber eine verschiedene Drehung zeigen. Durch häufiges Umkristallisieren gehen sowohl Chromosantonin, wie seine gelben Derivate in Santonin bzw. in die ungefärbten Derivate desselben über. Diejenigen Umwandlungen, welche unter Veränderung der Konstitution verlaufen, führen zu denselben Produkten wie beim Santonin. Es ist z. B. die daraus erhaltene santonige Säure bzw. Santonsäure mit den betreffenden, aus Santonin direkt dargestellten Verbindungen identisch.

Montemartini erklärte den Übergang des Santonins in Chromosantonin durch die Annahme, daß eine doppelte Bindung eine andere Stellung einnimmt, im Sinne der Formeln:



Wie aber Wedekind[2]) mit Recht hervorhebt, ist die vorliegende Isomerie zu fein, als daß ein derartiger Bindungswechsel als Ursache annehmbar wäre; wahrscheinlicher erscheint, daß ein Grenzfall von Tautomerie und Isomerie vorliegt, welcher in dem Laktonring verkörpert werden könnte.

---

[1]) Gazz. chim. Ital. **32**, I, 325, 344 (1902). — [2]) Die Santoningruppe in der Sammlung chem.-techn. Vorträge von Ahrens **8**, Heft 9, S. 335 (1903).

Photosantonsäure und Isophotosantonsäure.

Sestini[1]) fand 1865, daß wenn eine alkoholische oder essigsaure Lösung des Santonins dem Sonnenlicht während längerer Zeit ausgesetzt wird, dieselbe eine Veränderung erleidet. Das Hauptprodukt der in alkoholischer Lösung sich abspielenden Einwirkung wurde Photosantonin genannt und als Diäthylester einer zweibasischen Säure, der Photosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_5$, welche daraus durch Verseifen erhalten wurde, aufgefaßt. Villavecchia[2]) zeigte aber, daß das sogenannte Photosantonin tatsächlich ein Monoäthyläther des Photosantonsäurelaktons ist; letzteres entsteht durch Erhitzen der Photosantonsäure auf 100°. In einer Lösung des Santonins in Essigsäure tritt die Isophotosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_5$, als Nebenprodukt beim Stehen der Lösung an der Sonne (s. unten) auf.

Die Photosantonsäure kristallisiert aus Alkohol in Prismen, welche rasch erhitzt bei 125 bis 130° schmelzen; sie ist zweibasisch und linksdrehend ($[\alpha]_D$ in Chloroform beträgt $-113{,}1$ bis $-119{,}3$). Wie erwähnt, geht sie schon bei 100° in ihr Lakton, $C_{15}H_{20}O_4$, über, welches den Schmelzp. 153° zeigt. Der Äthylester des Laktons, $C_{14}H_{19}(CO_2C_2H_5)O_2$, welcher Photosantonin (siehe oben) und Photosantonid genannt worden ist, entsteht beim 30- bis 40tägigen Stehen der alkoholischen Lösung an der Sonne, sowie durch Behandlung von Photosantonsäure mit Alkohol und Schwefelsäure; er kristallisiert in großen, dünnen, bei 68 bis 69° schmelzenden Tafeln. Villavecchia erklärte die Reaktion bei der Verwandlung des Santonins in die Photosantonsäure in der Weise, daß die Elemente des Wassers an die Gruppe —CO.CH_2— fixiert würden, wobei eine Ringsprengung zugleich stattfinden sollte, im Sinne der Formel:

$$C_{13}H_{16}O_2\begin{cases}CH_2\\|\\CO\end{cases} + 2\,H_2O = C_{13}H_{18}O_3\begin{cases}CH_3\\\\CO_2H\end{cases}$$

Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Photosantonsäure[3]) entstehen flüssige Diäthylester zweier zweibasischen Dehydrophotosantonsäuren, $C_{15}H_{20}O_4$, einer inaktiven, bei 135,5° schmelzenden, und einer aktiven vom Schmelzp. 139°; die letztere zeigt $[\alpha]_D = +48{,}31$. Der Übergang der Photosantonsäure in die Dehydrophotosantonsäuren findet unter Abspaltung von einem Molekül Wasser, und zwar unter Affizierung der an der Laktonbindung beteiligten Alkoholgruppe statt:

$$C_{13}H_{20}(CO_2H)_2O = H_2O + C_{13}H_{18}(CO_2H)_2.$$

---

[1]) Vgl. Gazz. chim. Ital. **6**, 357 (1876); Sestini und Danesi, ibid. **12**, 182 (1882); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1200 (1885). — [2]) Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [4] **1**, II, 721 (1885). — [3]) Cannizaro und Gucci, ibid. [5] **1**, II, 149 (1892); Villavecchia, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2859 (1885); Francesconi u. Venditti, Gazz. chim. Ital. **32**, I, 281 (1902).

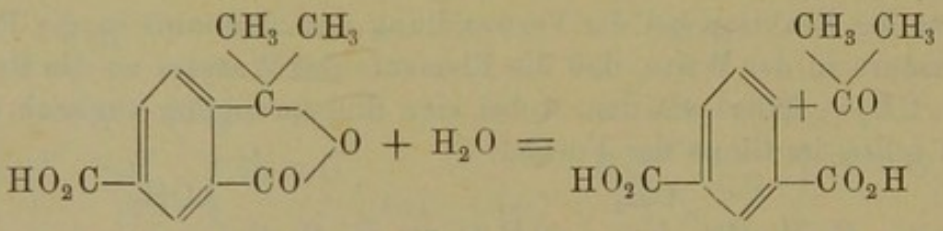
Isophotosantonsäure, $C_{15}H_{22}O_5$, wurde von Cannizaro und Fabris[1]) als Nebenprodukt bei der Belichtung der essigsauren Lösung des Santonins aufgefunden. Sie ist eine einbasische Oxysäure und kristallisiert aus Alkohol in dicken rhombischen Kristallen, welche auf 100° erhitzt, leicht in ihr Lakton, das Isophotosantonsäurelakton, $C_{15}H_{20}O_4$, übergeht. Isophotosantonsäure liefert ein Monoacetat, $C_{15}H_{21}O_5(CO.CH_3)$ und ein Diacetat, $C_{15}H_{20}O_5(C_2H_3O)_2$, die bei 183° bzw. 163 bis 166° schmelzen; beide entstehen aus Santonin und Essigsäure an der Sonne.

Die von Villavecchia gegebene Erklärung über die Entstehung der Photosantonsäure (siehe oben) wurde durch den oxydativen Abbau dieses Körpers seitens Cannizaros und Guccis[2]) bestätigt. Die beiden oben genannten Dehydrophotosantonsäuren gaben beim Erhitzen mit Baryumhydroxyd einen Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{20}$:

Dehydrophotosantonsäure

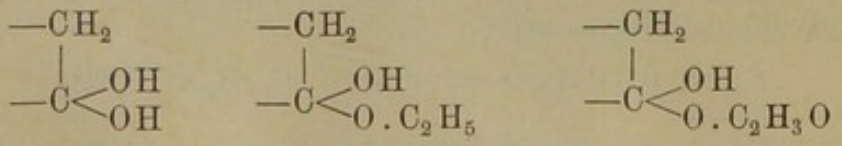
$$C_{13}H_{18}(CO_2H)_2 = 2\,CO_2 + C_{13}H_{20},$$

welcher Brom nicht addierte. Dieser Kohlenwasserstoff, wie auch die Dehydrophotosantonsäuren, lieferten bei der Oxydation mit Chromsäure eine einbasische Säure, $C_{11}H_{10}O_4$, welche beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zwei Wasserstoffatome aufnahm und bei der Destillation mit Kali in Aceton und Isophtalsäure gespalten wurde. Die Säure, $C_{11}H_{10}O_4$, ist folglich Dimethylphtalid-4-carbonsäure von der Konstitution:



Aus diesem Verlauf der Oxydation wird die obige Annahme bestätigt, daß die Photosantonsäure unter Aufspaltung des carbonylhaltigen Ringes entsteht.

In einer späteren Arbeit von Francesconi und Venditti[3]) wurde die Bildung der Photosantonsäure bzw. der Isophotosantonsäure in folgenderweise interpretiert. Der Vorgang beginnt mit einer Addition von Wasser bzw. Alkohol oder Essigsäure an die Carbonylgruppe, wobei folgende Gruppierungen momentan auftreten können:

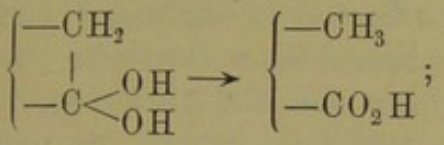


---

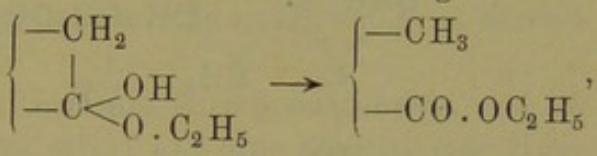
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2260 (1886); vgl. Villavecchia, loc. cit. — [2]) Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] **1**, II, 149 (1892). — [3]) Gazz. chim. Ital. **32**, I, 281 (1902).

Unter dem Einfluß der durch das Sonnenlicht zugeführten Energie können dieselben unter Sprengung der Ringbildung je nach den Umständen verschiedenartig zerfallen, einerseits in Photosantonsäure und Photosantonin (Photosantonid):

Photosantonsäurebildung

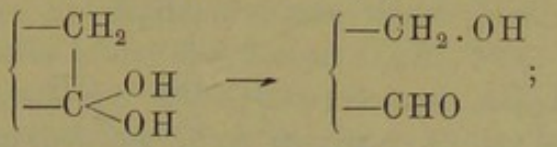


Photosantoninbildung

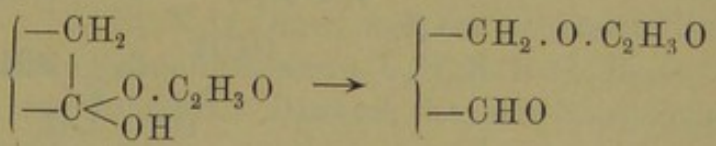


andererseits in Isophotosantonsäure (I.), bzw. deren Acetylderivat (II.):

I.

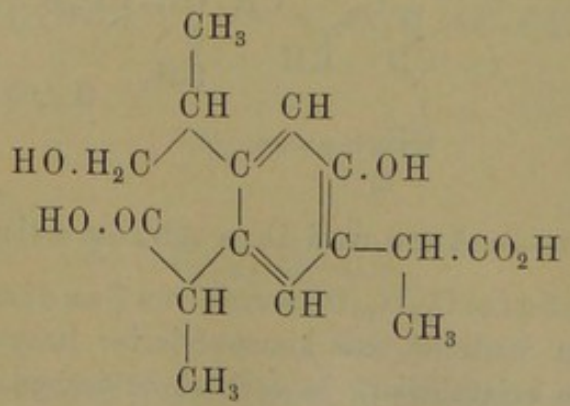


II.



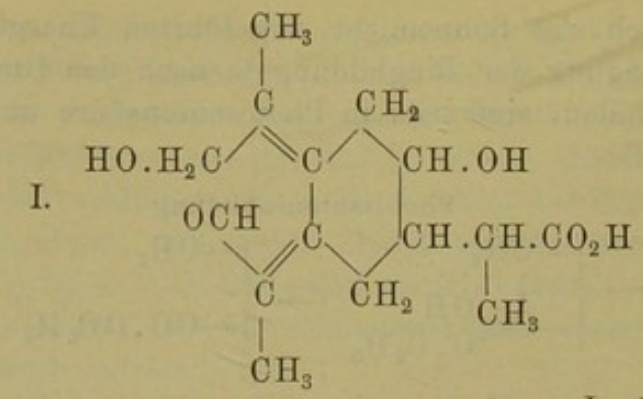
Die beiden Arten von Vorgängen verlaufen in Wirklichkeit nebeneinander, aber mit verschiedener Schnelligkeit.

In der Tat zeigt die Isophotosantonsäure die Eigenschaften eines Aldehyds, was sich durch Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung und Fehling'scher Lösung, Bildung eines Oxims und eines Hydrazons kundgibt. Bei der Oxydation wird ferner die einbasische Isophotosantonsäure in eine zweibasische Dioxysäure, die bei 283 bis 284° schmelzende Bishydroxyisophotosantonsäure, $C_{15}H_{20}O_6$, verwandelt, welche kein Carbonyl mehr enthält, die aber wegen ihrer großen Beständigkeit als eine aromatische Substanz gekennzeichnet wird. Der Säure wurde daher die folgende Konstitution zuerteilt:



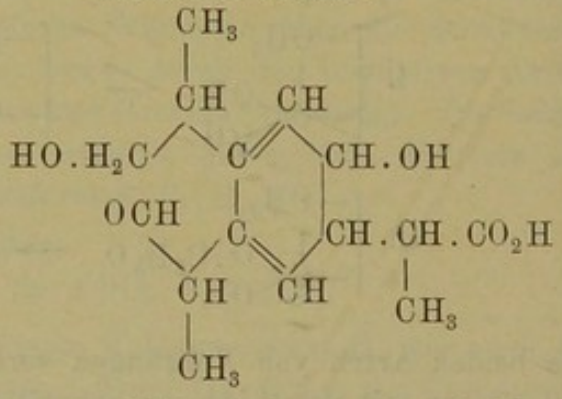
Da es nicht anzunehmen ist, daß die beiden Doppelbindungen in der ursprünglichen Isophotosantonsäure erst während der Oxydation aus den Seitenketten in den Ring gewandert sind, nehmen Francesconi und Venditti an, daß jene auch schon im Ringsystem der Isophotosantonsäure vorhanden sind; sie erteilten ihr daher die Formel II., statt der aus der Konstitution des Santonins herzuleitenden Formel I.:

I.



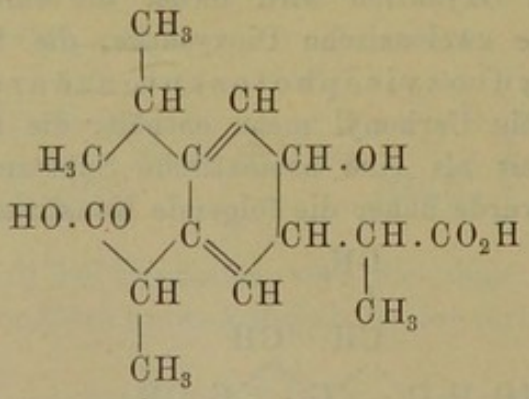
Isophotosantonsäure

II.



Die mit der Isophotosantonsäure gleichzeitig entstehende Photosantonsäure dürfte ex analogia durch die Einwirkung des Lichtes dieselbe Anordnung der Doppelbindungen haben:

Photosantonsäure



Santonsäure und ihre Abkömmlinge.

Die Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, wurde von Cannizaro und Sestini[1]) durch Kochen von Santonin mit konzentrierter Baryumhydroxydlösung dargestellt[2]). Sie kristallisiert in orthorhombischen Kristallen, welche bei 163,6° schmelzen und das spez. Gew. 1,251 zeigen, und ist optisch aktiv, mit $[\alpha]_D = -74$ in Chloroformlösung ($p = 27{,}192$[3]). Die

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1201 (1873); vgl. Hvoslef, ibid. **6**, 1471 (1873). — [2]) Vgl. Francesconi, Gazz. chim. Ital. **29**, II, 183, 224 (1899). — [3]) Nasini, ibid. **13**, 164 (1883); vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2210 (1880).

Salze der Santonsäure sind in Alkohol leicht löslich und wenig charakteristisch.

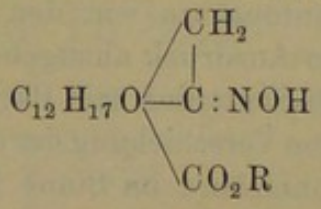
Der Methylester, $C_{14}H_{19}O_2.CO_2CH_3$, schmilzt bei 86 bis 86,5°, der Äthylester, $C_{14}H_{19}O_2.CO_2C_2H_5$, bei 88 bis 89°.

Für die Beurteilung der Konstitution der Santonsäure kommen folgende Umstände in Betracht, welche von Francesconi[1]) zu diesem Zwecke verwertet worden sind.

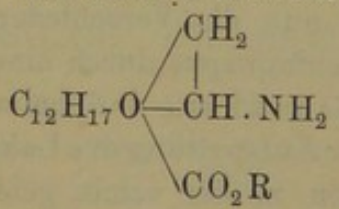
Santonsäure läßt sich nicht in Santonin zurückverwandeln und ist unfähig ein Lakton zu bilden, was schon auf eine abweichende Konstitution hindeutet. Ebensowenig ist es möglich, die Santonsäure oder ihre Abkömmlinge zu der santonigen Säure bzw. ihren Analogen zu reduzieren. Dieselbe bildet das Oxim, $C_{15}H_{21}NO_4$, welches bei 186 bis 187° schmilzt; auch der Methylester[2]) und Äthylester[3]) lassen sich oximieren. Phenylhydrazin führt die Säure in das bei 174° schmelzende Phenylhydrazon, $C_{21}H_{26}N_2O_3$, über, und der Äthylester liefert ebenfalls das entsprechende Esterhydrazon, $C_6H_5N_2H.C_{14}H_{19}O.CO_2.C_2H_5$, das bei 115 bis 116° schmilzt. Dadurch ist eine Carbonylgruppe in der Santonsäure erwiesen.

Das Oxim des Äthylesters läßt sich zu dem entsprechenden Santonaminsäureäthylester, $H_2N.C_{14}H_{20}O.CO_2.C_2H_5$, reduzieren, der bei 140 bis 141° schmilzt und stark alkalisch reagiert. Salpetrige Säure verwandelt diesen Körper in den entsprechenden Ester der ungesättigten Hyposantonsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, welche bei 135 bis 136° schmilzt. Francesconi erläutert diese Umwandlungen, welche dem Übergang von Santonin in Hyposantoninsäure (S. 1052) entsprechen, durch die Formeln:

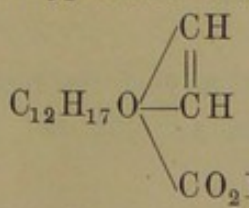
Santonsäureesteroxim



Aminosantonsäureester



Hyposantonsäure



Santonsäure geht durch Acetanhydrid in eine Acetylverbindung, $C_{15}H_{19}O_4(C_2H_3O)$, über, welche bei 197 bis 198° schmilzt und durch

---

[1]) Gazz. chim. Ital. **22**, I, 181 (1892); **23**, II, 457 (1893); **25**, II, 461 (1895); **29**, 181 (1899); Atti d. real. Accad. dei Lincei, Rend. [5] II, 214 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, II, 995. — [2]) Wedekind, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1411 (1899); Harries und Stähler, ibid. **37**, 258 (1904). — [3]) Francesconi, Gazz. chim. Ital. **22**, I, 189 (1892).

alkoholisches Kali in Santonsäure zurückverwandelt wird. Dadurch wird eine Hydroxylgruppe in dem Molekül derselben angezeigt.

Der konstitutionelle Unterschied zwischen Santonin und Santonsäure tritt ferner durch das Verhalten gegen Oxydationsmittel hervor. Während ersteres entweder gar nicht angegriffen oder verbrannt wird, liefert die Santonsäure, in der Kälte mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung behandelt, die vierbasische α-Santorsäure, nach der Gleichung (Francesconi):

$$C_{15}H_{20}O_4 + 9O = H_2O + 2CO_2 + C_{13}H_{18}O_8.$$

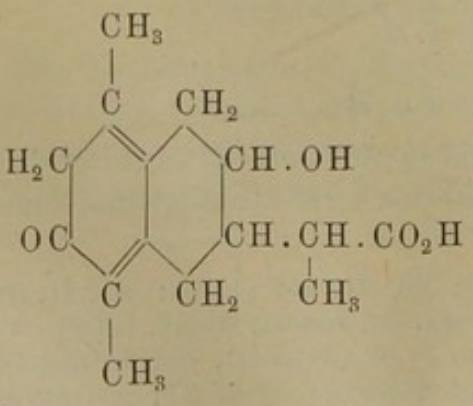
Die α-Santorsäure schmilzt bei 176° und geht dabei in ihr Anhydrid, $C_{13}H_{16}O_7$, über, welches bei 192 bis 193° schmilzt. Kochendes Essigsäureanhydrid erzeugt ein Dianhydrid, $C_{13}H_{14}O_6$, vom Schmelzp. 151 bis 152°. Beim Stehen mit Wasser geht sowohl letzteres wie das Monoanhydrid in die

β-Santorsäure, $C_{13}H_{18}O_8$, über, die nur schwierig kristallisiert und schon bei 140° in das Monoanhydrid, $C_{13}H_{16}O_7$, verwandelt wird. Mit Essigsäureanhydrid liefert die Säure ein bei 135° schmelzendes Dianhydrid, $C_{13}H_{14}O_6$, das seinerseits durch kaltes Wasser in die α-Santorsäure (nebenbei entsteht wenig β-Santorsäure), und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Dianhydrid vom Schmelzp. 151 bis 152° (s. oben) übergeht.

Durch dieses Verhalten werden die beiden Santorsäuren als stereomere Körper charakterisiert. Beide sind gegen Brom und Kaliumpermanganat indifferent und stellen, in Anbetracht ihrer Zusammensetzung, gesättigte alicyklische, und zwar monocyklische Carbonsäuren dar.

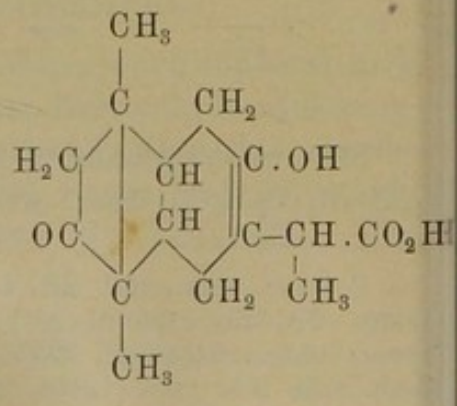
Um nun die Verschiedenheit der Santonsäure von den Körpern der Santoningruppe durch einen geeigneten Ausdruck anzugeben, nahm Francesconi an, daß beim Kochen des Santonins mit Barytwasser neben der Aufspaltung des Laktonringes, eine Verschiebung der doppelten Bindungen in der somit gebildeten Santoninsäure im Sinne folgender Formeln I. bzw. II. eintritt:

Santoninsäure



→ I.

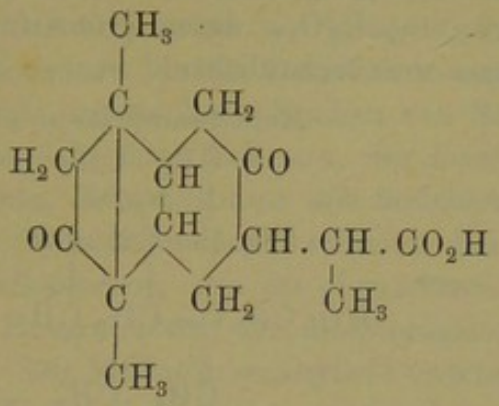
Santonsäure



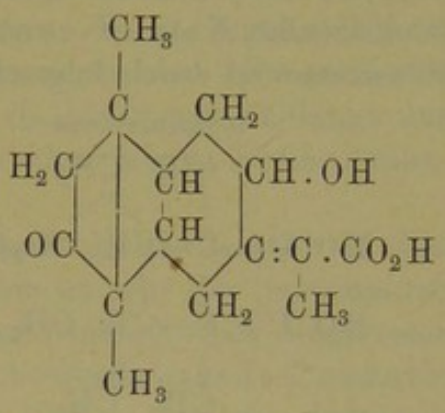
oder

Tautomere Form der Santonsäure

II.



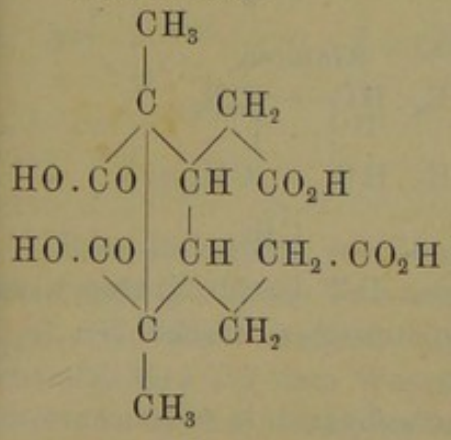
III.



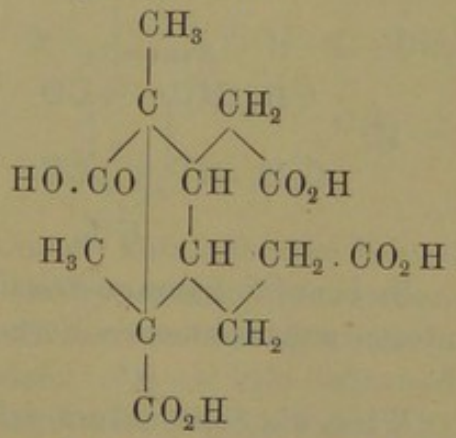
Die Formel II. trägt der von Francesconi[1]) ermittelten Bildung eines Santonsäuredioxims, $C_{15}H_{20}(NOH)_2O_2$ (Schmelzp. 120 bis 125° unter Zersetzung), Rechnung. Außerdem erklärt sie die später zu behandelnde Stereoisomere der Santonsäure und Metasantonsäure (vgl. S. 1068). Nach Harries und Stähler[2]) käme außer der Formel I. noch die Formel III. in Betracht.

Bei der Oxydation der Santonsäure wird dann sowohl der carbonylhaltige Tetramethylenring jenseits der para-Bindung, wie auch der zweite Hexamethylenkern aufgespalten, unter Bildung der α-Santorsäure, welche ihrerseits nur durch die verschiedene räumliche Lagerung zweier an dem zurückgebliebenen Tetramethylenring gebundenen Gruppen (CO_2H und CH_3) von der β-Santorsäure sich unterscheidet:

α-Santorsäure



β-Santorsäure



In der Natronschmelze wandelt sich α-Santorsäure in verhältnismäßig einfache Derivate um. Bei 250 bis 260° spalten sich nach der Gleichung

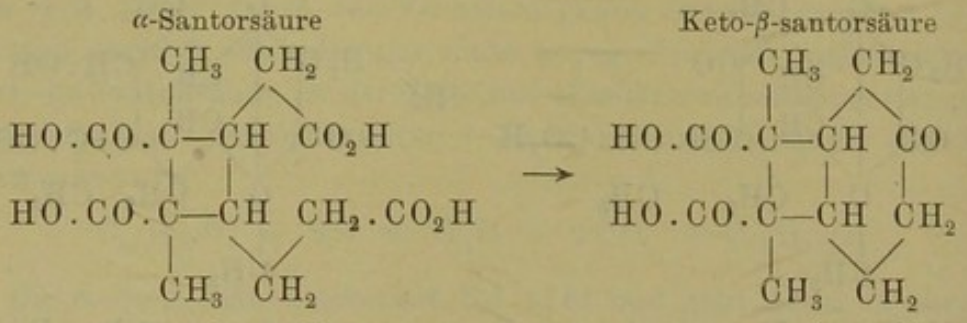
$$C_{13}H_{18}O_3 + 2H_2O = CH_3.CO_2H + CO_2 + H_2 + C_{10}H_{16}O_6$$

Essigsäure und Kohlendioxyd ab, und es entstehen zwei isomere, dreibasische Santoronsäuren, eine aktive und eine inaktive. Beim Erhitzen auf 280° findet Kohlendioxydabspaltung abermals statt. Das

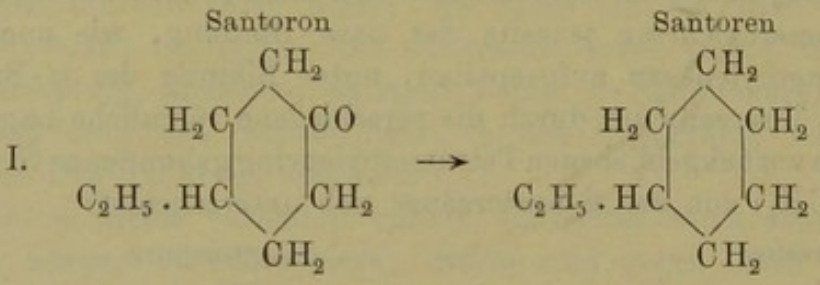
---

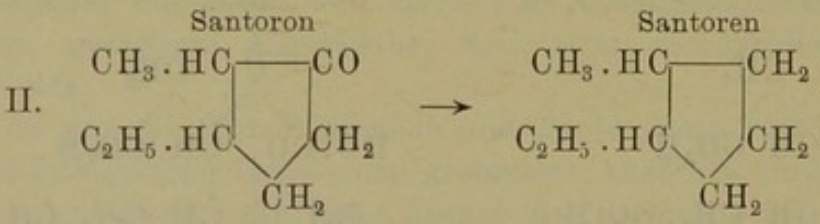
[1]) Gazz. chim. Ital. 29, II, 227 (1899). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 258 (1904).

Produkt ist nunmehr eine Ketodicarbonsäure, die bei 213 bis 214° schmelzende Keto-β-santorsäure, $C_{12}H_{16}O_5$, deren Konstitution Francesconi durch folgendes Schema veranschaulichte:



Schließlich entsteht in der alkalischen Schmelze bei 380 bis 400° ein Keton, das Santoron, $C_8H_{14}O$, welches mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu einem Kohlenwasserstoff, dem Santoren, C_8H_{16}, reduziert wird. Francesconi zieht für diese Körper folgende Formeln in Betracht, nach denen sie entweder als Cyklohexan- oder Cyklopentanderivate erscheinen:





Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß die für Santoron und Santoren angenommenen Formeln viel hypotetisches einschließen.

Wird die Santonsäure mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat einige Stunden lang gekocht, so entsteht die Diacetylmetasantonsäure, $C_{15}H_{18}(O.C_2H_3O)_2O_2$, welche aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 207° kristallisiert (Francesconi[1]). Beim Verseifen geht sie in

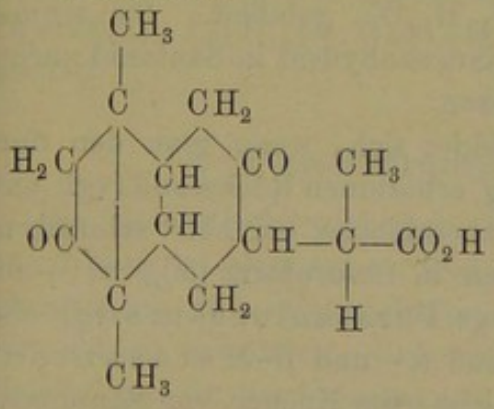
Metasantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, über, welche auch beim Erhitzen von Santonsäure mit Eisessig auf 300° entsteht. Sie wurde zuerst von Cannizaro[2]) aus der gegen 170° schmelzenden Hydrosantonsäure $C_{15}H_{22}O_4$, welche beim Behandeln von Santonsäure mit Natriumamalgam gewonnen wurde und beim Erhitzen mit Eisessig in das Lakton

[1]) Gazz. chim. Ital. 25, II, 462 (1895). — [2]) Jahresber. 1876, 620.

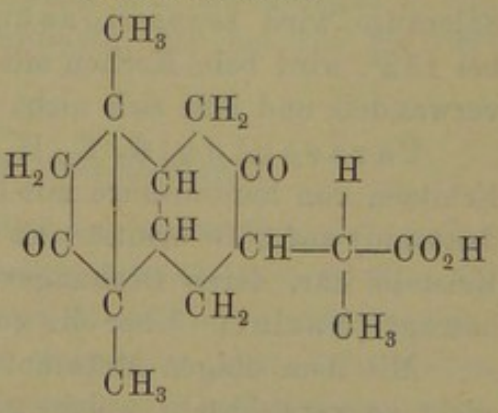
Hydrosantonid, $C_{15}H_{20}O_3$, vom Schmelzp. 155 bis 156° übergeht, bei der Oxydation mit Silberoxyd gewonnen. Ferner entsteht Metasantonsäure durch Destillation von Santonsäure im luftverdünnten Raume, sowie beim Kochen von Santonid (S. 1070) mit Kalilauge und Behandeln ihres Laktons, des Isosantonins oder, wie es Francesconi nannte, Metasantonins mit Sodalösung [1]).

Metasantonsäure schmilzt bei 101° und gleicht sowohl in dem physikalischen, wie im chemischen Verhalten so sehr der Santonsäure, daß Francesconi für die Stereoisomerie der beiden Körper eingetreten ist. Mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylmetasantonsäure, $C_{15}H_{19}(O.C_2H_3O)O_3$, welche bei 202 bis 203° schmilzt, Hydroxylamin reagiert unter Bildung eines Dioxims vom Schmelzp. 115 bis 120°; mit dem Methyl- und Äthylester der Säure werden Monoxime gebildet. Bei der Oxydation liefert Metasantonsäure außerdem dieselben Oxydationsprodukte (Santorsäuren, siehe S. 1066), wie die Santonsäure. Die verschiedene Konfiguration der beiden Säuren ist als eine Kombination von alicyklischer cistrans-Isomerie mit optischer Isomerie in der Seitenkette aufzufassen, im Sinne der Formeln (vgl. S. 1058):

Santonsäure



Metasantonsäure



Beim Behandeln von Metasantonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure geht sie, wie Valente fand, in das sogenannte Isosantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, über, welches auch durch Erwärmen von Santonin mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht. Da es, mit Soda hydrolysiert, zu Metasantonsäure verwandelt wird, und folglich das Lakton der Metasantonsäure ist, schlug Francesconi vor, es als Metasantonin zu bezeichnen. Es schmilzt bei 137 bis 138° und liefert mit Hydroxylamin ein bei 220° schmelzendes Oxim, $C_{15}H_{18}(NOH)O_2$, welches bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure das bei 181 bis 182° schmelzende Hydrometasantonin, $C_{15}H_{20}O_3$, liefert, das seinerseits wieder mit Hydroxylamin reagiert, unter Bildung des Oxims, $C_{15}H_{20}(NOH)O_2$. Diese Oxime liefern bei der Reduktion keine Amine, wodurch sie sich von den Oximen des Santonins und der Santonsäure (vgl. S. 1065) unterscheiden. Während ferner Santonin durch Ein-

[1]) Cannizaro und Valente, Jahresber. **1880**, 894.

wirkung von Salzsäure in Desmotroposantonin (S. 1054) übergeht, worin der eine alicyklische Kern in einen aromatischen verwandelt worden ist; wird das Metasantonin, ebensowenig wie Santonsäure und Metasantonsäure, dabei nicht verändert. Die oben erwähnte Bildung der Hydrosantonsäure und des Hydrometasantonins charakterisiert die Santonsäure und das Metasantonin als ungesättigte Verbindungen, während Santonin bei der gleichen Behandlung in ein Pinakon (sowie Santonon) übergeht (S. 1050). Beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure geht Metasantonin in Parasantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, über, welche bei 170° schmilzt, mit Essigsäureanhydrid Parasantonid und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure α- und β-Metasantonid liefert.

Beim längeren Kochen von Santonsäure mit Eisessig und Erhitzen des Rückstandes auf 180° entsteht in kleiner Menge Santonid, $C_{15}H_{18}O_3$, welches mit Santonin isomer ist, bei 127° schmilzt und von Kalilauge zu Metasantonsäure hydrolysiert wird[1]). Die strukturellen Beziehungen des Santonids zu Santonsäure und Metasantonsäure sind nicht festgestellt. Santonid zeigt das höchste Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = 744{,}61$), welches bisher beobachtet worden ist (vgl. jedoch S. 976).

Beim Eindampfen der Lösung von Santonid in konzentrierter Salzsäure wird Isosantonsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, gebildet. Sie schmilzt bei 152°, wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Santonid zurückverwandelt und läßt sich nicht oximieren.

Parasantonid, $C_{15}H_{18}O_3$, bildet sich, wenn man den durch Erhitzen von Santonsäure mit Eisessig erhaltenen Rückstand (vgl. unter Santonid) auf 260° erhitzt. Es stellt rhombische, bei 110° schmelzende Kristalle dar, deren Drehungsvermögen in Chloroform $[\alpha]_D = +89{,}1$ beträgt (Nasini). Über die zugehörige Parasantonsäure vgl. oben.

Mit dem obigen Metasantonin sind α- und β-Metasantonin nicht zu verwechseln, welche gleichzeitig beim Kochen von Santonsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entstehen[2]) und gegen Acetylchlorid, Acetanhydrid und Phosphorpentachlorid beständig sind.

α-Metasantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, kristallisiert aus Äther in langen triklinen Nadeln, die bei 160,5° schmelzen, bei 238 bis 240° sieden und aus Kalilauge unverändert auskristallisieren; $[\alpha]_D = +118{,}76$.

β-Metasantonin, $C_{15}H_{18}O_3$, kristallisiert monoklin und schmilzt bei 136°; $[\alpha]_D = +118{,}76$[3]).

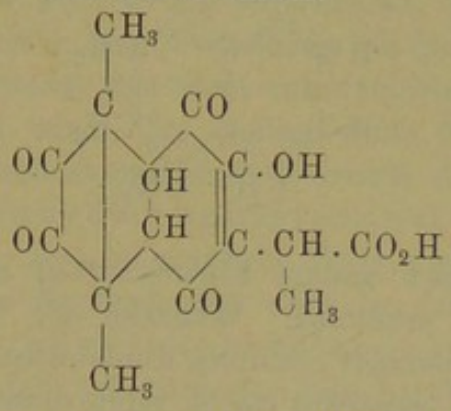
Die Konstitution sowohl des Santonids, Parasantonids und der zugehörigen Säuren, wie auch die des α- und β-Metasantonins sowie der Isosantonsäure bleibt bis auf weiteres unaufgeklärt.

---

[1]) Cannizaro und Valente, Jahresber. **1878**, 826; vgl. Carnelutti und Nasini, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2208 (1880); Nasini, Gazz. chim. Ital. **13**, 149 (1883). — [2]) Cannizaro und Amato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1105 (1874); Cannizaro und Carnelutti, Jahresber. **1878**, 828; **1880**, 895. — [3]) Carnelutti und Nasini, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2210 (1880).

Dagegen läßt sich die Triketosantonsäure, $C_{15}H_{14}O_7$, welche neben dem bei 187 bis 188° schmelzenden Tribrom-α-santonin, $C_{15}H_{15}Br_3O_3$, bei der Einwirkung von Brom auf eine feuchte Lösung des Santonins in Chloroform entsteht, in folgenderweise formulieren (Francesconi[1]):

Triketonsantonsäure



Die Triketosantonsäure schmilzt, aus Wasser kristallisiert, bei 234° unter Zersetzung. Sie bildet mit Hydroxylamin ein Dioxim, $C_{15}H_{14}(NOH)_2O_5$, sowie ein Dioximanhydrid, $C_{15}H_{14}(N_2O)O_5$, und läßt sich durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas in den Äthylester, $C_{14}H_{13}O_5.CO_2C_2H_5$, verwandeln, der bei 157 bis 158° schmilzt.

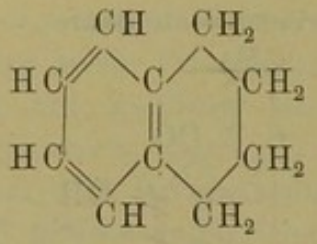
2. Tetrahydronaphtalin und Derivate.

Die theoretisch wichtigen Verbindungen dieser Gruppe wurden schon früher im allgemeinen Teil ausführlich behandelt (S. 58 ff.). Es erübrigt noch, ihre Eigenschaften an dieser Stelle kurz anzugeben; zugleich ist zu erwähnen, daß außerdem einige der eben behandelten Abkömmlinge der Santoningruppe, wie Hyposantonin und Hyposantoninsäure (S. 1052), Desmotroposantonin (S. 1054) und die santonigen Säuren (S. 1057) zu der Gruppe des Tetrahydronaphtalins gehören.

Das Tetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{12}$, wurde zuerst von Baeyer[2]) durch Erhitzen von Naphtalin mit Jodphosphonium auf 170 bis 190°, später von Gräbe und Guye[3]) unter Anwendung von Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rotem Phosphor bei einer Temperatur von 215 bis 225° erhalten und durch Überführung in ihre Sulfonsäure vom Naphtalin getrennt[4]). Mit diesem Produkt scheint der Kohlenwasserstoff (Siedep. 205°, spez. Gew. $D_4^0 = 0{,}9825$) identisch zu sein, den Sabatier und Senderens[5]) durch Hydrierung des Naphtalins mit

[1]) Gazz. chim. Ital. 29, II, 181 (1899). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 155, 276 (1870). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 3028 (1883); vgl. Gräbe, ibid. 5, 678 (1872). — [4]) Friedel und Crafts, Bull. soc. chim. [2] 42, 66 (1884). — [5]) Compt. rend. 132, 1257 (1901); vgl. Leroux, ibid. 139, 672 (1904).

Wasserstoff bei 200° in Gegenwart von fein verteiltem Nickel erhielten
Ferner stellten Bamberger und Bordt[1]) ein Tetrahydronaphtalin
durch Kochen des ar-Tetrahydro-α-naphtylhydrazins mit Kupfersulfat
lösung dar. Der dabei erhaltene Körper, welchem unzweifelhaft di
Konstitution



zukommt, zeigte jedoch andere Eigenschaften als der von den erst
genannten Forschern erhaltene. Während der vermittelst Jodwasser
stoff bei höherer Temperatur erhaltene Kohlenwasserstoff bei 205° siede
(Quecksilber i. D.) und penetrant riecht, zeigte dieses Tetrahydronaphtalin
unter 708 mm Druck den Siedep. 206° und einen naphtalinähnliche
Geruch. Das erstere Produkt könnte unter Umlagerung des hydrierte
Kernes entstanden sein (vgl. unter Dekahydronaphtalin). Es liefert be
der Oxydation Phtalsäure, während das Tetrahydronaphtalin von Bam
berger und Bordt in eine andere Säure übergeht. Letzteres is
unbeständig, färbt sich an der Luft braun und entfärbt sowohl Kalium
permanganat wie Brom momentan.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom stellte Leroux (loc. cit.
ein Monochlortetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{11}Cl$, sowie Bromderivat
des Tetrahydronaphtalins dar.

Ein Tetrachlorderivat des Tetrahydronaphtalins liegt ferner in den
längst bekannten Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, vor, welche
neben Naphtalindichlorid bei der Einwirkung von Kaliumchlorat un
Salzsäure auf Naphtalin (Laurent[2]), sowie beim Einleiten von Chlo
in eine Chloroformlösung des Naphtalins entsteht (Schwarzer[3]). E
kristallisiert aus Chloroform in großen Rhomboëdern vom Schmelzp
182°, welche in kochendem Alkohol nur wenig löslich sind. Durch
Kochen mit alkoholischem Kali liefert es 1,4- und 1,3-Dichlornaphta
lin[4]). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure, weshall
das Naphtalintetrachlorid eine wichtige Anwendung in der Technik
gefunden hat.

Als Derivate des Tetrahydrophtalins sind ferner die zahlreiche
Tetrachloradditionsprodukte der Chlornaphtaline aufzufassen.

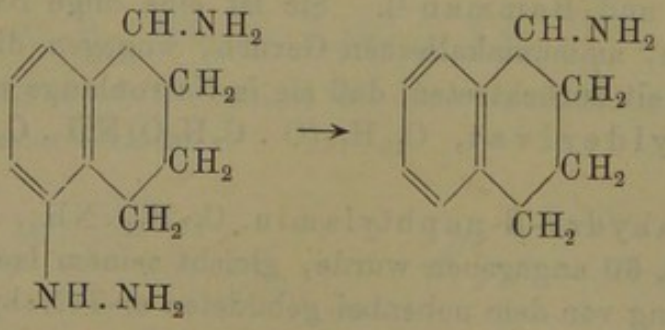
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 631 (1889). — [2]) Ann. Chem. Pharm
8, 8 (1833); Grimaux, Bull. soc. chim. **18**, 207 (1872); **19**, 396 (1873)
Faust und Saame, Ann. Chem. Pharm. **160**, 65 (1871). — [3]) Ber. d
deutsch. chem. Ges. **10**, 379 (1877). — [4]) Armstrong und Wynne, Proc
Chem. Soc. **1888—1889**, 104.

Aminoderivate des Tetrahydronaphtalins.

Es sind sowohl Monamine wie Diamine bekannt, die bei der Hydrierung der Amino- und Diaminonaphtaline mit Natrium und Äthyl- bzw. Amylalkohol entstehen (Bamberger). Wie S. 60 und 70 angegeben, verläuft die Hydrierung verschieden, je nachdem die Aminogruppe in der α- oder in der β-Stellung am Naphtalinkern vorhanden ist, indem dabei entweder das nicht substituierte oder das substituierte Ringsystem beteiligt wird. Im zweiten Falle findet eine „alicyklische Hydrierung" statt, und es entstehen hydrierte Amine mit aliphatischer Funktion (ac-Tetrahydronaphtylamine). Im ersten dagegen, Bamberger nannte sie „aromatische Hydrierung", bleibt der aromatische Charakter des Naphtylamins auch in den Wasserstoffadditionsprodukten (ar-Tetrahydronaphtylaminen) erhalten, indem der Wasserstoff an den nicht substituierten Ring herantritt. Das β-Naphtylamin gibt hauptsächlich ac-Tetrahydro-β-naphtylamin, neben kleinen Mengen von ar-Tetrahydro-β-naphtylamin. α-Naphtylamin liefert dagegen ausschließlich ar-Tetrahydronaphtylamin.

ac-Tetrahydro-α-naphtylamin, $C_{10}H_{11}.NH_2$, ist daher durch Hydrierung nicht direkt darstellbar. Bamberger und Bamman[1]) erhielten es durch Einwirkung von Kupfersulfat auf die heiße Lösung von ac-Tetrahydro-1-amino-5-naphthylhydrazin, wobei der Hydrazinrest eliminiert wird:



Die Base ist ein farbloses, zähflüssiges Öl, welches unter einem Druck von 714 mm bei 246,5° siedet. Sie besitzt einen scharf basischen, ammoniakalischen Geruch, bläut Lackmus, deplaziert Ammoniak aus seinen Salzen und zieht Kohlensäure aus der Luft begierig an. Mit salpetriger Säure entsteht ein gut kristallisierendes, bei 138 bis 139° schmelzendes Nitrit, $C_{10}H_{11}.NH_2.HNO_2$, welches gegen Wasser selbst bei 100° völlig unempfindlich ist. Die Base ist weder diazotierbar, noch der Kombination mit Diazoverbindungen unter Farbstoffbildung zugänglich. Mit Eisenchlorid entsteht in der Kälte keine, in der Wärme eine rotbraune Färbung. Kaliumbichromat erzeugt keine Farbreaktion.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 963 (1889).

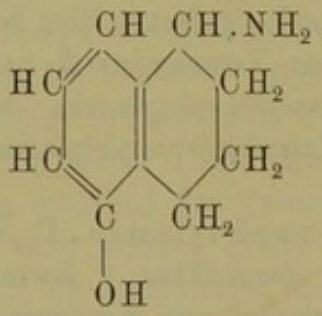
Die Salze mit Mineralsäuren reagieren neutral. Benzoldiazoniumchlorid erzeugt eine Diazoamidoverbindung, $C_6H_5.N:N.NH.C_{10}H_{11}$.

Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{11}.NH_2.HCl$, kristallisiert in seidenglänzenden, zu Knollen vereinigten Nadeln, das Chlorplatinat, $(C_{10}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, in zollangen glänzenden Prismen von orangegelber Farbe (Schmelzp. 190° unter Gasentwickelung).

Das Acetylderivat, $C_{10}H_{11}.NH.CO.CH_3$, mit Essigsäureanhydrid erhalten, schmilzt bei 148 bis 149° und bildet haarfeine, seidenglänzende Nadeln.

Bei der Oxydation mit sodaalkalischer Kaliumpermanganatlösung wird das ac-Tetrahydro-α-naphtylamin zu o-Hydrozimtcarbonsäure aufgespalten (S. 64).

Ein Derivat der oben beschriebenen Base ist das ac-Tetrahydro-1,5-aminonaphtol, $C_{10}H_{10}(NH_2).OH$, von der Konstitution:



Diese Verbindung entsteht in normaler Weise beim Kochen des Diazoderivates des ac-ar-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamins mit Wasser (Bamberger und Bamman [1]). Sie ist eine ölige Base und besitzt einen scharfen, ammoniakalischen Geruch, wogegen die Phenoleigenschaften insoweit zurücktreten, daß sie in Natronlauge nicht löslich ist. Das Diacetylderivat, $C_{10}H_{10}(O.C_2H_3O)NH.C_2H_3O$, schmilzt bei 151°.

ac-Tetrahydro-β-naphtylamin, $C_{10}H_{11}.NH_2$, dessen Bildung oben, sowie S. 60 angegeben wurde, gleicht seinem Isomeren völlig [2]). Zur Abscheidung von dem nebenbei gebildeten ar-Tetrahydro-β-naphtylamin wird die ätherische Lösung mit Kohlensäure gesättigt, wobei das Carbonat, $(C_{10}H_{11}.NH_2)_2.H_2CO_3$, ausfällt. Zur Reinigung wird das gut kristallisierte Salz in 5- bis 8proz. Essigsäure gelöst; die aromatischen Begleiter bleiben als leicht trennbares Öl zurück [3]). Die durch Alkalien freigemachte Base, eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit von piperidinähnlichem, ammoniakalischem Geruch, siedet unter 710 mm Druck bei 249,5° und besitzt bei 16° das spez. Gew. 1,031. Es reagiert den aliphatischen, primären Aminen ähnlich und ist wie diese gegen Fehlingsche Lösung und ammoniaklisches Silbernitrat beständig,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 960 (1889). — [2]) Bamberger, ibid. **20**, 2915 (1887); Bamberger und Müller, ibid. **21**, 847, 1112 (1888). — [3]) Bamberger und Kitschelt, ibid **23**, 876 (1890).

unterscheidet sich aber von den ersteren durch die Bildung eines auch gegen kochendes Wasser beständigen Nitrites, $C_{10}H_{11}.NH_2.HNO_2$, welches in langen, wasserhellen Prismen kristallisiert, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen. Mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht eine Diazoamidoverbindung, $C_6H_5.N:N.NH.C_{10}H_{11}$.

Das Hydrochlorid, $C_{10}H_{11}.NH_2.HCl$, bildet silberweiße, perlmutterglänzende Tafeln, die bei 237° schmelzen. Das Chloroplatinat stellt orangegelbe, platte Prismen dar, welche in heißem Wasser leicht löslich sind.

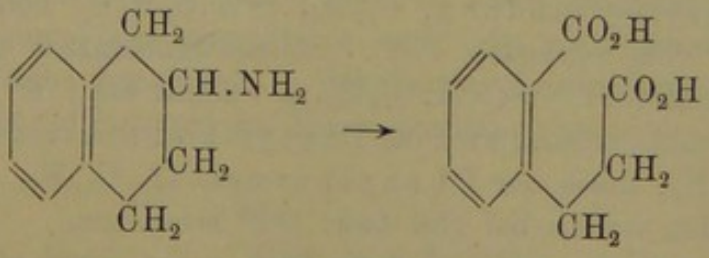
Die Acetylverbindung, $C_{10}H_{11}.NH.CO.CH_3$, schmilzt bei 107,5°, die Benzoylverbindung, $C_{10}H_{11}.NH.CO.C_6H_5$, bei 150 bis 151°. Beim Erhitzen des Carbonates der Base mit Benzaldehyd entsteht die Benzylidenverbindung, $C_{10}H_{11}.N:CH.C_6H_5$, welche in Tafeln vom Schmelzp. 52° kristallisiert.

Schwefelkohlenstoff reagiert zunächst, genau wie bei den aliphatischen Basen, unter Bildung des sulfocarbaminsauren Salzes, $(C_{10}H_{11}.NH_2).HS.CS.NH.C_{10}H_{11}$, welches beim Kochen mit Alkohol in den Thioharnstoff, $CS(NH.C_{10}H_{11})_2$, vom Schmelzp. 166,5° übergeht. Mit Phenylsenföl entsteht der Phenyltioharnstoff, $C_{10}H_{11}.NH.CS.NH.C_6H_5$ (Schmelzp. 161°), mit Carbanil der Phenylharnstoff, $C_{10}H_{11}.NH.CO.NH.C_6H_5$ (Schmelzp. 165,5°).

Beim Erhitzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf 150 bis 160° wird ac-Tetrahydro-β-naphtylamin langsam im Sinne folgender Gleichung zu Naphtalin dehydriert:

$$C_{10}H_{11}.NH_2 = C_{10}H_8 + NH_3 + H_2.$$

Kaliumpermanganat oxydiert die Base in sodaalkalischer Lösung zu o-Hydrozimtcarbonsäure:



Chromsäure liefert α-Naphtochinon und α-Naphtol (Bamberger und Kitschelt).

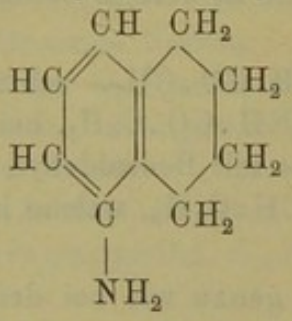
Die synthetisch dargestellte inaktive Base, deren Molekül asymmetrisch gebaut ist, läßt sich, wie Pope zum Teil in Gemeinschaft mit Harvey[1]) gezeigt hat, vermittelst der aktiven Brom- bzw. Chlorcamphersulfonsäure in die aktiven Komponenten spalten. Das d-ac-

[1]) Chem. Centralbl. **1899**, II, 255; **1900**, I, 862; **1901**, I, 184; Journ. Chem. Soc. **79**, 74 (1901).

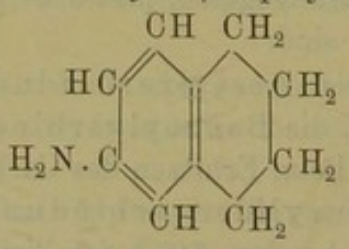
Tetrahydro-α-naphtylamin zeigte eine Drehung von $[\alpha]_D = +37{,}24$, enthält aber noch etwa 30 Proz. von der l-Base beigemengt.

Während nun die beiden oben erwähnten Basen den alicyklischen Charakter besitzen, sind die beiden folgenden, welche die additionellen Wasserstoffatome in dem nicht substituierten Ringe enthalten, Analogen des Anilins:

ar-Tetrahydro-α-naphtylamin



ar-Tetrahydro-β-naphtylamin



ar-Tetrahydro-α-naphtylamin, $C_{10}H_{11}.NH_2$, entsteht ausschließlich bei der Behandlung des α-Naphtylamins mit Natrium und Amylalkohol (Bamberger[1]). Es ist ein farbloses, zähflüssiges Öl von schwach aromatischem, dimethylanilinähnlichem Geruch, dessen Siedepunkt unter 712 mm bei 275° liegt; das spez. Gew. beträgt bei 16° 1,0625. Die Base reagiert nicht auf Pflanzenfarben, und es fehlt ihr die Fähigkeit, Kohlensäure zu fixieren. Dagegen reduziert sie leicht die Salze der Edelmetalle, während Fehlingsche Lösung unangegriffen bleibt.

Das in Salzsäure schwerlösliche Hydrochlorid, $C_{10}H_{11}.NH_2.HCl$, kristallisiert in tetragonalen Tafeln. Platin- und Goldchlorwasserstoffsäure geben keine Doppelsalze, sondern werden zu den entsprechenden Metallen reduziert.

Die Acetylverbindung, $C_{10}H_{11}.NH.C_2H_3O$, bildet feine, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 158°. Schwefelkohlenstoff erzeugt direkt den Thioharnstoff, $CS(NH.C_{10}H_{11})_2$, welcher bei 170° schmilzt. Mit Phenylsenföl und Carbanil wird der Phenylthioharnstoff, $C_{10}H_{11}.NH.CS.NH.C_6H_5$, sowie der Phenylharnstoff, $C_{10}H_{11}.NH.CO.NH.C_6H_5$, gebildet, welche bei 153 bzw. 193° schmelzen.

Als aromatisches Amin wird die Base, unter intermediärer Bildung einer wahren Diazoverbindung, in ar-Tetrahydro-α-naphtol verwandelt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Soda entsteht Adipinsäure, wobei der amidierte Benzolkern zerstört wird. Bei der Einwirkung von Amylnitrit entsteht ar-α-Amidoazotetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{11}.N_2.C_{10}H_{10}.NH_2$, in Form orangeroter, glänzender Nadeln vom Schmelzp. 141°[2]).

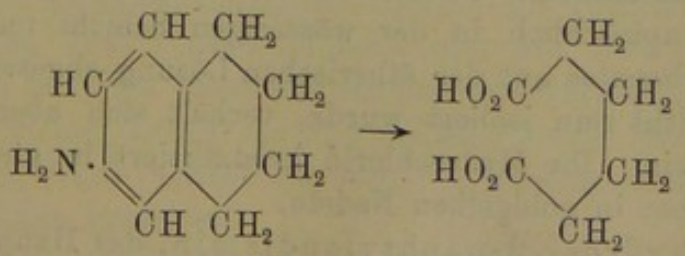
---

[1]) Bamberger und Althausse, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 1786, 1892 (1888); Bamberger und Bordt, ibid. 22, 625 (1889). — [2]) Bamberger und Lengfeld, ibid. 23, 1134 (1890).

Durch Behandlung mit Diazoniumsalzen greift der Diazorest, wie bei den Naphtylaminen, in den unhydrierten Benzolkern ein, unter Bildung von Azofarbstoffen (Bamberger und Bordt). Verschiedene derartige Verbindungen haben außerdem Shmith[1]) sowie Morgan und Richards[2]) dargestellt; ersterer hat das ar-Tetrahydro-α-naphtylamin auch in anderer Hinsicht untersucht. Morgan und Richards fanden, daß die Base das Verhalten eines Naphtalinabkömmlinges zeigt. Sie gleicht dem α-Naphtylamin darin, daß sie direkt Aminoazoverbindungen liefert, welche leicht diazotiert und mit sulfurierten Aminen und Phenolen zu Polyazofarbstoffen gekuppelt werden können. Die Azo- und Diazofarbstoffe aus ar-Tetrahydro-α-naphtylamin, seiner Sulfosäure und seinem Dimethylderivat gleichen in ihren tinktoriellen Eigenschaften den analogen Verbindungen der Benzolreihe, weichen aber erheblich von denjenigen analog gebauten Verbindungen ab, welche an Stelle des Tetrahydronaphtalinrestes den Naphtalinrest enthalten.

Die diazotierte Lösung des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins liefert in normaler Weise das Nitril der ar-Tetrahydro-α-naphtoësäure, sowie das α-Tetrahydronaphtylhydrazin, $C_{10}H_{11} . NH . NH_2$, eine in glasglänzenden Prismen kristallisierende Verbindung, welche vermittelst Kupfersulfat in Tetrahydronaphtalin übergeht (S. 73 u. 1072).

ar-Tetrahydro-β-naphtylamin, $C_{10}H_{11} . NH_2$, entsteht, wie erwähnt, in kleiner Menge (3 bis 4 Proz.) als Nebenprodukt bei der Hydrierung des β-Naphtylamins mit Amylalkohol und Natrium (Bamberger und Kitschelt[3]). Es ist fest und kristallisiert aus Ligroin in silberweißen, flachen Nadeln, welche schwach anilinartig riechen, bei 38° schmelzen und bei 275 bis 277° unter einem Druck von 713 mm sieden. Die Base verhält sich wie ar-Tetrahydro-α-naphtylamin. Sie reagiert neutral, bildet mit Mineralsäuren sauer reagierende Salze, läßt sich in normaler Weise diazotieren und tritt mit Diazoniumsalzen zu Farbstoffen leicht zusammen. Alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydiert sie zu Adipinsäure im Sinne des Schemas:

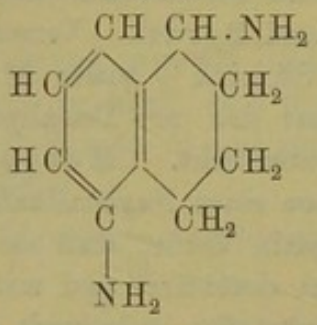


Unter den Diaminoderivaten des Tetrahydronaphtalins, $C_{10}H_{10}(NH_2)_2$, sind folgende dargestellt worden:

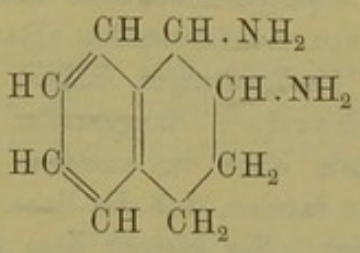
---

[1]) Chem. Centralbl. **1902**, II, 214; **1904**, II, 116, 338. — [2]) Ibid. **1905**, II, 331. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 882 (1890).

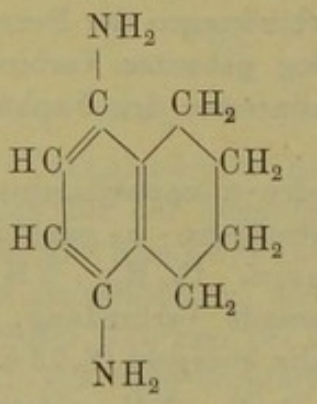
ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin



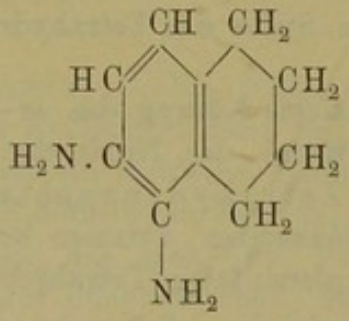
ac-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin



ar-Tetrahydro-1, 4-naphtylendiamin



ar-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin



Unter Hinweis auf die früher beschriebenen Bildungsverhältnisse, sowie die Charakterisierung der Basen (S. 67 ff.), seien hier nur die physikalischen Eigenschaften derselben angegeben.

ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin schmilzt bei 77°, siedet unter einem Druck von 60 mm unter kaum nennenswerter Zersetzung bei 264° und besitzt einen piperidinähnlichen Geruch[1]). Vermittelst der sauren d-weinsauren Salze gelang es Bamberger[2]) die Base in zwei aktive Komponenten zu spalten.

ac-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin, welches neben der nachfolgenden Verbindung bei der Hydrierung des entsprechenden Naphtylendiamins entsteht[3]), bleibt bei der Behandlung des Produktes mit Wasser hauptsächlich in der wässerigen Schicht und wird vermittelst des Carbonates aus der ätherischen Lösung abgeschieden. Die Base, welche nicht rein isoliert wurde, verhält sich aber wie ein aliphatisches Diamin. Ihr Hydrochlorid kristallisiert in glasglänzenden, das Chloroplatinat in goldgelben Nadeln.

ar-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin, das Hauptprodukt bei der Hydrierung des 1, 2-Naphtylendiamins, bildet atlasglänzende, flache Nadeln, welche bei 84° schmelzen und unter 81 mm Druck bei 220°

---

[1]) Bamberger u. Hoskyns-Abrahall, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 943; Bamberger u. Bamman, ibid. 22, 951 (1889). — [2]) Ibid. 23, 291 (1890). — [3]) Bamberger und Schieffelin, ibid. 22, 1380 (1889).

sieden. Alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydiert die Base zu Adipinsäure.

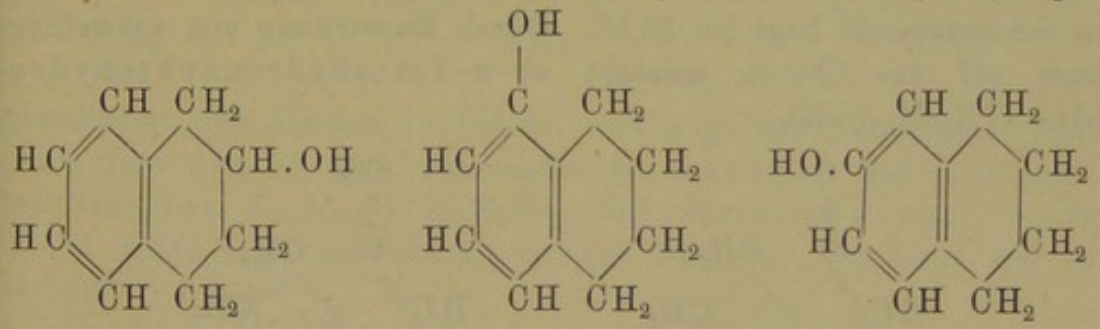
Das Diacetylderivat, $C_{10}H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$, schmilzt bei 245° (Bamberger und Schieffelin [1]).

ar-Tetrahydro-1, 4-naphtylendiamin, welches das Hydrierungsprodukt des 1, 4-Naphtylendiamins darstellt, ist bei 20 mm Druck unzersetzt destillierbar und bildet eine weiße Kristallmasse, die sehr unbeständig ist und an der Luft in kurzer Zeit verharzt. Die Diacetylverbindung, $C_{10}H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$, bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 285°. Bei der Oxydation wird die Base zu Adipinsäure aufgespalten (Bamberger und Schieffelin).

Oxyderivate des Tetrahydronaphtalins.

Die durch Hydrierung der Naphtole bzw. durch geeignete Behandlung der zugehörigen Amine entstehenden Tetrahydronaphtole, $C_{10}H_{11}.OH$, wurden auch im allgemeinen Teil (S. 70 ff.) ziemlich ausführlich behandelt, worauf hingewiesen wird. Es sind folgende bekannt:

ac-Tetrahydro-β-naphtol ar-Tetrahydro-α-naphtol ar-Tetrahydro-β-naphtol



ac-Tetrahydro-β-naphtol, $C_{10}H_{11}.OH$, entsteht aus β-Naphtol bei der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol (Bamberger und Lodter [2]); zugleich tritt auch das entsprechende ar-Derivat auf. Es ist ein äußerst zähflüssiges, fluoreszierendes Öl von salbeiähnlichem Geruch, welches unter 716 mm Druck bei 264° unzersetzt siedet; es besitzt die Eigenschaften eines alicyklischen Alkohols und bildet daher Ester, wie das Acetat, $C_{10}H_{11}.O.C_2H_3O$, ein fruchtähnlich riechendes Öl vom Siedep. 169° (Druck 34 mm), und das Benzoat, $C_{10}H_{11}.O.C_7H_5O$, eine feste bei 62 bis 63° schmelzende Verbindung, deren Siedepunkt unter 40 mm Druck bei 254 bis 255° liegt. Beim Sieden unter gewöhnlichem Druck werden die Ester in die zugehörigen Säuren und Dihydronaphtalin gespalten:

$$C_{10}H_{11}.O.CO.R = R.CO_2H + C_{10}H_{10}.$$

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird β-Chlortetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{11}Cl$, gebildet, welches leicht in Chlorwasserstoff

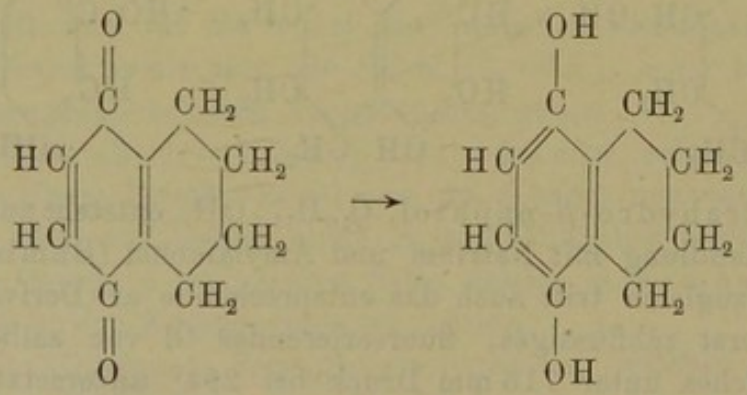
[1]) Bamberger u. Schieffelin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1380 (1889). — [2]) Ibid. 23, 204 (1890).

und Dihydronaphtalin zerfällt. Das Phenylurethan des ac-Tetrahydro-β-naphtols, $C_{10}H_{11}.O.CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 98,5°.

ar-Tetrahydro-β-naphtol, $C_{10}H_{11}.OH$, entsteht in geringer Menge bei der Hydrierung des β-Naphtols, sowie durch Diazotieren des ar-β-Tetrahydronaphtylamins und darauf folgende Behandlung mit heißen Mineralsäuren (Bamberger und Kitschelt[1]). Es kristallisiert aus heißem Ligroin in silberweißen, flachen Nadeln, welche bei 58° schmelzen, bei 275° unzersetzt sieden und kreosotähnlich riechen. Der Körper verhält sich wie ein wahres Phenol.

ar-Tetrahydro-α-naphtol, $C_{10}H_{11}.OH$, das einzige Reaktionsprodukt bei der Behandlung von α-Naphtol mit Natrium[2]), wurde zuerst von Bamberger und Althausse[3]) dargestellt. Es bildet naphtalinähnliche Tafeln, die bei 264,5 bis 265,5° sieden, bei 68,5 bis 69° schmelzen. Der Körper besitzt die Eigenschaften eines wahren Phenoles.

Bei der Oxydation des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins mit Chromsäure (S. 71) entsteht das ar-Tetrahydro-α-naphtochinon, $C_{10}H_{10}O_2$, ein dem p-Benzochinon im Geruch, Sublimationsvermögen, Farbe, Glanz, Löslichkeitsverhältnissen, Kristallhabitus usw. völlig ähnlicher Körper. Der Schmelzpunkt liegt bei 55,5°. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das Chinon entsteht ar-α-Tetrahydronaphtohydrochinon, $C_{10}H_{10}(OH)_2$:



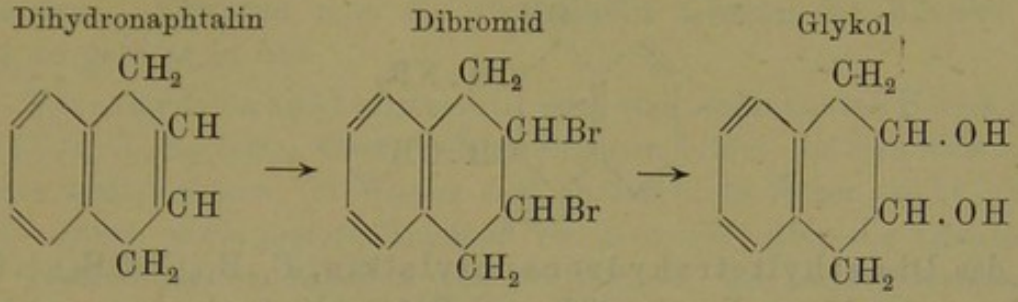
Letzteres ist dem Hydrochinon des Benzols sehr ähnlich. Es kristallisiert in feinen, seideglänzenden Prismen und sublimiert in Nadeln, die bei 172° schmelzen. Oxydationsmittel verwandeln es in das Chinon zurück; unter Anwendung von Chromsäure in der Kälte wird beim vorsichtigen Operieren zunächst ein Chinhydron von tabaksbrauner Farbe gebildet (Bamberger und Lengfeld[4]).

Wie schon S. 74 angegeben, nimmt Dihydronaphtalin zwei Atome Brom auf, unter Bildung von ββ-Dibromtetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{10}Br_2$, welches bei 73,5° schmilzt[5]) und beim Kochen mit siedender

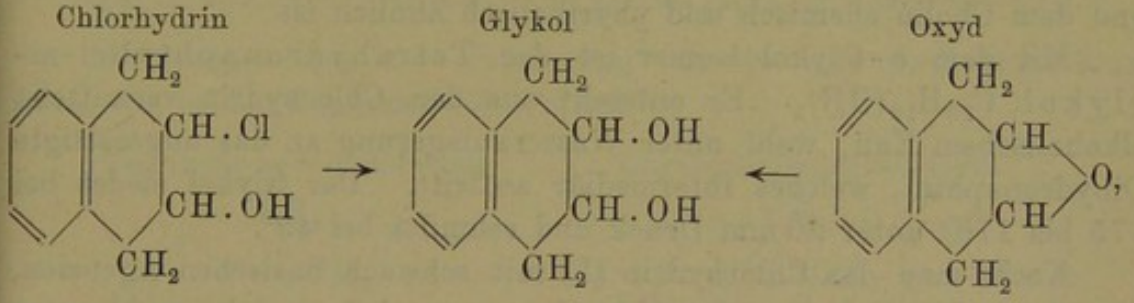
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 884, 885 (1890). — [2]) Ibid. **23**, 215 (1890). — [3]) Ibid. **21**, 1893 (1888). — [4]) Ibid. **23**, 1131 (1890). — [5]) Bamberger und Lodter, ibid. **20**, 1706, 3075 (1887).

Pottaschelösung in den entsprechenden Glykol, Tetrahydro-o-naphtylenglykol, $C_{10}H_{10}(OH)_2$, übergeht:



Der Glykol, welcher auch durch Kochen des Chlorhydrins mit wässeriger Kalilauge, sowie beim Erhitzen seines Oxydes mit Wasser auf 120° entsteht:



kristallisiert aus Alkohol in Tafeln, welche in warmem Wasser leicht löslich sind und bei 135° schmelzen (Bamberger und Lodter[1]). Das Diacetat, $C_{10}H_{10}(O.C_2H_3O)_2$, und das Diurethan, $C_{10}H_{10}(O.CO.NHC_6H_5)_2$, schmelzen, ersteres bei 110°, letzteres bei 148 bis 150°.

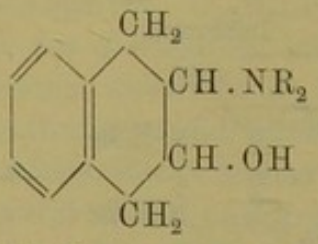
Das Chlorhydrin des Glykols, $C_{10}H_{10}Cl.OH$, wird durch Behandlung des Dihydronaphtalins mit unterchloriger Säure erhalten. Es bildet aus Alkohol lange, bei 117,5° schmelzende Nadeln und ist mit Wasserdämpfen flüchtig sowie sublimierbar. Es entsteht auch durch Addition von Chlorwasserstoff an das Oxyd. Das Bromhydrin, $C_{10}H_{10}Br.OH$, in analoger Weise mit Bromwasserstoff gebildet, schmilzt bei 106 bis 106,5°.

Löst man das Chlorhydrin in wenig Alkohol und setzt allmählich alkoholische Kalilauge unter Kühlung zu, so geht es in das Tetrahydronaphtylenoxyd, $C_{10}H_{10}O$, über (Konstitution vgl. oben). Dieses ist fest und tritt in zwei Kristallmodifikationen, einer monoklinen und einer triklinen, auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 43,5°, der Siedepunkt bei 257 bis 259° (Druck 715 mm). Das Oxyd ist leicht flüchtig, riecht naphtalin- und indolartig und löst sich in heißem Wasser merklich auf. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht es in Tetrahydronaphtalin über.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1887 (1891); ibid. **26**, 1833 (1893); Ann. Chem. Pharm. **288**, 74 (1895).

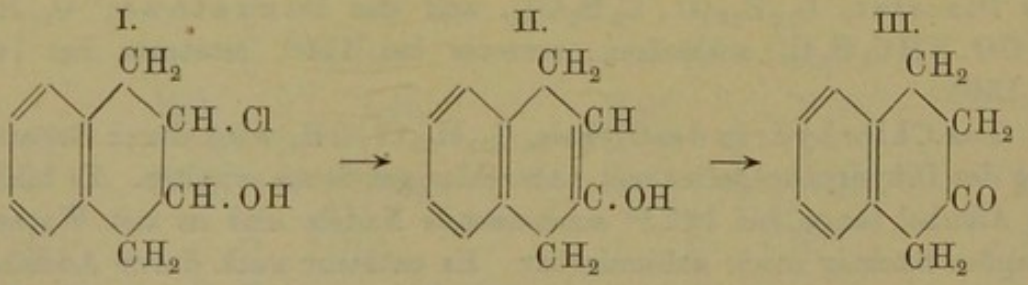
Bei der Behandlung des Chlorhydrins mit sekundären aliphatischen Aminen entstehen Alkine des allgemeinen Typus



z. B. das Dimethyltetrahydronaphtylalkin, $C_{10}H_{10}[N(CH_3)_2].OH$ (Siedep. unter 27 mm Druck 183°), und Diäthyltetrahydronaphtylalkin, $C_{10}H_{10}[N(C_2H_5)_2].OH$ (Siedep. 202° unter 38 mm Druck). Mit Trimethylamin entsteht das Hydronaphtylcholinchlorhydrat, $C_{10}H_{10}(OH).N(CH_3)_3Cl$, welches bei 243° unter Zersetzung schmilzt und dem Cholin chemisch und physikalisch ähnlich ist.

Mit dem o-Glykol isomer ist der Tetrahydronaphtylen-m-glykol, $C_{10}H_{10}(OH)_2$. Er entsteht aus dem Chlorhydrin vermittelst alkoholischem Kali, wohl unter Wasseranlagerung an das ungesättigte Dihydronaphtol, welches intermediär auftritt. Der Glykol siedet bei 175 bis 178° unter 20 mm Druck und schmilzt bei 49°.

Kocht man das Chlorhydrin (I.) mit schwach basischen Agenzien, wie Magnesiumcarbonat oder Chinolin, so wandelt es sich, wohl unter Umlagerung des oben genannten Oxydes bzw. eines ungesättigten Alkohols (II.), in β-Ketotetrahydronaphtalin (III.), $C_{10}H_{10}O$, um:



Letzteres ist ein erfrischend riechender Körper, der bei 17° schmilzt und unter 16 mm Druck bei 138° siedet. Sein Oxim, $C_{10}H_{10}:NOH$, schmilzt bei 88°, das Hydrazon, $C_{10}H_{10}:N_2H.C_6H_5$, bei 108°.

Chlorierte Tetrahydronaphtylenglykole. Beim längeren Kochen von Naphtalintetrachlorid mit Wasser erhielt Grimaux[1]) Dichlortetrahydronaphtylenglykol, $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$, welcher aus Äther in großen Prismen vom Schmelzp. 155 bis 156° kristallisiert. Da er durch Zink und Salzsäure in α-Naphtol glatt übergeht, enthält er wenigstens das eine Hydroxyl in α-Stellung.

Durch Behandlung von Naphtalin mit unterchloriger Säure bei gewöhnlicher Temperatur erhielt Neuhoff[2]) einen isomeren Dichlor-

[1]) Bull. soc. chim. **18**, 207 (1872). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **136**, 342 (1865).

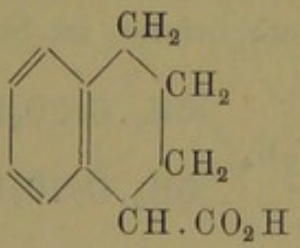
tetrahydronaphtylenglykol, das Naphtendichlorhydrin, $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$, in Form von Prismen, welche bei niederer Temperatur schmelzen. Erwärmt man die alkoholische Lösung des Körpers mit Kali, so geht er in das

Tetrahydronaphtalintetrol oder den sogenannten Naphtenalkohol, $C_{10}H_8(OH)_4$, über, welcher Prismen bildet, die sich sehr leicht an der Luft bräunen, in Wasser fast unlöslich, in Äther leicht löslich sind. Diese, sowie andere Angaben von Neuhoff über die Löslichkeit der Verbindung in Alkalien und Fällbarkeit der ammoniakalischen Lösung mit Blei- und Silbersalzen, machen eine erneute Untersuchung der beiden letztgenannten Körper wünschenswert.

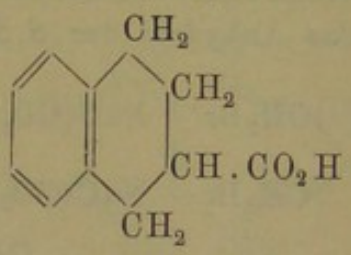
Carbonsäuren des Tetrahydronaphtalins (vgl. S. 77 ff.).

Als Endprodukte der Hydrierung von α- und β-Naphtoësäure treten die beiden folgenden Säuren auf[1]):

Tetrahydro-α-naphtoësäure



Tetrahydro-β-naphtoësäure



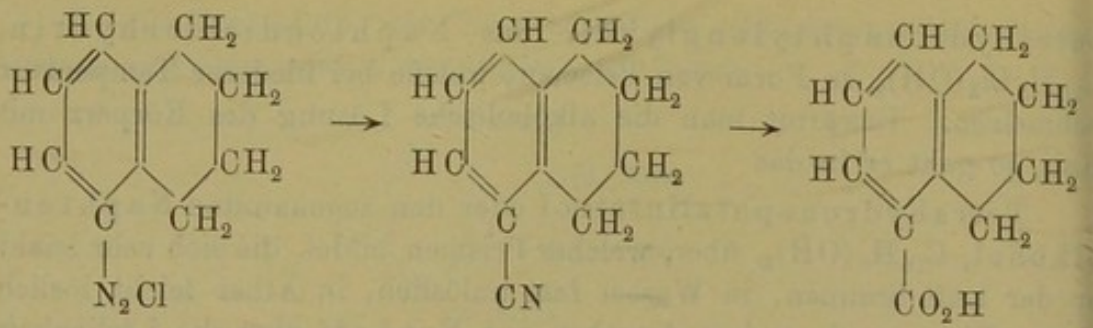
α-Tetrahydronaphtoësäure, $C_{10}H_{11}.CO_2H$, beim Kochen der in Soda aufgelösten α-Naphtoësäure mit Natriumamalgam erhalten, bildet aus Essigester trikline prismatische Kristalle, welche bei 85° schmelzen. Mit Brom entsteht ein Monobromsubstitutionsprodukt; gegen Kaliumpermanganat ist die Säure in der Kälte beständig. Das Amid, $C_{10}H_{11}.CO.NH_2$, schmilzt bei 116°.

β-Tetrahydronaphtoësäure, $C_{10}H_{11}.CO_2H$, wird beim Erhitzen der Lösung der entsprechenden Naphtoësäure in Kalilauge mit Natriumamalgam gebildet. Sie kristallisiert aus Wasser und Alkohol in durchsichtigen Nadeln, die bei 96° schmelzen. Gegen Kaliumpermanganat verhält sie sich wie die α-Säure.

Die ar-Tetrahydronaphtalin-α-carbonsäure, $C_{10}H_{11}.CO_2H$, entsteht beim Verseifen ihres Nitriles, $C_{10}H_{11}.CN$, welches durch Einwirkung von Cuprocyanid auf die diazotierte Lösung des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins als zwischen 277 bis 279° siedende, zähe Flüssigkeit erhalten wird (Bamberger und Bordt[2]):

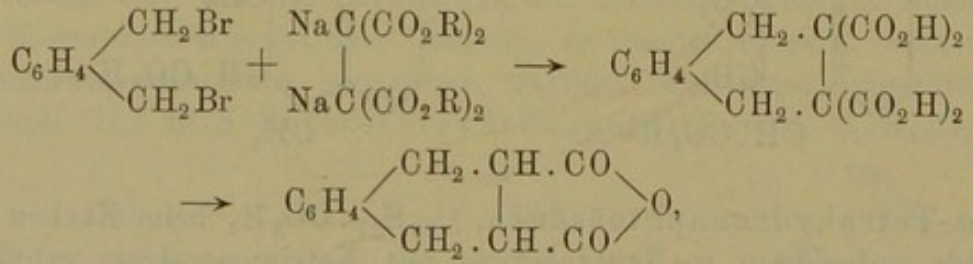
---

[1]) Schoder, Inaug.-Dissert. Würzburg 1890; Besemfelder, Inaug.-Dissert. Stuttgart 1890; v. Sovinski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2354 (1891); v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **266**, 169 (1891). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 628 (1889).



Die Säure kristallisiert aus heißem Wasser in dendritisch verzweigten, feinen Prismen vom Schmelzp. 128°. Ihr Amid, $C_{10}H_{11}.CO.NH_2$, bildet aus heißem Wasser flache, bei 182° schmelzende Nadeln.

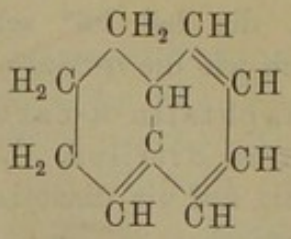
Ein Carbonsäurederivat des Tetrahydronaphtalins, das auf dem Wege der Synthese erhalten worden ist, stellt ferner die Tetrahydronaphtalin-β,β-carbonsäure dar, welche v. Baeyer und Perkin jun.[1]) dargestellt haben. Sie ließen o-Xylylenbromid auf Dinatriumacetylentetracarbonsäure einwirken, verseiften den entstandenen Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester zu der Säure, welche beim Erhitzen das Anhydrid der β,β-Dicarbonsäure lieferte, im Sinne der Formeln



woraus dann die Dicarbonsäure mit Alkalien gewonnen wurde. Letztere schmilzt bei 199° und geht dabei in das erwähnte, bei 184° schmelzende Anhydrid, $C_{12}H_{10}O_3$, über.

Jonen und Iren, $C_{13}H_{18}$.

Diese Körper leiten sich von folgendem unsymmetrisch tetrahydrierten Naphtalin ab:

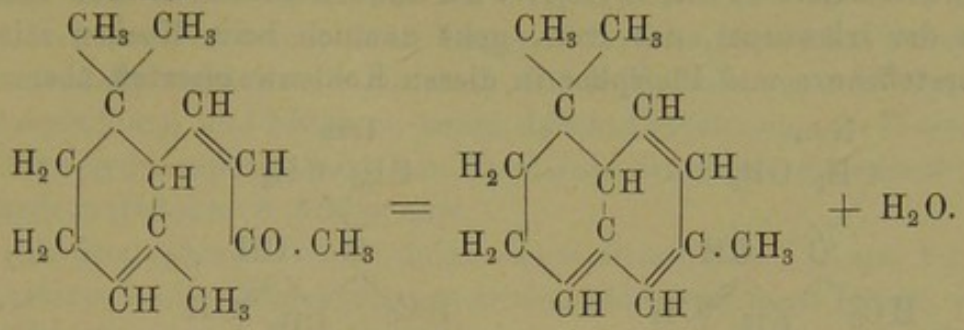


Nach der S. 821 erläuterten Bildung des Jonens entsteht es durch Wasserabspaltung aus dem Jonon beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Tiemann und Krüger[2]):

---

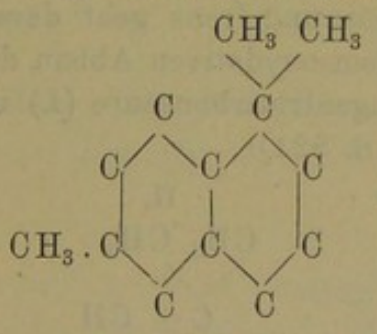
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 448 (1884). — [2]) Ibid. **26**, 2675 (1893); Tiemann, ibid. **31**, 808 (1898).

Jonon



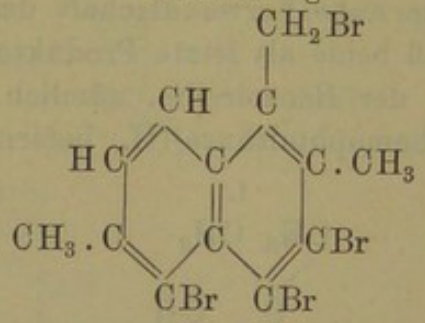
Jonen siedet unter 10 mm Druck bei 106 bis 107° und ist ein farbloses Öl, welches bei 20° das spez. Gew. 0,9338 besitzt. Es verharzt an der Luft, nimmt Brom unter Addition auf und verhält sich somit wie ein Terpen. Durch erschöpfende Bromierung geht Jonen in Derivate des Trimethyl-1, 2, 6- bzw. des Dimethyl-2, 6-naphtalins über (v. Baeyer und Villiger[1]), nach folgendem Schema:

Kohlenstoffskelett des Jonens

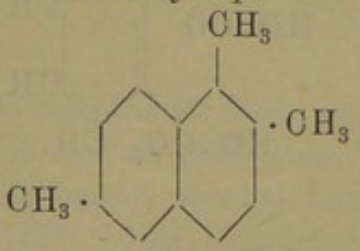


Trimethylnaphtalin

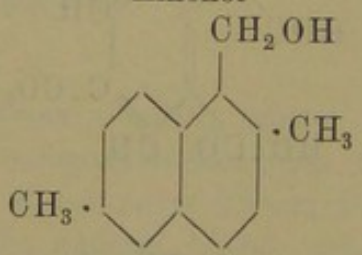
Produkt der erschöpfenden Bromierung



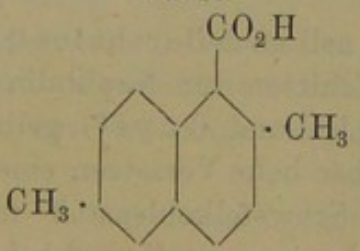
Alkohol



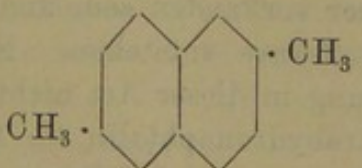
Säure



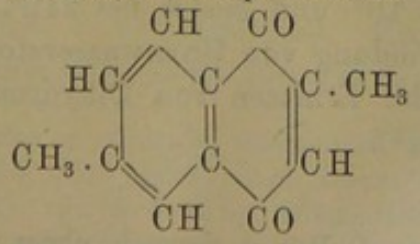
Dimethylnaphtalin

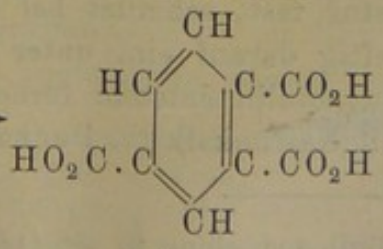


Dimethyl-2, 6-naphtochinon



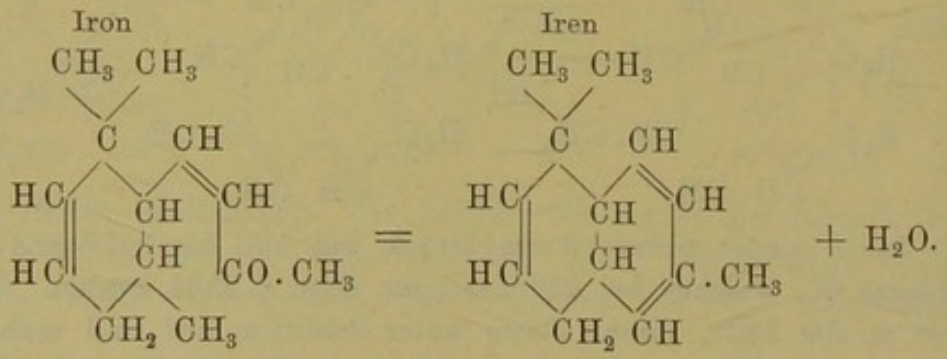
Trimellitsäure





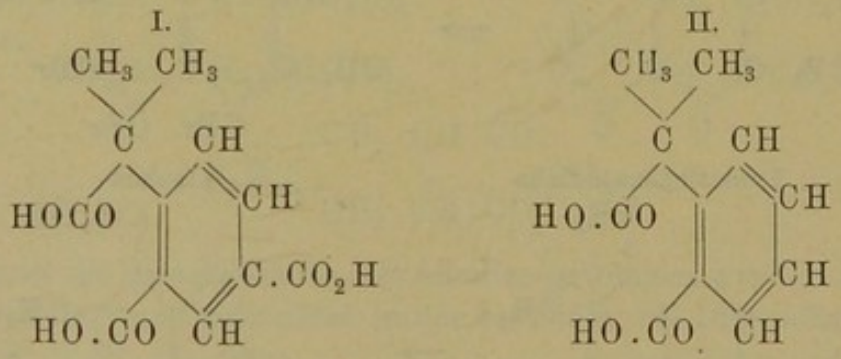
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2432 (1899).

Das isomere Iren, $C_{13}H_{18}$, wird ähnlich gebildet. Das Veilchenketon der Iriswurzel, das Iron, geht nämlich beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in diesen Kohlenwasserstoff über:



Es zeigt den Siedep. 113 bis 115° (Druck 9 mm) und das spez. Gew. 0,9402 bei 20°. Es verharzt allmählich an der Luft, entfärbt in essigsaurer Lösung Brom und verhält sich auch sonst wie ein Terpenkohlenwasserstoff.

Die nahe Verwandtschaft des Jonens und Irens geht daraus hervor, daß beide als letzte Produkte bei dem oxydativen Abbau dieselben Körper der Benzolreihe, nämlich Joniregentricarbonsäure (I.) und Dimethylhomophtalsäure (II.) liefern (vgl. S. 821):



3. Dihydronaphtalin und Derivate.

Ein Dihydronaphtalin, $C_{10}H_{10}$, soll nach Berthelot[1]) im Steinkohlenteer vorhanden sein und durch Erhitzen von Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure entstehen. Nach Gräbe und Guye[2]) gelingt seine Darstellung in dieser Art nicht, wohl aber beim Versetzen einer Lösung von Tetrahydronaphtalin (S. 1071) in Schwefelkohlenstoff mit etwas mehr als einem Molekül Brom. Der Kohlenwasserstoff wird bei niedriger Temperatur fest, schmilzt bei 8 bis 10° und siedet bei 212°. Brom wirkt heftig darauf ein, unter Entbindung von Bromwasserstoff. Ein Dihydronaphtalin entsteht ferner beim Erhitzen von Dihydronaphtoësäure mit Natronkalk (v. Pechmann[3]).

---

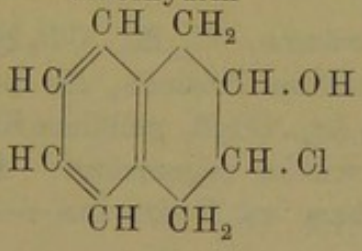
[1]) Bull. soc. chim. 9, 288 (1868). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 3032 (1883). — [3]) Ibid. 16, 517 (1883).

Mit dem Kohlenwasserstoff von Gräbe und Guye ist das Dihydronaphtalin identisch, welches Bamberger[1]) in Gemeinschaft mit mehreren Schülern dargestellt hat, und zwar durch Hydrierung von Naphtalin mit Amylalkohol und Natrium, sowie durch Abspaltung von Wasser aus ac-β-Tetrahydronaphtol, bzw. von Chlorwasserstoff aus dem ac-β-Chlortetrahydronaphtalin (S. 1079) usw.

Dihydronaphtalin siedet unter einem Druck von 713 mm bei 211° und erstarrt in der Winterkälte zu großen glasglänzenden Tafeln, welche bei 15,5° schmelzen. Es addiert leicht zwei Atome Brom unter Bildung des S. 1080 erwähnten Dibromides, unterchlorige Säure liefert das Tetrahydronaphtalinchlorhydrin (S. 1081), $C_{10}H_{10}Cl.OH$.

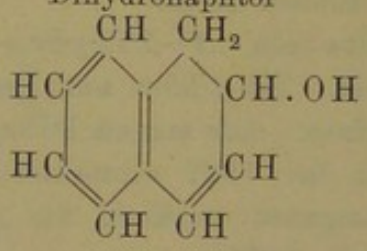
Wird dieses Chlorhydrin längere Zeit der Einwirkung eines Alkalis ausgesetzt, so bildet sich das von dem isomeren Dihydronaphtalin sich herleitende Dihydro-β-naphtol, $C_{10}H_9.OH$:

Chlorhydrin

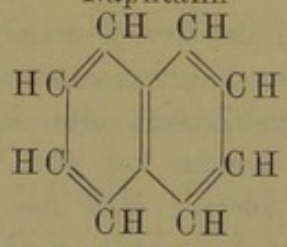


$-HCl =$

Dihydronaphtol



Naphtalin

$= H_2O +$ 

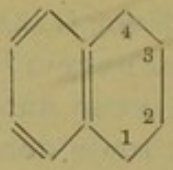
ein mit Wasserdampf flüchtiges, in Wasser ziemlich schwer lösliches Öl, welches von mitgebildetem Tetrahydronaphtylen-m-glykol (S. 1082) nicht völlig befreit werden konnte. Es siedet unter 28 mm Druck bei 162 bis 168°. Das Dihydronaphtol geht äußerst leicht, schon beim versetzen seiner wässerigen Lösung mit einem Tropfen einer Mineralsäure, quantitativ in Naphtalin über, wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist. Es verbindet sich leicht mit Brom. Die Produkte seiner Oxydation mit Kaliumpermanganat wurden schon S. 76 angegeben.

Dihydronaphtalincarbonsäuren.

Die Theorie der Dihydronaphtoësäuren, sowie ihre Konstitution sind früher S. 78 angeführt. Zur Orientierung über die Bezeichnung sei nochmals folgendes von v. Baeyer[2]) angewandte Schema angeführt:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1712, 3075 (1887); **23**, 201, 202, 208 (1890); **26**, 1833 (1893); Ann. Chem. Pharm. **288**, 74 (1895). — [2]) Ibid. **266**, 169 (1891); vgl. Schoder, Inaug.-Dissert. Würzburg 1890; Besemfelder, Inaug.-Dissert. Stuttgart 1890; v. Sovinski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2354 (1891).



Bei den Hydroprodukten der α-Naphtoësäure befindet sich, wie leicht ersichtlich, das Carboxyl in 1, bei denen der β-Naphtoësäure in 2.

Die labile (wahrscheinlich Δ^2-) Dihydro-α-naphtoësäure $C_{10}H_9.CO_2H$, das erste Produkt der Hydrierung von α-Naphtoësäure, kristallisiert aus Eisessig in monoklinen Prismen vom Schmelzp. 91°. Es ist gegen Kaliumpermanganat unbeständig und wird durch das Reagens ohne Rückbildung von α-Naphtoësäure vollständig zerstört. Das Dibromid, $C_{10}H_9Br_2.CO_2H$, ein gelbliches Kristallpulver vom Schmelzp. 132°, regeneriert bei der Einwirkung von Zinkstaub die ursprüngliche Dihydrosäure. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wird letztere in die

Stabile Δ^1-Dihydro-α-naphtoësäure, $C_{10}H_9.CO_2H$, verwandelt. Sie bildet aus Essigester monokline Prismen, die bei 125° schmelzen. Aus seinem Dibromid, $C_{10}H_9Br_2.CO_2H$, gelbliche Kristalle, welche bei 152° schmelzen, wird sie wieder regeneriert. Kaliumpermanganat oxydiert die Δ^1-Dihydrosäure zu Hydrozimt-o-carbonsäure (S. 1075).

Die labile oder Δ^3-Dihydro-β-naphtoësäure, $C_{10}H_9.CO_2H$, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die β-Naphtoësäure in der Kälte entsteht, kristallisiert aus Alkohol in glasglänzenden, mikroskopischen Prismen, welche bei 104 bis 105° schmelzen. Ihre Konstitution geht daraus hervor, daß das Dibromid bei der Einwirkung von Alkalien ein bromiertes γ-Lakton, $C_{11}H_9BrO_2$, vom Schmelzp. 124° liefert, was nur bei der Stellung Δ^3 für die doppelte Bindung möglich ist (S. 78).

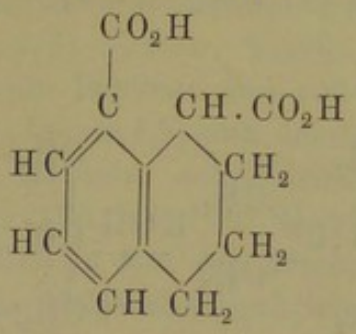
Die stabile (wahrscheinlich Δ^2-) Dihydro-β-naphtoësäure, $C_{10}H_9.CO_2H$, entsteht durch Kochen der Δ^3-Säure mit Natronlauge, und wird von noch unverändertem Ausgangsmaterial durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Sie bildet aus Benzol eine perlmutterglänzende Kristallmasse und schmilzt bei 161°. Das unter Addition von einem Molekül Brom erhaltene Dibromid, $C_{10}H_9Br_2.CO_2H$, schmilzt bei 208° und löst sich in Soda ohne Laktonbildung auf (v. Baeyer).

Die Naphtalsäure (Naphtalin-1, 8-dicarbonsäure) geht, wie Anselm [1]) fand, bei der Behandlung mit Natriumamalgam in die Dihydronaphtalsäure, $C_{10}H_8(CO_2H)_2$, über. Sie ist in erwärmtem Alkohol leicht löslich und fällt aus den Lösungen ihrer Salze kristallinisch aus. Beim Erhitzen färbt sie sich bei 150 bis 160° gelb, schäumt bei 199° auf, wird aber sofort wieder fest und schmilzt bei 275° noch nicht.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 859 (1889).

Die Säure, deren Einheitlichkeit bzw. Konstitution nicht feststeht, nimmt Brom additionell auf und entfärbt Kaliumpermanganatlösung momentan.

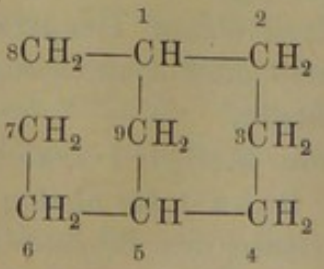
Wird die Dihydronaphtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (vom Siedep. 127°) und rotem Phosphor auf 140 bis 145° erhitzt, so entsteht die Tetrahydronaphtalsäure, $C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$ (Zengelis[1]). Sie kristallisiert aus Eisessig, besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 185° sich zu zersetzen, unter Bildung des Anhydrides, $C_{10}H_{10}(CO)_2O$, welches auch bei der Esterifizierung der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff entsteht und, aus Benzol kristallisiert, bei 119,5° schmilzt. Wird die Esterifizierung bei niederer Temperatur vorgenommen, so entsteht der saure Ester, $C_{10}H_{10}\begin{matrix}CO_2H\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$, welcher bei 48° schmilzt. Da die Tetrahydrosäure gegen Kaliumpermanganat beständig ist, so besitzt sie die Konstitution



B. Gruppe des Bicyklo-[1, 3, 3]-nonans.

Verbindungen dieser Gruppe, welche die beiden Sechsringe in m-Stellung vereinigt enthalten, sind von P. Rabe und Knövenagel sowie ihren Schülern dargestellt worden.

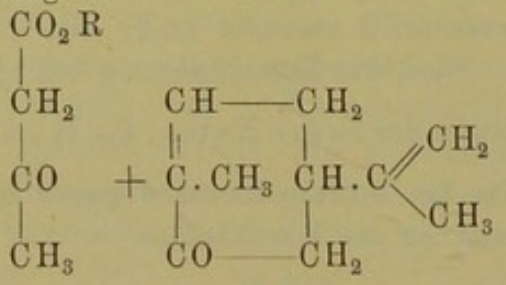
Nachdem Rabe 1898 gezeigt hatte[2]), daß hydrierte Phenanthrenderivate durch Kondensation von Acetessigester mit Δ^1-Dihydronaphtoësäureester entstehen (S. 1111), konnte er gleichzeitig nachweisen, daß der Ester auch an Carvon vermittelst Natriumäthylat angelagert wird. Durch darauffolgende Eliminierung der Carboxäthylgruppe entstand ein Körper der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O_2$. In zwei späteren Arbeiten zeigten dann Rabe und Weilinger[3]), daß dieser Körper einen bicyklischen Kern enthält und sich wahrscheinlich von dem Bicyklo-[1, 3, 3]-nonan:



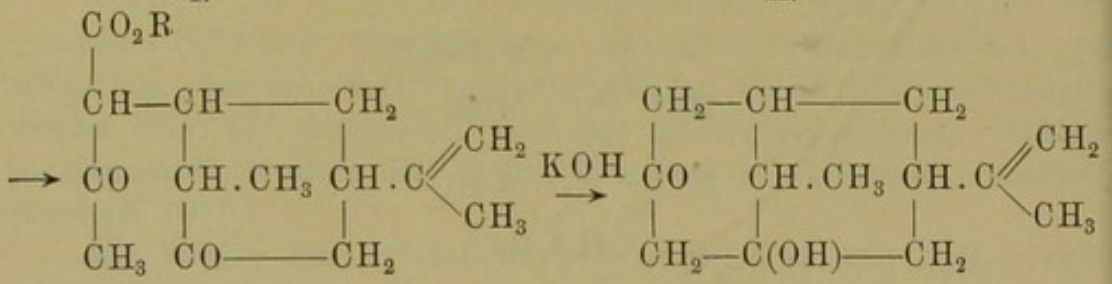
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2694 (1894). — [2]) Ibid. **31**, 1896 (1898). — [3]) Ibid. **36**, 227 (1903); **37**, 1667 (1904); vgl. Rabe, ibid. **36**, 225 (1903).

herleitet. Dieser Ansicht nach würde die Kondensation folgende Stufen durchzumachen haben: Zuerst lagert sich Acetessigester an das Keton zu einem Diketonsäureester (I.) an, welcher später beim Verseifen mit wässerig-alkoholischen Alkalien die Carboxäthylgruppe abspaltet; gleichzeitig findet unter Aldolkondensation die Schließung des zweiten Ringes statt, und es entsteht der Körper $C_{13}H_{20}O_2$ (II.), welcher als Isopropenyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonanol-5-on-7 aufzufassen wäre:

Acetessigester Carvon

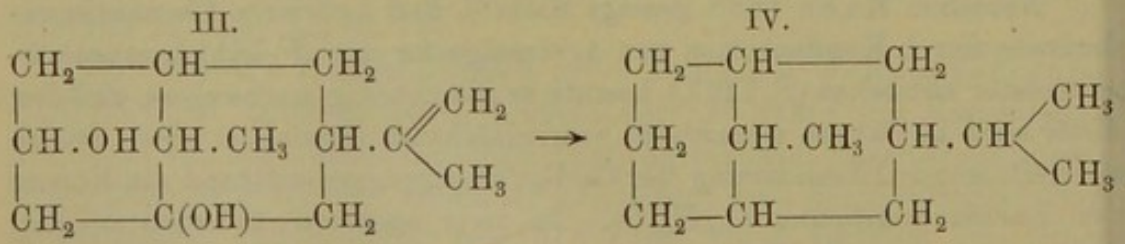


I. II.



Die Verbindung II. lagert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2 Atome Wasserstoff an, unter Bildung zweier stereomerer Glykole (III.). Diese lassen sich durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf etwa 220° zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{24}$, reduzieren, welchem Rabe die Konstitution IV. erteilte:

III. IV.



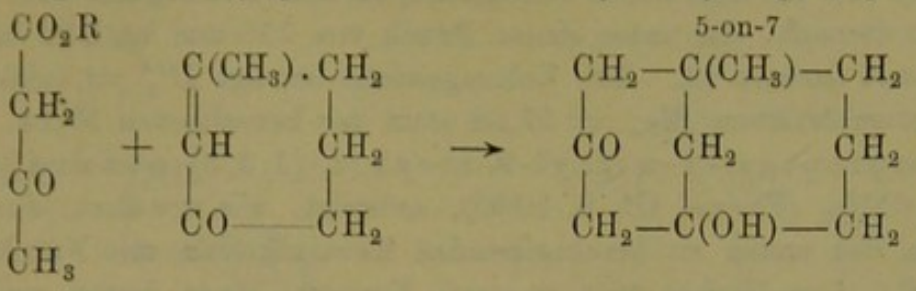
Doch ist, wie bei den Wredenschen Versuchen zur Hydrierung der Benzolkohlenwasserstoffe (vgl. S. 20 u. 236 ff.), die Umlagerung des Kernes bei der angewandten hohen Temperatur und starkem Druck nicht ausgeschlossen, weshalb die Formulierung des Kohlenwasserstoffes bis auf weiteres unsicher bleibt.

Unter Anwendung von Methyl-1-cyklohexen-1-on-3 und Acetessigester gelang es ferner Rabe[1]) die analog verlaufende Bildung der folgenden einfacheren Derivate des Bicyklo-[1, 3, 3]-nonans zu verwirklichen:

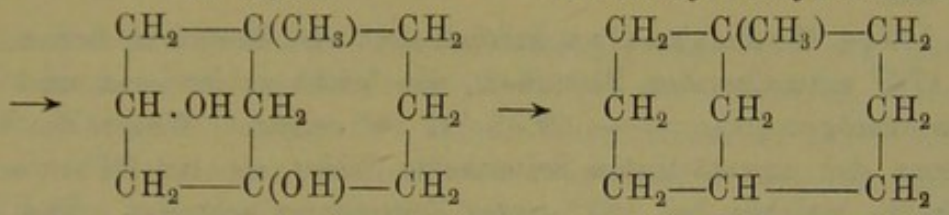
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 1671 (1904).

Acetessigester Methylcyklohexenon I. Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonanol-5-on-7



II. Glykol III. Methyl-1-bicyklononan



Der hierbei resultierende Kohlenwasserstoff, der von Rabe als Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonan, $C_{10}H_{18}$, aufgefaßt wurde (vgl. auch oben), entsteht beim Erhitzen des unten beschriebenen Glykols mit Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,9) und amorphem Phosphor auf 195°. Die Verbindung ist eine farblose, sehr flüchtige, terpenartig riechende Flüssigkeit, welche bei 176 bis 178° (Druck 751 mm) siedet, das Volumgewicht $D_4^{20} = 0{,}8416$ und den Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}4529$ besitzt, woraus sich die Molekularrefraktion M_{Na} zu 44,31 statt zu der berechneten 44,93 ergibt.

Der Glykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, oder Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonandiol-5, 7 (Formel II. oben) wird durch Reduktion des unten zu erwähnenden Ketonalkohols mit Natrium und Alkohol als Öl erhalten, woraus sich Kristalle ausscheiden, die sich aus Äther in weißen Blättchen vom Schmelzp. 124 bis 125° ausscheiden. Dieselben sind in Wasser und Äther, sowie Chloroform löslich und eigentümlicherweise mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Gegen Kaliumpermanganat und Brom ist der Glykol beständig und deshalb gesättigter Natur. Das Diacetat, $C_{10}H_{16}(O.C_2H_3O)_2$, stellt ein dickes Öl dar.

Methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonanol-5-on-7 (Formel I. oben), $C_{10}H_{15}(OH)O$, das direkte Kondensationsprodukt des Acetessigesters und des Methyl-1-cyklopenten-1-ons-3 in Gegenwart von Natriumäthylat, entsteht beim längeren Sieden der Komponenten in absolut alkoholischer Lösung. Es siedet unter 17 bis 18 mm Druck bei 170 bis 173° als gelbstichig gefärbtes, erfrischend riechendes Öl, welches beim Abkühlen zu einer halbfesten Masse erstarrt. Sein Acetat, $C_{10}H_{15}(O.C_2H_3O)O$, geht bei 172 bis 176° (Druck 16 mm) als fast farblose Flüssigkeit über.

Wie einleitend bemerkt, erhielten Rabe und Weilinger aus dem Einwirkungsprodukt von Acetessigester auf Carvon als letztes Reduktionsprodukt einen Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{24}$, welcher als Isopropyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonan aufgefaßt wurde (Formel IV.,

S. 1090). Er ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von terpenartigem Geruch, die unter einem Druck von 755 mm bei 232 bis 233° siedet und inaktiv ist. Das Volumgewicht beträgt $D_4^{20} = 0{,}8643$, die Molekularrefraktion $M_{Na} = 57{,}68$ statt der berechneten 57,74.

Isopropenyl-3-methyl-9-bicyklo-[1, 3, 3]-nonandiol-5, 7, $C_{13}H_{20}(OH)_2$ (Formel III, S. 1090), entsteht, wie erwähnt, durch Reduktion des unten zu beschreibenden Ketonalkohols mit Natrium und Alkohol. Der Glykol tritt in zwei Formen, einer festen und einer flüssigen auf.

Die feste Modifikation kristallisiert aus Benzol in feinen, bei 172 bis 173° schmelzenden Blättchen, die leicht sublimieren und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -19{,}35$ bei 15° zeigen. Wegen des Vorhandenseins der ungesättigten Seitenkette bildet sie ein Dibromid, $C_{13}H_{22}Br_2O_2$, welches bei 161° unter Zersetzung schmilzt. Das Diacetat ist flüssig; es addiert auch zwei Atome Brom. Daraus, sowie aus der Indifferenz des ursprünglichen Körpers gegen Hydroxylamin wird er als Glykol charakterisiert. Mit Carbanil liefert er einen amorphen Carbanilsäureester, der sich bei 55 bis 65° allmählich verflüssigt.

Die flüssige Modifikation siedet bei 198° (Druck 15 mm), ist gegen Kaliumpermanganat ungesättigt, und verhält sich auch gegen Brom, Essigsäureanhydrid, Carbanil und Hydroxylamin, wie das Stereomere. Das Drehungsvermögen beträgt bei 15° $[\alpha]_D = +11{,}75°$.

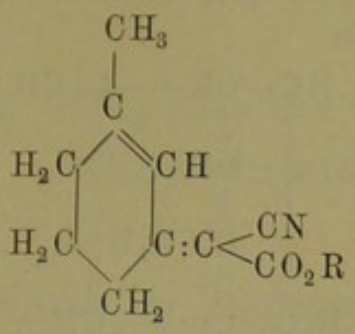
Isopropenyl-3-methyl-1-bicyklo-[1, 3, 3]-nonanol-5-on-7, $C_{13}H_{19}(OH)O$, dessen Bildung und Konstitution unter Formel II, S. 1090 angegeben wurde, ist ein farbloses, unter 12 bis 15 mm Druck bei 182 bis 183° siedendes Öl mit carvonähnlichem Geruch. Es mischt sich mit den gewöhnlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Ligroin, in jedem Verhältnisse; in Wasser ist es so gut wie unlöslich. Brom wirkt darauf erst unter Addition, dann unter Substitution ein. Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein Monacetat, $C_{13}H_{19}(O.C_2H_3O)O$, welches bei 178 bis 182° (Druck 15 mm) siedet und mit Brom unter Addition reagiert. Gegen Carbanil ist das Bicyklononanolon trotz seiner Alkoholnatur indifferent.

Der Gruppe des Bicyklo-[1, 3, 3]-nonans könnten zwei Körper zugerechnet werden, welche Knövenagel und Mottek[1]) durch Einwirkung von 10 bis 15 proz. Kalilauge auf Methyl-1-cyklohexenyliden-1-cyanessigester-3 (I.) bzw. Dimethyl-1, 5-cyklohexen-2-ylidencyanessigester (IIa.) erhielten:

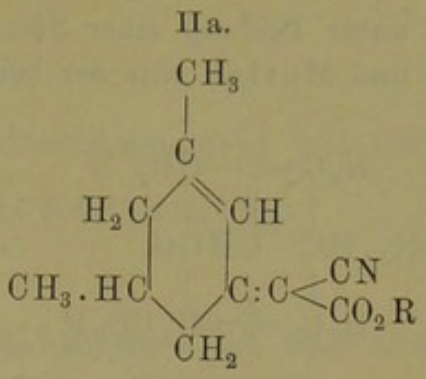
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 4470, 4475 (1904).

I.

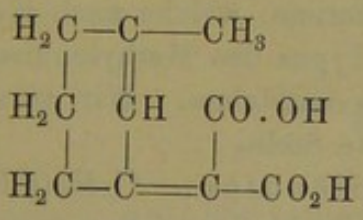


IIa.



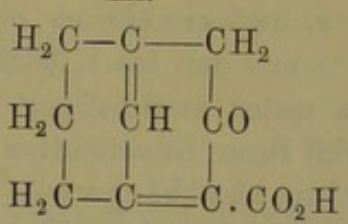
Unter Verseifung sowohl der Carbäthoxylgruppe wie der Cyangruppe sollte hierbei das eine Carboxyl-Hydroxyl der gebildeten Malonsäuren unter Wasserabspaltung mit einem Wasserstoffatom aus Methyl oder aus einer Methylengruppe des Kernes reagieren, wobei unter Anwendung des Esters I. entweder die Ketonsäure III. oder IV. entstehen würde:

I.

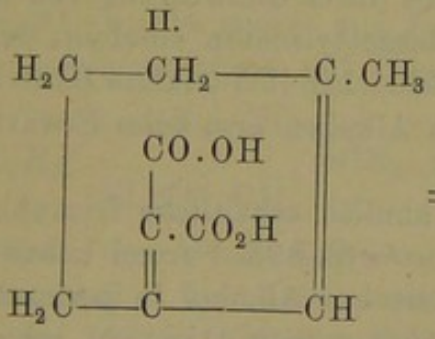


$= H_2O +$

III.

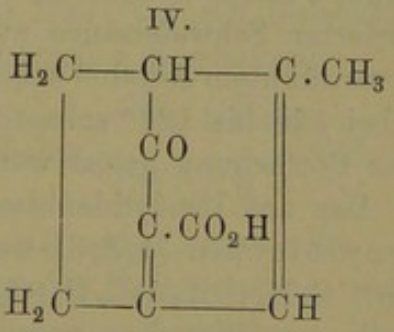


II.



$= H_2O +$

IV.

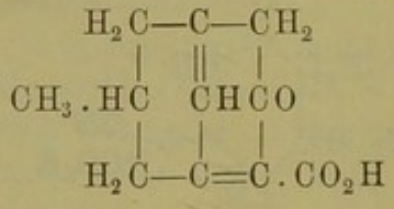


Findet die Kondensation nach der zweiten Gleichung statt, so würden allerdings Derivate des Bicyklo-[2, 2, 2]-oktans vorliegen, worin die beiden kombinierten Cyklohexanringe in p-Stellung verbunden wären.

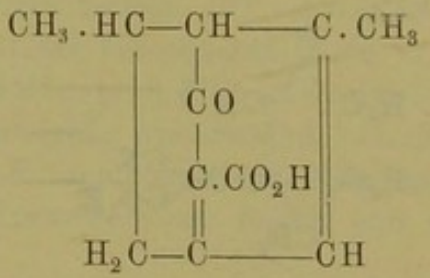
Die aus Methylcyklohexenylidencyanessigester entstehende Säure, $C_9H_9O.CO_2H$ (Formel III. oder IV.), kristallisiert aus 40 proz. Alkohol in gelblich gefärbten Kristallen vom Schmelzpunkt 147 bis 148,5° und ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Sie bildet ein rotgefärbtes Ferrisalz, daß in Wasser und sogar in Salzsäure unlöslich ist. Durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz entstehen zwei Methylester mit dem der Formel $C_{10}H_9O_3.CH_3$ entsprechenden einfachen Molekulargewicht, deren Isomeriebeziehungen bisher unaufgeklärt geblieben sind. Der eine schmilzt bei 64 bis 66°, der zweite bei 37 bis 38,5°.

Durch Kochen von Dimethylcyklohexenylidencyanessigester (Formel IIa. oben) mit 5 proz. Sodalösung erleidet er die nämliche Konden-

sation unter Bildung einer Säure, $C_{10}H_{11}O.CO_2H$, welcher Knövenagel und Mottek eine der beiden Formeln



oder



zusprechen. Sie wird aus 30 proz. Alkohol kristallisiert erhalten und schmilzt bei 135 bis 136°. Gegen Mineralsäuren ist sie beständig, wird aber von 10 proz. Natronlauge in Malonsäure und Dimethylcyklohexenon gespalten.

Ungesättigte Derivate des Bicyklo-[1, 3, 3]-nonans sind ferner die S. 894 u. 895 erwähnten bicyklischen Diketone, welche nach Knövenagel[1]) aus den bis-1, 5-Diketonen vom Typus des Methylenbisacetylacetons unter zweimaliger Ringschließung entstehen. Wir verweisen in betreff ihrer Konstitution auf die zitierte Stelle.

Dimethylbicyklo-[1, 3, 3]-nonadiëndion, $C_9H_6(CH_3)_2O_2$ (S. 895, Formel I. bzw. II. unten), welches durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Methylenbisacetylaceton entsteht, bildet aus verdünntem Alkohol schöne, gelbe, wahrscheinlich trikline Blättchen, die bei 125 bis 127° schmelzen und von Alkalien erst beim Erwärmen unter Rotfärbung gelöst werden[2]).

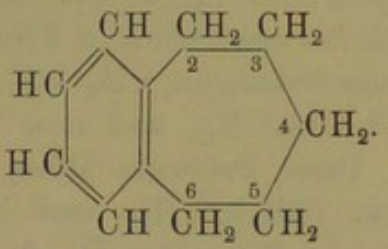
Das aus Benzylidenbisacetylaceton ähnlich erhältliche Dimethylphenylbicyklo-[1, 3, 3]-nonadiëndion[3]) (S. 895, Formel I. bzw. II. oben), $C_9H_5(CH_3)_2(C_6H_5)O_2$, krystallisiert aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 151°. Sein Dioxim schmilzt bei 193°.

---

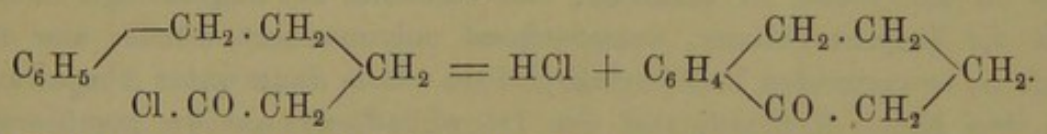
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2136 (1903); vgl. Knövenagel und Werner, Ann. Chem. Pharm. **281**, 87 (1894). — [2]) Sänger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2162 (1903). — [3]) Bialon, ibid. **36**, 2148 (1903).

5. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cycloheptanring.

Derivate der Kombination eines Siebenringes mit dem Dreiring sind im Kapitel 1 dieses Abschnittes (S. 914) erwähnt worden. Außerdem existiert nur die Kombination des Siebenringes mit dem Benzolkern, nämlich in den von Kipping und Hunter[1]) dargestellten Derivaten des Benzocycloheptans (Fenoheptamethylens), welche den Ring des Bicyklo-[0, 4, 5]-undekans von folgender Formel enthalten:



Feno-2-ketoheptamethylen oder Benzocycloheptanon-2, $C_{11}H_{12}O$, wurde zuerst von Kipping und Hall[2]) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenylvaleriansäurechlorid erhalten:



Das Keton wurde von Kipping und Hunter[3]) näher untersucht. Sie fanden, daß es durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, neben einer bei 159 bis 160° schmelzenden, kristallinischen Verbindung, Phtalsäure liefert, wodurch seine Konstitution festgestellt ist.

Fenoketoheptamethylen stellt ein farbloses Öl dar, welches bei 270° siedet, bei 0° noch nicht erstarrt, mit Wasserdämpfen flüchtig und schwerer als Wasser ist. Das Semicarbazon, $C_{11}H_{12}:N_2H.CO.NH_2$, schmilzt bei 206 bis 207° unter Zersetzung, das Oxim, $C_{11}H_{12}:NOH$, bei 108 bis 109°. Bei der Reduktion des letzteren mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung bildet sich

Feno-2-aminoheptamethylen, $C_{11}H_{13}(NH_2)$, eine stark basisch reagierende Flüssigkeit, die Kohlensäure aus der Luft absorbiert. Das Hydrochlorid, Sulfat und Oxalat sind in Wasser nur wenig löslich. Das Benzoylderivat, $C_{11}H_{13}.NH.CO.C_6H_5$, bildet verfilzte Nadeln, die bei 171 bis 172° schmelzen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 602 (1901). — [2]) Proc. Chem. Soc. **15**, 173 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, II, 250. — [3]) Loc. cit.

6. Bicyklische Verbindungen mit einem kombinierten Cyklooktanring.

Wie Doebner[1]) fand, entstehen bei der trockenen Destillation von β-Vinylakrylsäure, $CH_2:CH.CH:CH.CO_2H$, und Sorbinsäure, $CH_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$, mit Baryumhydroxyd Polymere der zu erwartenden Kohlenwasserstoffe, des Butadiëns, $CH_2:CH.CH:CH_2$, und Methylbutadiëns, $CH_3.CH:CH.CH:CH_2$, und zwar mit der doppelten und verdreifachten Formel. Diese Polymere haben die Zusammensetzung C_8H_{12} und $C_{12}H_{16}$, bzw. $(CH_3)_2C_8H_{10}$ und $(CH_3)_3C_{12}H_{13}$. In den dimolekularen Kohlenwasserstoffen nahm Doebner einen achtgliedrigen Ring, in den trimolekularen einen bicyklischen, doppelten Achtring an. Erstere wurden schon früher (S. 884) erwähnt. Die Bildung der letzteren wäre in der Weise zu erklären, daß zunächst die ungesättigte Säure, z. B. die Vinylakrylsäure, entsprechend polymerisiert würde; aus der somit zu erwartenden Trisvinylakrylsäure würde dann unter Abspaltung von drei Molen Kohlendioxyd das Dicyklododekatriën resultieren:

Vinylakrylsäure — Trisvinylakrylsäure

$$3\,CH_2:CH.CH:CH.CO_2H \rightarrow \begin{array}{l} CH_2.CH:CH.CH.CO_2H \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH\ .CH:CH.C.CO_2H \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2.CH:CH.CH.CO_2H \end{array}$$

Dicyklododekatriën

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2.CH:CH.CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH\ .CH:CH.CH \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2.CH:CH.CH_2 \end{array} + 3\,CO_2.$$

Der entsprechende Kohlenwasserstoff, $(CH_3)_3C_{12}H_{13}$, aus der Sorbinsäure wäre ähnlich zusammengesetzt und als Trimethyldicyklododekatriën zu bezeichnen. In der Tat lassen sich die ursprünglichen Säuren beim Erhitzen im Rohr auf 250 bis 280° in flüssige polymere Säuren

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2129 (1902); vgl. Doebner und Staudinger, ibid. **36**, 4318 (1903).

verwandeln, deren Baryumsalze bei der Destillation die nämlichen Kohlenwasserstoffe bilden.

Wie Doebner selbst hervorhebt, ist diese Auffassung über die Konstitution der trimolekularen Kohlenwasserstoffe nicht als definitiv anzusehen. Das molekulare Brechungsvermögen stimmt zwar mit dem Vorhandensein dreier Doppelbindungen ziemlich überein; da diese Körper aber weder Brom addieren, noch durch oxydierende Agenzien erheblich angegriffen werden, besitzen sie mehr den Charakter gesättigter Verbindungen, was der angenommenen Struktur widerspricht.

Dicyklododekatriën, $C_{12}H_{16}$, ist ein hellgelbes Öl, welches bei 92 bis 95° unter einem Drucke von 17 mm siedet und die Dichte 0,9764 bei 20,7° zeigt.

Trimethyldicyklododekatriën, $C_{15}H_{22}$, siedet bei 85 bis 87° (Druck 15 mm) und stellt eine gelbgrüne, stark lichtbrechende Flüssigkeit von $D = 0{,}9442$ bei 15,5° dar.

Vierter Abschnitt.

Tri- und polycyklische Verbindungen.

Die hierher gehörigen Körper enthalten, soweit ihre Konstitution bekannt ist, entweder den völlig oder teilweise hydrierten Kern der höher kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe, eventuell mit einem Fünf- oder Sechsring kondensiert, oder sie gehören dem Typus der Sesqui-, Di- und Polyterpene an, Körpern von unbekanntem Bau, welche höchstwahrscheinlich drei oder mehrere Kerne mit sechs oder einer kleineren Zahl von Ringatomen enthalten. Es lassen sich deshalb zwei Hauptgruppen unter den tri- und polycyklischen Körpern unterscheiden, nämlich 1. die Hydroderivate der höher kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe und ihre alicyklischen Anlagerungsprodukte, und 2. die Sesqui-, Di- und Polyterpene.

Die tri- und policyklischen Gebilde sind, mit wenigen Ausnahmen, nur wenig untersucht. Mit Rücksicht darauf fassen wir uns über dieselben nur kurz und nehmen sie überhaupt nur der Vollständigkeit halber hier auf, zumal da sie bisher zu der allgemeinen Kenntnis der alicyklischen Verbindungen wenig beigetragen haben.

1. Die Hydroderivate der höher kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe und ihre alicyklischen Anlagerungsprodukte.

a) Allgemeines.

Die Kohlenwasserstoffe, welche durch Hydrierung der kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe entstehen, werden meistens durch Erhitzen der letzteren mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf höhere Temperatur (Liebermann und Gräbe) oder bei der Einwirkung von Natrium und Amyl- bzw. Äthylalkohol (Bamberger) erhalten. Nach dem ersteren Verfahren werden sowohl Perhydroderivate wie auch niedriger hydrierte Produkte erhalten, nach dem zweiten tritt nur eine kleinere Anzahl von Wasserstoffatomen an den Kern der aromatischen Kohlenwasserstoffe heran.

Um zunächst einen Überblick über die Veränderungen zu gewinnen, welche die physikalischen Eigenschaften bei dem successiven Hinzutritt

von Wasserstoff an die kondensierten Benzolkerne erleiden, werden in der folgenden Tabelle, worin auch die früher (S. 1023 ff. und 1043) erwähnten bicyklischen Hydrindene und Hydronaphtaline der Vollständigkeit halber berücksichtigt sind, die Schmelzpunkte, Siedepunkte und spezifischen Gewichte zusammengestellt.

Kohlenwasserstoffe	Schmelzpunkt Grad	Siedepunkt Grad	Spezifisches Gewicht
1. Derivate des Indens.			
Inden, C_9H_8	flüssig	179,5—180,5	1,040 (15°)
Hydrinden, C_9H_{10}	„	177	0,957 (15°)
Oktohydroinden, C_9H_{16} [1])	„	163—164	0,8759 (23°)
2. Derivate des Naphtalins.			
Naphtalin, $C_{10}H_8$	79,2	218,2	1,1517 (15°)
Dihydronaphtalin, $C_{10}H_{10}$	15,5	212	—
Tetrahydronaphtalin, $C_{10}H_{12}$	flüssig	206	0,9825 ($^0_4$)
Hexahydronaphtalin, $C_{10}H_{14}$	„	199,5—200	0,952 (0°)
Oktohydronaphtalin, $C_{10}H_{16}$ [2])	„	190	0,910 (0°)
Dekahydronaphtalin, $C_{10}H_{18}$	„	187—188	0,893 (0°)
3. Derivate des Fluorens.			
Fluoren, $C_{13}H_{10}$	112—113	293—295	—
Oktohydrofluoren, $C_{13}H_{18}$	flüssig	272—275	—
Dekahydrofluoren, $C_{13}H_{20}$	„	254—256	—
Perhydrofluoren, $C_{13}H_{22}$	„	230	—
4. Derivate des Acenaphtens.			
Acenaphten, $C_{12}H_{10}$	95	277,5	—
Tetrahydroacenaphten, $C_{12}H_{14}$	flüssig	254	—
Perhydroacenaphten, $C_{12}H_{20}$	„	235—236	—
5. Derivate des Phenanthrens.			
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$	99	340	—
Tetrahydrophenanthren, $C_{14}H_{14}$	0	310	1,067 (10,2°)
Hexahydrophenanthren, $C_{14}H_{16}$	flüssig	305—307	1,053 (0°)
Oktohydrophenanthren, $C_{14}H_{18}$	„	280—285	1,0006 (0°)
Perhydrophenanthren, $C_{14}H_{24}$	— 3	270—275	0,933 (20°)
6. Derivate des Retens.			
Reten, $C_{18}H_{18}$	98,5	398	1,08 (16°)
Tetrahydroreten, $C_{18}H_{22}$	flüssig	280 (Druck 50 mm)	—

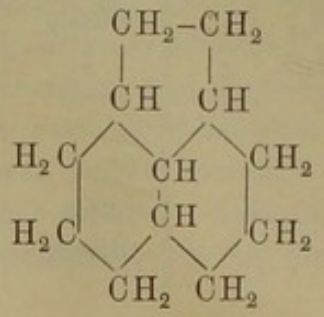
[1]) Eijkman, Chem. Centralbl. 1903, II, 989. — [2]) Leroux, Compt. rend. 140, 590 (1905).

Kohlenwasserstoffe	Schmelzpunkt Grad	Siedepunkt Grad	Spezifisches Gewicht
Dodekahydroreten, $C_{18}H_{30}$	flüssig	344—348 (Druck 714 mm)	—
Fichtelit (Perhydroreten) $C_{18}H_{32}$ . . .	46	355,2 (Druck 719 mm)	—
7. Derivate des Anthracens.			
Anthracen, $C_{14}H_{10}$	216,5	351	—
Dihydroanthracen, $C_{14}H_{12}$	108,5	313	—
Tetrahydroanthracen, $C_{14}H_{14}$	89	309—313	—
Hexahydroanthracen, $C_{14}H_{16}$	63	290	—
Oktohydroanthracen, $C_{14}H_{18}$	71	292—295	—
Perhydroanthracen, $C_{14}H_{24}$	88	270	—
8. Derivate des Picens.			
Picen, $C_{22}H_{14}$	364	518—520	—
Eikosihydropicen, $C_{22}H_{34}$	flüssig	oberhalb 360	—
Perhydropicen, $C_{22}H_{36}$	175	„ 360	—

Wie aus der Tabelle ersichtlich, fällt bei steigendem Wasserstoffgehalt der Schmelzpunkt sowie der Siedepunkt fast durchgehends. Wir fügen vorgreifend hinzu, daß die zwischen den aromatischen und den perhydrierten Endgliedern liegenden Zwischenglieder sämtlich den Charakter ungesättigter Verbindungen tragen. Die Perhydroverbindungen sind dagegen gegen konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat usw. zum Teil sehr resistent.

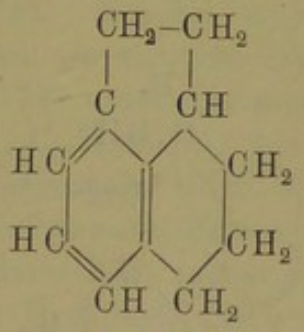
b) Hydroderivate des Acenaphtens.

Perhydroacenaphten, $C_{12}H_{20}$, entsteht durch Erhitzen von Acenaphten mit Jodwasserstoffsäure ($D = 1{,}7$) und Phosphor auf 250 bis 260°. Es siedet bei 235 bis 236° und besitzt einen süßlichen Modergeruch. Falls keine Umlagerung infolge des starken Druckes und der hohen Temperatur eingetreten ist, hätte der Kohlenwasserstoff die Konstitution[1]):



[1]) Liebermann und Spiegel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 781 (1889).

Tetrahydroacenaphten, $C_{12}H_{14}$, wurde zuerst von Bamberger und Lodter[1]) durch Hydrierung von Acenaphten mit Natrium und Amylalkohol als ein dickliches, bei 249,5° (Druck 719 mm) siedendes Öl gewonnen. Einen damit vielleicht identischen Kohlenwasserstoff erhielten Sabatier und Senderens[2]) durch Leiten von Wasserstoff mit den Dämpfen des Acenaphtens über molekularen, auf 200° erhitzten Nickelschwamm. Es bildet ein bei 254° siedendes Öl. Unter der Annahme, daß die hinzutretenden vier Wasserstoffatome, wie in anderen Naphtalinderivaten, dem einen Benzolkern angelagert werden, hätte der Körper die Konstitution:



Bei der Einwirkung von Brom wird der Kohlenwasserstoff sofort affiziert, im Sinne der Gleichung:

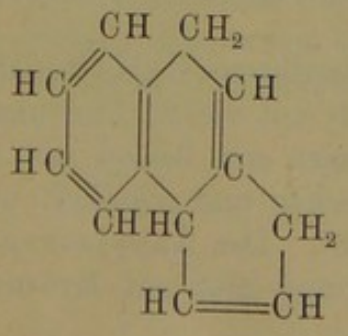
$$C_{12}H_{14} + 4\,Br = C_{12}H_{12}Br_2 + 2\,HBr.$$

Das gebildete Dihydroacenaphtendibromid kristallisiert aus Benzol in dicken Tafeln oder kurzen rhombischen Prismen vom Schmelzp. 138°. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali wird es glatt in Acenaphten und Bromwasserstoff gespalten[3]):

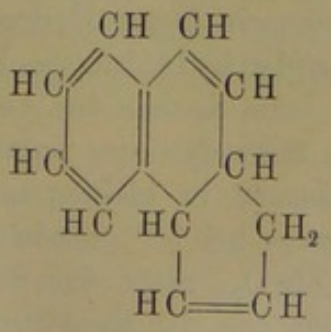
$$C_{12}H_{12}Br_2 = 2\,HBr + C_{12}H_{10}.$$

c) Gruppe des Pentanthrens.

Mit den hydrierten Acenaphtenen verwandt sind einige Verbindungen, die sich von dem selbst nicht dargestellten Pentanthren, $C_{13}H_{12}$, von der Konstitution



bzw.

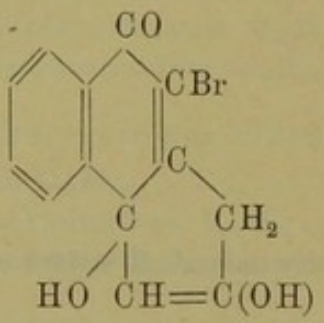


[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3077 (1887). — [2]) Compt. rend. 132, 1254 (1901). — [3]) Bamberger u. Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 840 (1888).

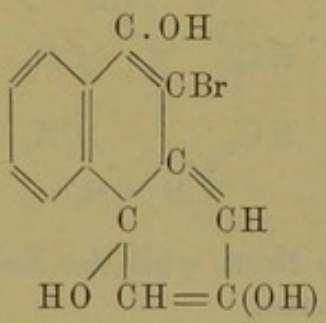
herleiten. Wie jene, enthalten die Pentanthrenverbindungen zwei Sechsringe und einen Fünfring miteinander kondensiert.

Bei der Einwirkung von Alkali auf Brom-α-naphtochinonacetessigester beobachtete Liebermann[1]) die Bildung einer gelben Verbindung, $C_{13}H_9BrO_3$, welche sich in Ammoniak und Alkalien mit grüner Fluorescenz löste, die der des Fluoresceïns an Schönheit und Intensität nicht nachsteht. Bei einer zusammen mit Lanser durchgeführten Untersuchung[2]) gelangte er zu folgender Konstitution I. für den Körper, welche, wenn dazu noch die tautomeren Formen II. und III. in Betracht gezogen werden, mit dessen Verhalten am besten übereinstimmt:

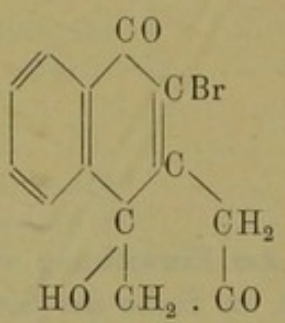
I.



II.



III



Dieser Körper, das Bromtrioxypentanthren, schmilzt unscharf bei 134°, ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Benzol fast unlöslich, besitzt sauren oder phenolartigen Charakter und färbt die Haut und die tierische Faser intensiv gelb, hat aber keine beizenfärbenden Eigenschaften.

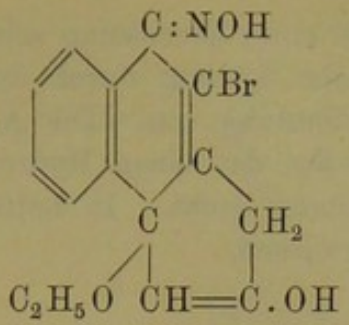
Es enthält, wie ersichtlich, ein eigenartiges Hydroxyl, welches an dem einen für den Sechs- und den Fünfring gemeinsamen Kohlenstoffatom tertiär gebunden ist. Es ist wahrscheinlich dieses Hydroxyl, welches sehr leicht mit Alkoholen in Gegenwart von Säuren verestert, und das schon in der Kälte durch konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren gegen die Halogene, sowie durch nascierenden Wasserstoff gegen dieses Element ausgetauscht wird. Da die gebildeten, unten erwähnten Derivate keine Fluorescenz mehr zeigen, beruht auch diese Erscheinung auf dem Vorhandensein dieses Hydroxyls.

Der Methyläther des Bromtrioxypentanthrens, $C_{13}H_8(O.CH_3)BrO_2$, welcher beim Kochen des Ausgangsmaterials mit viel Alkohol und wenig 15 proz. Schwefelsäure entsteht, kristallisiert aus Benzol mit $^1/_2$ Mol. Kristallbenzol in kleinen hellgelblichen Nadeln und schmilzt, nachdem das letztere bei 80° entwichen ist, bei 158°. Der Äthylester, $C_{13}H_8(OC_2H_5)BrO_2$, zeigt den Schmelzp. 180° und gibt mit Hydroxylamin ein Oxim von der Konstitution I.:

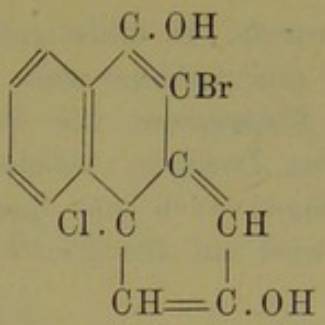
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 573 (1900). — [2]) Ibid. **34**, 1543 (1901).

I.

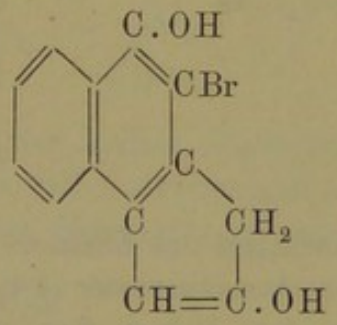


II.



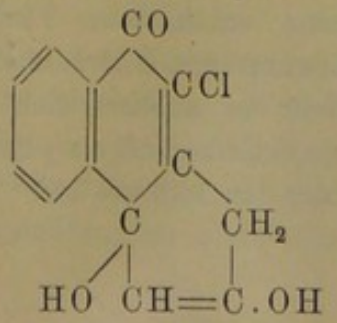
Chlorbromdioxypentanthren, $C_{13}H_8ClBrO_2$, aus der Ausgangsverbindung mit Salzsäure gewonnen, besitzt die obige Formel II. Es schmilzt bei 173 bis 174°. Wendet man konzentrierte Bromwasserstoffsäure ($D = 1{,}49$) an, so entsteht Dibromdioxypentanthren, $C_{13}H_8Br_2O_2$ (Schmelzp. 174° unter Zersetzung), während das Bromjoddioxypentanthren, $C_{13}H_8BrJO_2$, aus der Chlorverbindung durch Kochen mit Jodkalium dargestellt, bei 119° unter Zersetzung schmilzt.

Mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure läßt sich dagegen der letztgenannte Körper nicht darstellen, indem jenes reduzierend wirkt. Es wird dabei das reaktive Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt, unter Bildung des Bromdioxypentanthrens, $C_{13}H_9BrO_2$, von der Konstitution



Dasselbe, welches auch mit Zinkstaub in alkoholischer oder Eisessiglösung entsteht, kristallisiert aus Alkohol in farblosen, bei 192° unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen. Es löst sich in Alkalien, anfänglich ohne Fluorescens, die sich jedoch nach einiger Zeit unter Veränderung der Substanz einstellt.

Bei der Behandlung von Chlornaphtochinonacetessigester mit starkem Alkali erhielt Bertheim[1]) das der Bromverbindung entsprechende Chlortrioxypentanthren, $C_{13}H_9ClO_3$, welchem die Konstitution



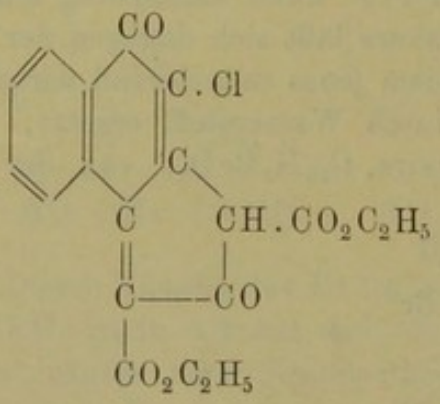
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 1554 (1901).

beigelegt wurde. Es bildet gelbe, bei 140° unter Zersetzung schmelzende Blättchen und zeichnet sich in alkalischer Lösung durch die gleiche prächtige Fluorescenz wie die Bromverbindung aus. Die Äther und die anderen Derivate, welche unter Ersatz des einen Hydroxyls entstehen, zeigen auch hier diese Erscheinung nicht. In betreff dieser Derivate wird auf die zitierte Quelle verwiesen.

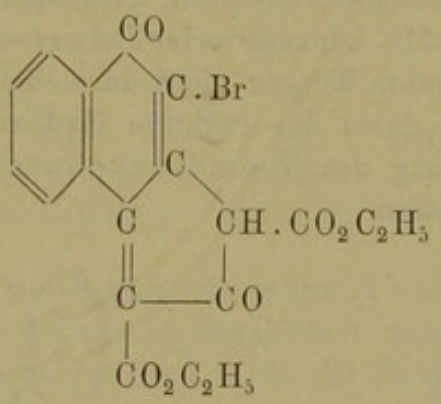
Derivate des Pentanthrens entstehen ferner aus Dichlor-α- und Dibrom-α-naphtochinon mit Acetondicarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat. Im ersten Falle erhielt Michel[1]) den

Chlordiketopentanthrendicarbonsäureäthylester, $C_{19}H_{15}ClO_6$, von der Konstitution I.:

I.



II.

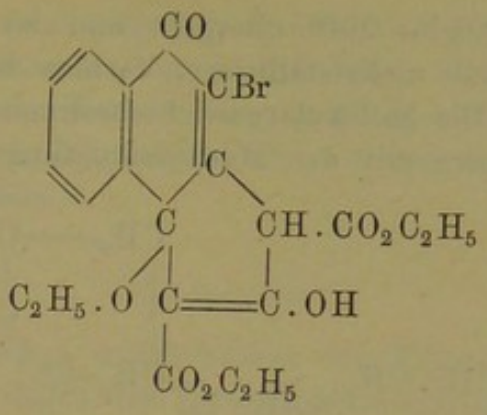


Er wird beim Zusammenbringen von Dichlor-α-naphtochinon (1 Mol.) mit Mononatriumacetondicarbonsäureester ($1^1/_2$ Mol.) erhalten und stellt ein mattgelbes, kristallinisches Pulver dar, welches bei 159 bis 160° schmilzt. Die alkoholische Lösung wird von Natriumalkoholat successive hellblau, smaragdgrün und zuletzt gelb gefärbt. Kalilauge erzeugt keine Fluorescenz in seinen Lösungen.

Der entsprechende Bromdiketopentanthrendicarbonsäureester, $C_{19}H_{15}BrO_6$, wie die vorangehende Verbindung aus Dibromnaphtochinon gewonnen, kristallisiert in kleinen gelblichen, bei 157° schmelzenden Nädelchen und besitzt die durch Formel II. oben erläuterte Konstitution (Liebermann und Lanser[2]). Spuren von Alkali, auch Cyankalium, erzeugen eine schönblaue Färbung ohne Fluorescenz. Bleibt die alkoholische Lösung mit Natriumäthylat stehen, so geht die blaue Farbe in braun über; es addiert sich Alkohol an den Körper, unter Bildung des Bromketoäthoxydihydropentanthrendicarbonsäureesters, der bei 135 bis 137° schmilzt und die folgende Konstitution besitzt

---

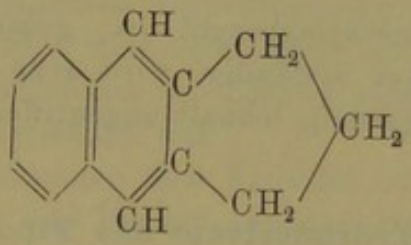
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2408 (1900). — [2]) Ibid. **34**, 1550 (1901).



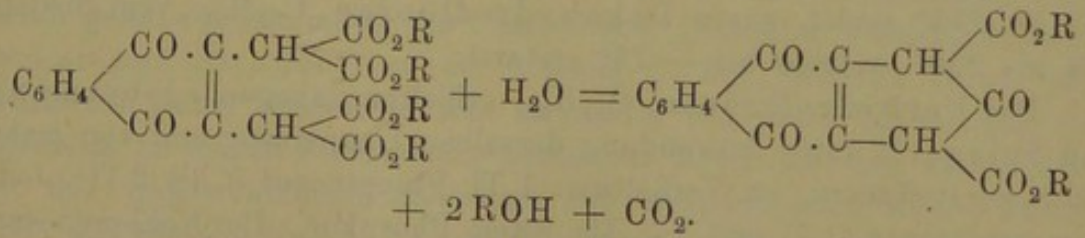
d) Naphtindenderivate.

Eine dem unbekannten Naphthydrinden (I.) ähnlich konstituierte Verbindung stellt der α-Naphtochinonisoindondicarbonsäureäthylester, $C_{19}H_{16}O_7$, dar,

I.



welcher beim Versetzen der heißen alkoholischen Lösung des Naphtochinondimalonsäureesters mit Natriumalkoholat, bis die anfangs blaue Farbe in eine schön grüne übergegangen ist, entsteht:



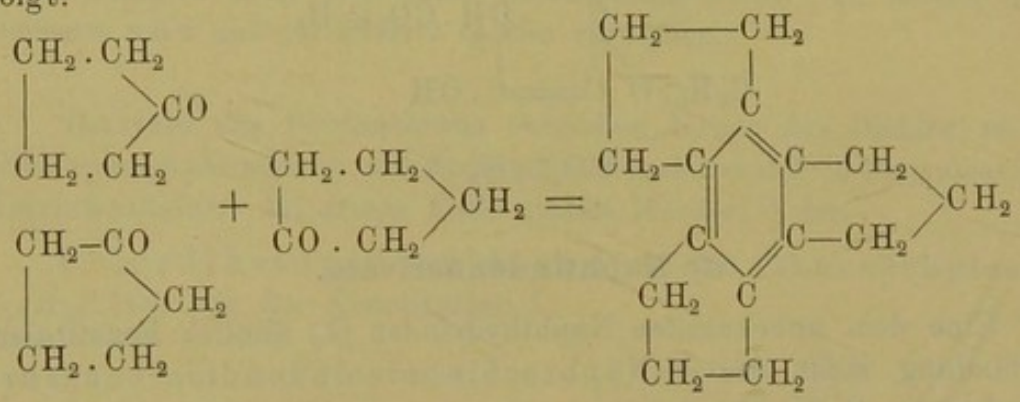
Der Ester kristallisiert in dunkelgrünen Nadeln mit violettem Oberflächenschimmer (Liebermann[1]).

Anhangsweise sei hier das sogenannte Triscyklotrimethylenbenzol, $C_{15}H_{18}$, erwähnt, welches von Wallach[2]) beim Sättigen von Cyklopentanon mit Chlorwasserstoff und längerem Stehen der Lösung erhalten wurde. Nach Abdestillieren von Cyklopentanon und Bicyklopentenpentanon mit Wasserdämpfen bleibt ein Öl zurück, welches unter

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 577 (1900). — [2]) Ibid. **30**, 1094 (1897).

13 mm Druck bei 180 bis 200° übergeht und zu Kristallen erstarrt, die aus Methylalkohol umkristallisiert, farblos werden und bei 96 bis 97° schmelzen. Die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, daß die Entstehung des Körpers mit der Mesitylenbildung aus Aceton analog erfolgt:



$$+ \ 3\,H_2O.$$

Das Triscyklotrimethylenbenzol ist gegen Kaliumpermanganat bei Wasserbadtemperatur beständig, wird aber von Salpetersäure und Chromsäure in Eisessiglösung lebhaft angegriffen.

e) Hydroderivate des Fluorens.

Nach Guye[1]) entstehen beim Erhitzen von Fluoren (1,2 Tle.) mit Jodwasserstoffsäure (3 Tlen. vom spez. Gew. 1,7) und Phosphor (1 Tl.) auf 250 bis 260° Oktohydrofluoren, $C_{13}H_{18}$, welches flüssig ist und bei 272 bis 275° siedet, sowie Dekahydrofluoren, $C_{13}H_{20}$, vom Siedep. 254 bis 256°, welches bei — 73° erstarrt.

Das Perhydrofluoren, $C_{13}H_{22}$, erhielten dagegen Liebermann und Spiegel[2]) unter Anwendung derselben Temperatur und von mehr Jodwasserstoffsäure, im Verhältnis: 1 Tl. Fluoren auf 5 bis 6 Tle. Jodwasserstoffsäure (1,7) und $1^1/_4$ Tle. rotem Phosphor. Der Kohlenwasserstoff ist flüssig und siedet bei 230°.

f) Hydroderivate des Phenanthrens.

1. Perhydro-, Dodekahydro- und Dekahydroderivate.

Perhydrophenanthren, $C_{14}H_{24}$, wurde von Liebermann und Lucas[3]) durch Erhitzen von Phenanthren bzw. Phenanthrenchinon mit Jodwasserstoffsäure ($D = 1{,}7$) und rotem Phosphor auf 250° dargestellt. Es siedet bei 270 bis 275°, erstarrt in dem Kältegemisch und schmilzt bei — 3°. Das spez. Gew. beträgt bei 20° 0,933. Der Kohlen-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **4**, 266 (1890). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 781 (1889). — [3]) Ibid. **22**, 779 (1889).

wasserstoff zeigt sich sehr resistent. Rauchende Schwefelsäure, Salpetersäure und Brom wirken darauf in der Kälte nicht ein, Chromsäure und Eisessig selbst beim Kochen nur schwierig. Mit Zinkstaub destilliert, verkohlt das Perhydrophenanthren zum Teil und gibt, neben wenig Phenanthren, Anthracen.

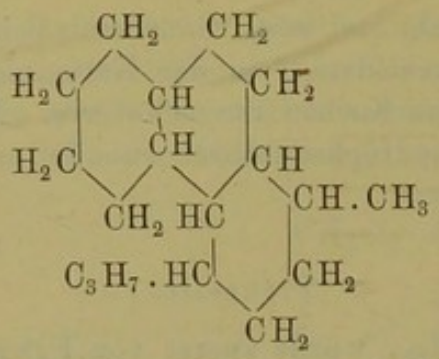
Fichtelit.

Fichtelit, $C_{18}H_{32}$, wurde zuerst von Fikentscher[1]) zwischen den Jahresringen der durch den Vertorfungsprozeß veränderten Föhrenstämme eines Torflagers bei Redwitz im Fichtelgebirge entdeckt. Das Material, welches von Tromsdorff[2]) untersucht wurde, war jedoch mit Reten verunreinigt. Später wurde der Körper auch in den fossilen Fichtenstämmen des Franzenbader Torfmoors[3]) und des Kolbermoors bei Rosenheim in Oberbayern[4]), sowie in der Spalte eines Stammes der amerikanischen Kiefer (*Pinus australis*[5]) aufgefunden, welche den größten Teil des amerikanischen Terpentinöls liefert. Zur Abscheidung aus dem fossilen Holz wird dies zerkleinert und mit Ligroin einfach ausgekocht; nach Konzentration der Lösung scheidet sich der Kohlenwasserstoff in schönen Kristallen aus.

Die ersten Untersuchungen über Fichtelit wurden von Bromeis[6]) und Clark[7]) ausgeführt und führten zunächst zu den einfachsten Formeln C_4H_6 bzw. C_4H_7. Hell[8]) kam später zu der Auffassung, daß Fichtelit nach einer der Formeln $C_{15}H_{28}$ oder $C_{15}H_{26}$, bzw. $C_{30}H_{54}$ zusammengesetzt sei, was mit der Annahme, der Körper stände mit den Terpenen der *Abietiniee* in Zusammenhang, in Übereinstimmung wäre. Durch genaue Bestimmung der Dampfdichte gelangten schließlich Bamberger und Straßer[9]) zu der Formel $C_{18}H_{32}$, wonach es als perhydriertes Reten erscheint, was einerseits mit dem Vorkommen des Fichtelits an seinen Fundstätten zusammen mit Reten, und andererseits mit der ungewöhnlichen Resistenz des erstgenannten Kohlenwasserstoffs gut übereinstimmt. Fernerhin führten die genannten Forscher das Fichtelit durch Erhitzen mit Jod in den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Dehydrofichtelit, $C_{18}H_{30}$, über, welcher sich mit dem von Liebermann und Spiegel[10]) dargestellten Dodekahydrür des Retens, $C_{18}H_{30}$, als identisch erwies. Von der Konstitution des Retens ausgehend, leitet sich also für das Fichtelit die folgende Formel eines Tetradekaretens ab:

---

[1]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. organ. Chem. **3**, 421 (1896). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **21**, 126 (1837). — [3]) Gmelins Handb. d. organ. Chem. **4**, 2194. — [4]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 635 (1889). — [5]) Mallet, ibid. **5**, 817 (1872). — [6]) Ann. Chem. Pharm. **37**, 304 (1841). — [7]) Ibid. **103**, 236 (1857). — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 498 (1889). — [9]) Ibid. **22**, 3361 (1889). — [10]) Ibid. **22**, 780; vgl. auch Spiegel, ibid. **22**, 3369 (1889).



In betreff der Lage der Methyl- und Isopropylgruppe haben Easterfield und Bagley[1]) darauf hingewiesen, daß für die p-Stellung derselben (s. die obige Formel) keine genügende experimentelle Gründe vorliegen. Vielmehr macht die Beobachtung Kelbes[2]), daß Harzspiritus, welcher reich an m-Cymol ist und worin nur geringe Mengen p-Cymol vorhanden ist, viel Abietinsäure enthält, es wahrscheinlich, daß die genannten Gruppen in Reten, und folglich auch in Fichtelit und Abietinsäure (S. 1110), die m-Stellung einnehmen.

Fichtelit kristallisiert aus Ligroin oder Alkohol in großen monoklinen Prismen, welche bei 46° schmelzen und bei 355,2° (Quecksilber im Dampf) unter einem Drucke von 719 mm sieden. Es ist in Alkohol schwer, in Äther leicht löslich.

Der Kohlenwasserstoff ist einer der gesättigten alicyklischen Stoffe an denen die paraffinähnliche Natur, die sich durch eine ungewöhnliche Resistenz gegen stärker wirkende Agenzien kundgibt, am frühesten beobachtet worden ist[3]). Von Chromsäuregemisch wird er nicht angegriffen, und rauchende Schwefelsäure bildet keine Sulfonsäure. Beim Destillieren über glühendes Bleioxyd geht er unverändert über. Rauchende Salpetersäure wirkt dagegen beim Erhitzen heftig ein, unter Bildung von Oxalsäure und eines roten Öles. Chlor und Brom bilden mit geschmolzenem Fichtelit ölige Substitutionsprodukte (Clark). Beim Erhitzen mit Jod entsteht, wie bereits erwähnt wurde, das

Dehydrofichtelit oder Dodekahydroreten, $C_{18}H_{30}$, dessen Bildung aus Reten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Liebermann und Spiegel[4]) auch angegeben wurde. Es stellt ein bläulich oder gelbgrün fluoreszierendes Öl dar, welches unter 714 mm Druck bei 344 bis 348° (Hg in D.) siedet. Es wird von Chromsäure, Brom, Salpetersäure usw. heftig angegriffen.

Abietinsäure, $C_{19}H_{28}O_2$.

Das Kolophonium, welches beim Abdestillieren der Terpene aus den Harzen der Abietineen resultiert, enthält bekanntlich große Mengen von Säuren, da es in Alkalien löslich ist. Als Hauptbestandteil des-

[1]) Chem. Centralbl. 1904, II, 107. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 888 (1880). — [3]) Vgl. Bamberger, ibid. 22, 636, 3363 (1889). — [4]) Ibid. 22, 780; vgl. Spiegel, ibid. 22, 3369 (1889).

selben bezeichnete Unverdorben[1]) die Sylvinsäure, welche von Tromsdorff[2]), Rose[3]) und Sievert[4]) näher untersucht und durch Behandlung des Kolophoniums mit kaltem Weingeist und Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem, mit etwas Schwefelsäure versetztem Alkohol abgeschieden wurde. Nach Maly[5]) wäre die Sylvinsäure nicht im Kolophonium fertig gebildet. Sie bestehe aus dem Anhydrid der Abietinsäure, $C_{44}H_{64}O_5$, welches durch den Alkohol in Abietinsäure übergeht, und diese liefert dann unter der Einwirkung von Mineralsäuren[6]) Sylvinsäure.

Nach neueren Untersuchungen ist die Sylvinsäure als unreine Abietinsäure zu betrachten. Nach Valente[7]) hat letztere die viel einfachere Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$, welche von Mach[8]) schließlich in die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ abgeändert wurde. Diese ist nach den Untersuchungen von Easterfield und Bagley[9]), worauf wir später zurückkommen, als definitiv zu betrachten.

Zur Darstellung der Abietinsäure läßt man Kolophonium zwei Tage lang mit 70 proz. Alkohol stehen, kristallisiert das Ungelöste aus möglichst wenig Eisessig um, und fällt nach Wiederauflösen der Kristalle in heißem Alkohol mit wenig Wasser (Emmerling). Zur Reinigung wird die Säure aus Methylalkohol umkristallisiert (Mach).

Abietinsäure kommt ferner, wie M. Bamberger und Landsiedl[10]) fanden, als Ester im Überwallungsharze der Fichte vor.

Der Schmelzpunkt der Abietinsäure wird von verschiedenen Forschern ungleich angegeben, was teils auf Unreinheit des Materials, teils auf der Schnelligkeit des Erhitzens beruht. Nach Mach schmilzt sie beim langsamen und gleichmäßigen Erhitzen bei 153 bis 154°. Sie ist optisch aktiv und wurde sowohl als rechts- wie linksdrehend gefunden; dies ist wohl auf optische Isomerie zurückzuführen und beruht wahrscheinlich, wie die der aus verschiedenen *Pinus*arten erzeugten, dem Kolophonium beigemengten Pinene, auf der Gattung der Stammpflanze. Valente gibt für die Abietinsäure die Konstante $[\alpha]_D = +37{,}87$, Haller dagegen für ein anderes Material $[\alpha]_D = -53{,}0$ an.

Von der Abietinsäure ist eine Menge von Salzen dargestellt worden. Auch durch die Bildung eines allerdings nicht besonders gut charakterisierten Methylesters (Maly) ist ihre Carbonsäurenatur fest-

---

[1]) Pogg. Ann. **7**, 311 (1826); **8**, 40, 407 (1826); **11**, 28, 230, 393 (1827); **14**, 116 (1828); **17**, 186 (1829). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **13**, 169 (1835). — [3]) Pogg. Ann. **33**, 42 (1835); **53**, 374 (1842). — [4]) Jahresber. **1859**, 508. — [5]) Jahresber. **1861**, 389; Ann. Chem. Pharm. **129**, 94 (1864); **132**, 249 (1864); **161**, 115 (1872); vgl. Emmerling, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1441 (1879); Kelbe, ibid. **13**, 888 (1880). — [6]) Vgl. Flückiger, Jahresber. **1867**, 727. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, Ref., S. 190 (1885); vgl. auch Liebermann, ibid. **17**, 1884 (1884); S. Haller, ibid. **18**, 2165 (1885). — [8]) Monatsh. f. Chemie **14**, 186 (1893). — [9]) Chem. Centralbl. **1904**, II, 107; Journ. Chem. Soc. **85**, 1238 (1904). — [10]) Monatsh. f. Chemie, **18**, 495 (1897).

gelegt. Von den ersteren sei nur das übersaure Kaliumsalz, $C_{19}H_{27}O_2K + 3\,C_{19}H_{28}O_2$, erwähnt. Es kristallisiert nach Mach in seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die unter vorheriger Sinterung und Bräunung bei 183° schmelzen. Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien. Ihre Lösung in Chloroform wird auf Zusatz von wenig Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure erst purpurrot, dann blau gefärbt.

Abietinsäure zeigt das Verhalten einer ungesättigten Verbindung und wird daher von Brom, Kaliumpermanganat und Chromsäure leicht angegriffen; bei der Einwirkung der letzteren Oxydationsmittel wurde die Bildung von Essigsäure und Trimellitsäure beobachtet. Gegen schmelzendes Kali ist sie dagegen resistent und wird kaum angegriffen. Jodwasserstoffsäure und Phosphor erzeugt, wie Liebermann[1]) fand, einen Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{32}$ (?).

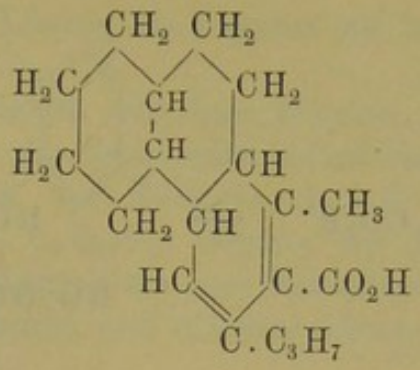
Über die innere Zusammensetzung der Abietinsäure wurde Licht durch die Untersuchungen von Easterfield und Bagley[2]) verbreitet. Sie fanden, daß Abietinsäure durch Destillation von Kolophonium im Vakuum oder mit überhitztem Wasserdampf entsteht. Die Säure zerfällt bei der langsamen Destillation, auch unter vermindertem Druck, in Kohlendioxyd und einen Kohlenwasserstoff, Abieten, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{28}$, welcher mit dem von Deville[3]) durch Destillation von Kolophonium erhaltenen Kolophen sowie dem von Renard[4]) aus Harzöl isolierten Diterebenthyl identisch ist. Abieten siedet bei 340 bis 345°, unter 15 mm Druck bei 199 bis 200°, und besitzt das spez. Gew. $D_{19}^{19} = 0{,}973$, sowie das Brechungsvermögen $n_D = 1{,}537$ bei 20°.

Beim Destillieren von Abieten mit einem Drittel seines Gewichtes an Schwefel bei vermindertem Druck entsteht Reten, bei gewöhnlichem Druck wird daneben als Hauptprodukt ein dem Reten isomerer Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 86° gebildet, welcher auch beim Erhitzen von Reten mit Schwefel auftritt. Daraus folgt, daß hydrierte Retenabkömmlinge normale Bestandteile des Kolophoniums bzw. des Harzöles sind. Ferner machten Easterfield und Bagley die wichtige Beobachtung, daß Abieten, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240°, dasselbe Dodekahydroreten (S. 1108) liefert, welches Liebermann und Spiegel, von Reten ausgehend, erhielten.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Abietinsäure eine Dekahydroretencarbonsäure ist, welcher die erwähnten Forscher, unter Beachtung des S. 1108 über die gegenseitige Stellung der Methyl- und Isopropylgruppe im Reten und seinen Hydriden erwähnten, die folgende Konstitution erteilten:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1885 (1884); S. Haller, ibid. **18**, 2167 (1885). — [2]) Chem. Centralbl. **1904**, II, 107; Journ. Chem. Soc. **85**, 1238 (1904). — [3]) Ann. Chem. Pharm. **37**, 193 (1841); **71**, 350 (1849). — [4]) Compt. rend. **105**, 865 (1887).



2. Okto- und Hexahydrophenanthren.

Diese beiden Körper erhielt Breteau[1]) nebeneinander beim Leiten von Wasserstoff, der mit Phenanthrendämpfen beladen war, über reduziertes Nickel bei einer Temperatur von 200°, und Fraktionieren des entstandenen Gemenges.

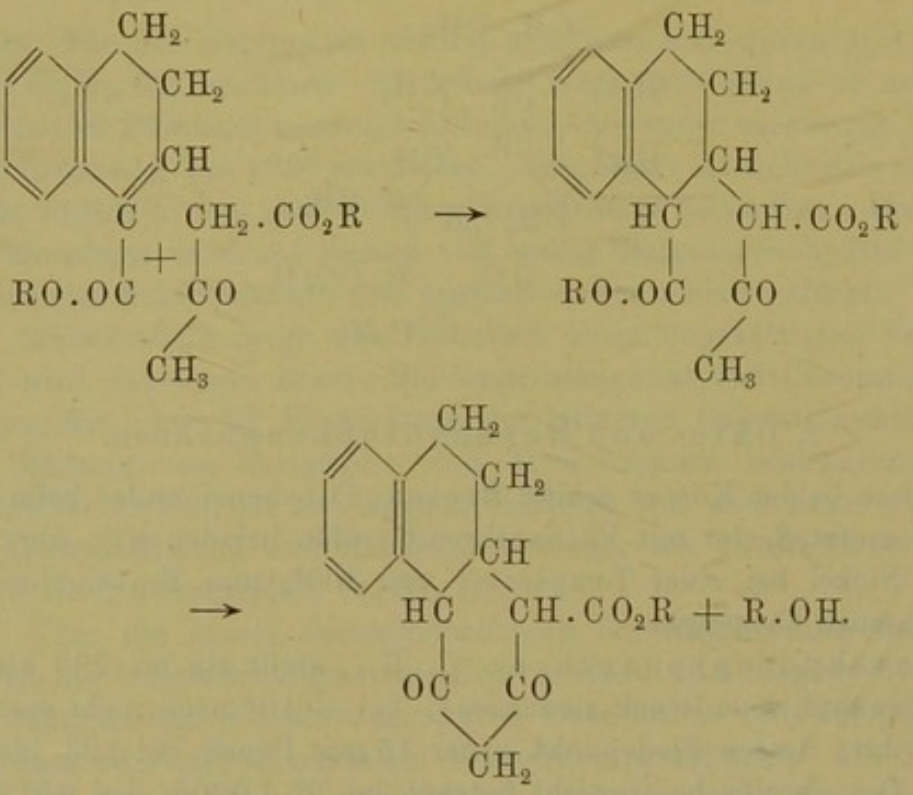
Oktohydrophenanthren, $C_{14}H_{18}$, stellt ein bei 280 bis 285° unter gewöhnlichem Druck siedendes[2]), bei — 10° noch nicht erstarrendes Öl dar, dessen Siedepunkt unter 13 mm Druck bei 123 bis 124° liegt. Das spezifische Gewicht beträgt bei 0° 1,0006, bei 15° 0,993; $n_D = 1{,}537$ bei 15°. Es wird von Oxydationsmitteln, ohne daß Phenanthrenchinon entsteht, lebhaft angegriffen, verbindet sich nicht mit Pikrinsäure und liefert mit Brom unbeständige Bromderivate.

Hexahydrophenanthren, $C_{14}H_{16}$, wurde als blaßgelbe Flüssigkeit erhalten, vom Siedepunkt 305 bis 307° unter gewöhnlichem, 165 bis 167° unter 13 mm Druck; der Schmelzpunkt liegt bei — 3°. Das spezifische Gewicht beträgt bei 0° 1,053, bei 15° 1,043; $n_D = 1{,}58$ bei 15°. Der Körper verbindet sich beim Kochen mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung zu einem kristallinischen Pikrat, welches bei 106° schmilzt. Mit Brom in Eisessiglösung zusammengebracht, geht er in zwei kristallisierte Bromderivate über, die vermittelst Äther getrennt werden können. Das eine, welches in Äther unlöslich ist, schmilzt bei 150°; das andere ist in Äther leicht löslich und zeigt den Schmelzpunkt 142°.

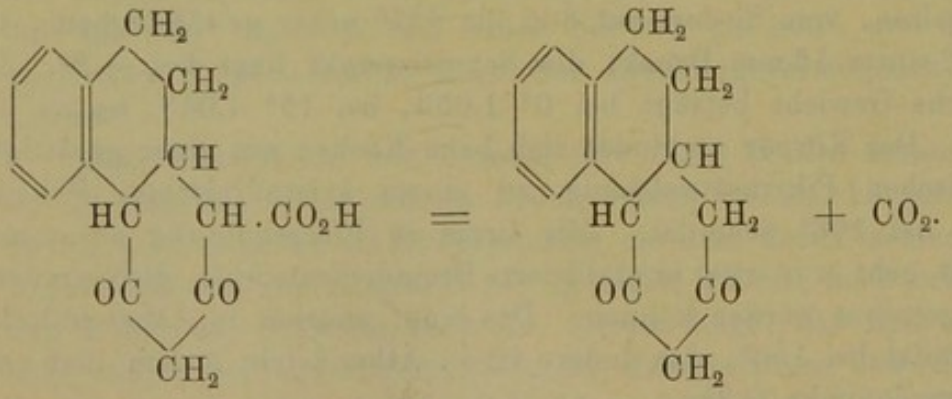
Ein Derivat des oben genannten Oktohydroanthracens ist das 1,3-Diketo-oktohydrophenanthren, $C_{14}H_{14}O_2$, welches Rabe[3]) durch Kondensation des Δ^1-Dihydro-α-naphtoësäureesters mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat erhielt. Zunächst lagert sich der Acetessigester, in der früher (S. 90 und 416) für die Bildung monocyklischer 1,3-Diketone angegebenen Art, an die doppelte Bindung des Dihydronaphtoësäureesters an, und nachher tritt Kondensation des entstandenen δ-Ketonsäureesters zu dem neuen Ringe ein.

---

[1]) Compt. rend. **140**, 942 (1905). — [2]) Vgl. Gräbe, Ann. Chem. Pharm. **167**, 154 (1873); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1056 (1875). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1896 (1898).



Beim Verseifen des Diketoesters entsteht zunächst die ölige 1,3-Diketo-oktohydrophenanthrencarbonsäure-4, $C_{14}H_{13}(CO_2H)O_2$, welche aber schon im siedenden Wasserbade unter lebhaftem Aufschäumen Kohlendioxyd abgibt und das Diketon liefert:



Das 1,3-Diketo-oktohydrophenanthren kristallisiert aus heißem Xylol, worin es leicht löslich ist, in kleinen, sechsseitigen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, und schmilzt bei etwa 160° unter Zersetzung. Es gleicht in seinem Verhalten dem Dihydroresorcin und Homologen, reagiert demnach als einbasische Säure, rötet Lackmus und läßt sich, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, austitrieren. Mit Ferrichlorid gibt der Körper, im Gegensatz zum Dihydroresorcin, keine charakteristische Färbung, reduziert aber beim Kochen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bei der Destillation mit Zinkstaub wird er zum Phenanthren reduziert.

Die Salze leiten sich wohl von der Enolform des Diketons ab; das Baryumsalz besitzt die Zusammensetzung $(C_{14}H_{13}O_2)_2Ba$ und wird

durch Abdampfen seiner Lösung im Vakuum als bald erstarrendes Öl erhalten.

Diazobenzolchlorid liefert mit dem Diketon, unter Ersatz des Wasserstoffs der zwischen den Carbonylen befindlichen Methylengruppe, das 2-Phenylhydrazon des Triketo-1, 2, 3-oktohydrophenanthrens, $C_{14}H_{12}(:N_2H.C_6H_5)O_2$, welches aus Alkohol in orangegefärbten, kugelförmigen Aggregaten vom Schmelzpunkt 156° kristallisiert, die in verdünnten Säuren und Alkalien schwer löslich sind.

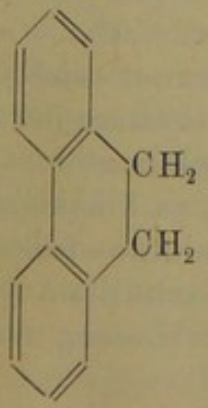
3. Tetrahydrophenanthren sowie Derivate des Dihydrophenanthrens.

Tetrahydrophenanthren, $C_{14}H_{14}$, wurde zuerst von Gräbe[1]) durch Erhitzen von Phenanthren während 6 bis 8 Stunden mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rotem Phosphor auf 210 bis 240° erhalten. Später stellten es Bamberger und Lodter[2]) durch Hydrierung des Phenanthrens mit Natrium und kochendem Amylalkohol dar. Es siedet bei 310° (Quecksilber im Dampf), erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 0°; die Dichte beträgt bei 10,2° 1,067. In Essigsäure gelöst, wird der Kohlenwasserstoff von Chromsäure zu Phenanthrenchinon oxydiert.

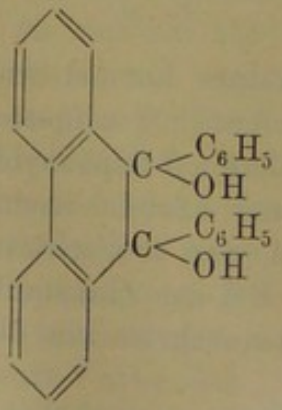
Tetrahydroreten, $C_{18}H_{22}$, oder Methylisopropyltetrahydrophenanthren entsteht ähnlich aus Reten mit Natrium und Amylalkohol (Bamberger und Lodter). Es destilliert unter 50 mm Druck bei 280° als wasserhelles, zähflüssiges Öl, welches bei Luftabschluß ölig bleibt, an der Luft aber, vermutlich unter Rückverwandlung in Reten, zu einer blätterigen Kristallmasse erstarrt.

Von dem meso-Dihydrophenanthren (I.) leiten sich zwei meso-Diphenyldioxydihydrophenanthrene (II.) ab, welche stereoisomer im Sinne der Hydrobenzoïne sind (Werner und Grob[3]):

I.



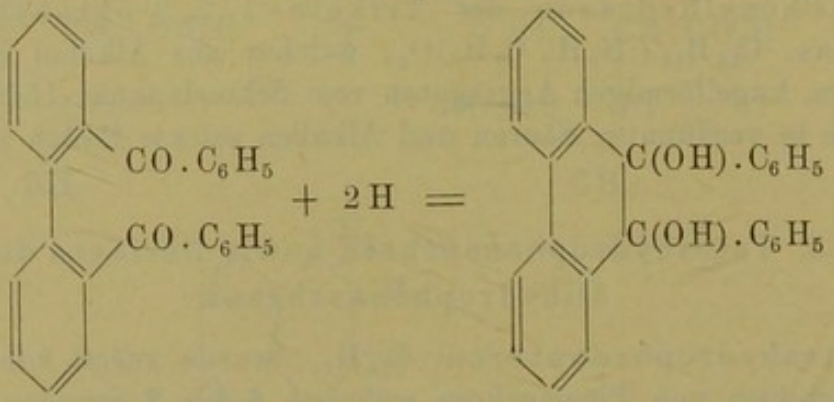
II.



[1]) Ann. Chem. Pharm. **167**, 154 (1873); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1056 (1875). — [2]) Ibid. **20**, 3076 (1887) — [3]) Ibid. **37**, 2887, 2901, 2902 (1904).

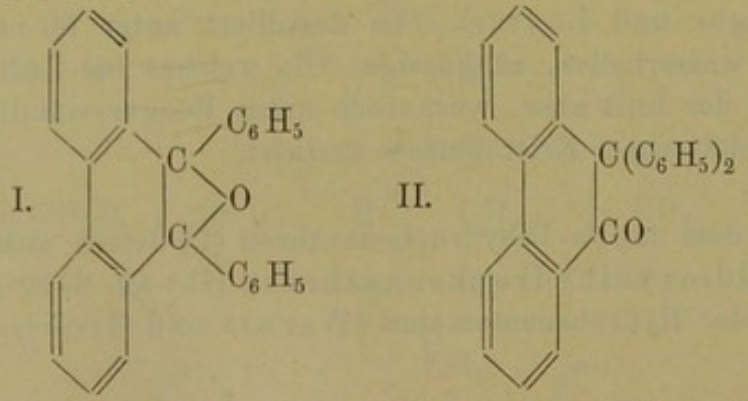
Sie mögen, bis ihre Konfiguration festgestellt ist, als α- und β-Verbindung bezeichnet werden.

Die α-Verbindung entsteht durch Reduktion von o-Dibenzoyldiphenyl mit Zinkstaub und Kalilauge:



Es kristallisiert aus Alkohol in verfilzten, bei 202 bis 204° schmelzenden Nadeln, die bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure das Dibenzoyldiphenyl zurückbilden und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in das Diphenylphenanthren übergehen. Der Glykol wird, mit einer Mischung von verdünnter Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure auf 200 bis 220° erhitzt, in das bei 194 bis 195° schmelzende

Anhydrid, $C_{26}H_{18}O$, verwandelt, welches entweder die Konstitution I. oder II. besitzt:



Die erstere Formel wurde von Werner und Grob (l. c.), die zweite von Acree[1]) aufgestellt, welcher letztere ihn beim Kochen des unten erwähnten β-Diphenyldioxydihydrophenanthrens mit Acetylchlorid erhielt; seiner Ansicht nach wäre es unter Pinakolinumlagerung entstanden. Acree beobachtete für ihn den etwas höheren Schmelzpunkt von 198°. Bei der Zinkstaubdestillation geht das Anhydrid in dasselbe Diphenylphenanthren wie die α-Dioxyverbindung über (Werner und Grob).

Das β-Diphenyldioxydihydrophenanthren wurde bei der Einwirkung von Magnesiumjod- bzw. -brombenzol auf Phenanthren-

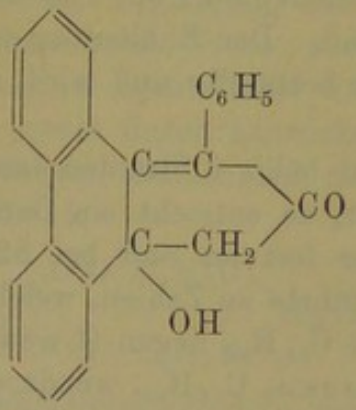
[1]) Chem. Centralbl. 1905, I, 878.

chinon (Werner und Grob; Acree) und Zersetzen des Produktes mit verdünnter Essigsäure erhalten. Es scheidet sich aus Wasser in bei 178 bis 179° schmelzenden Kristallen aus. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig geht es in Dibenzoyldiphenyl über, dasselbe Diketon, welches aus der stereomeren α-Verbindung entsteht:

$$\begin{matrix} C_6H_4.C(OH).C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_4.C(OH).C_6H_5 \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_4.CO.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4.CO.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

An dieser Stelle mögen folgende Verbindungen erwähnt werden, welche mit dem meso-Dihydrophenanthracen in Beziehung stehen, obwohl sie ein weiteres fünfgliedriges System enthalten.

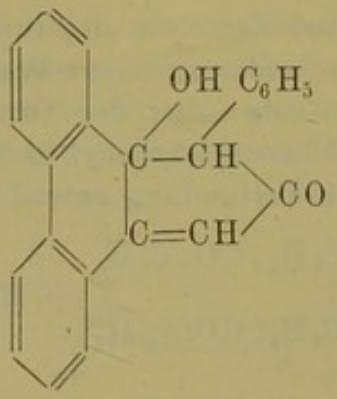
Beim Erwärmen von Phenylaceton mit Phenanthrenchinon und wässeriger Kalilauge auf dem Wasserbade erhielt Lang[1]) das Phenantroxylenphenylaceton, $C_{23}H_{16}O_2$, welchem er die Konstitution

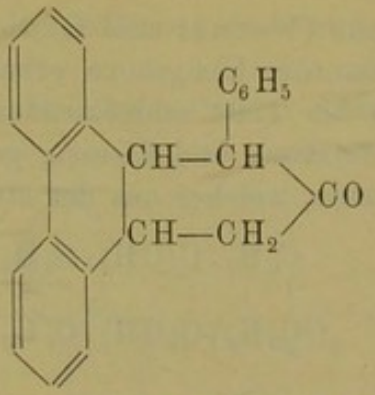


zuerteilte. Es bildet schwach grünlich gefärbte Nadeln, die bei 188° unter geringer Zersetzung schmelzen und in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Färbung löslich sind. Die Bildung des Phenylhydrazons, $C_{29}H_{22}ON_2$, zeigt eine Carbonylgruppe, die eines Dibromids, $C_{23}H_{16}Br_2O_2$, eine doppelte Bindung an. Ersteres stellt rotbraune Nadeln dar, die bei 181 bis 184° unter Zersetzung schmelzen, letzteres kristallisiert in rhombischen Täfelchen, die sich bei 150° dunkel färben und bei 175° geschmolzen sind. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Phenanthroxylenphenylaceton zu dem Isophenanthroxylenphenylaceton (I.) isomerisiert, welches farblos ist, bei 202° schmilzt und auch ein Phenylhydrazon und ein Dibromid (Schmelzp. 192°) liefert. Zink und Salzsäure führt dagegen das erstere, unter Reduktion der Hydroxylgruppe, in das Phenyl-1-o-diphenylen-2, 3-cyklopentanon-5 (II.) über, welches sich bei 190° zersetzt und in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelblichgrüner Farbe löst. Sein Phenylhydrazon, $C_{29}H_{24}N_2$, kristallisiert in gelbbraunen, bei 220 bis 222° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

---

[1]) Monatsh. f. Chemie **26**, 199 (1905).

I. 

II. 

g) Hydroderivate des Anthracens.

Perhydroanthracen, $C_{14}H_{24}$, entsteht beim 12 stündigen Erhitzen von Anthracen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 250°. Es kristallisiert aus Alkohol oder Aceton in farblosen, bei 88° schmelzenden Blättchen, deren Siedepunkt bei 270° liegt und die mit Wasserdampf leicht flüchtig sind. Der Kohlenwasserstoff ist gegen Brom bei gewöhnlicher Temperatur beständig und wird, mit Chromsäure oxydiert, verbrannt.

Wird Anthracen nur 5 bis 6 Stunden lang mit dem Hydrierungsgemisch auf 250° erhitzt, so entsteht ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, von denen einer fest ist und bei 52 bis 53° schmilzt. Die Analyse des Gemisches führte zu Zahlen, welche zwischen den Formeln der Hydrüre $C_{14}H_{20}$ und $C_{14}H_{22}$ liegen (Lucas[1]).

Oktohydroanthracen, $C_{14}H_{18}$, wurde von Godchot[2]) nach dem katalytischen Verfahren von Sabatier und Senderens erhalten, wenn man Anthracen bei 200°, Anthrachinon bei 250° oder Tetrahydroanthracen bei 190° hydriert. Es bildet, aus Alkohol kristallisiert, kleine, bei 71° schmelzende, leicht sublimierende Blättchen, die bei 292 bis 295° sieden und deren Lösungen grün fluoreszieren. Das Pikrat, $(C_{14}H_{18})_2 . C_6H_2(NO_3)_3 . OH$, schmilzt bei 80°.

Brom wirkt auf den in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Substitutionsderivaten ein. Das Hauptprodukt stellt das Dibromoktohydroanthracen, $C_{14}H_{16}Br_2$, dar, welches farblose, bei 194° schmelzende Nadeln bildet. Nebenbei wurde flüssiges Bromoktohydroanthracen, $C_{14}H_{17}Br$, und Dibromhexahydroanthracen, $C_{14}H_{14}Br_2$, in Form feiner, gelblicher Nadeln vom Schmelzpunkt 162° erhalten. Chlor liefert ähnlich die folgenden Produkte:

Dichloroktohydroanthracen, $C_{14}H_{16}Cl_2$, Schmelzp. 192°.

Chloroktohydroanthracen, $C_{14}H_{17}Cl$, flüssig.

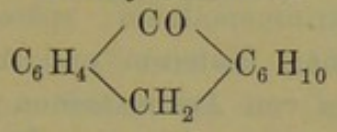
Dichlorhexahydroanthracen, $C_{14}H_{14}Cl_2$, Schmelzp. 159°.

---

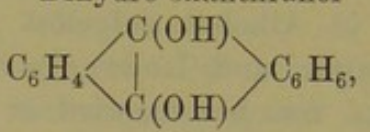
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2510 (1888). — [2]) Compt. rend. **139**, 604 (1904).

Oktohydroanthracen wird bei energischer Oxydation in Anthrachinon verwandelt. Chromsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf seine Lösung in Eisessig unter Bildung der folgenden beiden Körper (Godchot[1]) ein:

Hexahydroanthron



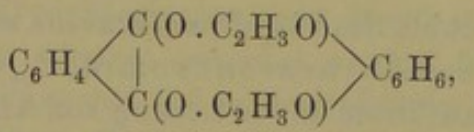
und Dihydro-oxanthranol



welche durch Kristallisation aus Alkohol getrennt werden.

Hexahydroanthron, $C_{14}H_{16}O$, kristallisiert in leicht löslichen Tafeln vom Schmelzpunkt 45,5°, welche Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reduzieren, gegen Reduktionsmittel beständig sind und von einer siedenden Chromsäurelösung in Eisessig zu Anthrachinon oxydiert werden. Das Semicarbazon, $C_{14}H_{16}:N_2H\,CO.NH_2$, schmilzt bei 250°.

Dihydro-oxanthronol, $C_{14}H_{12}O_2$, scheidet sich aus heißem Alkohol in hellgelben, prismatischen Nadeln aus, die bei 159° schmelzen und deren Lösungen von einer Spur Alkali dunkelrot gefärbt werden. Bei stärkerer Oxydation, sowie durch Einwirkung von Brom auf die Lösung des Körpers in Schwefelkohlenstoff geht er in Anthrachinon über. Das Diacetylderivat,



bildet farblose, bei 220° schmelzende Nadeln, deren Lösungen in Alkohol und Eisessig prächtig blau fluoreszieren.

Hexahydroanthracen, $C_{14}H_{16}$, erhielten Gräbe und Liebermann[2]) durch Erhitzen von Dihydroanthracen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rotem Phosphor auf 200 bis 220°. Der Körper siedet bei 290° und kristallisiert in Blättchen, die bei 63° schmelzen. Durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt er in Anthracen und Wasserstoff.

Ein höheres Homologe, das 1-Methylhexahydroanthracen, $C_{14}H_{15}.CH_3$, entsteht durch Erhitzen von o-Benzophenondicarbonsäure, $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 190 bis 200°. Es kristallisiert in Blättchen, die zwischen 60 und 70° schmelzen. Mit Chromsäure und Eisessig oxydiert, geht es in 1-Methylanthrachinon über (Gräbe und Juillard[3]).

Tetrahydroanthracen, $C_{14}H_{14}$, wird als Hauptprodukt erhalten, wenn Wasserstoff, welcher mit Anthracendampf beladen ist, über molekulares Nickel bei 250° geleitet wird (Godchot[4]). Es kristallisiert aus Alkohol in Blättchen, die bei 89° schmelzen und siedet bei 309 bis 313°. Seine Lösungen, welche schön blau fluoreszieren, werden von Pikrin-

[1]) Compt. rend. **140**, 250 (1905). — [2]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 273 (1870). — [3]) Ibid. **242**, 256 (1887). — [4]) Compt. rend. 139, 604 (1904).

säure rot gefärbt. Chromsäure und Eisessig verwandeln den Kohlenwasserstoff in Anthrachinon, Chlor und Brom in γ-Dihydroanthracen.

Dihydroanthracen, $C_{14}H_{12}$, entsteht leicht durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Anthracen. Der Körper wurde zuerst von Gräbe und Liebermann[1]) beim Behandeln von Anthracen, welches in Alkohol aufgelöst ist, mit Natriumamalgam, später von Bamberger und Lodter[2]) mit metallischem Natrium und Alkohol erhalten. Am besten wird er beim Kochen von Anthrachinon (20 g) mit Jodwasserstoffsäure (80 g vom spez. Gew. 1,8) und weißem Phosphor (6 g) während einer Stunde dargestellt (Liebermann und Topf[3]). Dihydroanthracen kristallisiert aus Weingeist in großen, monoklinen Tafeln oder weißen Nadeln, die bei 108,5° schmelzen, bei 313° sieden und in Nadeln sublimieren. Seine Lösungen zeigen blaue Fluoreszenz. Von Chromsäure wird es zu Anthrachinon oxydiert. Da Brom kein Additionsprodukt liefert, sondern Dibromanthracen erzeugt, hat Dihydroanthracen die Konstitution

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4.$$

Konzentrierte Schwefelsäure führt es in Anthracen über. Ebenso entsteht letzteres beim Erhitzen von Dihydroanthracen auf dunkle Rotglut.

Substitutionsprodukte des Dihydroanthracens sind das Anthracenchlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, und Anthracenbromid, $C_{14}H_{10}Br_2$, welche durch Einleiten von Chlor bzw. Brom in die Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff bei 0° entstehen (Perkin[4]). Sie sind fest, aber unbeständig und zerfallen leicht in Chlor- bzw. Bromanthracen und Chlor- bzw. Bromwasserstoff.

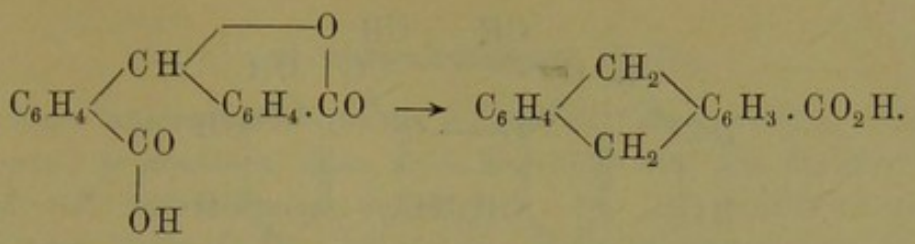
Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht aus dem Dihydroanthracen das sogenannte Nitrit, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{——}\\C(NO_2)_2\end{matrix}>C_6H_4$, welches bei 125° unter Zersetzung schmilzt[5]).

Hydroderivate der Anthracencarbonsäuren.

Dihydroanthracen-α-carbonsäure, $C_{14}H_{11}.CO_2H$, entsteht, wie Gräbe und Juillard[6]) gefunden haben, bei der Reduktion des Laktons der Benzhydrolcarbonsäure (4 Tle.) mit Jodwasserstoffsäure (5 bis 6 Tle.) und rotem Phosphor (1 Tl.), während acht Stunden auf 180 bis 190°:

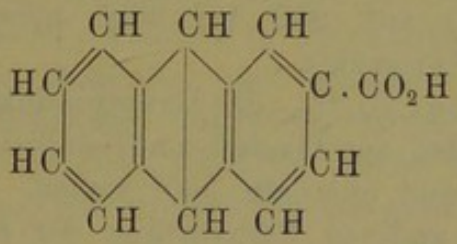
---

[1]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 265 (1870). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3076 (1887). — [3]) Ann. Chem. Pharm. 212, 5 (1882). — [4]) Journ. Chem. Soc. 31, 209 (1877). — [5]) Liebermann und Landshoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 467 (1881). — [6]) Ann. Chem. Pharm. 242, 256 (1887).



Sie kristallisiert aus Alkohol in gelben, bei 209° schmelzenden Nadeln und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Anthrachinon-α-carbonsäure.

Wie Börnstein[1]) gezeigt hat, geht die β-Anthracencarbonsäure



durch Einwirkung von Natriumamalgam sowie von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor leicht in hydrierte Derivate über, unter denen folgende drei rein erhalten werden.

Hexahydroanthracen-β-carbonsäure, $C_{14}H_{15}.CO_2H$, entsteht, neben anderen Hydroderivaten, von denen es durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol getrennt werden kann, beim Erhitzen der Anthracencarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und Phosphor auf 220 bis 230°. Sie kristallisiert aus Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in feinen Nadeln, aus Alkohol in warzigen Aggregaten, die bei 232° schmelzen und in Lösung eine geringe, blaue Fluoreszenz zeigen.

Tetrahydroanthracen-β-carbonsäure, $C_{14}H_{13}.CO_2H$, wird bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure auf die alkoholische Lösung der β-Anthracencarbonsäure erhalten. Sie ist leichter löslich als die nebenbei entstehende, unten beschriebene Dihydrosäure und schmilzt bei 164 bis 165°.

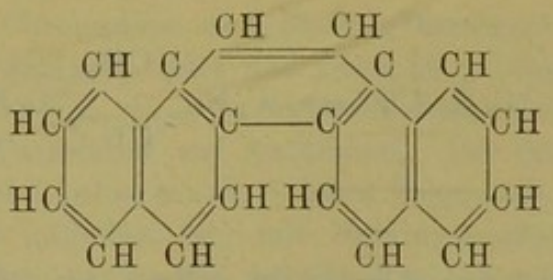
Dihydroanthracen-β-carbonsäure, $C_{14}H_{11}.CO_2H$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in sternförmig gruppierten Blättchen, die bei 203° schmelzen und in Lösung schwach blau fluoreszieren.

h) Hydroderivate des Picens.

Vom Picen, $C_{22}H_{14}$, welchem nach den neueren Untersuchungen[2]) die Konstitution

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2612 (1883). — [2]) Vgl. Hirn, ibid. **32**, 3341 (1899).



beigelegt wird, sind die beiden folgenden Hydroderivate dargestellt worden, welche durch 12 bis 16 stündiges Erhitzen von Picen (1 Tl.) mit Jodwasserstoffsäure (5 bis 6 Tle. vom spez. Gew. 1,7) und rotem Phosphor (1,25 Tle.) auf 250 bis 260° nebeneinander entstehen (Liebermann und Spiegel[1]).

Perhydropicen, $C_{22}H_{36}$, das Hauptprodukt der Hydrierung, ist kristallinisch und bildet, aus Alkohol umkristallisiert, weiße Nadeln, die bei 175° schmelzen und oberhalb 360° sieden. In seinem Verhalten schließt es sich den anderen Perhydrüren der kondensierten Benzolkohlenwasserstoffe an. Über Zinkstaub destilliert, geht es wieder in Picen über.

Eikosihydropicen, $C_{22}H_{34}$, ist flüssig und siedet oberhalb 360°.

2. Sesquiterpene, Diterpene und Polyterpene.

In den ätherischen Ölen ist eine Anzahl von höher molekularen Kohlenwasserstoffen beinahe ebenso reichlich wie die Terpene vertreten, welche die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{30}$, $C_{30}H_{48}$ und $C_{40}H_{64}$ besitzen. Wie die Terpene, $C_{10}H_{16}$, sind die genannten als Sesquiterpene, Diterpene, Tri- und Tetraterpene bezeichneten Kohlenwasserstoffe als Polymerisationsprodukte der alicyklischen Hemiterpene, C_5H_8, anzusehen (Wallach[2]). Während aber die Untersuchung der Terpene insoweit als abgeschlossen zu betrachten ist, als ihre Konstitution meistens festgestellt und zum Teil auch die Synthese durchgeführt ist, liegen die Verhältnisse bei den höher molekularen Sesqui- Di- und Polyterpenen wegen ihres mehr komplizierten Baues weit ungünstiger. Sogar für die Glieder der einfachsten Klasse, der Sesquiterpene, ist die Aufklärung der Konstitution seit dem Jahre 1887, als Wallach seine ersten Versuche über diese Körperklasse begann, kaum weiter vorgeschritten. Durch Feststellung des Additionsvermögens für Halogenwasserstoff, Wasserstoff usw. konnte bisher nur ein Einblick über die Anzahl der in ihrem Molekül vorhandenen Kohlenstoffringe gewonnen werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 78 (1887). — [2]) Ibid. 238, 78 (1887).

a) Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$.

Man unterscheidet nach Wallach[1]) zwei Reihen von Sesquiterpenen, je nachdem diese zwei Moleküle oder ein Molekül Halogenwasserstoff aufzunehmen vermögen. Da ein Kohlenwasserstoff der homologen Reihe C_nH_{2n-6}, welcher durch Addition von zwei Molen Chlorwasserstoff gesättigt wird, offenbar nur eine weitere Ringbindung enthält, so ist in den Sesquiterpenen dieser Klasse ein bicyklisches System vorhanden. Ein Kohlenwasserstoff derselben Reihe, der von nur einem Mol Halogenwasserstoff abgesättigt wird, muß dagegen einen dreifachen Kohlenstoffring enthalten. Es lassen sich demgemäß die Sesquiterpene in zwei Klassen, nämlich in dicyklische und tricyklische Verbindungen, einteilen; außerdem sind einzelne Sesquiterpene bekannt, welche in dieser Beziehung nur wenig untersucht sind. Die erstere Klasse hätte eigentlich ihren Platz im dritten Abschnitt unter der alicyklischen Verbindung mit zwei Ringkernen gehabt. Aus systematischem Grunde werden sie aber hier zusammen mit ihren übrigen Isomeren behandelt.

Die Sesquiterpene sieden im allgemeinen zwischen 250 und 280° und besitzen ein spezifisches Gewicht, welches 0,90 übersteigt. Sie sind meistens schwach gelblich gefärbt; viele zeigen wegen Beimengung von sauerstoffhaltigen Verbindungen nicht selten eine grüne bis blaue Färbung, welche besonders dann häufig zu beobachten ist, wenn sie durch Wasserabspaltung von den entsprechenden Terpenalkoholen gewonnen sind. Die Sesquiterpene verharzen ebenso leicht wie die Terpene, sind dickflüssiger als diese und in Alkohol schwer löslich. Sie kommen häufig in der Natur zusammen mit den Sesquiterpenalkoholen vor, welche die Zusammensetzung $C_{15}H_{25}.OH$ besitzen. Mehrere Sesquiterpene (z. B. Cloven) sind nur auf künstlichem Wege, durch Wasserabspaltung aus den letzteren, dargestellt worden. Vereinzelt (z. B. beim Caryophyllen) ist es im Gegenteil gelungen, den Kohlenwasserstoff durch Erhitzen mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure zu einem Alkohol zu hydratisieren.

Die Sesquiterpene addieren, außer Halogenwasserstoffen, auch Halogene, Nitrosylchlorid sowie die Elemente des Stickstofftrioxyds bzw. -tetroxyds, unter Bildung von Nitrosochloriden, die hier wie bei den Terpenen dimolekular auftreten, von Nitrositen, Nitrosaten usw.

Außer den eigentlichen Sesquiterpenen scheinen auch „olefinische" Sesquiterpene in der Natur vorzukommen, die ein niedrigeres spezifisches Gewicht besitzen und niedriger sieden. Ein derartiger, bei etwa 255° siedender Kohlenwasserstoff (Dichte 0,873) ist von Semmler[2]) in der Eberwurzel (von *Carlina acaulis*) aufgefunden worden. Auch die Thujaöle enthalten Fraktionen vom Siedepunkte der Sesqui-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **271**, 285 (1892). — [2]) Chem. Ztg. **13**, 1158 (1889).

terpene, welche durch einen auffallend niedrigen Siedepunkt ausgezeichnet sind[1]). Nach Schreiner und Kremers[2]) soll jedoch ersterer Kohlenwasserstoff monocyklisch gebaut sein, die der Thujaöle vielleicht eine offene Kette besitzen.

Außer Wallach haben sich die zuletzt genannten Forscher sowie v. Soden mit der Chemie der Sesquiterpene eingehender beschäftigt.

1. Bicyklische Sesquiterpene.

Cadinen, $C_{15}H_{24}$, wurde von Wallach[3]) ein ungemein verbreitetes, linksdrehendes, von Soubeiran und Capitaine[4]) entdecktes Sesquiterpen bezeichnet, welches im Kadeöl (*Oleum cadinum*), ferner im Fichtennadelöl, Latschenkieferöl, deutschem und schwedischem Kiefernadelöl, Wacholderbeeröl, Sadebaumöl, Cedernholzöl, Cubebenöl, Betelöl, Campheröl, Paracotorindenöl, Asa foetida-, Galbanum- und Weihrauchöl, Wermutöl, Goldrutenöl, Patschuliöl, Pfefferminzöl, Ylang-Ylang- und Angosturarindenöl vorkommt[5]). Es wurde von Wallach[3]) näher untersucht.

Cadinen kommt, soweit bekannt, in der Natur nur linksdrehend vor. Es wird leicht aus den bei 260 bis 280° siedenden Anteilen von *Oleum cadinum* in reinem Zustande erhalten. Diese Fraktion wird mit der doppelten Menge Äther verdünnt, und Chlorwasserstoff eingeleitet. Dem nach Abdestillieren bzw. Verdunsten des Äthers abgeschiedenen und aus Essigester umkristallisierten Dihydrochlorid, $C_{15}H_{26}Cl_2$ (Schmelzpunkt 117 bis 118°), wird dann Chlorwasserstoff durch Kochen mit Anilin oder Natriumacetat und Eisessig entzogen (Wallach[6]).

Reines Cadinen siedet bei 274 bis 275° und besitzt das spez. Gew. 0,918 bei 20°; $[\alpha]_D = -98{,}56°$. Für den Kohlenwasserstoff hat Kanonnikow[7]) eine Strukturformel aufgestellt, welche aber bis jetzt ohne experimentelle Stütze dasteht.

Außer dem oben genannten Dihydrochlorid bildet Cadinen ein Dihydrobromid, $C_{10}H_{26}Br_2$, und ein Dihydrojodid, welche bei 124 bis 125° bzw. 105 bis 106° schmelzen. Wie in der Terpenreihe zeigen die Schmelzpunkte bei diesen Verbindungen von den Hydrochloriden an zu den Hydrojodiden hin abnehmende Werte.

Beim Erhitzen des Dihydrochlorids mit starker Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,96) 15 Stunden lang auf 180 bis 200° werden dem Cadinen vier Atome Wasserstoff hinzuaddiert, unter Bildung von Perhydro-

---

[1]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle (Berlin 1899), S. 182. — [2]) Chem. Centralbl. **1901**, II, 1226. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **238**, 78 (1887); **271**, 297 (1892); **279**, 391 (1894). — [4]) Ibid. **34**, 323 (1840). — [5]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle (Berlin 1899), S. 183. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **252**, 150 (1889); **271**, 297 (1892). — [7]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 573 (1899); Chem. Centralbl. **1899**, II, 860.

cadinen, $C_{15}H_{28}$, einem gesättigten Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 257 bis 260° und spez. Gewicht 0,872 bei 18° (Wallach und Walker[1]).

Schreiner und Kremers[2]) haben außerdem nach den gewöhnlichen Methoden folgende Verbindungen dargestellt: das Nitrosochlorid, ein bei 93 bis 94° schmelzendes weißes Kristallpulver, und das Nitrosat von dem Schmelzpunkt 105 bis 110°.

Caryophyllen, $C_{15}H_{24}$, welches von Wallach und Walker durch Überführung in den unten erwähnten Caryophyllenalkohol als selbständiges Sesquiterpen charakterisiert wurde, kommt im Nelken- und Nelkenstielöl, im Copaivabalsamöl, sowie im Öle von *Canella alba* vor. Es wurde, außer seitens der genannten Forscher, von Schreiner und Kremers[3]) genauer untersucht, denen es gelang, kristallisierte Additionsprodukte des Kohlenwasserstoffs zu erhalten und durch Darstellung eines gut charakterisierten Dihydrochlorids zu zeigen, daß derselbe zwei Doppelbindungen enthält.

Caryophyllen ist nicht in reiner Form isoliert und seine physikalischen Konstanten daher nicht genau festgestellt worden. Der Siedepunkt liegt bei 258 bis 259° unter gewöhnlichem Druck, bei 136 bis 137° unter 20 mm Druck, das spezifische Gewicht beträgt 0,9034 bei 20° und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -8{,}89$.

Das Dihydrochlorid, $C_{15}H_{26}Cl_2$, wird erhalten, wenn das von Wallach und Walker durch Sättigen von Caryophyllen mit Chlorwasserstoff erhaltene flüssige Hydrochlorid mit Alkohol abgekühlt wird, und schmilzt bei 69 bis 70°. Beim Kochen mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat entsteht ein Sesquiterpen, welches wahrscheinlich mit Cloven identisch ist und folgende Konstanten zeigt: $D^{20} = 0{,}9191$; $[\alpha]_D = -35{,}39$ (Schreiner und Kremers).

Außerdem sind von den oben genannten Forschern folgende additionelle Derivate des Caryophyllens dargestellt:

Das Nitrosochlorid, $(C_{15}H_{24}NOCl)_2$, ist bimolekular und zeigt den Schmelzpunkt 158°. Es gibt mit Benzylamin zwei Nitrolamine, von denen das α-Caryophyllennitrolbenzylamin bei 167°, das β-Caryophyllennitrolbenzylamin bei 128° schmilzt.

Das Nitrosit, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, bildet blaue, bei 113° schmelzende Nadeln; $[\alpha] = +103°$. Beim Belichten seiner alkoholischen Lösung entsteht das nur noch schwach rechtsdrehende α-Nitrosit vom Schmelzpunkt 113 bis 114°. Wird die benzolische Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird das bei 146 bis 148° schmelzende farblose β-Nitrosit gewonnen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **271**, 295 (1892). — [2]) Chem. Centralbl. **1899**, II, 1119. — [3]) Ibid. **1899**, II, 943, 1119; **1902**, I, 41; vgl. Dieselben und James, ibid. **1899**, I, 108.

Das Nitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, schmilzt bei 148 bis 149° und gibt mit Benzylamin das oben genannte β-Caryophyllennitrolbenzylamin.

Der Caryophyllenalkohol, $C_{15}H_{25}.OH$, wurde von Wallach und Walker durch Erwärmen des bei 250 bis 260° siedenden Anteiles des Nelkenöles mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es siedet ohne jede Zersetzung bei 287 bis 289°, ist fast geruchlos und schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 96°. Das Hydroxyl befindet sich in dem Alkohol in besonders fester Bindung. Erst beim Erhitzen desselben mit Phosphorpentoxyd auf nahezu den Siedepunkt wird Wasser abgespaltet. Der entstehende Kohlenwasserstoff stellt aber nicht Caryophyllen sondern Cloven (s. unten) dar. Der Alkohol entsteht demnach aus dem Caryophyllen unter Umlagerung. Bei der Einwirkung von Phosphorhaloiden auf ersteren werden die entsprechenden Haloidäther gebildet. Das Chlorid, $C_{15}H_{25}Cl$, siedet bei 293 bis 294° und schmilzt bei 63°, das Bromid, $C_{15}H_{25}Br$, und das Jodid, $C_{15}H_{25}J$, zeigen die Schmelzpunkte 61 bis 62 bzw. 61°.

Das Nitrat des Caryophyllenalkohols, $C_{15}H_{25}.O.NO_2$, schmilzt bei 96°; das Acetat, $C_{15}H_{25}.O.C_2H_3O$, aus dem obigen Jodid mit Natriumacetat erhalten, ist zum Teil fest und kann aus Methylalkohol umkristallisiert werden; das Phenylurethan, $C_{15}H_{25}.O.CO.NHC_6H_5$, schmilzt bei 136 bis 137° (Wallach und Tuttle[1]).

Zingiberen, $C_{15}H_{24}$, wurde von v. Soden und Rojahn[2]) in dem Ingweröle entdeckt und durch Verseifen der unter 8 bis 10 mm Druck bei 120 bis 125° übergehenden Anteile mit alkoholischem Kali und erneutes Fraktionieren im Vakuum isoliert. Der Körper, welcher später von Schreiner und Kremers[3]) näher untersucht wurde, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 269 bis 270°, unter 32 mm Druck bei 160 bis 161°, hat bei 20° das spez. Gew. 0,8731 sowie ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -73{,}38°$. Die letztgenannten Forscher haben ferner folgende kristallinische Derivate desselben nach den gewöhnlichen Methoden dargestellt:

Zingiberennitrosochlorid, weißes Pulver, vom Schmelzpunkt 96 bis 97° unter Zersetzung.

Zingiberennitrosit, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, feine Nadeln; Schmelzpunkt 97 bis 98°.

Zingiberennitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, gelbliches Pulver; Schmelzpunkt 86 bis 88° unter Zersetzung.

Zingiberendihydrochlorid, $C_{15}H_{26}Cl_2$, scheidet sich nach 1 bis 2 Tagen aus der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Zingiberen in dem gleichen Volumen Eisessig ab, und kristallisiert aus heißem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 168 bis 169° schmelzen.

---

[1]) Ann. Chem Pharm. **279**, 391 (1894). — [2]) Chem. Centralbl. **1900**, II, 97. — [3]) Ibid. **1901**, II, 1226; **1902**, I, 41.

Humulen, $C_{15}H_{24}$, wurde von Chapman[1]) aus dem Hopfenöl isoliert und später von Fichter und Katz[2]) in einer rechtsdrehenden Modifikation in dem Pappelknospenöl aufgefunden. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 263 bis 266° und besitzt das spez. Gew. $D_{15}^{15} = 0{,}9001$. Mit Brom entsteht ein öliges Tetrabromid, mit Chlorwasserstoff verbindet es sich zu einem ebenfalls öligen Dihydrochlorid. Dagegen sind folgende, unter Affizierung nur einer Äthylenbindung entstehenden Derivate fest und kristallisiert.

Das Nitrosochlorid, $C_{15}H_{24}NOCl$, ist ein kristallinisches Pulver, das sich bei 164° zersetzt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Humulen entsteht zuerst ein blaues, bei 127° schmelzendes Nitrit, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, welches beim Umkristallisieren farblos wird und dann bei 172° schmilzt. Das Nitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, zeigt den Schmelzpunkt 162 bis 163°.

Als Galipen, $C_{15}H_{24}$, bezeichneten Beckurts und Tröger[3]) drei aus den inaktiven, höher siedenden Anteilen des ätherischen Öles der Angosturarinde durch Wasserabspaltung erhaltenen Sesquiterpene. Dieses Öl enthält neben Pinen, Cadinen (S. 1122) und inaktivem Galipen hauptsächlich das Galipol, einen inaktiven, öligen Sesquiterpenalkohol der Zusammensetzung $C_{15}H_{25}.OH$, welcher bei 264 bis 265° siedet und das spez. Gew. 0,9270 bei 20° zeigt. Das Galipol scheint der eigentliche Träger des aromatischen Geruches bei dem Angosturaöl zu sein.

Inaktives Galipen, aus dem inaktiven Bestandteile des Rohöles mittels Phosphorpentoxyd abgeschieden, stellt eine bläulichgrüne Flüssigkeit vom Siedep. 255 bis 260° und dem spez. Gew. 0,912 bei 19° dar. Die Verbindung mit Bromwasserstoff ist ölig.

d-Galipen entsteht durch Erhitzen des Galipols (s. o.) oder der bei 250 bis 280° siedenden Fraktion des Angosturaöles mit Essigsäureanhydrid auf 170° als hellgelbes Öl. Es siedet bei 258 bis 259°; spez. Gew. 0,9110 bei 20°; α_D im 10 cm-Rohr $= +18°$. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich mit zwei Molen Chlor- und Bromwasserstoff.

l-Galipen entsteht dagegen in Form seines bei 123° schmelzenden Hydrobromids, wenn das Rohöl mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt wird. Beim Kochen des Hydrobromids wird l-Galipen vom Siedep. 265° freigemacht. Das Hydrochlorid schmilzt bei 114°.

Über zwei weitere, zu dieser Klasse gehörigen Sesquiterpene, α- und β-Santalen, vgl. S. 1128 und 1129.

2. Tricyklische Sesquiterpene.

Cloven, $C_{15}H_{24}$, kommt nicht in der Natur vor, sondern ist, wie bereits oben erwähnt, von Wallach und Walker[4]) durch Wasser-

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 54, 780 (1895); Chem. Centralbl. **1898**, II, 360. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3183 (1899). — [3]) Arch. Pharm. **235**, 188, 526, 634 (1897); **236**, 392, 491 (1898). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **271**, 294, 298 (1892).

abspaltung von Caryophyllenalkohol vermittelst Phosphorpentoxyd dargestellt worden. Es entsteht vermutlich auch durch Erhitzen von Caryophyllendihydrochlorid mit Natriumacetat und Eisessig[1]) (vgl. S. 1123). Der Siedepunkt liegt bei 261 bis 263°, das spezifische Gewicht beträgt 0,930 bei 18°. Dem Brechungsvermögen nach enthält Cloven eine Äthylenbindung. Bei der Hydratation mit verdünnter Schwefelsäure und Eisessig wird Caryophyllenalkohol nicht zurückgebildet.

Außer Cloven sind keine anderen Sesquiterpene sicher bekannt, welche nur ein Mol Halogenwasserstoff aufzunehmen vermögen.

3. Einzelne weniger untersuchte Sesquiterpene.

Unter dieser Rubrik mögen noch einige Sesquiterpene, deren Sättigungsgrad nicht festgestellt ist, sowie die ihnen entsprechenden Sesquiterpenalkohole kurze Erwähnung finden.

Cedren, $C_{15}H_{24}$, wurde von Walker[2]) in dem durch Destillation des Holzes von *Juniperus virginiana* mit Wasserdampf erhaltenen Cedernöl entdeckt, und wird daraus entweder durch direkte Destillation oder durch Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Sesquiterpenalkohol, dem

Cederncampher oder Cedrol, $C_{15}H_{25}.OH$, mittels Phosphorpentoxyd oder Ameisensäure erhalten. Letzteres siedet unter gewöhnlichem Druck bei 282°, unter 8 mm Druck bei 149 bis 155° und kristallisiert aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 84° (Rousset[3]). Cedrol ist ein tertiärer Alkohol, da es sowohl beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid Wasser abspaltet, wie auch bei der Oxydation mit Chromsäure ein Sesquiterpen (Siedep. 115 bis 117° unter 6,5 mm Druck) liefert. Mit Essigsäureanhydrid wird es doch bei 100° teilweise in einen Essigsäureester, $C_{15}H_{25}.O.C_2H_3O$, eine zähe bei 157 bis 160° (Druck 8 mm) siedende Flüssigkeit, verwandelt.

Cedren siedet bei 262 bis 263°, unter 10 mm Druck bei 131 bis 132° und ist linksdrehend. Es wird von Chromsäuregemisch zu einer Säure, $C_{12}H_{18}O_3$, von Chromsäure in Eisessig zu dem

Cedron, $C_{15}H_{24}O$, oxydiert, ein bei 147 bis 151° unter 75 mm Druck siedendes Keton, welches ein Oxim, $C_{15}H_{24}:NOH$, vom Siedepunkt 175 bis 180° (Druck 8 mm) liefert. Es enthält die Gruppe $-CO.CH_3$, weil es mit Natriumhypobromit Jodoform abscheidet. Bei der Reduktion seiner feucht-ätherischen Lösung mit Natrium entsteht ein Alkohol, das

Isocedrol, $C_{15}H_{25}.OH$, welches mit Cedrol nicht identisch ist und unter einem Druck von 7 mm bei 148 bis 151° siedet (Rousset).

---

[1]) Schreiner u. Kremers, Chem. Centralbl. 1902, I, 41. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 39, 247 (1841); 48, 35 (1843); vgl. Bericht von Schimmel u. Co., Oktober 1897, S. 12, Anm. — [3]) Bull. soc. chim. (3) 17, 486 (1897).

Cubeben, $C_{15}H_{24}$, entsteht beim längeren Stehen des Cubebenalkohols (s. unten) über Schwefelsäure oder Erhitzen desselben auf 200 bis 205°. Es siedet bei 255 bis 260°[1]).

Cubebenalkohol oder Cubebencampher, $C_{15}H_{25}.OH$, kommt neben Terpenen, Cadinen und einem nicht untersuchten Sesquiterpen in dem Cubebenöl vor, welches durch Destillation von den alten Früchten (Cubeben) der *Piper cubeba* erhalten worden ist, wogegen frische Cubeben von dem Alkohol frei sind. Er ist linksdrehend und bildet rhombische Kristalle, die bei 70° schmelzen[2]).

Patschulen, $C_{15}H_{24}$, wurde zuerst von Montgolfier[3]) durch Behandlung des Patschulicamphers mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung desselben erhalten. Später stellten es Wallach und Tuttle[4]) durch Erhitzen des Patschulicamphers mit saurem, schwefelsaurem Kalium auf 180° dar. Es riecht cedernartig, siedet bei 254 bis 256° und zeigt bei 23° das spez. Gew. 0,939; $[\alpha]_D = -42{,}1$.

Patschulialkohol, $C_{15}H_{25}.OH$, welcher früher Patschulicampher genannt wurde, kommt in dem Patschuliöl vor, welches durch Destillation der Blätter und jungen Spitzen von *Pagostemon patchouli* mit Wasser gewonnen wird, einer *Labiatae*, welche in Indien wächst. Beim längeren Stehen scheidet es den Alkohol in festem Zustande ab. Derselbe wurde zuerst von Gal[5]) untersucht, welcher ihm die Zusammensetzung $C_{15}H_{28}O$ beilegte, die von Montgolfier[6]) in die auch später als richtig erkannte Formel $C_{15}H_{26}O$ abgeändert wurde. Wallach und Tuttle[7]) untersuchten ihn dann näher.

Patschulialkohol kristallisiert in hexagonalen, bei 56° schmelzenden Prismen, siedet bei 296° und ist stark linksdrehend. Die durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren entstehenden Haloidäther sind sehr unbeständig und zerfallen leicht unter Bildung von Patschulen.

Nach einer späteren Untersuchung von v. Soden und Rojahn[8]) enthält das Patschuliöl, außer dem Patschulialkohol, wahrscheinlich noch einen zweiten Sesquiterpenalkohol und zwei Sesquiterpene. Das eine siedet bei 264 bis 265° ($D = 0{,}9335$; $[\alpha]_D = -58°\,45'$) und gibt ein flüssiges Hydrochlorid. Es gleicht am meisten dem Cedren, ist aber damit nicht identisch. Das zweite Sesquiterpen zeigt den Siedepunkt 273 bis 274° und das spez. Gew. 0,930 bei 15°; $\alpha_D = -0°\,45'$. Das Hydrochlorid ist ebenfalls flüssig.

---

[1]) Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 189 (1877). — [2]) Müller, Ann. Chem. Pharm. **2**, 90 (1832); Blanchet und Sell, ibid. **6**, 294 (1833); Winkler, ibid. **8**, 203 (1833); Schmidt, Arch. Pharm. **191**, 23 (1870); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 188 (1877); Schaer und Wyss, Arch. Pharm. **206**, 316 (1875). — [3]) Compt. rend. **84**, 88 (1877). — [4]) Ann. Chem. Pharm. **279**, 394 (1894). — [5]) Ibid. **150**, 374 (1869). — [6]) Compt. rend. **84**, 88 (1877). — [7]) Ann. Chem. Pharm. **279**, 394 (1894). — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 3353 (1904).

Leden, $C_{15}H_{24}$, entsteht aus dem Ledumalkohol (s. u.) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Rizza[1]), sowie durch Erwärmen mit Schwefelsäure von 50 Proz. (Hjelt[2]). Es siedet bei 255°, besitzt einen charakteristischen Geruch und färbt sich an der Luft bald blau.

Der Ledumcampher oder Ledumalkohol, $C_{15}H_{25}.OH$, kommt, neben einem nicht untersuchten Sesquiterpen, in dem ätherischen Öle des Sumpfporses (*Ledum palustre*) vor und wurde gleichzeitig von Rizza[3]) sowie Hjelt und Collan[4]) daraus in reinem Zustande abgeschieden. Er kristallisiert aus Alkohol in langen, bei 104 bis 105° schmelzenden, schwach riechenden Nadeln, siedet bei 282 bis 283° und ist ein starkes, auf das zentrale Nervensystem wirkendes Gift. Mit Phosphorpentachlorid entsteht ein flüssiges Chlorid, $C_{15}H_{25}Cl$. Gegen Kaliumpermanganat ist der Ledumalkohol indifferent; seinem Verhalten nach ist er ein tertiärer Alkohol.

Santalen, $C_{15}H_{24}$, entsteht beim Behandeln von Santalol, $C_{15}H_{25}OH$, einem bei 310° siedenden Sesquiterpenalkohol, mit Phosphorpentoxyd, als ölige Flüssigkeit, welche bei 260° siedet.

Santalol kommt zusammen mit dem Santalal, $C_{15}H_{24}O$, in dem Sandelholzöl vor, welches vom weißen Sandelholz (*Lignum Santali album*) gewonnen wird. Santalal, welches in größerer Menge vorhanden ist, siedet nicht ganz unzersetzt bei 301 bis 306° und hat bei 15° das spez. Gew. 0,9793; $[\alpha]_D = -14° 42'$. Es wird von Phosphorpentoxyd in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ gespalten, welcher bei 245° siedet (Chapoteaut[5]).

Dieser Kohlenwasserstoff und das Santalal würden also einer wasserstoffärmeren Reihe als die Sesquiterpene bzw. Sesquiterpenalkohol angehören.

Die Resultate der Untersuchung von Chapoteaut sind mit einiger Vorsicht aufzunehmen, da dieser Forscher wahrscheinlich mit einem verfälschten Öl arbeitete, wie aus dem niedrigen spezifischen Gewicht (0,945) des Öles hervorgeht. In der Tat sind andere Forscher in der letzten Zeit zu anderen Resultaten gelangt. Beim Verseifen des ostindischen Sandelholzöles und Fraktionieren des ungelösten isolierte Guerbet[6]) folgende zwei Sesquiterpene, die sich mit Chlorwasserstoff zu öligen Dihydrochloriden, $C_{15}H_{26}Cl_2$, vereinigen und mit Essigsäure bei 180 bis 190° zu Santalenacetaten, $C_{15}H_{24}.O.C_2H_3O$, zusammentreten:

α-Santalen, $C_{15}H_{24}$, vom Siedep. 253 bis 254°, $D^0 = 0{,}9134$ und $[\alpha]_D = -13{,}98$, bildet ein bei 122° schmelzendes Nitrosochlorid,

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **19**, 318 (1887). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 3087 (1895); vgl. Iwanow, Jahresber. **1876**, 909; Tropp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 542 (1875). — [3]) Loc. cit. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2500 (1882). — [5]) Bull. soc. chim. [2] **37**, 303 (1882). — [6]) Compt. rend. **130**, 417, 1324 (1900); Bull. soc. chim. [3] **23**, 217 (1900); vgl. Chapman und Burgess, Chem. Centralbl. **1896**, II, 668.

welches mit Piperidin das α-Santalennitrolpiperidid, $C_{15}H_{24}(NO)(NC_5H_{10})$ vom Schmelzp. 108 bis 109° liefert.

β-Santalen, $C_{15}H_{24}$, vom Siedep. 263 bis 264°, $D^0 = 0{,}9139$ und $[\alpha]_D = -28{,}55$, erzeugt dagegen zwei Nitrosochloride, die durch Umkristallisieren aus 95 proz. Alkohol getrennt werden können und mit Piperidin die folgenden β-Santalennitrolpiperidide liefern.

Das schwerer lösliche β-Nitrosochlorid schmilzt bei 152°, das zugehörige Nitrolpiperidid bei 101°.

Das in Alkohol leichter lösliche β-Nitrosochlorid zeigt den Schmelzp. 106°, das zugehörige Nitrolpiperidid den Schmelzp. 104 bis 105°.

Aus dem Verseifungsrückstand des Sandelholzöles ließ sich durch Wasserdampfdestillation die feste, kristallisierte, bei 157° schmelzende und unter 28 mm Druck bei 183° siedende Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, sowie die nicht flüchtige, ölige Santalsäure, $C_{15}H_{24}O_2$, gewinnen. Letztere siedet bei 210 bis 220° (Druck 20 mm) und läßt sich aus ihren alkalischen Lösungen durch Kohlendioxyd ausfällen. Sie entsteht auch durch Oxydation des Aldehydes Santalal, $C_{15}H_{24}O$, welches in dem ostindischen Öl vorkommt und, vermittelst seines Semicarbazons (Schmelzp. 212°) isoliert, bei 180° unter 40 mm Druck siedet (Guerbet).

Sowohl Guerbet wie v. Soden[1]) fanden, daß die über 300° siedenden Anteile (vornehmlich die Fraktion 303 bis 306°) sich durch Fraktionieren und Überführung in die sauren Phtalsäureester in zwei Sesquiterpenalkohole trennen lassen, die α- und β-Santalol genannt worden sind. Über ihre Zusammensetzung herrscht insoweit Unsicherheit, als ihnen Guerbet die Formel $C_{15}H_{25}.OH$ beilegte, wogegen v. Soden für die Formel $C_{15}H_{23}.OH$ eingetreten ist.

Das α-Santalol siedet nach Guerbet bei 300 bis 301° (unter 13 mm Druck bei 162 bis 163°); $D_0^0 = 0{,}9854$. β-Santatol zeigt den Siedep. 308 bis 310° (unter 14 mm Druck 170 bis 171°); $D_0^0 = 0{,}9868$. Durch Kaliumbisulfat bzw. Phosphorpentoxyd wird aus den Alkoholen Wasser abgespaltet, unter Bildung zweier neuer Sesquiterpene, von denen das aus α-Santalol entstehende α-Isosantalen, $C_{15}H_{24}$, bei 255 bis 256°, das β-Santalen, welches von β-Santalol erhältlich ist, bei 259 bis 260° siedet. α_D wurde für die beiden Kohlenwasserstoffe zu $+0{,}2°$ bzw. $+6{,}1°$ gefunden (Guerbet).

In dem westindischen Sandelholzöl (aus *Amyris balsamifera*) fand v. Soden[2]) zwei Sesquiterpenalkohole, welche in den um 300° siedenden Anteilen vorkommen.

Das höher siedende und in größerer Menge vorhandene sogenannte Amyrol hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{25}.OH$. Es siedet bei 299°, ist sehr dickflüssig, besitzt die Dichte etwa 0,987 bei 15° und eine

---

[1]) v. Soden und Müller, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1082; v. Soden und Göcke, ibid **1900**, II, 478. — [2]) Ibid. **1900**, I, 858; v. Soden und Rojahn, ibid. **1900**, II, 1274; vgl. Dulière, ibid. **1898**, II, 136.

Drehung von etwa + 36°. Der zweite voraussichtlich vorhandene Alkohol siedet niedriger, scheint nach der Formel $C_{15}H_{23}.OH$ zusammengesetzt und optisch inaktiv zu sein. Außerdem enthält das westindische Sandelholzöl in kleiner Menge eine indifferente, bei 117° schmelzende, kristallisierte Substanz, welche Amyrolin, $C_{14}H_{12}O_3$, genannt wurde und anscheinend ein aromatischer laktonartiger Körper ist.

In dem ätherischen Birkenknospenöl kommt nach v. Soden und Elze[1]) ein Sesquiterpenalkohol vor, welcher Betulol genannt wurde und wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{15}H_{23}.OH$ besitzt. Aus der hauptsächlich bei 265 bis 295° siedenden Fraktion des Öles vermittelst des sauren Phtalsäureesters gereinigt, bildet Betulol ein außerordentlich dickflüssiges, schwach nach Weihrauch riechendes Öl, welches bei 284 bis 288° (Druck 743 mm) unter teilweiser Zersetzung siedet (unter 4 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 138 bis 140°). Die Dichte beträgt bei 15° 0,975, die optische Drehung — 35°. Mit Essigsäureanhydrid läßt es sich zu dem Betulolacetat, $C_{15}H_{23}.O.CO.CH_3$, verestern, das unter 4 mm Druck bei 142 bis 144° siedet; $D = 0{,}986$ bei 15°.

Guajin, $C_{15}H_{24}$, welches bei 124 bis 128° unter 13 mm Druck siedet und das spez. Gew. 0,910 bei 20° besitzt, entsteht durch Behandlung von Guajol, $C_{15}H_{25}.OH$, mit Phosphorpentoxyd[2]). Letzteres wird durch Wasserdampfdestillation von Guajac- oder Champacaholz gewonnen. Der Alkohol ist kristallinisch, schmilzt bei 91° und siedet bei 280°.

b) Diterpene, $C_{20}H_{32}$.

Diterpene kommen vielfach in vegetabilischen Harzen und Balsamen vor, sind aber wenig untersucht und wegen ihrer physikalischen Beschaffenheit schwer zu charakterisieren. Sie stellen zähflüssige Öle dar, welche meistens oberhalb 300° sieden, sind ungesättigt und geben überhaupt nur schwierig kristallisierte Additionsprodukte. Unter denselben seien folgende erwähnt.

Copaiven, $C_{20}H_{32}$, kommt in dem Copaivabalsam vor, welcher durch Verletzen der in dem Gebiete des Amazonas und seiner Nebenflüsse bis nördlich nach Guyana, Venezuela und Columbia einheimischen *Copaifera*arten herausfließt.

Die einzigen näher untersuchten Bestandteile des Öles sind die Sesquiterpene Caryophyllen und Cadinen sowie ein Sesquiterpenalkohol[3]). Blanchet[4]) sowie Souberain und Capitaine[5]) erhielten durch Ein-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1636 (1905). — [2]) Wallach u. Tuttle, Ann. Chem. Pharm. **279**, 395 (1894). — [3]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle (Berlin 1899), S. 583; vgl. van Itallie u. Nieuwland, Chem. Centralbl. **1904**, II, 1223. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **7**, 156 (1833). — [5]) Ibid. **34**, 321 (1840).

leiten von Chlorwasserstoff in Copaivaöl ein festes Hydrochlorid, $(C_{10}H_{16}.2HCl)_x$, woraus auf das Vorhandensein eines Diterpens geschlossen worden ist. Bis jetzt liegt es indes nicht isoliert vor.

Colophen, $C_{20}H_{32}$, entsteht beim Behandeln von Terpentinöl mit konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd und von Terpin mit dem letzteren Agens, sowie beim Destillieren von Kolophonium (vgl. auch S. 1110 (Deville[1]). Es ist ein hellgelbes, klebriges Öl, welches bei 318 bis 320° siedet.

Außerdem sind noch andere, mehr oder weniger reine Diterpene, unter den Namen Diterpilen[2]), Camphoterpen[3]), Dicinen[4]), Metaterebenthen[5]), Paracajeputen[6]), Bisabolen[7]), Diterpen aus Sandaracharz[8]), Diterpen aus Pimarsäure[9]) usw., in der Literatur verzeichnet.

c) Triterpene, $C_{30}H_{48}$.

Von den Kohlenwasserstoffen dieser Zusammensetzung sind folgende bekannt, welche gut charakterisiert sind und sich vor den übrigen Polyterpenen durch ihre Kristallisationsfähigkeit auszeichnen.

Der in kaltem Alkohol schwer lösliche kristallisierte Anteil des Elemiharzes, das Amyrin, $C_{30}H_{49}.OH$, läßt sich, wie Westerberg[10]) fand, durch Umkristallisieren seines Acetates in zwei Komponenten trennen, aus denen dann durch Verseifen und Wasserabspaltung die zugehörigen Triterpene, die Amyrilene, $C_{30}H_{48}$, darstellbar sind[11]).

α-Amyrin kristallisiert aus heißem Alkohol in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 180 bis 181°. Das Acetat, $C_{30}H_{49}.O.C_2H_3O$, bildet Blätter, das Benzoat, $C_{30}H_{49}.O.CO.C_6H_5$, lange, platte Prismen, die bei 220 bzw. 192° schmelzen.

β-Amyrin gleicht dem α-Amyrin, aber schmilzt in völlig reinem Zustande erst bei 193 bis 194°. Für sein Acetat und Benzoat wurden die Schmelzpunkte zu 235 bzw. 230° gefunden.

Dextro-α-Amyrilen, $C_{30}H_{48}$, erhielt Westerburg durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf in Ligroin aufgelöstes α-Amyrin. Es ist in Alkohol schwer löslich, siedet erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung und kristallisiert aus Äther in schönen, rhombischen Sphenoiden vom Schmelzpunkt 134 bis 135°. $[\alpha]_D = 109{,}48$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **37**, 192 (1841); **71**, 350 (1849); vgl. Riban, Ann. Chim. Phys. [5] **6**, 40 (1875). — [2]) Lafont, ibid. [6] **15**, 174 (1888). — [3]) Ballo, Ann. Chem. Pharm. **197**, 326 (1879). — [4]) Hell u. Stürcke. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1973 (1884). — [5]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] **39**, 19 (1853). — [6]) Schmidl, Jahresber. **1860**, 481. — [7]) Tucholka, Arch. Pharm. **235**, 296 (1897). — [8]) T. A. Henry, Journ, Chem. Soc. **79**, 1149 (1901). — [9]) Derselbe, ibid., S. 1155. — [10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1242 (1887); daselbst findet sich auch ein Verzeichnis über die frühere einschlägige Literatur. — [11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3834 (1891).

Dextro-β-Amyrilen, wie das α-Isomere aus β-Amyrin dargestellt, kristallisiert aus Benzol in langen rhombischen Prismen, die bei 175 bis 178° schmelzen. $[\alpha]_D = +112{,}19$.

Lävo-α-Amyrilen, $C_{30}H_{48}$, wurde durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf in Benzol aufgelöstes α-Amyrin gewonnen. Es bildet aus Benzol rhombische, bei 193 bis 194° schmelzende Kristalle; $[\alpha]_D = -104{,}9$.

Außer diesen Körpern ist nur noch ein von Kachler[1]) dargestelltes Triterpen bekannt, das bei der Einwirkung von Kalium auf Galbanumöl oder blaues Römisch-Kamillenöl entstehen soll. Der bei 255° liegende Siedepunkt macht, trotz der auf die Formel $C_{30}H_{48}$ stimmenden Molekulargewichtsbestimmung, die Zugehörigkeit des Körpers zu dieser Reihe sehr fraglich.

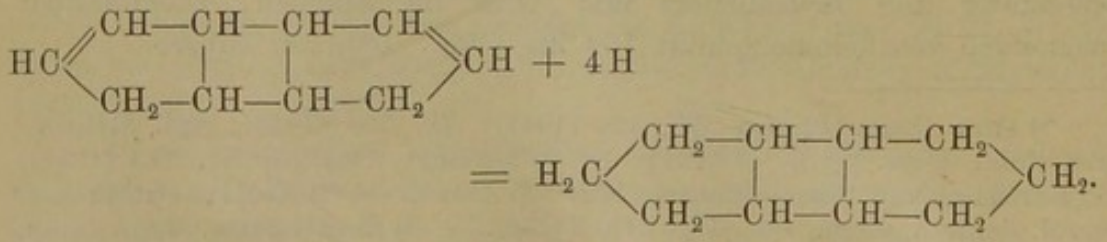
d) Tetraterpene, $C_{40}H_{64}$.

Das von Riban[2]) dargestellte Tetraterebenthen ist die einzige bisher bekannte Verbindung dieser Klasse. Es entsteht durch Schütteln von Terpentinöl (linksdrehendes) mit Antimontrichlorid bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur und stellt ein durchsichtiges, amorphes Harz von muscheligem Bruch und der Drehung $[\alpha]_D = +20°$ dar. Auch das Dihydrochlorid, $C_{40}H_{64} \cdot 2\,HCl$, und das Dihydrobromid, $C_{40}H_{64} \cdot 2\,HBr$, welche durch Einleiten von Chlor- bzw. Bromwasserstoff in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs entstehen, sind amorph.

Tetraterebenthen zerfällt bei der Destillation in Colophen und β-Isoterebenthen, ein bei 176° siedendes Terpen.

Anhang: Tricyklodekane.

Zuletzt wird unter den polycyklischen Gebilden erwähnt das Tricyklodekan, $C_{10}H_{16}$, welches in zwei Modifikationen auftritt und durch Leiten von Wasserstoff, der mit den Dämpfen von Dicyklopentadiën (S. 391) beladen ist, über erhitztes, schwammförmiges Nickel entsteht:

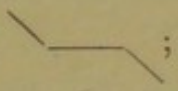
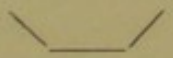


Dabei wird das α-Tricyklodekan gebildet, das bei 193° siedet und bei 80° die Dichte 0,9120 besitzt. Es wird aus Alkohol oder Eis-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 39 (1871). — [2]) Ann. Chim. Phys. [5] **6**, 42 (1875).

essig kristallinisch erhalten, schmilzt bei 77° und besitzt campherartigen Geruch. Wird es mit schwach rauchender Schwefelsäure auf eine den Schmelzpunkt etwas übersteigende Temperatur längere Zeit erhitzt, so geht es in ein Isomeres, das β-Tricyklodekan, über, welches bei 191,5° siedet, bei etwa 9° schmilzt und das spez. Gew. 0,9021 bei 80° besitzt (Eijkman[1]).

Die Isomerie ist wahrscheinlich stereochemischer Art und läßt sich durch die folgenden Formelbilder darstellen, welche die Schnittlinien des gegen die Ebene des Papiers senkrecht stehenden tricyklischen Kernes veranschaulichen sollen:

1.  ; 2.  .

[1]) Chem. Centralbl. **1903**, II, 989.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

(Die fett gedruckten Seitenzahlen weisen auf diejenigen Stellen hin, an welchen die hauptsächliche Beschreibung des betreffenden Körpers zu finden ist.)

A.

Abieten 1110.
Abietinsäure 1108.
Aceto-4-methyl-1-cyklohexanon 653.
Acetonöl 412.
Acetotetramethylen 22.
„ „ „ -carbonsäure 22.
Acetoxycyklobutancarbonsäure 454.
Acetylcampher 988.
„ „ -imin 987.
„ -cyklopropan 431.
„ -1-cyklopropancarbonsäureester-1 431.
„ -2-diketohydrinden 1033.
„ -1-dimethyl-2, 2-cyklobutanessigsäure-3 458.
„ -fenchylamin 1010.
„ -2-hydrinden 1034.
„ -metasantonsäure 1068.
„ -trimethylen 431.
„ „ -carbonsäureester 418.
Acylcampher 97, 987.
Addition von Halogen 399.
Adipinketon 488.
Äthoxy-1-caronsäure 440.
Äthylbornylamin 294.
„ -bromcampher 986.
„ -camphen 993.
„ -campher 285, **986**.
„ -cycloheptan 855.
„ „ -hexan 3, 80, 265, 272, **593**.
„ -1-cyklohexanol-1 625.
Äthylenäthylalkohol 428.
Äthylidencampher 986.
„ -cyklopropan 448.
Äthylisolauronamin 478.
„ -3-menthan 601.
„ -menthon 667.
Aldehyd aus Pinen 932.
Aldehyde 411.
Aldehydo-1-cyklopenten-1 560.
„ -norpinsäure 460.
Alicyklische Verbindungen 1.
Alkamine 249.
Alkohole, Darstellung 407.
Alkylcampher 284, 986.
Alkylidencampher 284, 986.
Allylmenthon 667.
Amidodecylsäure 248.
ζ-Amidoheptylsäure 247.
ε-Amidokapronsäure 247.
Amidothymol 809.
Aminoalkohole 405.
„ -β-alkylindene 891.
„ -borneol 958.
„ -2-bornylen 994.
„ -2-camphan 953.
„ -campher 958.
α-Aminocampher 202, **975**.
Aminocampholakton 500.
α-Aminocampholen 548.
β-Aminocampholen 548.
Aminocampholen, Harnstoff 548.
„ -campholsäure 503.
„ -3-chlor-2-camphan 958.
„ -cyklobutan 263.
„ „ -heptan 855.
„ -1-cyklohepten-2 863.
„ -cyklohexan 257, 263, 265, 269, **610**.
„ -2-cyklohexancarbonsäure-1 686.
„ -3-cyklohexancarbonsäure-1 686.
„ -4-cyklohexancarbonsäure-1 687.
„ -1-cyklohexanol-4 405.
„ -cyklopentan 93, 263, 265, 269, **476**.
„ -2-cyklopenten-1-carbonsäure-äthylester-1 536.
„ -cyklopropan 263, 269, **427**.
„ -dekanaphtene 609.
„ -dihydrocampholytsäure 198, **497**.
β-Aminodihydrocampholytsäure 213.

α- oder 1-Aminohydrinden 1025.
β- oder 2-Aminohydrinden 1026.
Amino-2-hydrindon-1 1030.
„ -lauronsäure 198.
„ -1-menthan 613.
„ -2-menthan 613.
„ -4-menthan 617.
„ -8-menthan 617.
„ -4-menthol-3 628.
„ -1-menthon 664.
„ -8-menthon 665.
„ -methylcyklobutan 452.
„ „ „ „ Harnstoff 452.
„ „ „ „ Thioharnstoff 452.
„ „ „ -hexan 612.
„ -1-methyl-3-cyklohexan 265.
„ -1-methyl-3-cyklopentan 265.
„ -methylcyklopropan 428.
„ -methylen-1-cyklohexancarbonsäure-4 696.
„ -1-oxy-2-hydrinden 1027.
„ -oxymethylencampher 981.
„ -terebenten 936.
„ -3-trimethyl-2, 2, 3-cyklopentancarbonsäure-1 497.
„ -verbindungen, Bildung 402.
Amyrilene 1131.
dextro-α-Amyrilen 1131.
„ -β-Amyrilen 1132.
lävo-α-Amyrilen 1132.
α- und β-Amyrin 1131.
Anemonencampher 942.
Anemonin 937, **942**.
„ -säure 943.
Anemonolsäure 945.
Anemonsäure 944.
Anhydridbildung bei alicyklischen Säuren 368.
α-Anhydrobenzillävulinsäure 582.
β-Anhydrobenzillävulinsäure 582.
Anhydrobisdiketohydrinden 316, 325, **1032**.
„ „ -α-hydrindon 1029.
„ „ -β-hydrindon 1030.
„ -fenchocarbonsäure 1018.
Anilidocyklopenten 541.
Anthracenbromid 1118.
„ -chlorid 1118.
Apocamphersäure 155, 164, 208, 278, 374, **514**.
cis-Apocamphersäure 514.
trans-Apocamphersäure 514.
Artemisin 1048.
Arylalkylcampher 987.
Asymmetrie des Moleküls 348.
Aufspaltung alicyklischer Verbindungen 236, 241.
Austracamphen 12, 147.
Australen 12, 165.
Azelaïnketon 87, **881**.
Azocamphanon 977.

B.

v. Baeyer, Spannungstheorie 26.
Balbianosche Säure 204.
Benzalcampher 292.
„ -2-menthon 666.
Benzocykloheptan 1095.
„ „ -pentadiën 891.
„ „ -undekanon-2 1095.
Benzoleïnsäure 17, 49, **763**.
Benzolhexabromid 589.
„ „ -chlorid 17, 18, **588**.
α-Benzolhexachlorid 588.
β-Benzolhexachlorid 589.
Benzoltrichlorhydrin 17.
Benzoverbindungen 886.
Benzoylcampher 989.
„ Enolform 989.
„ Ketoform 989.
d-Benzoyl-α-carvylamin 805.
l-Benzoyl-α-carvylamin 805.
r-Benzoyl-α-carvylamin 805.
d-Benzoyl-β-carvylamin 805.
l-Benzoyl-β-carvylamin 805.
r-Benzoyl-β-carvylamin 805.
Benzoylcyklopropan 432.
„ -1-cyklopropancarbonsäure-1 432.
„ -2-diketohydrinden 1033.
„ -glykolsäure 17.
„ -2-phenyl-3-cyklopentanon-1-carbonsäure-4-methylester 582.
„ -tetramethylen 22.
„ „ „ -carbonsäure 22.
„ -trimethylencarbonsäureester 418.
Benzylbornylamin 294.
„ -campher 291, 292.
„ -1-cyklohexanol-1 625.
„ -fenacylmethylcyklohexanon 852.
„ -hexahydro-m-toluidin 849.
Benzylidenbisacetylaceton 894.
„ -campher 199, 291.
„ -campholsäure 584.
„ -fenchylamin 1010.
Bicyklische Verbindungen 885.
Bicyklo-[0, 4, 4]-dekangruppe 1043.
„ -[0, 1, 4]-heptadiën-2, 4-carbonsäure-7 919.
„ -[0, 1, 4]-heptan 888, 913.
„ -[0, 2, 3]-heptan 888.
„ -[1, 1, 3]-heptan 888, 924.
„ -[1, 2, 2]-heptan 946.
„ -[1, 2, 2]-heptanon-7 946.
„ -[0, 1, 3]-hexan 903.
„ -[0, 2, 2]-hexan 923.
„ -[1, 1, 2]-hexan 924.
„ -[0, 3, 4]-nonan 1023.
„ -[0, 1, 5]-oktanderivate 922.
„ -[2, 2, 2]-oktanderivate 1041.
„ -[1, 2, 3]-oktanon-6 890, **1041**.
„ -[0, 1, 2]-pentan 897.

Bicyklo-[0, 1, 2]-pentanring 902.
„ -pentanpentanon 489.
Bihydrocarvylamin 132.
„ -laurolakton 500.
Bildungsleichtigkeit verschiedener Ringsysteme 251.
Biphenyldiphenylenäthen 323.
Bisabolen 1131.
„ -cyklane 888.
„ -cyklohexandion-cyklohexanon 671.
„ „ -hexyldiol-1, 1 621.
„ „ -pentadiëncarbonsäure 578.
„ „ -pentadiëncarbonsäuretetrabromid 578.
„ „ -pentenpentanon 324.
„ -diketohydrinden 316.
„ -diphenylbutadiën 469.
„ -hydroxyisophotosantonsäure 1063.
„ -methylcyklohexen-methylcyklohexanon 651.
„ -nitrosocaron 915.
„ „ -carvomenthon 669.
„ „ -menthon 664.
Bornecamphen 148, **998.**
Borneol 9, 148, 152, 196, 197, 206, 299, 381, **954.**
d-Borneol 287, **954.**
l-Borneol 954.
r-Borneol 958.
Bornesit 646.
Bornyläthyläther 285.
d-Bornyläthyläther 957.
Bornylamin 294, 403, **953, 954.**
„ „ -hydrojodid 295.
„ -bromid 949.
„ -carbimid 954.
„ -chlorid 28, 150, 152, 244, 395, **948.**
Bornylen 150, 159, **991.**
d-Bornylen 992.
Bornylenmorpholin 977.
Bornylhydroxylamin 953.
„ -isocyanid 954.
„ -jodid 206, **950.**
d-Bornylmethyläther 957.
Bornylphenylurethan 958.
d-Bornylxanthogensäuremethylester 992.
l-Bornylxanthogensäuremethylester 992.
Brenzkatechin 33.
α-Bromapocamphersäure 515.
β-Bromapocamphersäure 515.
Brom-2-camphan 949.
„ -camphen 999.
α-Bromcamphenilansäure 157, **1005.**
α-Bromcampher 7, 96, 381, 424, **967.**
α'-Bromcampher 967.
β-Bromcampher 967.
π-Bromcampher 968.
α-Bromcampher-α-aldehyd 983.
α-Bromcamphersäure 378, **523.**
β-Bromcamphersäure 525, 967, **970.**
π-Bromcamphersäure 525, **528.**
α-Bromcamphersäureanhydrid 202, 385, **522, 529.**
α-Brom-r-camphersäureanhydrid 531.
α-Bromcampher-π-sulfonamid 971.
α-Bromcampher-β-sulfonbromid 972.
α-Bromcampher-π-sulfonbromid 971.
α-Bromcampher-π-sulfonchlorid 971.
α-Bromcampher-π-sulfonsäure 971.
Bromcamphocarbonsäure 984.
„ „ -lakton 500.
„ -campholsäure 502.
„ -γ-camphylsäure 902.
„ -carveolmethyläther 806.
„ -cyancampher 985.
„ -cyklobutan 244, 263.
„ -1-cyklobutancarbonsäure-1 454.
„ -2-cyklobuten-1-carbonsäure-1 464.
„ -2-cyklobuten-1-carbonsäure-1, Dibromid 464.
„ -cycloheptadiëncarbonsäure 876.
„ „ -heptan 263, **857.**
„ -1-cycloheptancarbonsäure 861.
„ -2-cycloheptancarbonsäure-1 861.
„ -cycloheptancarbonsäuren 872.
„ „ -heptencarbonsäuren 872.
„ „ -hexan 263.
α-Bromcyklohexancarbonsäure 685.
β-Bromcyklohexancarbonsäure 685.
γ-Bromcyklohexancarbonsäure 685.
δ-Bromcyklohexancarbonsäure 685.
α-Bromcyklohexandicarbonsäuren-1, 4 705.
Brom-3-cyklohexen-2-on-1 801.
„ -cyklooktadiën 883.
„ „ -pentan 263, 474.
„ -3-cyklopentandion-1, 2 494.
2-Bromcyklopenten-1-carbonsäure-1 559.
Bromdihydrocampholensulfocarbonsäure 567.
α-Bromdihydro-α-campholytsäure 564.
α-Bromdihydroisolauronolsäure 215.
Bromdiketopentanthrendicarbonsäureäthylester 1104.
„ -2-dimethyl-5, 5-cyklohexandion-1, 3 677.
„ -dioxypentanthren 1103.
„ -fenchen 1021.
„ -fenchon 1016.
„ -formylcampher 983.
„ „ -menthon 666.
α-Bromhexahydrobenzoësäure 50, **685.**
β-Bromhexahydrobenzoësäure 352, **685.**
Brom-2-hexahydroisophtalsäure 773.
2-Bromhexahydroterephtalsäure 42.
α-Bromhexahydroterephtalsäure 44.
α-Bromhomocamphersäure 534.
β-Brom-α-indon-γ-acetessigester 320.
β-Brom-α-indon-γ-malonester 320.
Bromierung der Kohlenwasserstoffe 398.
Brominden 1037.

Brom-3-indenon 1038.
„ -joddioxypentanthren 1103.
„ -2-jod-3-indenon 1039.
5-Brom-3-keto-Δ^4-tetrahydrobenzol 801.
Bromketoxyäthoxydihydropentanthrendicarbonsäureester 1104.
„ -8-menthanon-2 890, 915.
α-Brom-α-methylcampher 980.
Brom-1-methyl-1-indencarbonsäure-2 1040.
2-Brom-α-naphtochinon-3-acetessigester 320.
2-Brom-α-naphtochinon-3-malonester 320.
3-Brom-β-naphtochinon-4-malonester 320.
Brom-1-nitro-1-camphan 402.
„ -2-nitro-2-camphan 951, 952.
„ -3-nitro-2-camphan 952.
α-Brom-α'-nitrocampher 975.
α'-Brom-α-nitrocampher 975.
Bromoktohydroanthracen 1116.
„ -1-oxy-2-hydrinden 1027.
„ -oxynaphtochinon 32.
p-Bromphenylhydrazoncampher 963.
Bromtrioxypentanthren 1102.
Butylbornylamin 294.
Butyrylcampher 988.
„ -fenchylamin 1010.

C.

Cadinen 1122.
„ Dihydrobromid 1122.
„ Dihydrojodid 1122.
Cajeputol 636.
Camphan 151, 206, 281, **947**.
„ -carbonsäure 990.
„ -gruppe 886, 946.
Camphanol 954.
Camphansäure 203, 378, 499.
d-Camphansäure **523**, 529.
r-Camphansäure 531.
cis-π-Camphansäure 526.
trans-π-Camphansäure 525.
π-Camphansänreu 528.
Camphen 11, 12, 112, 147, 148, 158, 167, 196, **995**.
d-Camphen 996.
l-Camphen 996.
r-Camphen 996.
Camphencamphersäure 152, 155, 997, 999.
„ , Darstellung 998.
„ -dibromid 148, 1001.
„ -formeln 149, 997.
„ -glykol 152, 997, **1004**.
„ -hydrobromid 1002.
„ „ -chlorid 150, **1001**.
„ „ -jodid 1002.
Camphenilanaldehyd 156, 158, 924, **1004**.
Campheuilangruppe 156, 924.
„ -säure 156, **1004**.
Camphenilen 1006.
Camphenilnitrit 1000.
Camphenilol 1006.
Camphenilon 153, 157, 565, 924, **1005**.
„ -oxim 245.
Camphenilylchlorid 1006.
Camphenmorpholin 977.
„ -nitronnitrosit 1000.
„ -nitrosit 1000.
Camphenon 202, **977**.
Camphentribromid 1000.
„ -trichlorid 1000.
„ , Verhalten 999.
Camphenilsäure 153, **1005**.
Campher 7, 9, 10, 109, 148, 194, 197, 205, 206, 209, 227, 299, 366, 381, 886, 889, **960**.
d-Campher 287, **961**.
l-Campher 961.
r-Campher 962.
Campher, Substitutionsprodukte 964.
„ Substitutionsprodukte, α-Derivate 964.
„ Substitutionsprodukte, β-Derivate 965.
„ Substitutionsprodukte, π-Derivate 965.
α-Campheraminsäure 198, 222, 498, **520**.
β-Campheraminsäure 198, 213, 222, 497, **521**.
β-Campheraminsäure, Anhydrid 498.
i-α-Campheraminsäure 531.
Campherarten, olefinische 228.
„ -chinon 199, **979**.
„ „ dioxime 980.
„ -dichlorid 950.
„ -glykol 200, **979**.
„ -gruppe 946.
„ -imin 963.
α-Campherisoimid 521.
Camphermethylencarbonsäure 982.
α-Camphernitrilsäure 198, 222, 223, **521**.
β-Camphernitrilsäure 198, 222, 223, **522**.
Camphernitrilsäuren 197.
„ -nitrimin 749.
„ -oxim 245, 402, 749, **963**.
„ -oxyalkylidenverbindungen 988.
„ -phoron 218, 223, 227, 482, **553**, 554.
„ „ Tribromid 554.
„ „ Hydroxylamin 554.
„ „ Oxim 554.
d-Campherpinakon 991.
Campersäure 205, 209, 210, 212, 224, 278, 301, 337, 355, 374, 384, **515**, 553.
d-Campersäure 287, 295, **516**.
„ „ ortho-Ester 516.
„ „ allo-Ester 516.
„ „ Chlorid 518.

d-Camphersäure, Diamid 518.
„ „ Imid 518.
l-Camphersäure 528.
r-Camphersäure 529.
„ „ -ortho-äthylester 530.
„ „ -alloester 531.
Camphersäureanhydrid 213, 288, **517**.
d-Camphersäureanhydrid 517.
Camphersäurediäthylester 285.
i-Camphersäureïmid 531.
β-Camphersäureïsoimid 522.
Camphersäuremonoäthylester 285.
π-Camphersulfonbromid 971.
„ „ „ -chloride 970.
β-Camphersulfonsäure 970, **972**.
π-Camphersulfonsäure 970, 971.
Campher-β-thiol 974.
Camphidin 520.
α-Camphidon 520.
β-Camphidon 520
Camphidone 519.
Camphocarbonsäure 97, 422, 424, **983**.
„ „ -ester 254, 984.
„ „ , Nitril 985.
„ -ceandihydroxysäure 157.
α-Camphoceenamin 548.
β-Camphoceenamin 548.
Camphoceensäure 157, 158, 245, **564**.
„ „ , Nitril 565.
„ -ceonsäure 565.
„Camphoic Acid" 155, **514**.
Campholakton 499.
ψ-Campholakton **500**, 697.
Campholalkohole 13, 483.
β-Campholandiol 486, **551**.
Campholanoxyd 487.
Camphole 956.
Campholen 221, 222, 224, 227, **545**.
α-Campholenamin 565.
α-Campholennitril 212, 245, 404, 549, **566**.
β-Campholennitril 549, **566**.
β-Campholenol 486.
β-Campholenol-1 551.
Campholenoxyd 551.
„ -säuren 422.
α-Campholensäuren 179, 219, 221, 227, 504, 545, **566**.
β-Campholensäuren 219, 221, 225, 227, 545, **566**, 747.
α-Campholensäureamid 548.
β-Campholensäureamid 548.
Campholid 201, 502, 534.
Campholsäure 221, 224, 301, 355, **501**.
„ Anhydrid 502.
„ Amid 503.
„ Nitril 503.
α-Campholytsäure 198, 214, 217, 219, 220, 225, 226, 501, **561**, 563, 901.
α-Campholytsäure, racemische **562**.
β-Campholytsäure 90, 215, 219, 220, 225, 226, 561, **563**.
γ-Campholytsäure 561.
allo-Campholytsäure 198, 561, **562**.
Δ^5-Campholytsäure 564.
cis-trans-Campholytsäure 301, **561**.
Camphononsäure 207, 208, **538**, 539.
Camphonsäure 700.
Camphopyrsäure 155, **514**, 1014.
Camphoronsäure 195, 202, 207, 210, 212.
Camphorylazoimid 976.
„ -malonsäure 534.
„ -ψ-semicarbazid 976.
Camphoterpen 1131.
„ -tricarbonsäuren 528.
cis-π-Camphotricarbonsäure 527.
„ „ „ Anhydridsäure 527.
trans-Camphotricarbonsäure 527.
„ „ „ Anhydridsäure 527.
Camphoylsäure 514.
Camphylamin 404.
α-Camphylamin 549.
β-Camphylamin 549.
Camphylamine 548.
„ -carbinol 959.
„ -glykol 959.
α-Camphylsäure 900.
β-Camphylsäure 902.
Camphylsäuren 900.
α-Camphylsäurechlorid 901.
„ „ „ Anilid 901.
Cantharen **780**, 940.
Cantharidin 937, **938**.
„ -imid 940.
„ -phenylimid 940.
„ -säure 939.
Cantharsäure 940.
„ -imid 941.
„ -oximid 941.
Capronsäure 250.
Carangruppe 886, **913**.
Carbobutyrolaktonsäure 435.
„ -fenchonon 164, 1018, **1042**.
Carbonsäuren, Bildungsmethoden 416.
„ der Cyklopropanreihe 433.
Carboxyapocamphersäure 154.
Carboxylcyklohexyliden-δ-ketocyklohexancarbonsäure 689.
Caron 7, 128, 179, 281, 286, 365, 886, 890, **913**.
d-Caron 914.
l-Caron 914.
r-Caron 914.
Caronsäure 421.
cis-Caronsäure 439.
„ „ Anhydrid 440.
trans-Caronsäure 440.
Carvacrol 116.
Carvacrylamin 810.
Carven 790.

Carvenon 227, 358, 668, **755**, 915, 950.
Carveol 805, **806**.
„ -methyläther 806.
Carvestren 125, 126, 127, 128, 129, 357, 727, **799**, 917.
„ -dihydrobromid 126, **799**.
„ „ -chlorid 799.
„ -hydrochlorid 601.
Carvol 14, 358, **807**.
Carvomenthen 723.
„ -menthol 625, **629**, 668.
„ „ tertiäres 625, **626**.
„ -menthole, optisch-aktive 630.
„ -menthon **667**, 668, 669.
„ „ -bisnitrosylsäure 670.
„ -menthylamin 397, **613**, **614**.
„ „ „ tertiäres 613.
„ „ -bromid 598.
„ „ -chlorid 597.
Carvon 114, 116, 121, 122, 358, 668, **807**, 816, 896.
d-Carvon 287, 791, **808**.
l-Carvon 808.
Carvotanaceton 189, 668, **756**, 812, 915.
„ „ Oxaminooxim 757.
Carvoxim 123, **809**.
Carvylamine 804.
Carylamin 727, 799, **916**.
Caryophyllen 1123.
„ Dihydrochlorid 1123.
„ Nitrosochlorid 1123.
„ -alkohol 1124.
α-Caryophyllennitrolbenzylamin 1123.
β-Caryophyllennitrolbenzylamin 1123.
Caryophyllennitrosit 1123.
„ -nitrosat 1123.
Cederncampher 1126.
Cedren 1126.
Cedrol 1126.
Cedron 1126.
Chinasäure 14, 355, 379, **691**, 692.
„ inaktive 693.
Chinid 379.
Chinit 55, 106, 336, 391, 630, **631**, 632.
Chinoïde Struktur 313.
Chinoïde Umlagerungen 838.
Chinolbildung 839, 840.
Chinole 832.
„ Darstellung 833, 834, 835, 836, 837.
„ Übergang in Benzolverbindungen 841, 842.
Chinondichlorid 674.
„ „ -dibromid 674.
„ -dihydrodicarbonsäureester 35.
„ -tetracarbonsäureester 713.
„ „ -chlorid 674.
Chlorbromcampher 199.
„ -2-brom-2-diketohydrinden 1032.
„ -bromdioxypentanthren 1103.
„ -2-brom-3-indenon 1039.
Chlor-2-camphan 948.
„ -camphen 993, **1000**.
α-Chlorcamphensulfonchlorid 994.
β-Chlorcamphensulfonchlorid 995.
α-Chlorcamphensulfonsäure 994.
β-Chlorcamphensulfonsäure 995.
„ „ „ „ „ Sulfolakton 995.
α- oder 3-Chlorcampher 199, **966**.
„ „ „ „ Isoform 966.
β-Chlorcampher 966.
π-Chlorcampher 967.
„ „ „ -säure 524.
α-Chlorcamphersäureanhydrid 522.
„ „ -r-camphersäureanhydrid 531.
„ „ -campher-π-sulfonamid 971.
„ „ „ -β-sulfonbromid 972.
„ „ „ -π-sulfonbromid 971.
„ „ „ -π-sulfonchlorid 971.
„ „ „ -π-sulfonsäure 971.
Chlorcamphocarbonsäure 984.
„ -1-carvomenthon 670.
„ -cyancampher 985.
„ -cykloheptan 857.
„ -2-cyklohexadiën 802.
„ -3-cyklohexadiën 802.
„ -cyklohexan 298, **586**.
„ -3-cyklohexen-2-on-1 800.
„ -3-cyklopentanon-1, 2 493.
„ -2-dihydrobenzol 802.
„ -diketocyklopentan 32.
„ „ „ „ -carbonsäure 32.
„ -2-diketohydrinden 1032.
„ -diketopentanthrendicarbonsäure-äthylester 1104.
„ -fenchen 1021.
„ „ -hydrochloride 1021.
„ -hydrine 410.
Chlorierung nach Rudewitsch 398.
Chlorindenolon 1032.
„ -1-jod-2-cyklohexan 587.
5-Chlor-3-keto-Δ^4-tetrahydrobenzol 800.
Chlor-2-menthadiën-1, 3 803.
„ -2-menthadiën-2, 6 803.
„ -3-menthen-3 722.
„ -methylindencarbonsäuremethylester 1040.
3-Chlor-β-naphtochinon-4-acetessigester 320.
3-Chlor-β-naphtochinon-4-malonester 320.
Chlor-2-nitro-2-camphan 951.
α-Chlor-α'-nitrocampher 975.
α'-Chlor-α-nitrocampher 975.
Chloroktohydroanthracen 1116.
„ -1-oxy-2-hydrinden 1027.
„ -2-α-phellandren 803.
„ -suberancarbonsäure 860.
„ -tetrahydrocarvonylacetessigester 890.

β-Chlortetrahydronaphtalin 1079.
Chlortrioxypentanthren 1103.
Chromosantonin 1060.
Cinen 792.
Cineol 129, 167, 633, **634**, 635, 637.
Cineolen 723.
Cineolsäure 636.
Cinnamylidenmalonsäure 468.
allo-Cinnamylidenmalonsäure 468.
Citral 229, 231.
Citren 790.
Citronellal 229, 231.
Citronellaoxim 796.
Citrylidencyanessigsäure 233, 234.
Cloven 1125.
Colophen 1131.
Copaiven 1130.
Cubeben 1127.
„ -alkohol 1127.
„ -campher 1127.
Cuminalcampher 292.
Cuminylcampher 292.
α-Cyancampher 201, 292, 422, **985**.
Cyan-1-cyklobutancarbonsäure-1 453.
„ -1-cyklopropantricarbonsäure-1,2,3 447.
Cyklen 160, **933**, **996**, 997.
Cyklische Ketone 391.
„ Ketoxime, Reduktion 404.
Cyklobutan 26, 263, 266, **450**.
„ „ -carbonsäure 264, 301, 304, **454**.
„ „ „ Amid 454.
„ „ „ Anhydrid 454.
„ „ „ Anilid 454.
„ „ „ Chlorid 454.
„ „ „ Nitril 454.
„ „ -dicarbonsäure 302, 310.
„ „ -dicarbonsäure-1,1 277, 279, 301, 303, 304, 309, **453**.
„ „ -dicarbonsäure-1,2 277, 301, 303, 304, **455**.
cis-Cyklobutandicarbonsäure-1,3 457.
„ „ „ -dicarbonsäure-1,3, Anhydrid 457.
trans-Cyklobutandicarbonsäure-1,2 456.
„ „ „ -dicarbonsäure-1,3 456.
Cyklobutandicarbonsäure-1,3 278, 279.
„ „ -1,2-dicarbonsäure 419.
„ „ -dioxalylsäure 464.
„ „ -monocarbonsäure 23.
„ -butanol 264.
„ -butantetracarbonsäure-1,1,2,2 455.
„ -butantetracarbonsäure-1,1,2,2, Anhydrid 455.
„ -butantetracarbonsäure-1,1,2,2, Diamid 455.
„ -butyläthylketon 453.
„ „ -amin 451.
Cyklobutylcarbinol 451.
„ „ -methylalkohol 269.
„ „ „ -amin 240, 244, 269, **452**.
„ „ „ -keton 453.
„ „ -phenylketon 453.
α-Cyklocitral 760.
β-Cyklocitral 233, 234, 760, **761**.
Cyklocitrale 233, 759.
„ citralidencyanessigester 760.
Cyklocitrylidencyanessigsäure 234.
„ -dihydromyrcen 725.
α-Cyklogeraniolen 718, 720.
„ -geraniumsäure 235, 770.
β-Cyklogeraniumsäure 235, 769.
Cyklogeraniumsäuren 769.
„ „ -säurenitrile 769.
„ -heptadiën 268, 270, 274, 275, 324.
„ -heptadiën-1,3 873.
„ -heptadiën-2,7-carbonsäure 875.
„ -heptan 4, 26, 240, 263, 266, 267, 268, 269, 270, 273, 274, 275, 308, 311, **854**.
„ -heptanamin 862.
„ „ -carbonsäure 84, 264, 276, 861, **862**.
„ -heptanol 240, 264, 269, **856**.
„ -heptanon 857.
„ „ -oxim 247.
„ „ -sulfonal 859.
„ -heptatriën 268, 275, **876**.
α-Cykloheptatriën-1,3,5-carbonsäure-1 85, **878**.
β-Cykloheptatriën-1,4,6-carbonsäure-1 85, **879**.
γ-Cykloheptatriën-1,3,6-carbonsäure-1 85, **879**.
δ-Cykloheptatriën-2,4,6-carbonsäure-1 85, **879**.
Cyklohepten 267, 273, 275, 311, **862**.
„ „ -1-carbonsäure-1 302, **870**.
„ „ -2-carbonsäure-1 302, **871**, 872.
„ „ -1-carbonsäureester 881.
„ -hexadiën 30, 268, 270, 274, 275, **776**.
„ -hexadiën-1,3 397, **777**.
„ -hexadiën-1,4 778.
„ -hexadiën-2,5 314.
„ -hexadiën-3,5 314.
„ -hexadiëne 397.
„ -hexadiën-1.3-carbonsäure-1 825.
„ „ -carbonsäureamid 277.
„ -hexan 3, 4, 26, 49, 57, 80, 105, 106, 108, 237, 239, 263, 264, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 280, 284, 298, 307, 308, 391, 394, **585**, 605.
„ -hexane, Isolierung 393.
„ -hexancarbonsäure 96, 264, 276, 425, **684**.

Cyklohexancarbonsäureamid 277, **685.**
„ „ „ -ester 409, **685.**
„ „ -derivate, Bildung 404.
„ „ -dicarbonsäure-1,1 278, **702.**
„ „ -dicarbonsäure-1,2 277, 278, 301, 303, 304, **702.**
„ „ -dicarbonsäure-1,3 48, 278, 420, **703, 704.**
„ „ -dicarbonsäure-1,4 278, 301, 303, 304, **704.**
„ „ -dicarbonsäuren 310.
„ -hexandiol-1,2 630.
„ -hexandiol-1,2, Jodhydrin 631.
„ -hexandiol-1,2, Oxyd 631.
„ -hexandiol-1,4 336, **631.**
„ „ -monoäthyläther 631.
„ „ „ -methyläther 631.
„ -hexandion-1,3 415, **671.**
„ -hexandion-1,4 391, 673.
„ -hexandion-2,5-dicarbonsäure-1,4 707.
„ -hexandion-1,4-dioxim 619.
„ -hexandion-1,4-tetracarbonsäure-2,3,5,6-ester 713.
„ -hexanessig-3-carbonsäure-1 710.
„ „ -hexacarbonsäure-1,2,3,4,5,6 714.
„ „ -hexanon 682.
„ „ -hexol 15.
„ „ -hexol-1,2,3,4,5,6 645.
„ „ -methanol 683.
„ „ -oktocarbonsäure-1,1,2,2,4,4,5,5 **713.**
„ -hexanol 56, 81, 264, 269, 308, 391, 394, **620.**
„ „ Äthyläther 621.
„ „ Benzoat 621.
„ „ Essigester 621.
„ „ Formiat 621.
„ „ Methyläther 621.
„ „ Phtalat, saures 621.
„ „ „ neutrales 621.
„ „ Succinat, saures 621.
„ „ „ neutrales 621.
„ „ Urethan 621.
„ -hexanon 81, 97, 250, 257, 269, 412, **648.**
„ „ Dibenzalverbindung 648.
„ „ -2-carbonsäure-1 688.
„ „ -3-carbonsäure-1 **688,** 706.
„ „ -4-carbonsäure-1 688.
„ „ -diol 740.
„ „ -isoxim 247, 249.
„ „ -oxim 247.
„ -hexanpentol 14, **644.**
„ „ -tetracarbonsäure 48.
„ „ -tetracarbonsäure-1,1,3,3 301, 304, 703, **712.**
„ „ -tetracarbonsäure-1,1,4,4 705, **712.**
Cyklohexantetracarbonsäure-1,2,4,5 713.
„ „ -tricarbonsäure-1,1,4 712.
„ „ -triol-1,3,5 638.
„ -hexatriën 268.
„ -hexen 4, 30, 267, 274, 275, 396, **715.**
„ -hexen-3-ol-1 728.
„ „ -carbonsäure 762.
„ „ -1-carbonsäure-1 763.
„ „ -2-carbonsäure-1 763.
„ „ -3-carbonsäure-3 763.
„ „ -1-carbonsäureamid-1 277.
„ „ -2-carbonsäureamid-1 277.
$\alpha\beta$-Cyklohexenon 739.
$\beta\gamma$-Cyklohexenon 739.
Cyklohexenone 413.
„ „ Anlagerung von Acetessigester 895.
„ -hexentetracarbonsäure-1,2,4,5 776.
„ „ -1-tricarbonsäure-1,3,5 775.
„ -hexyläthylamin 611.
„ „ -amin 81.
p-Cyklohexylaminobenzol 847.
Cyklohexylanilin 611.
„ „ -carbinol 409, **624, 625.**
„ „ -1-cyklohexanol-1 625.
„ „ -diäthylamin 611.
„ „ -dimethylamin 611.
„ „ „ -carbinol 625.
„ „ -isobutylcarbinol 625.
„ „ -methylamin 240, **611.**
„ „ „ -carbinol 625.
p-Cyklohexylphenol 847.
Cyklohexylphenylcarbinol 625.
„ „ „ -methylcarbinol 625.
„ -oktadiën 883.
„ -oktadiën-3,7(?) 884.
„ „ -dibromid 883.
„ -oktadiën-1,3, polymeres 883.
„ -oktan 881.
„ -oktanon 881.
„ -oktatriën 883.
„ -paraffine 1.
„ -pentadiën 5, 268, 270, 274, 322, **574.**
„ „ -chromophor 322.
„ „ -5-oxalester 577.
„ -pentan 2, 26, 93, 263, 264, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 273, 274, 391, **470,** 605.
„ -pentane, Aminoderivate 476.
„ „ Nitroderivate 475.
„ -pentanbuttercarbonsäure 533.
„ „ -carbonsäure 276, **494.**
„ „ „ Nitril 494.
„ „ -dicarbonsäure-1,1 277, 278.
„ „ -dicarbonsäure-1,2 277, 278, 301, 303, 304, 309, 310, **512.**

cis-Cyklopentandicarbonsäure-1, 2 512.
„ „ „ „ , Anhydrid 512.
cis-Cyklopentandicarbonsäure-1, 3 278, 279, 301, 303, 304, **512**.
cis-Cyklopentandicarbonsäure-1, 3 513.
cis-Cyklopentandicarbonsäure-1, 3, Diamid 513.
cis-Cyklopentandicarbonsäure-1, 3, Imid 513.
trans-Cyklopentandicarbonsäure-1, 2 512.
„ „ „ -1, 3 513.
Cyklopentandiol-1, 2 484.
„ „ „ -1, 2, Chlorhydrin 484.
Cyklopentandion-1, 2 493.
„ „ „ -2, 3-dicarbonsäure-1, 4-äthylester 539.
„ „ „ -4, 5-tricarbonsäure-1, 2, 3-äthylester 540.
„ „ -essigsäure 496.
„ „ -hexacarbonsäure-1, 1, 2, 2, 4, 4 535.
„ „ -malonsäure 496.
„ „ -methylidencarbonsäure 560.
„ -pentanol 28, 240, 264, 269, 391, 451, **479**.
„ „ Äthyläther 479.
„ „ -1-essigsäure 496.
„ „ -1-essigsäure-1 560.
„ -pentanon 93, 257, 258, 269, 391, 412, 430, **487**, 488.
„ „ Benzalverbindung 487.
„ „ Tetrabromid 487.
„ „ -2-carbonsäure-1 535.
„ „ -isoxim 249.
„ „ -oxim 247.
„ „ -1-phenylhydrazon 537.
„ „ -sulfonal 490.
„ -pentan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäure 513.
cis-Cyklopentantricarbonsäure-1, 2, 4 535.
trans-Cyklopentantricarbonsäure-1, 2, 4 535.
Cyklopentantrion-2, 4, 5-dicarbonsäure-1, 3-äthylester 540.
Cyklopenten 28, 240, 267, **541**.
„ „ -1-on-3-ol-2 493.
„ „ -3-on-1 551.
„ „ -1-carbonsäure-1 559.
„ „ -1-dicarbonsäure-1, 2 512, **570**.
„ „ -oxyd 484.
„ -propan 2, 26, 263, 264, 266, 269, 389, 390, 393, **426**.
„ „ -carbonsäure 24, 264, 300, 304, **433**.
„ „ -dicarbon-1, 2-essigsäure 445.
„ „ -dicarbonsäuren 24, 421.
„ „ -dicarbonsäuren-1, 1 277, 279, 300, 304, 309, **434**.
Cyklopropandicarbonsäuren-1, 1, Halbnitril 435.
„ -propandicarbonsäuren-1, 2 277, 279, 309, **435**.
cis-Cyklopropandicarbonsäuren-1, 2 **436**, 445.
„ „ -propandicarbonsäuren-1, 2, Methylester 446.
trans-Cyklopropandicarbonsäuren-1, 2 436.
Cyklopropandicarbonsäuren 310.
„ „ -1, 2-dicarbonsäureester 421.
„ „ -gruppe 426.
„ „ , Phenylderivate 449.
„ „ -tetracarbonsäure-1, 1, 2, 2 445.
„ „ -tetracarbonsäure-1, 1, 2, 2, Tetraäthylester 445.
„ „ -tetracarbonsäure-1, 1, 2, 3 442, **446**.
cis-1, 2-trans-1, 3-Cyklopropantetracarbonsäure 446.
Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 2 442.
cis-Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3 442.
trans-Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3 **443**, 921.
„ -Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3, Anhydridsäure 444.
„ -Cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3, Dimethylestermonamid 444.
Cyklopropylcarbinol 433.
Cymol 13.
Cymylhydroxylamin 809.
Cynen 792.

D.

Dambonit 646.
Decylensäure 248.
Dehydrocamphersäure 209, 562, **573**.
„ -camphylcarbinol 959.
„ -fichtelit 1108.
„ -homocamphersäure 201, 208, 538, **574**.
„ -iren 818.
„ -jonen 822.
„ -photosantonsäure 1061, 1062.
Dekahydrofluoren 1106.
„ „ -naphtalin 1043, **1044**.
„ „ „ Monochlorid 1044.
„ „ „ Dichlorid 1044.
„ „ -β-naphtol 1044.
„ „ -β-naphtylamin 1044.
„ „ -β-naphtylketon 1044.
„ „ -retencarbonsäure 1110.
α-Dekanaphten 607.
„ „ Monochlorid 607.
β-Dekanaphten 608.
„ „ Monochloride 608.
Dekanaphtenalkohol 608.
„ -naphtenole 609.
„ „ -säure 511.
„ -naphtylene **608**, 725.

d-Desmotroposantonige Säure 1059.
Desmotroposantonin 1055.
„ „ „ racemisches 1056.
„ -oxymesityloxyd 556.
„ „ -phoron 556.
Diacetylmetasantonsäure 1068.
Diäthylbornylamin 294.
„ -1,3-cyklobutanon-2 453.
„ -1,3-cyklohexan 265, 269, **602.**
„ -1,3-cyklohexanol-2 624.
„ -1,3-cyklohexanon-2 269, **655.**
„ -isolauronamin 478.
„ -tetrahydronaphtylalkin 1082.
Diamine, Darstellung 405.
Diamino-1,2-cyklohexan 618.
„ -1,3-cyklohexan 397, **618.**
„ -1,4-cyklohexan 405, **619.**
„ -3,4-menthan 619, **629.**
„ -3,8-menthan 620.
„ -1,3-m-menthan 619.
„ -1,5-m-menthan 799.
„ -2,6-menthen-8,9 727.
„ -terephtalsäureester 36.
Diazocampher 202, **977.**
Dibrom-1,4-bisnitrosyl-1,4-cyklohexan 675.
„ -campher 382, **969.**
α-Dibromcampher 381.
αα'-Dibromcampher 969.
αβ-Dibromcampher 969.
απ-Dibromcampher 969.
Dibrom-1,2-cycloheptan 863.
„ -1,4-cyklohepten-2 863.
„ -1,2-cyklohexan 587.
„ -1,4-cyklohexan 396, **587.**
„ -1,2-cyklohexancarbonsäure-1 686.
„ -2,3-cyklohexancarbonsäure-1 686.
„ -3,4-cyklohexancarbonsäure-1 686.
αα-Dibromcyklohexandicarbonsäuren-1,4 705.
Dibrom-1,2-cyklopentan 474.
„ -1,2-cyklopentandicarbonsäure-1,2 512.
cis-Dibrom-1,4-cyklopentandiol-2,3 486.
trans-Dibrom-1,4-cyklopentandiol-2,3 486.
Dibrom-2,2-cyklopenten-4-dion-1,3 557.
„ -2,2-cyklopenten-4-dion-1,3, Dibromid 558.
„ -2,5-cyklopenten-4-dion-1,3 557.
„ -2,5-cyklopenten-4-dion-1,3, Dibromid 557.
„ -1,4-cyklopentene 541.
„ -dihydrobenzol 801.
„ „ -α-camphylsäure 900.
„ -β-camphylsäure 902.
„ -2,2-diketohydrinden 1032.
trans-Dibrom-1,4-dinitro-1,4-cyklohexan 675.
trans-Dibrom-1,4-dinitroso-1,4-cyklohexan 675.
Dibromdioxypentanthren 1103.
„ -hexahydroanthracen 1116.
„ -2,3-hexahydroisophtalsäure 44, 773.
„ -1,4-hexahydroterephtalsäure 336.
„ -2,3-hexahydroterephtalsäure 42.
„ -2,5-hexahydroterephtalsäure 42.
„ -1,2-hydrinden 1024.
Dibromidcycloheptadiën 863.
Dibromindon 892.
„ -2,3-indenon 1039.
„ -4,8-menthanol-1 732.
„ -2,6-methyl-4-chinol 844.
„ -2,3-nitro-2-camphan 952.
„ -oktohydroanthracen 1116.
„ -tetrahydro-α-camphylsäure 901.
ββ-Dibromtetrahydronaphtalin 1080.
Dicamphanderivate 990.
„ -dion 325.
Dicamphendion 990.
Dicampher 990.
„ -pinakon 991.
α-Dicamphylsäure 902.
1,2-Dicarbonsäuren 386.
1,3-Dicarbonsäuren 386.
1,4-Dicarbonsäuren 386.
Dichlor-1,4-bisnitrosylcyklohexan 676.
„ -2,2-camphan 950.
α-Dichlorcamphen 995.
Dichlorcampher 968.
α-Dichlorcampher 966.
β-Dichlorcampher 966.
αα'-Dichlorcampher 968.
α-π-Dichlorcampher 969.
Dichlor-1,3-cyklohexadiën-2,6 801.
„ -cyklohexane 298, **586.**
„ -2,5-cyklopenten-4-dion-1,3 558.
„ -cyklopropan 427.
„ -dekanaphten 608.
„ -2,3-dibrom-5,6-cyklohexandion-1,4 674.
3,5-Dichlor-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol 801.
Dichlordihydrodiphenyl 847.
„ -1,4-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäure 829.
„ -2,2-diketohydrinden 1032.
trans-Dichlor-1,4-dinitro-1,4-cyklohexan 676.
„ „ -1,4-dinitroso-1,4-cyklohexan 676.
Dichlorhexahydroanthracen 1116.
„ -1,2-hydrinden 1025.
„ -inden 1037.
„ -2,3-indenon 1038.
„ -oktohydroanthracen 1116.
„ -1,3-phenyl-5-cyklohexadiën 847.
„ -tetrahydronaphtylenglykol 1082, 1083.
„ -trimethylen 281, 427.

Dicinen 1131.
Dicyklobutylketon 453.
„ -dodekatriën 1097.
„ -heptyl 854.
„ -hexenhexanon 649.
„ -hexyl 603.
„ „ -amin 611.
„ „ -carbinol 625.
„ -oktadiën 883.
„ -pentadiën 576.
„ „ Nitrosochlorid 576.
„ „ Nitrosat 576.
„ -pentanpinakon 485.
„ „ „ Anhydrid 485.
Difuralcyklopentanon 489.
Dihydroacenaphtendibromid 1101.
„ -aminolauronolsäure 500.
„ -anthracen 1118.
„ „ -α-carbonsäure 1118.
„ „ -β-carbonsäure 1119.
„ -benzamid 825.
„ -benzaldehyd 824.
$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure 824, 825.
„ „ „ Amid 825.
„ „ „ Dibromid 825.
„ „ „ Tetrabromid 825.
Dihydrobenzol 30, 54, 55, 57, 283, 312, 396, 776.
$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol 314, 777.
$\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzol 314, 778.
Dihydrobenzolchromophor 322.
„ -camphen 1002.
„ -camphersäure 666.
„ -camphoketon 492.
„ -campholenlakton 220, 505, 506.
α-Dihydrocampholensäure 504.
Dihydro-α-campholytsäure 497.
„ -camphoron 492.
„ -carveol 121, 122, 123, 668, 734, 740, 758, 813.
d-Dihydrocarveolxanthogenat 791.
Dihydrocarvon 126, 128, 740, 741, 757, 758, 759, 813, 950.
„ „ -hydrobromid 128.
„ -carvylamin 726, 816.
„ „ -diamin 727.
„ -chlorcymol 802.
„ -cuminalkohol 193, 911.
„ „ -säure 825.
„ -diamidopyromellitsäureäthylester 831.
„ -eucarvon 860, 868, 870.
„ -eucarveol 868, 919.
„ -eucarvylamin 868.
„ -fencholennitril 1017.
„ -isacetophoron 655.
„ -isocampher 670, 749.
„ -isolaurolen 591.
„ -isolauronolsäure 215, 497, 901.
„ -isolauronsäure 698, 699.
„ -isosantinsäure 1053.
Dihydrolimonen 724.
„ -mesitylen 99, 782.
„ -naphtalin 73, 74, 1086.
„ „ -carbonsäuren 1087.
„ -naphtalsäure 1088.
„ -α-naphtoësäure 78, 1088.
Δ^{1}-Dihydro-α-naphtoësäure 301, 305, 1088.
Δ^{2}-Dihydro-α-naphtoësäure 302, 305, 1088.
Δ^{2}-Dihydro-β-naphtoësäure 302, 305, 1088.
Δ^{3}-Dihydro-β-naphtoësäure 302, 1088.
Dihydronaphtol 75.
„ -β-naphtol 1087.
„ -oxanthranol 1117.
„ -oxyphenylessigdicarbonsäure 831.
„ -phellandren 139, 724.
„ -phtalsäuren 45.
$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure 828.
$\Delta^{2,4}$-Dihydrophtalsäure 5, 301, 359, 827.
$\Delta^{2,5}$-Dihydrophtalsäure 359.
$\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure 301, 305, 827.
$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure 301, 358, 376, 828.
Dihydropinen 924.
„ -pulegenol 483.
„ -pulegenon 492.
„ -resorcin 54, 89, 671, 672.
„ „ Dicyanhydrin 672.
„ „ -hydrobromid 801.
„ „ -hydrochlorid 801.
„ -santinsäure 1053.
„ -shikimisäure 354.
„ -terephtalsäuren 39, 41, 43, 44, 255, 313, 828.
$\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäuren 828.
$\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäuren 709, 829.
$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäuren 358, 829.
$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäuren 336, 423, 829.
$\Delta^{1,3}$-Dihydrotoluol 779.
Dihydro-o-toluylamid 825.
„ -uvitinsäure 830.
Dihydroxycamphoceensäure 565.
„ -o-xylol 780.
„ -m-xylol 780.
„ -p-xylol 781.
„ -m-xylylessigsäure 782.
Diiminosuccinylbernsteinsäureester 36.
Diisopren 792.
$\alpha\alpha_1$-Dijodcampher 969.
Dijod-1,4-cyklohexan 588.
„ -1,8-menthan 600.
Diketoapocamphersäureester 209.
4,5-Diketocamphersäureester 209, 530.
1,3-Diketohexamethylen 89.
1,4-Diketohexamethylen 55, 106, 257, 673.
1,4-Diketohexamethylen-p-dicarbonsäureester 37.

1,4-Diketohexamethylentetracarbonsäureester 713.
$\alpha\gamma$-Diketohydrinden 316, **1031**.
$\alpha\beta$-Diketohydrindenderivate 1033.
$\alpha\gamma$-Diketohydrinden-β-carbonsäure 893.
Diketohydrindene 32, 893, **1031, 1033**.
Diketone, Darstellung 416.
1,3-Diketo-oktohydrophenanthren 1111.
Diketo-oktohydrophenanthrencarbonsäure 4.
1,2-Diketopentamethylen 493.
Dimenthyl, festes 603.
„ flüssiges 603.
Dimethyläthylbornylammoniumjodid 295.
„ -p-aminobenzoësäure 54.
„ -aminocampher 977.
„ „ -cycloheptan 856.
„ „ -1-cycloheptanol-4 856.
„ „ -cycloheptene 864.
„ „ -1-cyclohepten-2 864.
„ „ -1-cyclohepten-3 865.
„ „ -1-cyclohepten-4 866.
„ „ -1-cyclohepten-4-ol-3 867.
„ „ -1-cyklookten-4 882.
„ „ -1-cyklookten-4, Jodmethylat 882.
„ -7,7-bicyklo-(1,1,3)-heptanol-2-carbonsäure-2 927.
„ -7,7-bicyklo-(1,1,3)-heptanon-2 926.
„ -5,5-bicyklo-(0,1,2)-pentanon-4-carbonsäure-1 898.
„ -5,5-bicyklo-(0,1,2)-pentanon-3-dicarbonsäuren-1,2 898.
„ -5,5-bicyklo-(0,1,2)-pentanon-3-tricarbonsäure-1,2,4-ester 897.
„ -bornylamin 294.
„ -1,3-brom-5-cyklohexan 592.
„ -butylbornylammoniumjodid 295.
„ -chinit 593.
„ -2,4-chinol 844.
„ -3,4-chinol 845.
„ -2,2-cyklobutandicarbonsäure-1,3 279.
„ -2,2-cyklobutanessig-3-carbonsäure-1 459.
„ -1,3-cyklobutanon-2 453.
„ -1,2-cycloheptan 855.
„ -1,2-cycloheptandiol-1,2 855. 857.
„ -1,1-cyklohexadiën-2,5 779.
„ -1,1-cyklohexadiën-2,4 779.
„ -1,3-cyklohexadiën 268.
„ -1,4-cyklohexadiën 268.
„ -1,3-cyklohexadiën-1,3 780.
„ -1,5-cyklohexadiën-1,3 781.
„ -1,1-cyklohexan 307, **591**.
„ -1,2-cyklohexan 272, **592**.
Dimethyl-1,3-cyklohexan 264, 265, 268, 271, 272, 274, 290, 293, 294, 307, 308, **592**, 605.
„ -1,3-cyklohexan, aktives 592.
„ -1,4-cyklohexan 264, 268, 271, 272, 307, **593**.
„ -1,2-cyklohexancarbonsäure-4 696.
„ -1,3-cyklohexancarbonsäure-4 696.
„ -1,3-cyklohexancarbonsäure-5 699.
„ -1,2-cyklohexandicarbonsäure-1,4 712.
„ -1,3-cyklohexandicarbonsäure-1,4 712.
„ -1,5-cyklohexandicarbonsäure-1,3 711.
„ -5,5-cyklohexandion-1,3 677.
„ -2,5-cyklo-hexandion-1,4 677.
„ -1,1-cyklohexandion-3,5-carbonsäure-6 699.
„ -1,3-cyklohexanol-2 623.
„ -1,3-cyklohexanol-3 623.
„ -1,3-cyklohexanol-5 308, **624**.
„ -1,1-cyklohexanon-4 654.
„ -1,1-cyklohexanon-5 654.
„ -1,3-cyklohexanon-2 94, 308, 311, **654**.
„ -1,4-cyklohexanon-3 655.
„ -1,3-cyklohexen 274, 290, 294, **718**.
„ -1,3-cyklohexen-1-ol-3 728.
„ -cyklohexenon 99.
„ -1,3-cyklohexen-3-on-5 407.
„ -1,3-cyklohexen-6-on-5 311, **745**.
„ -1,2-cyklooktadiën 884.
„ -5,5-cyklopentadiën-1,3-dicarbonsäure-1,4 579.
„ -cyklopentan 238, 264, 269, 271, 290, 293, 294, 307, 308, **472**, **473**, 605.
„ -1,3-cyklopentancarbonsäuren-1 496.
„ -2,5-cyklopentancarbonsäuren-1 351.
„ -2,2-cyklopentandicarbonsäure-1,3 278, 279.
„ -1,3-cyklopentandicarbonsäuren-1,1 496.
„ -5,5-cyklopentandion-2,3-dicarbonsäure-1,4-äthylester 540.
„ -1,3-cyklopentanol-2 481.
„ -1,3-cyklopentanol-3 481.
„ -5,5-cyklopentanol-3-carbonsäure-1 899.
„ -1,3-cyklopentanon-2 269, **491**.
„ -5,5-cyklopentanon-3-carbonsäure-1 538, 899.

Dimethyl-2, 2-cyklopentantricarbonsäure-1, 3, 3 514.
„ -2, 2-cyklopentendicarbonsäuren-1, 3 571.
„ -1, 1-cyklopropan 264, 266, **429**.
„ -1, 1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 279, **439**.
cis-Dimethyl-1, 2-cyklopropandicarbonsäure-1, 2 279, **438**.
„ „ -1, 2-cyklopropandicarbonsäure-1, 2, Anilsäure 438.
Dimethyl-3, 3-cyklopropandicarbonsäure-1, 2 421.
„ -cyklopropylcarbinol **430**.
„ -1, 1-diamino-3, 5-cyklohexan 619.
„ -1, 5-diamino-1, 3-cyklohexan 619, 781.
„ -1, 2-dibromcykloheptan 857.
„ -1, 1-dichlor-3, 5-cyklohexadiën-2, 4 779, **802**.
„ -1, 1-dicyklohexyl-3, 3 603.
„ -dihydrophenylessigsäure 99.
„ -dihydroresorcylcarbonsäureester 89.
„ -2, 2-diketohydrinden 1033.
„ -fulven 577.
„ „ Diperoxyd 577.
Δ^4-des-Dimethylgranatanin 882.
2, 6-Dimethylhepten-5-nitril-1 223.
Dimethyl-1, 3-hexanon-5 4.
„ -3, 3-hexanon-4-carbonsäure 544.
„ -homophtalsäureïmid 817.
„ -hydroresorcin 306, **677**.
„ „ -resorcyläthylester 306.
„ -1, 2-isopropyl-3-cyklopentanol-5 483.
„ -1, 2-isopropyl-3-cyklopentanon-5 492.
„ -1, 2-isopropyl-3-cyklopenten-5 547.
„ -1, 2-isopropyl-3-cyklopenten-1-ons-5 556.
„ -1, 3-jod-3-cyklopentan 475.
„ -1, 2-keto-3-cyklobutan-1-carbonsäuren 463.
„ -1, 2-keto-3-cyklobutan-1, 2, 4-tricarbonsäureester 463.
„ -1, 1-oxy-2-cyklohexancarbonsäure-4 699.
„ -pentamethylen 95, 109.
„ -2, 2-pentamethylen-1, 3-dicarbonsäure 374.
„ -2, 2-phloroglucin 680.
„ -propylbornylammoniumjodid 295.
„ -tetrahydronaphtylalkin 1082.
„ trimethylen 241, 242, 281.
Dinitro-5, 6-dihydrocuminsäure 826.
„ -verbindungen 402.
Diosphenol 683.
Dioxy-4, 5-camphersäure 209, **530**.
β-Dioxycampholensäure 747.
Dioxy-1, 3-cyklohexandicarbonsäure-1, 3 672, **704**.
„ -1, 4-cyklohexandicarbonsäure-1, 4 707.
„ -dihydrocampholensäuren 178, 220, **505**, **506**.
„ -diketopentamethylen 494.
α-α-Dioxyhexahydrisophtalsäure 353.
Dioxy-1, 2-hydrinden 1027.
„ -hydroshikimisäure 690.
Dipentamethenyl 470.
Dipenten 114, 117, 118, 124, 125, 230, 357, 394, 790, **791**, 816.
„ -dihydrobromid 120, **599**.
„ -dihydrochlorid 597, 598.
„ „ -jodid 600.
„ -monohydrochlorid 793.
„ -nitrosochloride 795.
„ „ -cyanid 795.
„ -tetrabromid 599, **731**.
Diphenyl-3, 4-cumyl-5-oxy-4-cyklohexen-2-on-1 850, 851.
3, 4-Diphenyl-5-cumyl-phenol-1 851.
Diphenyl-2, 4-cyklobutanbismethylenmalonsäure 468.
„ -2, 4-cyklobutandiacrylsäure-1, 3 468.
„ -1, 2-cyklohexan 847.
„ -1, 2-cyklooktadiën 884.
„ -1, 2-cyklopentan 579.
„ -1, 2-cyklopentandiol-1, 2 580.
„ -4, 5-cyklopentenon-2 581.
„ -4, 5-oxy-5-cyklopenten-3-on-2-carbonsäure-1 581.
„ -4, 5-oxy-5-cyklopenten-3-on-2-essigsäure-1 581, 582.
„ -4, 5-oxy-4-cyklopenten-5-on-2-essigsäure-1 581.
„ -dioxydihydrophenanthrene 1113.
„ -dioxydihydrophenanthrene, α-Verbindung 1114.
„ -dioxydihydrophenanthrene, Anhydrid 1114.
β-Diphenyldioxyphenanthren 1114.
Diphenylfulven 323, 577.
„ -tetramethylendicarbonsäure 244.
„ -3, 4-tetrendicarbonsäure-1, 2 468.
„ -3, 4-tetrendicarbonsäure-1, 2, Anhydrid 469.
Disuberyl 854.
Diterenbenthyl 1110.
Diterpen aus Pimarsäure 1131.
„ „ Sandaracharz 1131.
Diterpene 1130.
Diterpilen 1131.
Dithio-2, 3-cyklobutantetracarbonsäure-1, 1, 4, 4 463.

Divalerylen 792.
Dodekahydrofluoren 1106.
„ „ -reten 1108.
„ -naphten 609.
Drehung der Polarisationsebene 286.
Dumasin 487.

E.

Ebenen der zusammengesetzten (indirekten) Symmetrie 342.
Eikosihydropicen 1120.
Endekanaphten 609.
Enolisierbarkeit der Ketone 253, 254.
Erdöl 9.
Eucalyptol 636.
Eucarvon 868, 890, **917**, 918.
Euterpen 874.

F.

Farbe 313, 318.
Farbstoffe, ortho-chinoïde 314.
„ para-chinoïde 314.
Fenchen 160, 162, 163, 1020.
D-d-Fenchen 1021.
D-l-Fenchen 1021.
Fenchimin 1017.
d-d-Fenchocamphorol 1011.
„ „ -camphoron 161, 162, 163, **1015**.
d-l-Fenchocamphoron **1015**.
Fenchocarbonsäure 164, 165, **1017**.
α-Fenchocarbonsäure 1018.
β-Fenchocarbonsäure 1019.
Fencholenalkohol 551.
„ -amin 549, 559.
„ -säuren, α- und β- 160, 422, **568**.
Fenchone 160, 162, **1015**.
d-Fenchon 1015.
l-Fenchon 1015.
Fenchongruppe 1007.
Fenchonitril 549.
Fenchonitrimin 1017.
Fenchonoxim 1010.
Fenchylalkohol 160, 163.
D-l-Fenchylalkohol 1011.
L-d-Fenchylalkohol 1011.
r-Fenchylalkohol 1012.
Fenchylamin 160, **1010**.
„ -bromid, tertiäres 1009.
„ -chloride 160, **1008**.
„ -chlorid, sekundäres 1009.
„ „ tertiäres 1009.
„ -jodid, tertiäres 1009.
Feno-2-aminoheptamethylen 1095.
„ -heptamethylen 1095.
„ -2-ketoheptamethylen 1095.
Festigkeit des Anhydridringes 377.
Fichtelit 1107.
Filicinsäure 680.
Fluoren 323.
Formylfenchylamin 1010.
Fulvene 315, 322, **576**, 577.

G.

Galipene 1125.
Geraniol 229, 230.
Geraniumsäure 235.
Geometrische Isomerie 336.
Geronsäure 770, 821.
Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Bildung 389.
Grignardsche Reaktion 96, 97, 411, 424.
Gruppe des Cyklohexans 585.
„ „ Hexamethylens 585.
Guajin 1130.
Guajol 1130.

H.

Halogenderivate der Cyklopentane 474.
„ -nitrocampher 199, **975**.
„ -verbindungen 400.
„ „ Bildung 397.
Heptachlor-1, 1, 2, 3, 4, 5, 6-cyklohexan 589.
„ „ -resorcin 33, **673**.
„ -methylen 2, 27.
„ -naphten 108, **605**.
„ „ -amin 105, **403**.
„ „ -carbonsäure 105, 390, 507, **510**.
„ „ -carbonsäureamid 403.
„ „ -chlorid 590.
„ „ -säure 510.
$\Delta^{1,3,5}$-Heptatriëncarbonsäure 302.
$\Delta^{1,3,6}$-Heptatriëncarbonsäure 302.
$\Delta^{1,4,6}$-Heptatriëncarbonsäure 302.
$\Delta^{2,4,6}$-Heptatriëncarbonsäure 302.
Hesperiden 790.
Hexabromcyklohexan 17.
„ „ -phloroglucin 679.
p-Hexachlorbenzoldichlorid 803.
Hexachlorcyklohexan 17, **586**.
„ „ -1, 2, 3, 4, 5, 6-cyklohexan 588.
„ „ -cyklopenten-2-on-1 552.
„ „ „ -penten-3-on-1 551.
„ „ -o-diketo-R-hexen 33.
„ „ -2, 3, 4, 5, 6, 7-indenon 1038.
βγ-Hexachlorketo-R-penten 552.
Hexachlorketo-R-penten 33.
γγ-Hexachlorketo-r-penten 551.
Hexachlorpenten-3-oxy-1-carbonsäure-1 551.
„ „ -R-pentenoxycarbonsäure 33.
„ „ -phloroglucin 679.
„ -hydro-m-aminobenzoësäure 686.
„ „ -p-aminobenzoësäure 54, **687**.

Hexahydroanthracen 1117.
„ „ „ -β-carbonsäure 1119.
„ „ -anthranilsäure 53, 352, **686.**
„ „ -anthron 1117.
„ „ -benzaldehyd 683.
„ „ -benzoësäure 38, 50, 51, 328, 424, **684.**
„ „ -benzol 19, 38, 49, 54, 57, 101, 104, 105, 106, 237, 283, 312, **471.**
p-Hexahydrobenzylamincarbonsäure 696.
Hexahydrocarvacrol 629.
„ „ -cuminsäure 699.
„ „ -cumol 595.
„ „ -cymol 5, 281, **595.**
„ „ -dioxy-2, 5-terephtalsäure-1, 4-ester 710.
„ „ -dioxyterephtalsäureester 709.
„ „ -homoisophtalsäure 710.
„ „ -isocymol 600.
„ „ „ -phtalsäure 48, 49, **703.**
„ „ „ -xylol 19, 102.
„ „ -mellitsäure 333, **714.**
„ „ -mesitylen 19, 102, 104, **594.**
„ „ -naphtalin 1045.
„ „ -1-oxy-4-toluylsäure 380.
„ „ -phenanthren 1111.
„ „ -phloroglucin 352.
„ „ -phtalsäure 46, 304, 305, 338, 371, 376, 383, **702.**
trans-Hexahydrophtalsäure 288.
„ „ „ „ Anhydride 288.
Hexahydropropiophenon 655.
„ „ -pseudocumol 103, 224, 353, **593.**
„ „ -pyromellitsäure 713.
„ „ -salicylsäure 52, 352.
„ „ „ „ -ester 53.
„ „ -terephtalsäure 35, 40, 44, 309, 329, 330, 333, 382, 386, **704.**
„ „ -toluol 239.
„ „ -m-toluylaldehyd 683.
„ „ -1, 4-toluylsäure 733.
„ „ -o-m-toluylsäure 352.
„ „ -p-tyluylsäure 696.
„ „ -toluylsäuren 52.
„ „ -m-xylol 224.
„ „ -1, 2, 4-xylylsäure 228.
„ „ -xylylsäuren 696, 697.
„ -methylen 2, 27, 38, 49, 106, 108, 237, 255, 260, 328, 331, 334, **585.**
„ „ -alkohol 106.
„ „ -derivate 327.
„ „ -1, 3-dicarbonsäure 375.
„ „ -imin 249.
„ „ -ketone, ungesättigte 92.
Hexanaphten 95, 104.
„ „ -carbonsäure 507, **510.**
„ -oxybenzol 15, 16, 30.
Hippursäure 17.
Hofmannsche Reaktion 403.
Homocamphansäure 534.
„ -camphersäure 201, 206, 218, 422, **533,** 889, 985.
„ „ Nitril 534.
„ -isolauronamin 478.
Homologie 2, 3.
Homotanacetondicarbonsäure **441,** 909.
Homoterpenoylameisensäure 182.
„ -terpenylsäure 121.
„ „ -methylketon 181.
Humulen 1125.
„ Dihydrochlorid 1125.
„ Nitrosat 1125.
„ Nitrosochlorid 1125.
„ Tetrabromid 1125.
Hydrazine 406.
Hydrazinomenthan 406.
Hydrierung, aromatische 1073.
„ alicyklische 1073.
„ mit fein verteiltem Nickel 409.
„ von Benzolcarbonsäuren 422.
α-Hydrinamin 1025.
β-Hydrinamin 1026.
Hydrinden 1023, **1024.**
„ -alkoholschwefelsäureester 1036.
„ -β oder 2-carbonsäure 418, 892, **1034.**
„ -dicarbonsäureester 418, 892, **1034.**
„ -glykol 1027.
„ -methylketoncarbonsäure-ester 892.
„ -oxybromid 1027.
„ „ -chlorid 1027.
α-Hydrindensulfonsäure 1025.
β-Hydrindensulfonsäure 1025.
α-Hydrindon 87, **1028.**
β-Hydrindon 890, **1030.**
Hydrindon-1 1028.
Hydrindon-2 1030.
Hydrindone 891, **1028.**
„ alkylierte 891.
Hydrindonnaphtencarbonsäure 1034.
Hydrobromcarvoxime 810.
„ „ -dihydrocarvon 890.
„ -campherylessigsäure 534.
„ „ -malonsäure 535.
„ -chinon 34.
„ „ -tetracarbonsäureester 713.
„ -chlorcarvoxim 173, **810.**
„ „ -limonennitrosochloride 794.

Hydrochlorpulegensäuremethylester 569.
„ -derivate des Acenaphtens 1100.
„ „ „ Anthracens 1116.
„ „ „ Fluorens 1106.
„ „ „ Naphtindens 1105.
„ „ „ Phenanthrens 1106.
„ -krokonsäure 682.
„ -mellitsäure 333, 382, **714**.
„ -metasantonin 1069.
„ -naphtalinverbindungen 59.
„ -naphtalsäuren 79.
„ -naphtoësäuren 76.
„ -phtalsäure 18, 34, 45.
„ -pyromellitsäure 776.
„ -resorcin 306.
„ -santonid 1069.
„ -santonsäure 1068.
„ -shikimisäure 690.
„ -terephtalsäuren 39.
„ -tropiliden 873.
„ -tropilidencarbonsäure 875.
Hydroxycamphocarbonsäure 533.
„ -camphoronsäure 177.
Hydroxylamino-2-camphan 953.
„ „ -8-menthon 664, 665.
Hydroxylauronsäure 198.
Hyposantonin 1052.
„ „ -säure 1052.
„ -santonsäure 1065.

I.

α-Iminocampher 977.
Indandion-1, 3 1031.
Indantrion-1, 2, 3 1034.
Inden 323, 891, **1035**.
„ -carbonsäure-2 1039.
„ -dibromid 1024.
Indenon 1038.
Indenoxalester 1037.
Indone 891.
Infracampholensäure 565.
„ „ Dibromid 565.
Inosit 15, 255, 339, 349, **645**.
d-Inosit 646.
l-Inosit 647.
r-Inosit 647.
Inosite, aktive 341.
Iregenondicarbonsäure 817, 818.
„ -tricarbonsäure 817, 818.
Iren 817, **1086**.
Iron 816.
Isacetophoron 91, 413, **746**.
Isoamyl-1-cyklohexanol-1 625.
„ „ -menthon 667.
„ -anemonin 943.
„ -bihydrolaurolakton 500.
„ -borneol 151, 154, 997, **1002**.
„ -bornylchlorid 150.
„ -bromdihydro-β-camphylsäure 902.
Isobutylcamphen 993.
„ „ -1-cyklohexanol-1 625.
„ „ -menthon 667.
„ -camphen **996**, 997.
„ -camphenilansäure 1004.
„ -campher 748.
„ „ -chinon 754.
„ „ -oxim 566.
„ „ -phoron 747, 748.
„ „ „ Oxaminooxim 747.
d-Isocamphersäure 287, **532**.
l-Isocamphersäure **531**.
r-Isocamphersäure 532.
Isocamphersäuren 515.
„ -campholakton 501.
„ -campholsäure 503, 504.
„ -camphoronsäure 177, 178, 184, 186, 970.
„ -cantharidin 941.
„ „ -säure 941.
„ -carveol 807.
„ -carvon 807.
„ -carvoxim **807**, 810.
„ -cedrol 1126.
„ -dehydrocamphersäure 573.
„ -desmotroposantonige Säure 1058.
„ „ „ -santonin 1056.
„ „ „ „ -säure 1056.
„ -fencholenalkohol 551.
„ -fenchylalkohol 1013.
„ -geronsäure 770, 821.
„ -hydromellitsäure 333, 382, **714**.
„ „ -pyromellitsäure 776.
„ -hyposantonin 1053.
„ „ „ -säure 1053.
„ -ketocamphersäure 177, 178, 184, 186.
„ -laurolen 357, **544**.
„ -lauronamin 478.
„ -lauronolid 699.
„ -lauronolsäure 90, 213, 214, 215, 216, 217, 219, 220, 225, 301, 561, **563**, 572, 697, 698.
„ „ Ester 564.
„ „ Amid 564.
„ „ Anilid 564.
„ -lauronsäure 90, 214, 354, **698**.
„ -lauronylalkohol 550.
d-Isomenthon 657, **659**.
Iso-l-menthylamin 616.
neo-Iso-l-menthylamin 616.
Isomerie 2.
Isonaphten 605.
„ -nitrosocampher 199, **958**.
syn-Isonitrosocampher 979.
anti-Isonitrosocampher 979.
Bis-Isonitrosocyklopentadiën 575.
Isonitrosodiketohydrinden 1031.
„ „ -α-hydrindon 1029.
„ -oktonaphten 606.
„ „ „ -chloride 606.
„ -oxime 246, 247, 248.

Isophenylessigsäure 84, 85.
α-Isophenylessigsäure 302.
β-Isophenylessigsäure 302.
γ-Isophenylessigsäure 302.
δ-Isophenylessigsäure 302.
Isophenylessigsäuremonohydrobromid 876.
„ -phorylamin 726.
„ -photosantonsäure **1062**, 1063, 1064.
„ „ „ -lakton 1062.
Isoprensäure 448.
Isopropenyl-1-cyklohexen-3 782.
„ „ -3-methyl-9-bicyklo-(1,3,3)-nonandiol-5, 7 1092.
„ „ -3-methyl-1-bicyklo-(1,3,3)-nonanol-5-on-7 1092.
„ „ -3-methyl-9-bicyklo-(1,3,3)-nonanol-5-on-7 896.
Isopropyl-3-cyklobutandicarbonsäure-1, 2 440.
„ „ -4-cyklohexadiëncarbonsäure-1 825.
„ „ -1-cyklohexancarbonsäure-4 699.
„ „ -5-cyklohexandion-1, 3 678.
„ „ -2-cyklopropancarbonsäure-1 434.
„ „ -3-methyl-9-bicyklo-(1, 3, 3)-nonan 1091.
„ „ -succinylbernsteinsäureester 146.
„ -pulegensäure 569.
„ -pulegol 231, **735**, 754.
„ -pulegon 750, 752, **754**.
„ -santinsäure 1053.
„ -santonige Säure 1058.
„ -santonin 1069.
„ -santonsäure 1070.
„ -terebenthen 792.
„ -thujen 142, 143, 144.
„ -thujon 143, 144 483, **555**.
„ „ -amin 143.
„ -triacetylchinid 693.
„ -valerylcampher 988.

J.

Japancampher 194.
Jod-2-camphan 950.
α-Jodcampher 968.
„ „ „ -α-aldehyd 983.
Jodcykloheptan 857.
„ „ -hexan 96, 391, **588**.
„ „ -hexanol 55, 391.
„ „ -pentan 391, **474**.
„ -formylcampher 969, **983**.
„ -hexamethylen 106.
Jodide, Darstellung 398.
Jod-4-menthan 617.
„ -2-nitro-2-camphan 951, **952**.
Jonen 821, 822, **1084**.
Jonegenalid 822.
Jonegendicarbonsäure 822.
Jongenogonsäure 822.
Jongenondicarbonsäure 822.
Joniregentricarbonsäure 817, 818, 822.
α-Jonon 234, 819, 820, 822, **823**.
β-Jonon 234, 819, 820, **823**.

K.

β-Ketocyklohexancarbonsäureester 53.
Ketocykloparaffine 86.
„ -dioxydihydro-β-camphylsäure 903.
„ -heptamethylen 253, **857**.
β-Ketoheptamethylencarbonsäureester 252.
Ketohexamethylen 37, 54, 56, 87, **648**.
β-Ketohexamethylenmonocarbonsäureester 88, **688**.
Ketohydrindene 893, **1028**.
α- oder Keto-1-hydrinden 1028.
Ketoisocamphoronsäure 185.
Keton aus Pinen 932.
Ketone, Darstellung 411.
„ $C_nH_{2n-4}O$ 738.
„ der Cyklopropanreihe 431.
β-Ketonsäureester 254.
Ketopentamethylen 87, 252, 253, **487**.
β-Ketopentamethylencarbonsäureester 88.
Keto-β-santorsäure 1068.
„ -terpin **670**, 917.
β-Ketotetrahydronaphtalin 257, 1082.
„ „ „ -methylencarbonsäureester 252, **461**.
Kohlenoxydkalium 15.
„ -wasserstoff, $C_{11}H_{18}$, aus Carvenon 800.
„ „ $C_{11}H_{18}$, aus Dihydrocarvon 800.
„ -wasserstoffe, Bildung 389.
„ „ der Cyklohexanreihe, Bildung 391.
„ „ C_nH_{2n-2} und Derivate 541.
„ „ ungesättigte, Bildung 399.
„ -stoffachtring 884.
Kolophonium 1108.
Konfiguration bicyklischer Ringe 360.
„ der Kohlenstoffringe 327, 329.
Konowalowsches Verfahren zur Nitrierung 401.
p-Kresyl-1-cyklohexanol 625.
Krokonsäure 15, 16, 30, 239.
Künstlicher Campher 11.

L.

Laktonbildung 378.
„ bei alicyklischen Säuren 368.
Lävodesmotroposantonin 1056.

Laurolen 357, **543**.
Lauronolsäure 499, 561, **562**.
γ-Lauronolsäure 562.
Leden 1128.
Ledumalkohol 1128.
„ -campher 1128.
ε-Leucin 247.
Leukonsäure 15, 16, 239.
Likaren 788.
Limonelol 805.
Limonendihydrochloride 597.
Limonene 114, 123, 357, **790**.
Limonenmonohydrobromid 794.
„ „ „ -chloride 793, **816**.
„ -nitrosochlorid 122, 295, **794**.
„ „ -cyanid 795.
„ -tetrabromide 600.
Limonetrit 642, **643**.
Linalaol 229, 230, 792.
Links-Menthon 657.
„ „ -oxim 657.

M.

Magnetische Rotation 296.
Mellitsäure 18, 34.
Menthadiën-1(7), 2 786.
m-Menthadiën-1, 5 799.
m-Menthadiën-1, 8(9) 799.
p-Menthadiën-1, 3 788.
p-Menthadiën-1, 4 783.
p-Menthadiën-2, 4 786.
p-Menthadiën-2, 8(9) 796.
p-Menthadiën-3, 8(9) 796.
p-Menthadiën-6, 8(9)-on-2 807.
$\Delta^{1,4}$-Menthadiën 135.
$\Delta^{3,5}$-Menthadiën 147, **783**.
Menthadiën, synthetisches 783.
Menthadiëne 113, **782**.
m-Menthadiëne 797.
p-Menthadiëne 783.
Menthan 113, **617**.
m-Menthan 600.
p-Menthan 595.
Menthancarbonsäure-3 701.
„ -diol-3, 4 722.
m-Menthandiol-1, 8 638.
p-Menthandiol-3, 4 637.
„ „ -diol-3, 8 637.
p-Menthanol-1 626.
p-Menthanol-2 629.
p-Menthanol-4 626.
p-Menthanon-2 667.
p-Menthanon-3 656.
p-Menthanon-2-ol-8 915.
1, 3-Menthanon-5 670.
Menthanon-2-diol-(8, 9) 741.
Menthanone 656.
Menthanon-3-ol-4 722.
Menthantriole 116, 641, 732, 733, 735, 746.
„ -triol-1, 4, 8 732.
„ -triol-1, 8, 9 641.
Menthantriol-2, 8, 9 735.
p-Menthantriol-1, 2, 8 638, **639**.
„ „ -triol-1, 4, 8 638, **639**.
„ „ -triol-1, 8, 9 640.
„ „ -triol-2, 8, 9 **640**, 642.
Menthen 285, 615, 617, 626.
„ inaktives 723.
Menthen-1 723.
Menthen-2 723.
Menthen-3 723.
d-Menthen-3 719.
Menthen-4 722, 723.
m-Menthen 718.
Menthen-1-diol-6, 8 736.
„ -8(9)-dion-2, 6 814.
„ -glycol 721.
„ -nitrosochlorid 721.
Δ^{1}-Menthenol-8 729, 730.
$\Delta^{4(8)}$-Menthenol-1 131, 635, 732.
„ „ Acetat 789.
$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-1 635, 733, 768.
„ „ Nitrosochlorid 733.
„ „ Urethan 733.
$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-2 734.
$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-3 735.
Menthen-1-on-3 414.
„ -4-on-3 721.
o-Menthenon-3 749.
1, 4-Menthenon 749.
Menthen-3-on-2 915.
Δ^{1}-Menthenon-3 750.
$\Delta^{1(7)}$-Menthenon-2 757.
Δ^{4}-Menthenon-2 750.
$\Delta^{4(8)}$-Menthenon-2 751.
Δ^{6}-Menthenon-2 **756**, 812.
$\Delta^{8(9)}$-Menthenon-2 757.
$\Delta^{8(9)}$-Menthenon-3 754.
Menthol 14, 114, 625, 626, **627**.
„ gewöhnliches 626.
„ inaktives 628.
d-Menthol 628.
l-Menthol 721.
p-Menthol, tertiäres 626.
Menthon 232, 351, 406, 626, **656**, 660, 661, 667.
d-Menthon 657.
„ -oxim 657.
i-Menthon 662.
l-Menthon 657, **658**.
Menthonitril 245, **663**.
Menthonisoxim 248, **663**.
„ -menthylhydrazin 617.
„ -oxim 245, 248, **663**.
Menthonylaldehyd 246.
„ -alkohol 245.
„ -amin 245.
Menthoximsäure 664.
Menthyläthyläther 285.
„ -amin 397, 406, **614**, 615.
„ „ tertiäres 617.
l-Menthylamin 616.
neo-l-Menthylamin 616.

Menthylbromid 598.
„ „ tertiäres 598.
„ -chlorid 596.
„ -4-cyanat 617.
„ -hydrazin 616.
„ -jodid 600.
„ -menthonhydrazon 406.
„ -xanthogensäure 721.
Mesitylchinol 845.
Metacampher 748.
„ -santonin 1069.
α-Metasantonin 1070.
β-Metasantonin 1070.
Metasantonsäure 1068, 1069.
„ -terebenthen 1131.
„ -terpin 638.
Methoäthylheptanolid 121.
Methode von Sabatier und Senderens 80, 404.
Methomenthen 725.
m-Methoxybenzalcampher 292.
p-Methoxybenzalcampher 292.
m-Methoxybenzylcampher 292.
p-Methoxybenzylcampher 292.
o-Methoxybenzylidenfenchylamin 1010.
p-Methoxybenzylidenfenchylamin 1010.
Methoxy-1-caronsäure 440.
5-Methoxydihydrocamphersäureester 530.
Methyl-1-acetyl-2-cyklohexan 656.
„ „ „ -2-cyklohexan-1 745.
„ „ „ -4-cyklohexan-1 746.
„ „ „ -cyklohexanon 741.
„ „ „ -4-cyklohexanon-2 759.
„ „ „ -2-cyklopenten-1 552.
„ -1-ätholyl-2-cyklohexan 624.
„ -1-äthyl-3-brom-3-cyklopentan 475.
„ „ „ -2-cyklohexan 594.
„ „ „ -3-cyklohexan 265, 290, 293, 294, **594**.
„ „ „ -4-cyklohexan 272.
„ „ „ -3-cyklohexanol-3 624.
„ „ „ -3-cyklohexen 290, 294.
„ -4-äthyl-2-cyklopentadiën 577.
„ -1-äthyl-2-cyklopentan 473.
„ „ „ -3-cyklopentan 293, 294, **473**.
„ „ „ -3-cyklopentanol-3 482.
„ „ „ -2-keto-3-cyklobutancarbonsäure-1 462.
„ „ „ -2-keto-3-cyklobutancarbonsäure-1, α-Säure 462.
„ „ „ -2-keto-3-cyklobutancarbonsäure-1, β-Säure 462.
„ „ „ -2-keto-3-cyklobutan-1, 2, 4-tricarbonsäurester 462.
„ -1-äthylon-4-cyklohexanol-2 641.
„ -1-allyl-4-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester 289.
„ -aminocampher 977.
Methylamino-1-cyklohepten-4-ol-3 866.
„ -1-amino-1-cyklohexan 612.
„ „ „ -3-cyklohexan 612, 752.
„ „ „ -1-cyklopentan 476.
„ „ „ -2-cyklopentan 477.
„ „ „ -3-cyklopentan 477.
β-Methyl-α-aminohydrinden 1026.
Methyl-4-benzal-5-fulvencarbon-1-propionsäure-2 579.
„ -1-benzoyl-2-cyklopropancarbonsäure 432.
„ -1-benzyl-2 (oder -4)-amino-3-cyklohexan 849.
„ -1-bicyklo-(1, 3, 3)-nonan 1091.
„ „ „ „ -nonandiol-5, 7 1091.
„ „ „ „ -nonanol-5-on-7 896, **1091**.
„ -bornylamin 294.
„ -1-brom-3-cyklohexan 591.
„ „ „ „ „ aktives 591.
„ -3-camphan 959.
„ -campheniloi 1007.
„ -2-camphenpyrrol-3-carbonsäureester 977.
„ -campher 980.
„ „ -imin 963.
„ -1-chlor-1-cyklohexan 591.
„ „ „ -3-cyklohexan 591.
„ „ „ -1-cyklopentan 475.
„ „ „ -2-cyklopentan 475.
„ -cyklobutan 263, 266, 269, **451**.
„ -cyklobutandicarbonsäure-3, 3 279, **454**.
„ -3-cycloheptatriëncarbonsäure 880.
„ -cyklohexadiën 268.
„ -1-cyklohexadiën-1, 3 779.
„ -cyklohexan 3, 80, 239, 263, 264, 265, 267, 268, 269, 271, 272, 274, 275, 307, 308, 311, **590**, 605.
„ -1-cyklohexancarbonsäure-2 694.
„ „ „ „ -carbonsäure-3 694.
„ „ „ „ -carbonsäure-4 696.
„ „ „ „ -dicarbonsäure-2, 2 710.
„ „ „ hexandion-2, 3 676.
„ -5-cyklohexandion-1, 3-dicarbonsäureester-4, 6 710.
„ -1-cyklohexanessigsäure-3 695.
„ „ „ „ -malonsäure-3 695.
„ „ „ „ -methanol-3 683.
„ „ „ -hexanol-1 269, **622**, 625.
„ „ „ -hexanol-3 269, 291, 473, **623**, 650.
„ „ „ -hexanol-4 623.
„ -cyklohexanol-3 308.
„ -1-cyklohexanol-2-carbonsäure-4 641, 735.
„ -1-cyklohexanon-2 269, 649, **650**.

Menthyl-1-cyklohexanon-3 269, 291, 308, **650**, 652.
„ „ „ -hexanon-4 653.
d-Methyl-1-cyklohexanon-3 291.
Methyl-1-cyklohexanon-3-carbonsäure-ester-4 661.
„ „ „ „ -3-diol-1, 2 653.
„ -cyklohexene 291, 293, 294, 716.
„ -1-cyklohexen-1 267, 311, 650, **717**.
„ „ „ -hexen-2 267, 271, 311, **717**.
„ -cyklohexen-3 274, **717**.
„ -1-cyklohexencarbonsäure-2 767.
„ „ „ „ -dicarbonsäure-3, 5 775.
„ „ „ -hexen-1-ol-3 728.
„ -cyklohexenone 740, 745.
„ -1-cyklohexen-1-on-3 5, **744**, 896.
„ „ „ „ „ Oxamino-oxim 745.
„ „ „ -hexen-1-on-4 745.
„ „ „ -hexen-5-on-2 650.
„ „ „ „ -1-on-3-carbonsäure-4-ester 414.
„ „ „ „ -1-on-3-carbonsäureester 768.
„ „ „ „ -1-on-3-dicarbonsäure-4, 6 775.
„ „ „ „ -1-methylcarbinol-2 728.
„ „ „ „ -1-methylcarbinol-4 728.
„ „ „ „ -4-tricarbonsäure-1, 3, 5 775.
„ -cyklohexylamin 81, **612**.
„ -4-cyklopentadiëncarbon-1-propionsäure-2 578.
„ -4-cyklopentadiënpropionsäure-2 578.
„ -cyklopentan 263, 264, 266, 267, 269, 271, 273, 307, 308, **471**, 472, 605.
„ „ „ -carbonsäure 417.
„ -1-cyklopentancarbonsäure-2 352, **495**, 510.
„ „ „ -carbonsäure-3 495.
„ „ „ „ -dicarbonsäure-3, 3 495.
„ -5-cyklopentandion-2, 3-dicarbonsäure-1, 4-äthylester 539.
„ „ „ -pentandion-2, 3-dicarbonsäure-1, 4-äthylester, Phenazinderivat 540.
„ -3-cyklopentanmethylidencarbonsäure-1 560.
„ -1-cyklopentanol-1 269, **480**.
„ „ „ -pentanol-2 269, **480**.
„ „ „ -pentanol-3 269, 290, 352, **481**.
Methylcyklopentanone 353, **471**.
„ -1-cyklopentanon-2 269, **490**, 554.
„ -1-cyklopentanon-3 269, 290, **490**.
d-Methyl-1-cyklopentanon-3 291, **490**.
Methyl-1-cyklopentanon-2-carbonsäure-äthylester-1 537.
„ -1-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester 289.
„ -3-cyklopentanon-2-carbonsäure-äthylester-1 537.
„ -4-cyklopentanon-2-carbonsäure-ester-1 537.
„ -cyklopenten 293, **542**.
„ -1-cyklopenten-1 267, 273, **542**.
„ -1-cyklopenten-2 271, 273, 290, **542**.
„ -3-cyklopenten-1-carbonsäure-1 560.
„ -2-cyklopenten-2-dicarbonsäure-1, 3 570.
„ -1-cyklopenten-1-on-5 94, 324, **552**.
„ -cyklopropan 263, 264, 266, **428**.
„ -2-cyklopropancarbonsäure-1 434.
„ -1-cyklopropandicarbonsäure-2, 2 279, **437**.
„ -1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 279, **444**.
cis-Methyl-1-cyklopropandicarbonsäure-2, 3 438.
Methyl-1-cyklopropantricarbonsäure-1, 2, 3 444.
„ -1-cyklopropan-2, 3, 3-tricarbonsäure 419.
„ -1-cyklopropantricarbonsäure-2, 3, 3 444.
„ -1-cyklopropantricarbonsäure-2, 3, 3, Diäthylester 444.
„ -1-cyklopropantricarbonsäure-2, 3, 3, zweifach saurer Ester 444.
„ -1-cyklopropen-2-dicarbonsäure-2, 3 448.
„ -1-cyklopropen-2-dicarbonsäure-2, 3, Dibromid 448.
„ -dehydropentenmethylketon 552.
„ -1-diamino-1, 3-cyklohexan 619.
„ -1-dibromcyklohexan 591.
„ -1-dichlor-3, 3-cyklohexan 591.
„ -dihydrotrimesinsäure 830.
„ -2-diketohydrinden 316, **1033**.
„ -1-diphenyl-4, 5-cyklopentan 581.
Methylenbisacetylaceton 894.
„ -campher 980.
„ -cyklobutan 464.
„ -cycloheptan 872.
„ „ -hepten 98.
p-Methylendihydrobenzoësäuren 85, **871**.
Methylenbisdimethyldihydroresorcin 677.

Methylen-3-menthen-4, 8 800.
Methylfenchen 1012.
„ -fenchylalkohol 1012.
„ -granatonin 881.
o-Methylhexahydroacetophenon 656.
1,4-Methylhexahydroacetophenon 733.
Methyl-1-hexahydroanthracen 1117.
Methylhexamethylen 95, 237, **590**.
„ „ „ -carbonsäuren 297, 299, **694** ff.
„ -1-hexyl-3-cyklohexen-1-ol-3 728.
d-l-Methylhydrindamin 1026.
neo-d-l-Methylhydrindamin 1027.
γ-Methylhydrinden 1037.
3-Methylhydrinden 1037.
Methyl-1-hydrindencarbonsäure 1035.
„ -hydroresorcin 306.
„ „ -resorcyläthylester 306.
α-Methylinden 1037.
1-Methylinden 1037.
γ-Methylinden 891.
Methyl-3-indencarbonsäure-2 1040.
„ „ „ „ „ Dibromid 1040.
„ -1-isopropyl-4-cyklohexen 718.
„ -1-isobutyl-3-cyklohexen-1-ol-3 728.
„ -isopropenylcyklohexenol 232.
„ -2-isopropyl-5-bicyklo-(0,1,3)-hexanon-3 906.
„ -1-isopropyl-4-brom-2-cyklohexan 598.
„ -1-isopropyl-4-brom-3-cyklohexan 598.
„ -1-isopropyl-4-brom-4-cyklohexan 598.
„ -isopropylchinit 58.
1-Methyl-4-isopropylchinit 147.
Methyl-1-isopropyl-3-chlor-5-cyklohexan 600.
„ -1-isopropyl-4-chlor-3-cyklohexan 596.
„ -1-isopropyl-4-chlor-2-cyklohexan 597.
„ -1-isopropyl-3-cyklohexan 265, **600**.
„ -1-isopropyl-4-cyklohexan 80, **595**.
„ -1-isopropyl-3-cyklohexanol-5 624.
„ -1-isopropyl-3-cyklohexanon-6 670.
„ -1-isopropyl-4-cyklohexen-3 719.
„ -1-isopropyl-3-cyklohexen-1-ol-3 728.
„ -1-isopropyl-3-cyklohexen-6-on-5 748.
„ -1-isopropyl-4-cyklohexen-1-on-3--carbonsäure-6 769.
„ -1-isopropyl-5-diamino-1,3-cyklohexan 619.
„ -isopropyldibromcyklohexan 58.
Methyl-1-isopropyl-4-dichlor-3,3-cyklohexan 597.
„ -isopropyldihydrobenzol 58.
„ -1-isopropyl-4-dihydrocymol 146.
„ -1-isopropyl-4-diketohexamethylen 147.
„ -1-isopropyl-3-hexen-6-on-5 670.
„ -1-isopropyl-3-cyklopentanol-2 482.
„ -1-isopropyl-3-cyklopentanon-2 492.
„ -isopropylsuccinylbernsteinsäureester 58, 146.
„ -isopropyltetrahydrophenanthren 1113.
„ -1-jod-3-cyklohexan 291, **591**.
„ -1-jod-3-cyklopentan 290, **475**.
„ -1-keto-3-cyklobutan-1-carbonsäure 463.
„ -1-keto-3-cyklobutan-1,2,4-tricarbonsäureester 463.
„ -1-keto-2-hydrinden 1031.
„ -1-keto-3-pentamethylen 96, **490**.
„ -menthon 667.
„ -1-methylen-3-cyklopentan 290, **543**.
„ -4-methylen-5-fulvencarbon-1-propionsäure-2 579.
„ -1-nitro-1-cyklohexan 609.
„ -1-nitro-1-cyklopentan 476.
„ -nitrocyklopentan, sekundäre 476.
„ -norcaradiëncarbonsäure 922.
„ -3-norcaradiën-2,4-carbonsäure-äthylester-7 921.
„ -3-norcaradiëncarbonsäureamid 922.
„ -1-oxy-3-cyklohexanessigsäure-3 695.
„ -1-oxy-3-cyklohexanpropionsäure-3 695.
„ -1-oxy-2-methoessigsäure-4 700.
„ -pentamethylen 107, 109, 237, **471**.
„ „ „ -carbonsäuren 25, 299, **495**.
„ -1-pentamethylenmethylcarbinol-2 482.
„ -1-pentamethylenmethylketon 25.
„ -1-phenyl-3-amino-5-cyklohexan 849.
„ -1-phenyl-3-cyklohexanol-5 848, 850.
„ -1-phenyl-3-cyklohexanon 851.
„ -1-phenyl-3-cyklohexen-4 (oder 5) 848.
„ -1-phenyl-3-cyklohexen-6-on-5 850.
„ -1-phenyl-3-cyklohexenon-5 848.
„ -phenylfulven 577.
„ -1-propyl-4-cyklohexan 272.
„ -1-propyl-3-cyklohexanol-3 624.

Methyl-1-n-propyl-4-cyklopentanon-3-carbonsäure-4-äthylester 289.
Δ^2-Methyltropan 864.
α-Methyltropidin 866, **875**.
m-Methyltetrahydrodiphenyl 848.
Methyltetrahydroterephtalsäure 774.
„ „ „ -trimesinsäure 775.
„ -trimethenyldicarbonsäure 448.
„ „ „ „ asymmetrische 448.
Des-ψ-Methyltropin 867.
Molekulare Asymmetrie 340.
„ Dispersion 279.
Molekulares Brechungsvermögen 279.
Monobrom-α-camphylsäure 900.
„ „ -cyklohexan 587.
„ „ -2-diketohydrinden 1032.
„ „ -pinsäure 460.
„ -chlorcamphen 1000.
„ „ -cyklohexan 586.
„ „ „ -penten 541.
„ „ „ -propan 427.
„ „ -tetrahydronaphtalin 1072.
„ „ -trimethylen 427.
„ -cyklische Verbindungen 426.
„ -nitrononanaphtene 607.

N.

Naphtalintetrachlorid 1072.
Naphtene 8, 94, 99, 102, 105, 107, 109, 236, 326, **585**, **603**.
„ höhere 603.
Naphtenalkohol 1083.
„ -dichlorhydrin 1083.
„ -säuren 100, 104, **506**, 509.
α-Naphtochinonisoindondicarbonsäure-äthylester 1105.
Neobornylamin 954.
„ -carbimid 954.
Nitrierung der Kohlenwasserstoffe 401.
Nitrile 416.
o-Nitrobenzylbornylamin 294.
p-Nitrobenzylbornylamin 294.
Nitro-2-bornylen 952, **994**.
„ -2-camphan 402, **951**.
„ -camphan, sekundäres 952.
„ -campher 974.
α-Nitrocampher 975.
„ „ „ Anhydrid 975.
Nitrocampholakton 500.
„ -4-chinol 844.
„ -chlor-2-camphan 949.
„ -cyklohexan 609.
„ „ -pentadiën 575.
„ -dekanaphtene 608, 609.
„ -desmotroposantonin 1055.
„ -fenchen 1017.
„ -fenchone 1016.
„ -5-hydrindon-2 1030.
β- oder Nitro-2-inden 1036.
Nitrokohlenwasserstoffe 393.
Nitromenthane 610.
„ -1-menthon 664.
„ -8-menthon 665.
„ -2-methyl-3-inden 1038.
„ -oxydesmotroposantonin 1056.
α-Nitrophellandren **787**, 812.
„ -verbindungen, sekundäre 402.
Nitrosomenthen 721.
„ -8-menthon 665.
„ -pinen 927, **935**.
bis-Nitrosopulegon 751.
Nitroterebenten 936.
„ -verbindungen, Bildung 401.
„ „ Reduktion 402.
Nomenklatur 2, 4, 6, 886.
Nononaphten 103, **606**.
„ Monochloride 606.
„ -alkohol 606.
„ -amin 607.
„ -carbonsäure 511.
„ -jodid 606.
„ -keton 607.
„ -säure 511.
Nononaphtylen 606.
Nopinon 367, **926**.
Nopinsäure 927.
Norcamphan 886.
Norcaradiëncarbonsäure **919**, 920.
„ „ -dibromid-2,5 920.
„ „ -ester 894.
„ -carbonsäuren, Synthesen von 893.
„ -carbonsäure-1-tetrabromid-2,3,4,5 920.
Norcaran 886, 888.
Nor-Dipenten 785.
Norpinan 886.
Norpinsäure 181, 373, **460**.

O.

Oktohydroanthracen 1100, **1116**.
„ „ -fluoren 1099, **1106**.
„ „ -inden **1023**, 1099.
„ „ -naphtalin **1045**, 1099.
„ „ -phenanthren 1099, **1111**.
„ -naphten 104, 105, 390, 393, **605**.
„ „ Monochlorid 605.
„ „ -alkohol 605.
„ „ -carbonsäure 511.
α-Oktonaphtenchlorid 605.
β-Oktonaphtenchlorid 605.
Oktonaphtendichlorid 605.
„ „ -säure 510.
„ -naphtylen 605.
Oxalsäuremethode von Zelinsky und Zelikow 395.
Oxaminocarvoxim **811**, 815.
„ -ketone 742.
„ -menthen 796.
„ -oxim des Methyl-1-cyklohexanons 653.

Oxaminooxim des Methyl-1-isopropyl-3-cyklohexen-6-ons-5 799.
„ -oxime **405**, 742.
α-Oxyapocamphersäure 515.
o-Oxybenzylidenfenchylamin 1010.
p-Oxybenzylidenfenchylamin 1010.
Oxy-2-bornylen 994.
„ -1-brom-8-tetrahydrocarvon 917.
„ -cis-π-camphansäure 527.
„ -camphenilansäure 157, 158, **1005**.
„ -camphenon 754.
„ -campher 200, **978**.
α-Oxycampher 978.
α'-Oxycampher 978.
Oxycampheraminsäure 524.
α-Oxycamphersäure 212, **523**.
trans-π-Oxycamphersäure 526.
α-Oxycamphocarbonsäure 985, 986.
Oxycamphoceanlakton 565.
„ -caron 917.
„ -8-carvotanaceton 757.
α-Oxycyancampher 985.
Oxycyklobutan 451.
„ -1-cyklobutancarbonsäure 454.
α-Oxycycloheptancarbonsäure 84.
Oxy-1-cycloheptancarbonsäure 860.
„ -1-cyklohexancarbonsäure-1 684, **687**.
„ -2-cyklohexancarbonsäure-1 687.
„ -3-cyklohexancarbonsäure-1 687.
„ -4-cyklohexancarbonsäure-1 687.
„ -1-cyklohexandicarbonsäure-1,3 704.
„ -1-cyklopentancarbonsäure 31, **494**.
„ -2-cyklopentancarbonsäure-1 495.
„ -decylsäure 249.
„ -dihydrocampholensäure 505.
„ „ -campholytsäure 198, 215, 226, **498**.
„ „ -fencholennitril 1017.
„ -fenchensäuren 161, 162, 163, **1019**.
l-d-Oxyfenchensäure 1020.
d-l-Oxyfenchensäure 1019.
d-d-Oxyfenchensäure 1020.
Oxyfenchon 1017.
„ -hexahydrobenzoësäuren 38, **687**.
A-Oxyhexahydroxylylsäure 697.
B-Oxyhexahydroxylylsäure 697.
Oxyhomopinsäure 459.
„ -hydrinden 1025.
α- oder Oxy-1-hydrinden 1027.
Oxyisocamphoronsäure 177.
„ -jonolakton 820.
„ -lauronsäure 498, 499.
„ -methylencampher 199, 336, **981**, 988.
„ „ „ Äther 982.
„ „ „ Anhydrid 981.
„ „ „ Anilid 981.
„ „ „ Cyanhydrin 982.
„ „ „ Ester 982.
„ „ „ -nitril 982.
Oxymethylencampher Oxim 982.
„ „ „ -benzoate 296.
„ -1-methyl-1-cyklohexancarbonsäure-4 696.
„ -2-methyl-1-cyklohexancarbonsäure-2 694.
„ -menthylsäure 661, 722.
„ -nitrile, Bildung 422.
„ „ der cis und trans-Cyklohexanol-4-dicarbonsäuren-1,4 705.
α-Oxypinsäure 181, **460**.
α-Oxysantonin 1048.
β-Oxysantonin 1048.
γ-Oxysantonin 1048.
δ-Oxysantonin 1048.
Oxysuberancarbonsäure 860.
„ -tetrahydrocarvon 128.
„ -3-trimethyl-2,2,3-cyklopentancarbonsäure-1 498.
„ -4-trimethyl-2,2,3-cyklopentancarbonsäure-4 499.

P.

Paracajeputen 1131.
„ -camphersäure 529.
„ „ Anhydrid 529.
„ -inden 1035.
„ -santonid 1070.
„ -santonsäure 1070.
Patschulen 1127.
Patschulialkohol 1127.
„ -campher 1127.
Perchlorinden 1037.
„ -hydroacenaphten 1099, **1100**.
„ „ -anthracen 1100, **1116**.
„ „ -cadinen 1122.
„ „ -fluoren 1099, **1106**.
„ „ -phenanthren 1099, **1106**.
„ „ -picen 1100, **1120**.
„ „ -reten 1100, **1107**.
Perseït 717.
Pentabrom-1,2,8,9,9-menthan 734.
„ „ -methyl-4-chinol 846.
„ „ -phloroglucin 679.
„ -chlorresorcin 33.
„ -dekanaphten 609.
„ „ „ -säure 511.
„ -methyl-1,1,2,2,4-aminoäthyl-5-cyklopentan 478.
„ „ -1,3,3,4,4-cyklopenten-1-ol-2 549.
„ -methylen 2, 27, 109, **470**.
„ „ -carbonsäure 94, 297, 299, **494**.
1,2-Pentamethylendicarbonsäuren 376, **512**.
Pentamethylen-1,2-dicarbonsäure 25, 370, 383, **512**.
„ „ -1,3-dicarbonsäure 373, 386, **513**.

Pentamethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäure 370, **512**.
„ „ tetracarbonsäureester 25, **512**.
„ „ -1,2,4-tricarbonsäure 370, **535**.
Pentanthren 1101.
Pentaoxy-1,2,4,5,6-cyklohexancarbonsäure-1 691.
2′-Pentylol-1-cyklohexancarbonsäure-2 701.
Phellandren 136, 138, 140, 142, 668, **786**.
α-Phellandren **787**, 803, 812, 813.
„ „ Nitrite 787.
β-Phellandren 787.
Phellandrennitrite 788.
„ -nitrosit 668.
Phenantroxylenphenylaceton 1115.
„ „ Dibromid 1115.
Phenenyltribenzoësäure 469.
Phenetyl-1-cyklopropancarbosäuren 450.
Phenose 17, **647**.
Phenyl-1-acetyl-2-cyklohexancarbonsäure-2-ester 851.
„ -1-acetyl-2-cyklohexanon 851, 852.
„ -2-camphan 948.
„ -cyklobutadiën 469.
„ -1-cyklobutantricarbonsäure-2,3,4 469.
„ -cyklobuten 469.
„ „ -hexan 846.
„ -1-cyklohexancarbonsäure-2 852.
„ -1-cyklohexancarbonsäure-4 853.
iso-Phenylcyklohexancarbonsäure 853.
Phenyl-5-cyklohexandiol-1,3 847.
„ -5-cyklohexandion-1,3 847.
„ -5-cyklohexandion-1,3-dicarboxäthyl-4,6 847.
„ -1-cyklohexanol-1 625.
„ -3-cyklopentanon-1-carbonsäure-4 583.
„ -cyklopentanondicarbonsäure 583.
„ -1-cyklopropandicarbonsäure-2,3 449.
„ -1-cyklopropandicarbonsäure-2,3, Anhydrid 449.
„ -1-cyklopropantricarbonsäure-2,2,3 449.
„ -dihydroisolauronolsäure 583.
„ „ „ „ Chlorid 584.
„ „ -resorcin 847, 852.
„ „ -resorcylsäureester 89.
„ -4-diketo-1,2-cyklopentandicarbonsäure-3,5-diäthylester 583.
„ -diketohydrinden 316.
β-Phenyl-α γ-diketohydrinden 893.
Phenyl-1-o-diphenylen-2,3-cyklopentanon 1115.
„ -fulven 577.
α-Phenylhydrindon 892.
γ-Phenylhydrindonessigsäurelakton 1041.
Phenylhydroresorcin 306.
„ „ -resorcyläthylester 306.
γ-Phenyl-α-indon-β-essigsäure 1040.
Phenylierte Cyklohexenoncarbonsäuren 854.
Phenyloxyhomocampholsäure 584.
1-Phenyltrimethylen-2,3-dicarbonsäureester 370.
Phloroglucin 34, **678**.
„ -glucine, alkylierte 679.
„ -glucintricarbonsäureester 38, **712**.
„ -glucit 54, **638**.
Photosantonid 1061.
„ -santonin 1061.
„ -santonsäure **1061**, 1063.
„ „ „ -lakton 1061.
Physikalische Eigenschaften der alicyklischen Verbindungen 262.
Piceanring 183.
α-Pimelinsäure 16.
Pinan 924.
„ -diol-2,3 925.
„ -gruppe 886, **924**.
Pinen 28, 111, 150, 165, 170, 172, 244, 367, 381, 410, 461, 886, **928**.
d-Pinen **928**.
l-Pinen 285, **928**.
i-Pinen 929.
Pinendibromid 933.
„ -glykol 173, 174, **925**.
„ -hydrobromid 949.
„ „ -chlorid 28, 150, 167, 395, **948**.
„ „ -jodid 950.
„ -nitrolamine 934.
„ „ -amylamin 935.
„ „ -benzylamin 935.
„ „ -piperidin 935.
„ „ -propylamin 935.
„ -nitrosit 935.
„ -nitrosobromid 934.
„ „ -chlorid 173, **934**.
„ „ -cyanid 935.
Pinenol 937.
Pinenon 937.
Pinenphtalimid 937.
Pinit 646.
Pinocampholensäure 568, **927**.
„ -camphon 927.
„ -camphorylalkohol 747.
„ -camphylamin 927.
Pinol 119, 168, 169, 172, **737**, 925.
„ -dibromid 737.
„ -glykol 168, 172, 176, **643**.

Pinolhydrat 168, **736**.
„ -bis-nitrosochlorid 738.
Pinononsäure 175, **461**.
Pinonsäure 175, 177, 178, 180, 185, **458**, 746, 782.
Pinophoron 746.
Pinoylameisensäure 182, 185, **458**.
Pinoylameisensäure, Phenylhydrazon 459.
Pinsäure 180, **459**.
Pinylamin 936.
Piperidylcyklopenten 541.
Piperonalcampher 292.
Piperonylcampher 292.
Polycyklische Verbindungen 1098.
„ -methylene 1.
„ -terpene 1120.
Primäre Hydrazine 392.
Propionylcampher 988.
„ -2-diketohydrinden 1033.
„ -fenchylamin 1010.
i-Propylbornylamin 294.
n-Propylbornylamin 294.
Propylcyklohexan 272.
n-Propylcyklohexan 265, **595**.
Propyl-1-cyklohexanol-1 625.
„ -menthon 667.
Pseudobromide 845.
„ -carvestren 111.
„ -jonon 233, 234, **819**, 820.
„ -nitrocamphan 952.
„ -pelletierin 881.
„ -phellandren 139, **786**.
„ -phenole 845.
„ -phenylessigester 919.
„ „ „ -säure 83, 84, **919**.
„ -pinen 111, **930**.
„ -terpene 111.
„ -tolylessigester 921.
Pulegen **546**, 555.
„ Nitrosochlorid 546.
„ -aceton 753.
„ -malonsäure, Dilakton 753.
„ -nitrolpiperidid 555.
„ -nitrosochlorid 555.
„ -olid 569.
Pulegenon 547, **555**.
„ -oxim 547, 555.
Pulegensäure 546, 555, **569**, 753.
„ „ Nitril 569.
„ „ Oxylakton 569.
Pulegon 95, 356, 382, 651, 750, **751**, 752.
„ Hydrochlorid 751.
„ „ -bromid 751.
„ -amin 726.
„ -dioxim 620, **751**.
„ -hydroxylamin 751.
„ -oxim 664.
„ -säure 546.
„ -semicarbazid 751.
Pulenon 655.
Pulsatillencampher 942.
Pyreopentylen 574.
„ Kaliumverbindung 575.

Q.

Quebrachit 647.
Quercinit 647.
Quercit 14, **644**.
l-Quercit 645.

R.

Relative „Asymmetrie“ 334.
Resorcin 33.
Rhodinal 229, 246.
Rhodizonsäure 15, 16, 30, **681**.
Ringförmiger Kerne, Bildungswärme 29.
Ringketone 86, 89, 92, **411** ff.

S.

Sabinen 192, 194, **911**, 913.
„ -alkohol 194, **912**, 913.
„ -glykol 193, **911**, 913.
„ -keton 193, 194, **912**, 913.
„ -säure 193, **912**, 913.
Sabinol 192, **909**, 923.
„ Essigester 910.
„ -glycerin 192, **910**.
Sadebaumöl 192.
Salven 912.
Santalal 1128, 1129.
Santalen 1128.
α- und β-Santalen 1128, 1129.
Santalole 1128, 1129.
Santinsäure 1053.
Santonaminsäureäthylester 1165.
Santonid 1170.
Santonige Säure 1049, **1057**.
d-Santonige Säure 1057.
l-Santonige Säure 1058.
r-Santonige Säure 1058.
Santonin 1045, **1046**, 1051.
„ -amin 1052.
„ -säure 1052.
Santonon 1050.
Santonsäure **1064**, 1066.
Santoren 1068.
Santoron 1068.
„ -säuren 1067.
α-Santorsäure 1066.
β-Santorsäure 1066.
Schmelzpunkt 276.
Scyllit 647.
Sedanolid 765, **767**.
Sedanolsäure 765, **767**.
Sedanonsäure 701, 765, **767**.
Sesquiterpenalkohole 1121.
Sesquiterpene 1121.

Sesquiterpene, bicyklische 1122.
„ olefinische 1121.
„ einzelne weniger untersuchte 1126.
„ tricyklische 1125.
Shikimisäure 359, 690, **764**, 765.
Siedepunkt 263.
Sobrerol 12, 119, 169, 174, **736**.
Sobrerythrit 642, **643**.
Spannungstheorie v. Baeyers 26.
„ -verhältnisse der Polymethylenkerne 328.
Spezifisches Gewicht 270.
Spirocyklan 888.
„ -(4, 5)-cyklan 1022.
„ -(4, 5)-cyklanon-1 1022.
Stereochemie der alicyklischen Verbindungen 327.
Stereomere Formen 333, 346.
Stereomeren, graphische Darstellung 347.
Styryl-1-cyklopropancarbonsäure 450.
„ „ „ „ Amid 450.
„ „ „ „ Dibromid 450.
Suberan 854.
Suberancarbonsäure 861.
Suberenessigsäure 98, **872**.
Suberolessigester 98.
Suberolessigmethylester 872.
Suberon 16, 84, 86, 94, 247, 253, 257, 259, **857**, 858.
„ Oxim 859.
„ -isoxim 859.
Suberyläther 862.
„ -alkohol 240, **856**.
„ -amin 855.
Suberylendibromid 863.
Suberyljodid 238.
„ -wasserstoff 857.
Succinylbernsteinsäure 55, **707**.
„ „ „ -ester 35, 105, 146, 673, **707**, 708.
trans-Succinylobernsteinsäure 343.
π-Sulfocamphersäure 528.
Sulfocampholencarbonsäure 567.
„ -camphylsäure 213, **571**, 572.
Sulfonsäuren 406.
Sylvestren 13, 125, 127, 129, 357, 381, **797**.
„ Dihydrobromid 601, **798**.
„ „ -jodid 601, **798**.
„ -dihydrochlorid 601, **798**.
„ -nitrosochlorid 798.
„ -tetrabromid 601, **798**.
Sylvinsäure 1109.
Synthesen bicyklischer Verbindungen 889.
„ monocyklischer Verbindungen 389.

T.

α-Tanacetketocarbonsäure 440.
Tanacetketonsäuren 188, 191.
α-Tanacetogendicarbonsäure 188, 189, **440**, 909, 913.
Tanaceton 142, 186, 286, 440, **903**, 904.
„ -alkohol 187, **907**.
„ -säuren 188.
Tanacetophoron 441.
Tartrophtalsäure 353.
Tereben 11, 12.
Terebenthen 12, 165.
Terebinsäure 12.
Terecamphen 12, 147, **998**.
Terephtalsäure 11, 18.
Terpene 10, 13, 109, 112.
„ bicyklische 112, 147.
„ homologe 800.
„ monocyklische 112, 114, **782**.
Terpentinöl, 8, **929**.
„ aktivierte 933.
„ amerikanisches 929.
„ französisches 930.
Terpentinsäure 11.
Terpenylsäure 120.
Terpilen 13, 783, 792.
Terpin 11, 115, 118, 120, 124, 125, 129, 167, 230, 394, 410, **632**, 635.
cis-Terpin 634.
trans-Terpin 633.
Terpin der m-Dihydrocymolreihe 799.
Terpineol 5, 6, 114, 115, 117, 119, 120, 124, 125, 168, 173, 230, 381, 635, 668, **729**, 730, 789, 816.
„ gewöhnliches 729, 730.
„ -dibromid **731**, 737, 806.
„ -nitrolanilin 731.
„ „ -methylamin 785.
„ „ -piperidin 731.
„ -nitrosochlorid 731.
Terpinen 132, 134, 636, **783**, 784, 792.
„ -nitrolamin 785.
„ „ -piperidin 785.
„ -nitrosit 785.
Terpinhydrat 11, 230, 410, **634**.
Terpinolen 129, 131, 636, **789**, 790.
„ Tetrabromid 790.
Tetrabrom-2, 3, 5, 6-äthyl-4-chinol 845.
„ -cyklohexan 587, 588.
„ „ -pentan 474.
„ -p-kresol-pseudobromid 846.
„ -2, 3, 5, 6-methyl-4-chinol 844.
„ -2, 2, 5, 5-tetraketocyklohexan 681.
Tetrachlorcyklohexan 586.
„ -2, 3, 5, 6-cyklohexandion-1, 4 34, **674**.
„ -1, 2, 3, 4-cyklopentan 474.
„ -diketo-R-penten 34.
„ -menthan 598.

Tetrachlor-2, 2, 5, 5-tetraketocyklohexan 681.
Tetradekanaphten 609.
„ -hydroacenaphten 1099, **1101**.
1, 4-Tetrahydroacetophenon 733.
ar-Tetrahydro-α-äthylnaphtylamin 66.
Tetrahydro-1, 5-aminonaphtol 69.
ac-Tetrahydro-1, 5-aminonaphtol 1074.
Δ^3-Tetrahydroanilin 405.
Tetrahydroanthracen 1100, **1117**.
„ „ „ -β-carbonsäure 1119.
„ „ -benzoësäuren 17, 35, 49, 53, 328, 423, **762**.
Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure 763.
Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure 5, 338, 358, **763**.
Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure 763.
Tetrahydrobenzol 30, 54, 56, 57, 283, 298, 312, 396, **715**.
„ „ -carbazol-p-carbonsäure 689.
„ „ -carveol 116, 136, **629**, **787**.
„ „ -carvon 249, **667**, 787.
„ „ -carvylamin 116, 136, **787**.
„ „ -chlorcymol 802.
„ „ -dioxyterephtalsäureester 709.
„ „ -eucarveol 919.
„ „ -eucarvon 859, 860.
„ „ -eucarvylamin 919.
„ „ -isolauronsäure 698, 699.
„ „ „ -phtalsäure 772.
Δ^2-Tetrahydroisophtalsäure 773.
Δ^3-Tetrahydroisophtalsäure 773.
Δ^3-Tetrahydroisophtalsäure-3, 4-dibromid 773.
Δ^4-Tetrahydroisophtalsäure 773.
Tetrahydronaphtalin 73, **1071**, **1072**, 1099.
ar-Tetrahydronaphtalin-α carbonsäure 1083.
Tetrahydronaphtalin-β, β-dicarbonsäure 1084.
„ „ „ -tetracarbonsäureester 419.
„ „ „ -tetrol 1083.
„ „ -naphtalsäure 79, **1089**.
ar-Tetrahydro-α-naphtochinon 71, **1080**.
Tetrahydro-α-naphtoësäure 77, 301, 305, **1083**.
Tetrahydro-β-naphtosäure 77, 302, 305, **1083**.
ar-α-Tetrahydronaphtohydrochinon 1080.
ac-Tetrahydro-β-naphtol 70, 73, **1079**.
ar-Tetrahydro-β-naphtol 71, **1080**.
„ „ „ -α-naphtol 1080.
Tetrahydronaphtole 72, 1079, 1080.
„ „ -naphtolen 255.
„ „ -naphtylamin 255.
ac-Tetrahydro-α-naphtylamin 60, 62, 64, 65, **1073**.
ac-Tetrahydro-β-naphtylamin 61, 62, 64, 65, **1074**.
ar-Tetrahydro-α-naphtylamin 61, 62, 65, 66, 71, **1076**.
ar-Tetrahydro-β-naphtylamin 61, 62, 66, **1077**.
Tetrahydronaphtylenchlorhydrin 75.
ac-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin 1078.
ar-Tetrahydro-1, 2-naphtylendiamin 1078.
„ „ „ -1, 4-naphtylendiamin 1079.
ac-ar-Tetrahydro-1, 5-naphtylendiamin 61, 63, 338, 1078.
Tetrahydronaphtylendiamine 67, 69, **1078**.
„ „ „ -m-glykol 1082.
„ „ -o-naphtylenglykol 75, **1081**.
„ „ „ „ „ Chlorhydrin 1081.
„ „ -naphtylenoxyd 1081.
α-Tetrahydronaphtylhydrazin 1077.
Δ_1-Tetrahydro-2-oxyterephtalsäure 706.
Tetrahydrophenanthren 1099, **1113**.
„ „ -phenol 55.
Δ^3-Tetrahydrophenol 728.
Δ^1-Tetrahydrophtalanilsäuren 771.
„ „ „ „ -säure 255, 301, 332, **771**.
Δ^2-Tetrahydrophtalsäure 301, 305, **771**.
Δ^4-Tetrahydrophtalsäure 301, 376, **772**.
Tetrahydrophtalsäuren 46, **771**.
„ „ -pinen 949.
„ „ -reten 1099, **1113**.
„ „ -salicylsäure 52.
„ „ -terephtalsäuren 39, 41, 43, 44, 255, 313, **774**.
Δ^1-Tetrahydroterephtalsäure 301, 356, **774**.
Δ^2-Tetrahydroterephtalsäure 356, **774**.
Tetrahydro-o-toluylsäure 767.
Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure 768.
Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure 768.
Tetrahydrotrimesinsäure 775.
„ „ -uvitinsäure 775.
„ „ -m-xylol 224, **543**.
„ „ -xylylsäure 769.
„ „ -p-xylylsäure 769.
1, 3, 7, 7-Tetramethylbicyklo-(1, 2, 2)-hexan 959.
Tetramethyl-1, 2, 2, 3-cyklopentancarbonsäure-3 **301**, **501**.
„ „ -1, 1, 2, 4-cyklopentanon-3 492.
„ „ -diamino-1, 4-cyklohepten-2 866.
„ -methylen 2, 27, 244, **450**.
„ „ -äthylcarbinol 452.
„ „ -äthylketon 298.
„ „ -carbonsäure 287, 296, **454**.

Tetramethylen-1, 1-dicarbonsäure 22, 23, **453**.
„ „ -1, 2-dicarbonsäure 298, 370, 376, 383, **455**.
„ „ -1, 3-dicarbonsäure 373, 386, **456**.
„ „ -ketone 251.
„ „ -methylamin 28, 451, **452**.
„ „ „ -carbinol 452.
„ „ „ -keton 298.
„ „ -phenylcarbinol 452.
„ „ -ring 244.
„ -phenylcyklopentadiën 580.
„ „ -1, 2, 3, 4-cyklopentan 580.
„ -terebenthen 1132.
„ „ „ Dihydrobromid 1132.
„ „ „ „ -chlorid 1132.
„ -terpene 1132.
Tetrylendicarbonsäure 372, **456**.
Theorie der Ringschließung und der doppelten Bindung 26.
Thioborneol 973.
„ campher 973.
„ carboxylmalonsäureester 463.
Thujaketonsäuren 188.
„ -menthen 547.
„ -menthol 145, **483**, 547.
„ -menthon 145, **492**, 556.
Thujen 143, 186, 282, **907**.
α-Thujen 191, 907, **908**.
β-Thujen 191, 907, **908**.
Thujon 142, 186, 189, 190, 282, 286, 440, 556, 668, **903**, 904, 906, 915.
α-Thujon 904.
β-Thujon 905.
Thujontribromid 906.
Thujylalkohol 143, 187, 282, 905, **907**.
„ -amin 282, **907**.
„ -chlorid 908.
„ -methyläther 282.
Thymomenthen 725.
„ -menthol 628.
β-Thymomenthol 628.
Toluol 264.
Triacetylchinid 693.
Tribenzoyl-1, 2, 3-cyklopropane 432.
Tribrom-2, 2, 4-cyklopenten-4-dion-1, 3 558.
„ -2, 4, 5-cyklopenten-4-dion 557.
„ -dihydro-α-camphylsäure 900.
„ -3, 5, 6-dimethyl-2, 4-chinol 845.
„ -fenchon 1009.
„ -1, 2, 8-menthan **731**, 806.
„ -1, 4, 8-menthan 599, 732.
1, 8, 9-Tribrommenthan 734.
Tribromphloroglucin 679.
„ -α-santonin 1071.
Trichinoyl 689.
Trichlorbromtriketohexamethylen 678.
„ -campher 966.
Trichlor-1, 3, 5 (?)-cyklohexan 586.
„ -1, 2, 4-cyklopentan 474.
„ -2, 2, 5-cyklopenten-4-dion-1, 3 558.
„ -2, 4, 5-cyklopenten-4-dion-1, 3 558.
„ -diketopentamethylenoxycarbonsäure 681.
„ -menthan 598.
„ -2, 2, 3-oxy-1-hydrindencarbonsäure 1035.
„ -2, 5, 5-tetraketocyklohexan 681.
„ -triketopentamethylen 681.
Tricyan-1, 2, 3-cyklopropan 447.
„ -1, 2, 3-cyklopropan-1, 2, 3-tricarbonsäureäthylester 446.
Tricyklen 933.
Tricyklische Verbindungen 1098.
α-Tricyklodekan 1132.
β-Tricyklodekan 1133.
Tricyklodekane 1132.
„ -dipentenpentanon 324, **489**.
1, 2, 4-Triketocyklohexan 678.
1, 3, 5-Triketocyklohexan 678.
αβγ-Triketohydrinden 893, **1034**.
Triketo-1, 2, 3-oktohydrophenanthrenhydrazon 1113.
„ -santonsäure 1071.
Trimethyl-1, 1, 2-acetyl-3-cyklopenten-2 555.
„ -1, 4, 4-amino-2-cycloheptan 919.
„ -1, 3, 3-amino-5-cyklohexen 726.
„ -1, 1, 2-aminomethyl-3-cyklopentan 478.
„ -2, 6, 6-bicyklo-[1, 1, 3]-heptan 924.
„ -2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-heptan-2 931.
„ -2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-heptanon-3 927.
„ -3, 7, 7-bicyklo-[0, 1, 4]-heptanon-2 914.
„ -2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-heptenamin-3 936.
„ -3, 7, 7-bicyklo-[0, 1, 4]-hepten-3-on-2 918.
„ -2, 7, 7-bicyklo-[1, 1, 3]-hepten-1-on-3-oxim 936.
„ -2, 5, 5-bicyklopentancarbonsäure-1 899.
„ -2, 5, 5-bicyklopentandicarbonsäure-1, 2 899.
„ -2, 5, 5-bicyklopentantricarbonsäureester 899.
„ -1, 5, 5-bicyklo-[0, 1, 2]-penten-2-carbonsäure-2 900.
„ -bornylammoniumjodid 295.
„ -1, 2, 2-brom-1-cyklopentancarbonsäureester-3 501.
„ -2, 4, 6-chinol 845.

Trimethyl-1, 4, 4-cycloheptadiën-1, 5 874.
„ -1, 4, 4-cycloheptadiën-5, 7-on-2 918.
„ -1, 4, 4-cycloheptanon-2 859.
„ -1, 4, 4-cyclohepten-5-on-2 870.
„ -1, 3, 5-cyclohexadiën-1, 3 782.
„ -1, 2, 4-cyclohexan 353, **593**, 607.
„ -1, 3, 3-cyclohexan 264, 274, 307, **594**.
„ -1, 3, 5-cyclohexan 264, 268, 271, **594**.
„ -1, 1, 2-cyclohexandion-3, 5-carbonsäure-2-ester 700.
„ -1, 1, 3-cyclohexanol-4 624.
„ -1, 1, 3-cyclohexanol-5 624.
„ -1, 2, 4-cyclohexanol-3 624.
„ -1, 3, 3-cyclohexanon-5 655.
„ -1, 3, 3-cyclohexanon-6 655.
„ -1, 3, 4-cyclohexanon-2 655.
„ -1, 4, 4-cyclohexanon-3 655.
„ -cyklohexanon (aus Geraniolen) 655.
„ -1, 1, 2-cyclohexanon-4- (oder -6-) carbonsäure-2 700.
„ -1, 1, 3-cyclohexen 274, **718**.
„ -1, 1, 3-cyclohexen-3-on-5 413.
„ -1, 1, 5-cyclohexen-4-on-3 762.
„ -1, 3, 3-cyclohexen-6-on-5 746.
„ -1, 2, 2-cyclopentandicarbonsäure-1, 3 279, 301.
„ -2, 2, 3-cyclopentandicarbonsäure-1, 3 515.
„ -1, 2, 2-cyclopentandicarbonsäuren 278.
„ -2, 2, 3-cyclopentanessigsäure-1 504.
„ -2, 2, 3-cyclopentanol-5-carbonsäure-3 499.
„ -2, 3, 3-cyclopentanon-1 491.
„ -4, 5, 5-cyclopentanon-1 491.
„ -2, 2, 3-cyclopentanon-1-carbonsäure-3 538.
„ -1, 1, 2-cyclopentanmethylcarbinol-3 550.
„ -2, 2, 3-cyclopentanpropion-1-carbonsäure-3 534.
„ -2, 2, 3-cyclopenten-3-carbinol-4 550.
„ -2, 2, 3-cyclopenten-3-carbonsäure-1 561.
„ -2, 2, 3-cyclopenten-3-carbonsäure-4 561.
„ -2, 2, 3-cyclopenten-4-carbonsäure-3 561.
„ -2, 2, 3-cyclopenten-5-carbonsäure-3 561.
„ -2, 2, 3-cyclopenten-5-dicarbonsäure-1, 3 573.
Trimethyl-1, 1, 2-cyclopenten-2-methylcarbinol-3 549.
„ -1, 1, 2-cyclopropan 264, **429**, **430**.
„ -1, 2, 3-cyclopropan 264, 429, **430**.
„ -1, 1, 2-dichlor-3, 5-cyclohexadiën-2, 4 802.
„ -dicyklododekatriën 1097.
α, β, β-Trimethylketopentamethylen 216.
Trimethyl-1, 1, 5-methylal-6-cyklohexene 759.
„ -1, 7, 7-norcamphanon-2 887.
„ -4, 7, 7-norcaranon-5 887.
„ -4, 7, 7-norpinen-3 887.
„ -1, 1, 5-tetrahydrobenzaldehyd-2 761.
„ -1, 1, 5-tetrahydrobenzaldehyd-6 759.
„ -trimethylen 242, **429**.
„ -1, 1, 2-trimethylen 282, **429**.
„ -1, 2, 3-trimethylen 282, **429**.
Trimethylen 2, 22, 27, 241, 242, 389, **426**.
„ -äthylenglykol **430**.
„ -carbinol **428**.
„ -carbonsäure 25, 281, 286, 297, **433**.
„ -dicarbonsäure 376.
„ -1, 1-dicarbonsäure 242, **434**.
„ 1, 2-dicarbonsäure 243, 369, **436**.
„ -1, 2-dicarbonsäureester 83, 298.
„ -gruppe 426.
„ -methylamin 305, **428**.
„ -ring 243.
„ -1, 1, 2, 3-tetracarbonsäure 369, **446**.
„ -1, 1, 2-tricarbonsäure 369.
„ -1, 2, 3-tricarbonsäure 243, 352, 369, **442**.
„ -1, 2, 3-tricarbonsäureester 83.
Trinitro-2, 5, 6-p-menthen-1 724.
„ -tetrahydrocymol 140.
1, 3, 5-Trioxycyklohexan 54.
Trioxy-2, 4, 5-cyklohexancarbonsäure-1 690.
„ -2, 4, 5-cyklohexen-6-carbonsäure-1 765.
„ -dehydroiren 817, 818.
„ -dihydro-α-camphylsäure 901.
„ -hexahydrocymole 121, 122, 174, 641, 668, 735, 925.
Triphenylcyklopentadiën 580.
„ -1, 2, 4-cyklopentan 580.
Tricyklotrimethylenbenzol 1105.
Trisvinylacrylsäure 1096.
Triterpene 1131.
Tropilen 869.

Tropilenamin 863.
Tropiliden 324, **876**.
„ Dibromide 877.
„ Dihydrobromid 877.
„ Monohydrobromid 877.
α-Truxillsäure 466.
„ „ Anhydrid 466.
β-Truxillsäure 466.
„ „ Anhydrid 467.
δ-Truxillsäure 467.
γ-Truxillsäure 467.
„ „ Anhydrid 467.
Truxillsäuren 244, 301, **465**.

U.

Umlagerung alicyklischer Kerne ineinander 236.
„ stereomerer Formen ineinander 380.
„ stereomerer Säuren 385.
Undekanaphtensäure 511.
Ungesättigte Ketone 413.
„ Kohlenwasserstoffe, Bildung 394.

V.

Verbrennungswärme 306.
Vestrylamin 128, **727**, 799, 916.
Vinylcyklopropan 447.
„ -essigsäure 24, **433**.
„ -malonsäure 24, 434.
„ -trimethylen 430.

X.

Xanthogenatmethode von Tschugneff 395.
Xyliton 823.
m-Xylol 264.
p-Xylol 264.

Z.

Zingiberen 1124.
„ -dihydrochlorid 1124.
„ -nitrosat 1124.
„ -nitrosit 1124.
„ -nitrosochlorid 1124.
Zweiwertige Alkohole 411.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE