

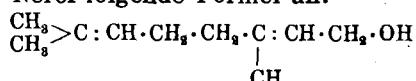
Fortschritte auf dem Gebiete der Terpenchemie in den Jahren 1918–1923.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz.
(Fortsetzung und Schluß von Seite 110.)

Alkohole.

Nerol. Gewinnung und Konstitution: Nach A. Verley⁶³⁾ erhält man Nerol, wenn man eine Lösung von Geraniol in der Kälte mit Jodwasserstoffsäure behandelt, die erhaltene Jodverbindung mit alkoholischer Natronlauge erwärmt und das Rohprodukt über die phthalsäure Verbindung reinigt.

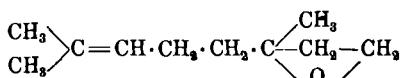
Auf Grund theoretischer Überlegungen nimmt Verley⁶⁴⁾ für Nerol folgende Formel an:



Die Oxydation des Nerols durch Schütteln mit sehr verdünnter Chromsäuremischung in der Kälte führte zu Neral, das sich über die Bisulfitverbindungen reinigen ließ (Siedep. 120° [20 mm]). Sein Geruch ähnelte dem des Citrals, war aber süßer und weniger citronenähnlich. Beim Erhitzen mit 1%iger Natronlauge lieferte es Acetaldehyd und β-Methylheptenon.

Linalool. Totalsynthese: Eine von L. Ruzicka und V. Fornasir⁶⁵⁾ beschriebene Totalsynthese des Linalools beruht auf der von Neef entdeckten Reaktion zwischen Natriumacetylenverbindungen und Ketonen. Das Linalool wurde aus Methylheptenon über Dehydrolinalool (Siedep. 91–93° [12 mm]) erhalten. Dehydrolinalool erinnerte im Geruch an Methylheptenon und Citral. Hier hatte also die dreifache Bindung den angenehmen Geruch des Linalools zum Verschwinden gebracht.

Konstitution: Da Linalool nicht wie andere Terpenalkohole und Alkohole mit Cyansäure ein kristallinisches Allophanat bildet, nimmt A. Béhal⁶⁶⁾ an, daß Linalool kein Alkohol, sondern ein Oxyd mit folgender Konstitutionsformel sei:



Linalool (nach Béhal)

Menthol. Gewinnung: Ein Verfahren zur Gewinnung von Menthol aus Thymol der Rheinischen Campharfabrik⁶⁷⁾ beruht darauf, daß man Thymol in Gegenwart eines Katalysators mit Wasserstoff unter Druck erhitzt. Aus dem Gemisch von Menthol und Isomenthol scheidet sich erstes beim Erkalten ab. Das Isomenthol wird über Menthon in Menthol verwandelt.

Das Isomenthol kann man auch durch Erhitzen mit Menthonatrium auf 200–300° in optisch inaktives Menthol verwandeln⁶⁸⁾.

Bestimmung: Ein Verfahren zur Bestimmung von Menthol in alkoholischer Lösung beschreiben H. V. Arny und H. H. Schäfer⁶⁹⁾. Das Menthol wird mit Natriumchlorid ausgesalzen und hierauf im Cassiakölbchen gemessen.

Derivate: A. Ogata und Ch. Miyashita⁷⁰⁾ gewannen aus Menthon und Magnesiumalkyljodiden Me-

thymenthol (Siedep. 83° [6 mm]), Äthymenthol (Siedep. 84–85° [4 mm]) und Propylmenthol (Siedep. 94–96° [4 mm]). — Die Menthylester höherer aliphatischer Säuren stellte B. H. Brauns⁷¹⁾ dar, indem er die entsprechenden Säurechloride mit Menthol erhielt.

Carvomenthol. Darstellung reiner α- und β-Verbindungen: Aus Tetrahydrocarveol (durch Reduktion von Nitro-α-Phellandren erhalten) gewann Paolini⁷²⁾ auf kaltem Wege über den 1-Phthalsäuremonocarvomenthylester reines 1,α-Carvomenthol und weiter reines 1,β-Carvomenthol. Ferner zerlegte der Autor ein Carvomenthol (aus d-Carvon durch Reduktion mit Wasserstoff gewonnen) in d,β-Carvomenthol und in das bereits dargestellte 1,β-Carvomenthol.

Spaltung inaktiver Carvomenthole: V. Paolini⁷³⁾ spaltete inaktives Carvomenthol (aus Carvon erhalten) in 1- und d-Carvomenthol über die Strychninsalze der sauren Phthalsäureester.

Pulegol. Darstellung: Reines mentholfreies Pulegol stellte V. Paolini⁷⁴⁾ dar, indem er reines Pulegon mit Natrium in Alkohol reduzierte und aus dem Destillat mit Hilfe der sauren Phthalester einerseits und der Strychninverbindungen andererseits das 1-Pulegol (Schmelzp. 44–47°; $[\alpha]_D = 54^\circ 6'$), von l- und d-Menthol trennte.

Borneol. Darstellung: Borneol wird gewonnen [Fabr. de prod. chim. de Thann et de Mulhouse⁷⁵⁾], indem man durch Behandeln von Terpentinöl mit Tetrachlorphthalsäure den Dibornylester dieser Säure gewinnt und letzteren mit alkoholischer Natronlauge zerlegt. Die Ausbeute an optisch inaktivem und isoborneolfreiem Borneol beträgt 17–18 % des verwendeten Rohpinens. Die Reaktion wird durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels (Anisöl, eines Ketons oder eines aromatischen Esters) erleichtert, die Ausbeute auf 29 % gesteigert.

Bei 15- bis 20 stündigem Erhitzen von amerikanischem Terpentinöl mit Trichloressigsäure auf 115–150° unter Rückfluß erhielten Y. Murayama und K. Abe⁷⁶⁾ 21 % Borneol.

A. Gawalowski und L. Kutter⁷⁷⁾ gewannen Borneol durch Behandeln von Pinenhydrochlorid mit Calciumhydroxyd oder kochendem Wasser.

Nach A. Haller⁷⁸⁾ wird Borneol erhalten, wenn man auf Pinen Tetrabrom-, Tetrajod- oder Tetrafluorphthalsäuren einwirken läßt und die gebildeten Dibornylester verseift. — J. Schindelmeyer⁷⁹⁾ gewinnt Borneol oder Isoborneol, indem er einen einbasischen Fett säureester des Borneols oder Isoborneols mit Natronlauge mischt, heißes Wasser zugibt und das ganze Gemisch bis zur vollständigen Verseifung erhitzt.

Nach L. Schmidt⁸⁰⁾ erhält man Bornyl- und Isobornylester organischer Säuren in guter Ausbeute und ohne Nebenprodukte, wenn man diese Säuren mit Pinen oder pinenhaltigen Ölen unter Zusatz von Borsäure erhitzt. Mit Vorteil bringt man die Anhydride der anzuwendenden organischen Säuren mit Borsäure, Meta- oder Tetraborsäure in dem Reaktionsgemisch zur Umsetzung.

⁶³⁾ E. P. 127 575.

⁶⁴⁾ Revue des prod. chim. 21, 352 [1918].

⁶⁵⁾ Helv. chim. acta 2, 182 [1919].

⁶⁶⁾ Bull. Soc. chim. IV. 25, 452 [1919].

⁶⁷⁾ E. P. 189 450.

⁶⁸⁾ F. P. 558 979.

⁶⁹⁾ Am. Druggist 68, 20 [1920].

⁷⁰⁾ Journ. pharm. Soc. Japan 1922, Nr. 498, S. 637.

⁷¹⁾ Journ. Am. chem. Soc. 42, 1478 [1920].

⁷²⁾ Rend. della R. Accad. dei Lincei, Roma 30, 265 [1921].

⁷³⁾ Rend. della R. Accad. dei Lincei, Roma 28, II. 82 [1919].

⁷⁴⁾ Rend. della R. Accad. dei Lincei, Roma 28, II. 190 [1919].

⁷⁵⁾ D. R. P. Anm. F. 47 011.

⁷⁶⁾ Journ. pharm. Soc. Japan 1923, Nr. 498, S. 637.

⁷⁷⁾ E. P. 178 797.

⁷⁸⁾ A. P. 1 429 342.

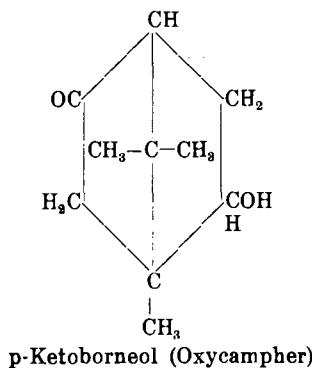
⁷⁹⁾ E. P. 204 662.

⁸⁰⁾ D. R. P. Anm. Sch. 50 927.

Nach L. G. Wesson⁸¹⁾ werden Isobornylester und Camphen gewonnen, wenn man ein Gemisch aus einer Carbonsäure und Pinenhalogenhydrat mit Zink erhitzt.

Die schwache Löslichkeit der zu veresterten Stoffe in den Säuren, welche die Gewinnung der organischen Borneol-(Camphol)-ester aus Camphen oder Pinenhydrochlorid schwierig macht, wird nach A. Dubosc⁸²⁾ durch Zusatz von Sulfoverbindungen, vor allem von Sulfuricin-nussäure, aufgehoben. Die Sulfosäure selbst tritt nicht in Reaktion.

Derivate: J. Bredt und A. Goeb⁸³⁾ zeigten, daß der sogenannte Oxycampher von Schroetter (durch Oxydation von Bornyl- und Isobornylacetat mit Chromsäure in Eisessig erhalten) wahrscheinlich ein p-Ketoborneol ist. Die Oxydation des Oxycamphers führte zu p-Dioxycamphan. Da die Schmelzpunkte des Oxycamphers bei den verschiedenen Darstellungen zwischen



238 und 246° schwankten und nie ganz scharf waren, liegt anscheinend ein Gemisch zweier Stereoisomeren, einer Exo- und einer Endoform — dem Borneol und dem Isoborneol entsprechend — vor.

Sabinol. Reduktion: Durch Reduktion von Sabinol in Gegenwart von Chlorpalladium mit Wasser erhielt Wallach⁸⁴⁾ neben Kohlenwasserstoff einen sekundären Alkohol, der bei der vorsichtigen Oxydation im wesentlichen 1-Thujon lieferte.

G. G. Henderson und A. Robertson⁸⁵⁾ gewannen bei der Behandlung von Sabinol mit Wasserstoff in Gegenwart von aktivem Nickel bei 170—175° Thujan neben einem zweiten gesättigten Kohlenwasserstoff (Siedep. 161—163°). Dihydrosabinol wurde bei der Reduktion des Sabinols mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumsol bei 2 Atm. Druck gewonnen. Dihydrosabinol, das die Autoren über das Xanthogenat in α- und β-Thujen überführen konnten, erwies sich als identisch mit Thujylalkohol.

Fenchylalkohol. Gewinnung: Einen sehr reinen Fenchylalkohol (Schmelzp. 49°; früher wurde als Schmelzp. 45° angegeben) gewannen S. Nametkin und K. Selivanoff⁸⁶⁾, indem sie rohen Fenchylalkohol mit Phthalsäure dehydrierten und die nach dem Abdampfen des entstandenen d,l-Fenchens hinterbleibende Fraktion einer besonderen Behandlung mit Phthalsäureanhydrid unterwarfen.

Aus dem Fenchylalkohol wurde über den Fenchyl-xanthogensäureäthylester neben d,l-Fenchens Cyclofenchens (hieraus cis-Fenchocamphersäure) erhalten. Durch Hydratation des d,l-Fenchens mit Eisessig und Schwefel-

säure gewannen Nametkin und A. Rushenzewa Isofenchylalkohol (Schmelzp. 60,5—61°).

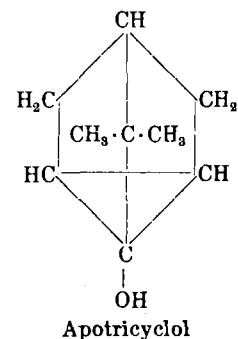
Terpin und Terpinhydrat. Gewinnung: Nach Ch. Beaclair⁸⁷⁾ erhält man Terpin mit 95% Ausbeute, wenn man Terpentinöl mit etwa der gleichen Menge 65%iger Schwefelsäure bei 20° vier Stunden unter Umrühren behandelt.

Terpinhydrat gewinnt man nach R. Marchand⁸⁸⁾ fast quantitativ in Kristallen, wenn man ein Gemisch von Terpentinöl (ein Teil) mit 23%iger Schwefelsäure (zwei Teile) in einer Stickstoff- oder Kohlensäureatmosphäre 90 Stunden lang kräftig schüttelt.

Verhalten: Nach O. Fernandez und N. Lueng⁸⁹⁾ wird bei der Behandlung von Terpin mit Essigsäureanhydrid und mit wasserfreiem Natriumacetat nur eine der beiden Hydroxylgruppen des Glykols acetyliert; wird jedoch eine Lösung von Terpin in Terpentinöl in gleicher Weise behandelt, so findet vollständige Acetylierung statt.

Terpineol. Gewinnung: R. Marchand⁹⁰⁾ gewann Terpineol aus Terpinhydrat mit Hilfe einer organischen Sulfonsäure, insbesondere von o-Chinolinsulfinsäure in guter Ausbeute.

Apotricyclol. Gewinnung und Eigenschaften: P. Lipp und C. Padberg⁹¹⁾ stellten Apotricyclol aus Tricyclensäureamid über Apotricyclamin dar. Der Alkohol (Schmelzp. 75—80°, unscharf) zerfloß beim Liegen an der Luft schon nach wenigen Stunden zu einem zähen Öl. Er wurde beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure und beim Erwärmen im trockenen Wasserstoffstrom quantitativ in Camphenilon übergeführt. Phosphorpentachlorid und Apotricyclol gab Camphenilondichlorid. Ätherische Apotricyclollösung und metallisches Natrium bildeten ohne Wasserstoffentwicklung Camphenilon-Pinakonatrium.



Sesquiterpenalkohole.

Nerolidol. Gewinnung, Synthese und Verhalten: Reines Nerolidol (Siedep. 96—98° [0,2 mm]; Phenylurethan, Schmelzp. 37°), dessen Dichte annähernd mit der des Orangenblütenerolidols übereinstimmte, gewann L. Ruzicka⁹²⁾ aus Perubalsam. Ruzicka wies ferner nach, daß dem Nerolidol die nachstehende Formel mit großer Wahrscheinlichkeit zukommt. (Nerolidol = Linalool der Sesquiterpenreihe). Die Oxydation des Nerolidols mit Chromsäure lieferte Farnesal. Beim Erhitzen des Nerolidols mit Essigsäureanhydrid in Kohlensäureatmosphäre wurde unter anderem Farnesen und Farnesol erhalten. Ferner führte Ruzicka die Totalsynthese des d,l-Nerolidols und des Farnesols durch: Aus Geranylchlorid und Acetessigester wurde α,β-Dihydro-

⁸¹⁾ A. P. 1 372 382.

⁸²⁾ Caoutchouc et Guttap. 15, 9555 [1918].

⁸³⁾ Berl. Ber. 54, 358 [1921].

⁸⁴⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919, Sitz. v. 18. Juli, S. 10.

⁸⁵⁾ Journ. chem. Soc. 123, 1713 [1913].

⁸⁶⁾ Journ. prakt. Ch. N. F. 106, 25 [1923].

⁸⁷⁾ F. P. 528 453.

⁸⁸⁾ E. P. 153 606.

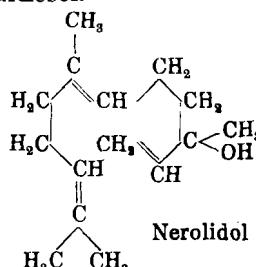
⁸⁹⁾ Rend. della R. Accad. dei Lincei, Roma 28, II, 82 [1919].

⁹⁰⁾ E. P. 153 605.

⁹¹⁾ Berl. Ber. 54, 1316 [1921].

⁹²⁾ Helv. chim. acta 6, 483 [1923].

pseudojonon gewonnen, hieraus mit Natriumamid und Acetylen Dehydro-d,l-nerolidol und weiter razemisches Nerolidol und Farnesol.



Farnesol. Modifikationen: Zwischen einzelnen Farnesolpräparaten aus Moschuskörneröl, Orangenblütenöl, Ceylon-Citronellöl, Java-Canangaöl und Nerolidol bestehen nach Ruzicka⁸³⁾, im Gegensatz zu den Nerolidolpräparaten, merkliche Unterschiede. Es ist wahrscheinlich, daß die Farnesole verschiedener Herkunft auch aus verschiedenen isomeren Modifikationen bzw. Mischungen solcher bestehen.

Aldehyde.

Citral. Konstitution, Derivate: Die Eigenschaft des Citralhydrazons, bei der Destillation in Citrapyrazolin überzugehen, spricht nach N. Kishner⁸⁴⁾ dafür, daß Citral einen pseudocyclischen Bau hat. Das Citrapyrazolin wurde von heißer rauchender Salzsäure in Hydrazindihydrochlorid und reines p-Cymol übergeführt.

Über Kondensationen von Citral mit Acetessigester berichtete E. Knövenagel⁸⁵⁾. Die Vereinigung fand unter Wasserabspaltung statt, und zwar je nach den Versuchsbedingungen entweder zu gleichen Molen Citral und Acetessigester unter Bildung von Citrylidenacetessigester oder von einem Mol Citral mit zwei Molen Acetessigester zu Citrylidenbisacetessigester.

Nach C. Neuberg und Kerb⁸⁶⁾ wird Citral bei der phytochemischen Reduktion mittels Hefe vorwiegend zu Geraniol hydriert, ein kleiner Teil wird auch in einen optisch aktiven Alkohol umgewandelt, über dessen Natur noch nichts Näheres festgestellt werden konnte.

Benzaldehyd. Darstellung: Nach A. Sonn und E. Müller⁸⁷⁾ können aromatische Aldehyde über die Imidchloride und die Zinndoppelsalze der Schiffsschen Basen gewonnen werden. So stellt man Benzaldehyd vorteilhaft dar aus Benzanilidimidchlorid, indem man es mit Zinnchlorür in das Zinndoppelsalz überführt und letzteres mit Salzsäure und durch Destillation mit Wasserdampf zersetzt.

Prüfung: Zur quantitativen Bestimmung des Chlorgehaltes in Benzaldehyden haben Schimmel & Co.⁸⁸⁾ eine Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß man den Benzaldehyd in einem aufrecht stehenden Glaszyliner unter Hindurchsaugen von chlorwasserstofffreier Luft verbrennt und die entstehende Chlorwasserstoffsäure in sehr verdünnter Kalilauge auffängt und durch Titration bestimmt. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Methode liegt bei 0,005 % Chlor.

Ein weiteres Verfahren von J. Voigt⁸⁹⁾ zur quantitativen Bestimmung von Chlor in Benzaldehyd, das im Prinzip der Schimmel'schen Methode gleichkommt, beruht auf der Verbrennung des Aldehyds in einer beson-

ders konstruierten Lampe unter Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Derivate: A. S. Bernoulli und F. Schaffa¹⁰⁰⁾ berichten über die Darstellung von Benzaldehydkupfer ($C_7H_8O_2Cu$, Zers. P. 202°).

Verhalten: Nach A. Windaus und H. Schiele¹⁰¹⁾ liefert Benzaldehyd beim Schütteln mit Jod und Kalilauge in guter Ausbeute Benzoesäure.

p-Cumylacetaldehyd. Gewinnung: p-Cumylacetaldehyd = 1-Isopropyl-4-äthanalbenzol (Siedep. 243°), eine hellgelbe Flüssigkeit, die ähnlich, wenn auch weniger fein wie Verbenaöl riecht und vielleicht für die Parfümerie einige Bedeutung haben dürfte, wird nach L. Bert¹⁰²⁾ leicht und in guter Ausbeute durch Kondensation von Magnesiumcymylchlorid und Orthoameisensäureäthylester (Grignard'sche Reaktion) gewonnen. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Schwefelsäure gespalten und der Aldehyd über die Bisulfitverbindung gereinigt.

Vanillin. Darstellung: Nach einem englischen Patent der Soc. Chim. des Usines du Rhône¹⁰³⁾ über die Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden gewinnt man Vanillin durch Behandeln von Guajacol und Formaldehyd mit p-Nitrosodimethylanilin. — Ein ähnliches Verfahren gibt H. Haak¹⁰⁴⁾ bekannt.

Ein von B. G. Wood¹⁰⁵⁾ beschriebenes Verfahren zur Gewinnung von Vanillin aus Isoeugenol mittels Ozon, das vor allem in Amerika angewendet wird, unterscheidet sich von ähnlichen Methoden dadurch, daß der entstehende Aldehyd sofort an Bisulfit gebunden und somit ein Verharzen des Vanillins verhindert wird.

Eigenschaften: Nach P. Gaubert¹⁰⁶⁾ hat Vanillin mindestens vier kristallinische Modifikationen.

Nachweis und Bestimmung: Ein von H. Herrissey und P. Delaunay¹⁰⁷⁾ beschriebenes Verfahren zum Nachweis von geringen Mengen Vanillin beruht auf der Eigenschaft des Aldehyds, mit Oxydationsmitteln, insbesondere mit Eisenchlorid in wässriger Lösung einen Niederschlag von Dehydrodivanillin (Schmelzp. 302 bis 305°), zu geben. Der Niederschlag ist noch in 0,01 % Vanillin enthaltenden wässrigen Lösungen erkennbar.

Zur Bestimmung des Vanillins empfiehlt S. B. Phillips¹⁰⁸⁾ eine volumetrische Methode, die auf der in 80 %igem Alkohol erfolgten Bildung einer Anhydroverbindung aus Vanillin und p-Toluidin beruht. Die Anhydroverbindung, welche noch die Hydroxylgruppe des Vanillins enthält, und daher in Alkali löslich ist, bestimmt man nach Zugabe von überschüssigem Alkali durch Titration mit Normalsäure. Mit diesem Verfahren erhielt der Autor genaue Resultate, wenn Verfälschungen, z. B. mit Benzoesäure, bis zu 10 % vorlagen. Bei einem noch höheren Prozentsatz der Verfälschung empfiehlt Phillips eine gravimetrische Methode, in der er das Vanillin als Semicarbazone bestimmt (Vanillinsemicarbazone, Schmelzp. 232°).

Derivate: P. Klasen¹⁰⁹⁾ zeigte, daß die Kondensation von Vanillin mit Acetaldehyd nicht den Coniferylaldehyd, sondern einen dimeren Coniferylaldehyd

⁸³⁾ Helv. chim. acta 6, 483 [1923].

⁸⁴⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 50, 1 [1918].

⁸⁵⁾ Journ. prakt. Ch. II. 97, 288 [1918].

⁸⁶⁾ Bioch. Z. 92, 111 [1918].

⁸⁷⁾ Berl. Ber. 52, 1927 [1919].

⁸⁸⁾ Bericht von Schimmel & Co. 1921, 56.

⁸⁹⁾ Z. ang. Ch. 35, 654 [1922].

829 100.

¹⁰⁰⁾ Compt. rend. 175, 1415 [1922].

¹⁰¹⁾ Journ. de Pharm. et Chim. 28, 257 [1923].

¹⁰²⁾ Analyst 48, 367 [1923].

¹⁰³⁾ Berl. Ber. 56, 300 [1923].

liefert, der mit Hemiacroleinlignin wahrscheinlich identisch ist. Demnach scheint die Synthese des α -Lignins (Acroleinlignins) in seiner Hemiform vom Vanillin aus durchführbar zu sein.

Heliotropin. Gewinnung: Zur Gewinnung von Heliotropin aus Isosafrol leitete Sh. Nagai¹¹⁰⁾ ozonierte Luft in eine etwa 10 %ige Lösung von Isosafrol in einem vollkommen trockenen Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, Toluol usw. Bei Vermengen der Ozonidlösung mit einem Überschuß von 36 %iger Natriumbisulfatlösung schied sich die Bisulfitverbindung des Piperonals in einer Ausbeute von 85 % aus.

α -Homoheliotropin: α -Homoheliotropin (α -Homopiperonal) gewann Nagai¹¹¹⁾, indem er Safrol in ähnlicher Weise mit 2—3 %igem Ozon behandelte. Durch Röhren der Eisessiglösung des Ozonids mit Wasser und Zinkstaub wurde der Aldehyd in einer Ausbeute von 60—65 % erhalten. α -Homoheliotropin, ein hellgelbes, homoheliotropinhähnlich riechendes, leicht verharzendes Öl hat die Konstanten: Siedep. 131—133 ° (8 mm), Semicarbazone, Schmelzp. 175—176 °.

Ketone.

Carvon. Verhalten: F. Richter¹¹²⁾ wiederholte die Versuche Dormalars über die Umlagerung des Carvons in Carvacrol und fand, im Gegensatz zu den Angaben Dormalars, daß eine Umwandlung ohne Katalysator nicht stattfindet.

Derivate: Die Darstellung von α - und β -Benzalcarvon durch Kondensation von Carvon mit Benzaldehyd in alkoholischer Kalilauge gelang A. Müller¹¹³⁾ (β -3-Benzalcarvon [Schmelzp. 114—115 °]). α -Benzalcarvon wurde noch nicht rein erhalten. Die Frage seiner Konstitution blieb noch unentschieden.

Menthon. Reduktion: Menthon wurde von M. Matsui und S. Shimizu¹¹⁴⁾ in salz- oder schwefelsaurer Lösung elektrolytisch zu Menthol (Ausbeute 25 % der theoretisch möglichen) und zu Menthon (?) reduziert. Die besten Ergebnisse wurden mit Zinn- oder Bleikathoden bei einer Temperatur von unter 15 ° erhalten.

C. Schall und W. Kirst¹¹⁵⁾ erhielten bei der elektrolytischen Reduktion von 1-Menthon bei Verwendung einer Bleikathode (nach Tafel) 33,1 % 1-Menthol. In Gegenwart einer Bleikathode mit grauglänzender Oberfläche bildete sich neben Menthol Menthan in beträchtlicher Menge, bei Abwesenheit des Diaphragmas entstanden außer Menthol und Menthan reichlich Pinakon. Bei Gegenwart einer Cadmiumkathode bestand das Reaktionsprodukt zum größten Teil aus Hexahydrocymol.

Oxydation: Durch Oxydation von Menthon mit Eisenchlorid in 50 %iger Essigsäure gewannen Y. Asahina und S. Mituhori¹¹⁶⁾ Buccocampher.

Δ^1 -Menthanon-3. Gewinnung: J. Read und H. G. Smith¹¹⁷⁾ gaben ein wenig zeitraubendes und ergiebiges Verfahren zur Gewinnung von reinem Piperiton aus ätherischen Ölen (Zersetzen der Natriumbisulfatverbindung mit heißer Natronlauge); Ausbeute 80 %.

Durch systematische Destillation im Vakuum stellten Read und Smith¹¹⁸⁾ sehr reine, optisch aktive Piperi-

tone (Δ^1 -Menthanon-3), [α] D_{20}^{20} — 51,53 ° und [α] D_{20}^{20} + 49,13 °, aus den Ölen von Eucalyptus dives und von Andropogon Iwarancusa dar. Eine Razemisierung der L-Piperitons erfolgte leicht durch Hitze oder alkalische Reagenzien, nicht aber durch Säuren.

Reduktion und Derivate: R. S. Hedgesdon, Smith und Read¹¹⁹⁾ reduzierten d,l-Piperiton mit Natrium und Alkohol und erhielten ein Isomenthol (Schmelzp. 39—41 °, $a \pm 0$ °). — Die katalytische Reduktion hingegen von d,l-Piperiton mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium bei 25 ° führte zu d,l-Isomenthon. Bei der Reduktion von optisch aktiven Piperitonen in Gegenwart von Palladium wurden optisch aktive Isomenthones mit umgekehrtem und etwas erhöhtem Drehungsvermögen erhalten. — Bei der elektrolytischen Reduktion des Piperitons bildete sich in der Hauptsache das bimolekulare Keton. Eine direkte Überführung von Δ^1 -Menthanon-3 in Menthol auf katalytischem Wege schien unter den angeführten Bedingungen nicht möglich zu sein.

J. Read und H. G. Smith¹²⁰⁾ beschrieben die Darstellung der α - und β -Semicarbazone (Schmelzp. 226 bis 227 ° und 174—176 °) des Piperitons und einer Additionsverbindung aus d,l- Δ^1 -Menthanon-3 und Semicarbazid (Schmelzp. 186—187 °). Penfold¹²¹⁾ gab die Darstellung eines razemischen β -Semicarbazons bekannt (Schmelzp. 188—189 °).

α -Benzal-d,l-piperiton hat den Schmelzp. 59—61 °, β -Benzal-d,l-piperiton den Schmelzp. 63—64 ° (Read und Smith¹²²⁾.

Nachweis: Piperiton läßt sich nach A. R. Penfold¹²³⁾ in einem wenigstens 10 % des Ketons enthaltenden Öl durch eine auf der Bildung des Diketons $C_{20}H_{34}O_2$ beruhende Reaktion nachweisen.

Pulegon. Derivate: Pulegon liefert mit wässriger schwefliger Säure eine in Wasser sehr leicht lösliche Sulfosäure (fast farbloser Sirup), die sich leicht zersetzt. Die Salze der Säure sind sehr beständig. Nach Wallach¹²⁴⁾ ist das Schwefligsäureradikal der Salze fest gebunden. Ferner verhalten sich alle Salze bei der Permanganatprobe wie gesättigte Verbindungen. Demnach ist anzunehmen, daß sich die schweflige Säure an die semicyclische Bindung anlagert. Da die Salze nicht der einfachen Formel $C_{10}H_{16}O \cdot SO_3M$ entsprechen, sondern alle Wasser recht fest gebunden enthalten, so liegt ferner die Annahme nahe, daß sich die Carbonylgruppe an der Wasseraufnahme beteiligt.

Norcampher. Synthese: Eine Synthese des Norcamphers (Bicyclo[1,2,2]-heptanon-2), von dem sich Campher, Fenchon, Camphenilon und Fenchocamphon ableiten, beschrieben S. V. Hinticka und G. Komppa¹²⁵⁾. Cyclopentanoncarbonsäureester wurde mit Bromessigester zu Oxy-homo-norcamphersäureester kondensiert, aus dem über Homonorcamphersäureester und homonorcamphersaures Blei durch trockene Destillation der Norcampher gewonnen (Schmelzp. 93—94 °) wurde. Der Norcampher, ein etwas stechend riechender, brennend schmeckender, sehr flüchtiger Körper, war leicht löslich in Wasser.

¹¹⁰⁾ Journ. chem. Ind. Japan 25, 631 [1922].

¹¹¹⁾ Journ. Fac. of Eng. Tokyo 13, 189 [1923].

¹¹²⁾ Chem.-Ztg. 47, 489 [1923].

¹¹³⁾ Berl. Ber. 54, 1417 [1921].

¹¹⁴⁾ Mem. Coll. Sci. Kyoto 4, 245 [1920].

¹¹⁵⁾ Z. Elektroch. 29, 537 [1924].

¹¹⁶⁾ Journ. pharm. Soc. Japan, April 1922.

¹¹⁷⁾ Journ. chem. Soc. Ind. 42, T. 339 [1923].

¹¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. 123, 2267 [1923].

¹¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. 123, 2916 [1923].

¹²⁰⁾ Journ. chem. Soc. 121, 1863 [1922].

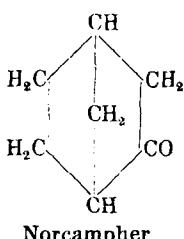
¹²¹⁾ Perfum. Record 13, 322 [1922].

¹²²⁾ Journ. chem. Soc. 121, 574 [1922].

¹²³⁾ Techn. Journ. Australia 1, 11 [1922].

¹²⁴⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919, v. 18. VII.

¹²⁵⁾ Ann. Acad. sc. Fenniae A, 10, Nr. 22 [1919].



Campher. Gewinnung: A. G awa l o w s k i und L. K u t t e r¹²⁶⁾ gewannen Campher durch Behandeln von Pinenchlorhydrat mit Calciumchlorid oder siedendem Wasser. Dabei entstand zunächst Borneol, das bei der Einwirkung von Peroxyden Campher lieferte. Campher entstand ferner bei der Einwirkung von Bisulfaten, Bicarbonaten und einem Oxydationsmittel, wie Eisen- oder Bleioxyd auf Pinenchlorhydrat.

Nach J. S chindelmei s e r¹²⁷⁾ erhält man Campher aus einem Gemisch von Borneol, Isoborneol und Luft, das über hochaktive Holzkohle als Katalysator geleitet wird. — W. T. Scheele¹²⁸⁾ gewinnt Campher aus Pinen über Pinenperoxyd und Camphersäure (durch Erhitzen mit Metall).

Reinigung: Nach J. E. C ran e und E. G. Loo m i s¹²⁹⁾ wird synthetischer Rohcampher gereinigt, indem man ihn in einem geschlossenen Gefäß 24 Stunden lang auf 260° erhitzt und die Campherdämpfe in eine auf der Siedepunktstemperatur des Camphers gehaltene Kolonne leitet, nach J. M. K eß l e r¹³⁰⁾, indem man den Rohcampher mit solchen Salzen organischer Säuren erhitzt, die in geschmolzenem Campher löslich sind.

Derivate: H. Meerwein und R. W ortmann¹³¹⁾ gewannen α - und β -Campherdichlorid aus Campher und Phosphorpentachlorid.

S. N ametkin¹³²⁾ gewann 6-Methylcampher (Schmelzp. 168—168,5°), auf dem Wege über Methylcamphen und Methylisoborneol, ausgehend von tert. Methylfenchylalkohol. Durch Behandlung des 6-Methylcamphers in alkoholischer Lösung mit Natrium wurde 6-Methylborneol (Schmelzp. 183—184°) erhalten. α -Methylcamphen erhielt der Autor durch Dehydratation von tert. Methylbornylalkohol mit Kaliumbisulfat in der Wärme. Die Dehydratation des 6-Methylisoborneols lieferte neben wenig α -Methylcamphen das β -Methylcamphen (Schmelzp. 100—101°).

Ein Verfahren von H. Ru p e und W. Ku ßma u l¹³³⁾ zur Darstellung von Methylcampher beruht darauf, daß man Camphylcarbinol mit 70—80 %iger Schwefelsäure auf 100° erwärmt.

H. Ru p e, M. Sieberth und W. Ku ßma u l¹³⁴⁾ wiesen nach, daß Aminomethylenamphor und die meisten seiner Derivate in zwei Formen auftreten können, in einer niedrig schmelzenden, gewöhnlich leichter löslichen β - und in einer höher schmelzenden, meist schwerer löslichen α -Form. Mit einigen wenigen Ausnahmen lassen sie sich ineinander umlagern. Die Darstellung des Oxymethylenamphers wurde verbessert, indem man den größten Teil des Camphers mittels Natriumamid in Benzollösung in die Natriumverbindung verwandelte.

¹²⁶⁾ E. P. 178 797.

¹²⁷⁾ E. P. 201 332.

¹²⁸⁾ Am. P. 1 458 993.

¹²⁹⁾ Am. P. 1 468 377.

¹³⁰⁾ Am. P. 1 401 709.

¹³¹⁾ Liebigs Ann. 435, 190 [1923].

¹³²⁾ Liebigs Ann. 432, 207 [1923].

¹³³⁾ Schw. P. 87 757.

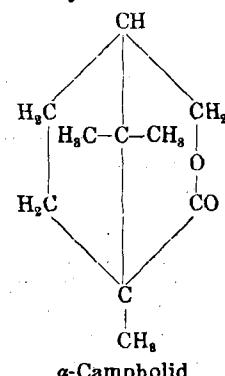
¹³⁴⁾ Helv. chim. acta 3, 50 [1920].

Aus Campher und Furfurol gewann Wolff¹³⁵⁾ durch Erhitzen mit Natriumamid Fur fur al cam pher (Schmelzp. 64°), der durch katalytische Reduktion in Tetrahydrofurfurylcampher übergeführt wurde.

Nach B red t¹³⁶⁾ führt die direkte Oxydation des Camphers mit Chromsäure unter besonderen Bedingungen zu p-D i k e t o c a m p h a n (Schmelzp. 210°), (identisch mit dem durch Oxydation des Schröetter'schen Oxycamphers erhaltenen Diketocamphan).

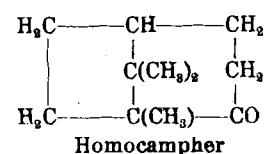
Durch Reduktion des Oxymethylenamphers mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel erhielten H. Ru p e und H. Ta k a g i¹³⁷⁾ den Ketoalkohol, das Camphylcarbinol. Dabei entstanden als Nebenprodukte Methylenamphor und Methylcampher.

Durch Reduktion von Camphersäureanhydrid nach Sabatier und Senderens erhielten H. Ru p e und A. J ägg i¹³⁸⁾ 98 % der Theorie α -Campholid (Schmelzp. 211°). Aus α -Campholid wurde mittels Bromwasserstoff in Eisessig Bromcampholsäure (Schmelzp. 177° [Zers.]) gewonnen. Aus dem Verhalten des Bromcampholsäureesters gegen Halogenwasserstoff abspaltende Reagenzien konnte bewiesen werden, daß hierbei nicht der Cyclopentanring aufgespalten wurde. Vielmehr entstand eine semicyclische Methylenverbindung.



Bei der Einwirkung von Camphylbrommethan auf Ammoniak erhielten H. Ru p e und W. Ku ßma u l¹³⁹⁾ eine sekundäre Base, das Di cam ph o m e th y l a m i n (Schmelzp. 124°). Diese Verbindung wurde außerdem durch direkte Anlagerung von Ammoniak an Methylenamphor und durch Einwirkung von Ammoniak auf Camphylcarbinol unter Druck gewonnen. Ferner stellten die Autoren einen Abkömmling des Methylenamphoramins, das Di ä th y l c a m ph o m e th y l a m i n (Siedep. 137° [8,5 mm]) aus Methylenamphor und Diäthylamin dar.

Homocampher. Homocampher stellten A. La p - wort h und Fr. A. Ro y l¹⁴⁰⁾ aus Camphylmalonsäureester durch Reduktion über Hydrocampherylmalonsäureester und Hydrocampherylessigsäure dar. Homocampher (Schmelzp. 189—190°) glich im Geruch und im Verhalten gegen die gewöhnlichen Reagenzien dem Campher. Isonitrosophomocampher ließ sich mit Acetylchlorid und nachfolgender Hydrolyse durch Alkali in Homocamphersäure überführen.



¹³⁵⁾ C. r. 172, 1357 [1921].

¹³⁶⁾ Journ. prakt. Ch. 106, 336 [1923].

¹³⁷⁾ Helv. chim. acta 1, 452 [1918].

¹³⁸⁾ Helv. chim. acta 3, 654 [1920].

¹³⁹⁾ Helv. chim. acta 3, 515 [1920].

¹⁴⁰⁾ Journ. chem. Soc. 117, 743 [1920].

Durch 24 stündiges Erhitzen von Camphocarbonsäureäthylester mit Natriumäthylat im Autoklaven auf 200° und weitere Behandlung des Produktes mit konz. Salzsäure stellten L. Ruzicka und W. Kuhn¹⁴¹⁾ Homocamphersäureester, Schmelzp. 170—172° (12 mm), dar. Hieraus wurde durch Natriumkondensation (Kochen im Ölbad) der Camphocarbonsäureester und weiter durch Kochen mit konz. Salzsäure Campher gewonnen.

Isodicampher. Isodicampher $C_{20}H_{30}O_2$ (Schmelzp. 196°; $[\alpha]_D + 64^\circ 54'$) erhielt M. Guerbet¹⁴²⁾ durch Erhitzen von Campher mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol unter Druck. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bildete Isodicampher Camphersäure.

Fenchon. Derivate: Durch Oxydation von Fenchon mit Chromsäure in Eisessiglösung erhielt J. Bredt¹⁴³⁾ in einer Ausbeute von 20% Diketofenchon = Ketofenchon (Schmelzp. 42,5—43°), wahrscheinlich p-Ketofenchon.

S. S. Nametkin¹⁴⁴⁾ und Mitarbeiter zeigten, daß bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Fenchon außer dem tert. 4-Nitrofenchon und einem sekundären Nitrofenchon (Schmelzp. 88°) Isocamphoronsäure und α,α -Dimethyltricarballylsäure entstehen.

Aus Fenchon gewann T. B. Maxwell¹⁴⁵⁾ über Dihydrofencholensäureamid Dihydrofencholenalkohol und Dihydrofencholenamin $C_{10}H_{20}N$. Der Alkohol gab mit Phosphorpentachlorid das Chlorid des tert. Carvomenthols und wahrscheinlich Carvomenthen.

Das erste Produkt der Oxydation von Dehydroisofenchosäure ist nach N. J. Toivonen¹⁴⁶⁾ die gesättigte, zähflüssige α,δ -Diketo- β,β -dimethylcarbonsäure, die bei der Einwirkung von Alkalien in die Dimethylcyclopentenoncarbonsäure übergeht. Letztere liefert bei weiterer Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung die α,α -Dioxy- β,β -dimethylglutarsäure und die α,α -Dimethylbernsteinsäure.

Thujon. Bildung und Verhalten: Durch Einwirkung von freiem Wasserstoff auf Sabinol bei Gegenwart von Chlorpalladium erhielt Wallach¹⁴⁷⁾ neben Kohlenwasserstoff einen linksdrehenden sekundären Alkohol, der bei vorsichtiger Oxydation wesentlich 1-Thujon lieferte (Siedep. 203—205°; $[\alpha]_D - 30,62^\circ$). Da sein Drehungsvermögen erheblich das eines aus Thujaöl früher dargestellten Präparates ($\alpha_D - 10,23^\circ$) übertraf, mußte dahingestellt bleiben, ob eine dritte Modifikation des Thujons vorlag, deren Existenz früher schon angedeutet wurde, aber nicht sicher erwiesen war. Die Tatsache, daß thujonhaltige, längere Zeit aufbewahrte Öle mehr oder weniger α -Thujaketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ enthielten, deutete darauf hin, daß Thujon zur Enolisierung neigt und als ungesättigte Verbindung reagiert. Aus diesem Grunde wird es wahrscheinlich auch von Kaliumpermanganat so leicht angegriffen.

Ketoceneol. Gewinnung: G. Cusmano¹⁴⁸⁾ gewann Ketoceneol (Schmelzp. 42°) über Ketoceneoloxim und eine Pernitrosylverbindung durch Erwärmung von Terpineolnitroschlorid mit 90%igem Alkohol. Das Ketoceneol lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung Homoterpenylsäuremethylketon,

in alkalischer Lösung Cineolsäure und ähnelte somit dem Campher und dem Pinocamphon, die ebenfalls eine Brücke besitzen. Das gegen wässrige Säuren sehr beständige Ketoceneol wurde von ätherischer Bromwasserstofflösung leicht in Dibrom-1,8-tetrahydrocarbon übergeführt.

Aus dem Ketoceneol gewann G. Cusmano¹⁴⁹⁾ über das Isonitrosoketoceneol das Diketoceneol (leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser [Phenylhydrazone, Schmelzp. 186°]). Durch Oxydation des Diketoceneols entstand in guter Ausbeute Cineolsäure.

Phenole.

Carvacrol. Gewinnung: Die besten Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Carvacrol aus p-Cymolsulfosäure sind nach H. D. Gibbs und M. Phillips¹⁵⁰⁾: Erhitzen von 1 Mol. p-cymolsulfosaurem Natrium mit 2,2 Mol. Natriumhydroxyd sechs Stunden lang im Autoklaven auf 350°. A. W. Hixson und R. H. McKee¹⁵¹⁾ erhielten auch bei gewöhnlichem Druck das Carvacrol in guter Ausbeute.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Carvacrol und Thymol aus gereinigtem Spruceterpentinöl (über die Cymolsulfosäuren, durch Behandeln des Terpentinöles mit rauchender Schwefelsäure erhalten) hat R. H. McKee¹⁵²⁾ veröffentlicht.

Thymol. Darstellung: Aus p-Cymol gewannen M. Phillips und H. D. Gibbs¹⁵³⁾ über 2-Nitrocymol, 2-Aminocymol, 2-Aminocymol-3- und -5-sulfosäure, 3-Cymolsulfosäure und Thymolnatrium reines Thymol.

Ferner gewann Phillips¹⁵⁴⁾ Thymol aus Cymol-3-sulfosäure durch Oxydation von Cymylhydrazin-3- oder -5-sulfosäure mit Kupfersulfat oder Eisenchlorid.

Nach R. M. Cole¹⁵⁵⁾ wird die Gewinnung von Thymol aus Cymol verbessert, wenn man Nitrocymol durch elektrolytische Reduktion in das 1-Methyl-2-amino-4-isopropyl-4-oxybenzol überführt, dieses diaziert und die Diazogruppe in der üblichen Weise durch Wasserstoff ersetzt.

Derivate: Bei der Behandlung von Thymol mit Brom in Eisessiglösung gewannen H. Jost und F. Richter¹⁵⁶⁾ Dibromthymol als farbloses Öl. Nach der Vakuumdestillation in Ätherkohlensäure ging das Öl in kristallinen Zustand über (Benzoat, Schmelzp. 89 bis 90°). Bei der Einwirkung von Brom auf Thymol bildete sich neben Dibromthymol das Tribrom-p-menthdienon (Schmelzp. 59—60°), das sich mit der Zeit unter Abgabe von Brom zersetzte. Das Dibromthymolketobromid Dannenberg's ist aus der Literatur zu streichen.

Nach M. Giua¹⁵⁸⁾ ist das sogenannte Trinitro-thymol mit Trinitro-m-kresol identisch.

Nach einem verbesserten, von Wallach*) bereits

¹⁴⁸⁾ Gazz. chim. ital. 53, 195 [1923].

¹⁵⁰⁾ Journ. ind. eng. Chem. 12, 145 [1920].

¹⁵¹⁾ Ebenda 12, 296 [1920].

¹⁵²⁾ Am. P. 1 449 121.

¹⁵³⁾ Journ. ind. eng. Chem. 12, 733 [1920].

¹⁵⁴⁾ Am. P. 1 432 298.

¹⁵⁵⁾ Perfum. Record 12, 282 [1921].

¹⁵⁶⁾ D. R. P. 350 809.

¹⁵⁷⁾ Berl. Ber. 56, 119 [1923].

¹⁵⁸⁾ Gazz. chim. ital. 49, II, 435 [1919].

*) Liebigs Ann. 245, 255 [1888].

¹⁴¹⁾ Helv. chim. acta 3, 725 [1920].

¹⁴²⁾ C. r. 166, 1049 [1918].

¹⁴³⁾ Journ. prakt. Ch. N. F. 106, 336 [1923].

¹⁴⁴⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 54, 169 [1922].

¹⁴⁵⁾ Ann. de Chim. [9], 17, 332 [1922].

¹⁴⁶⁾ Liebigs Ann. 419, 176 [1919].

¹⁴⁷⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919.

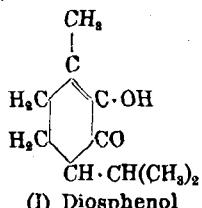
¹⁴⁸⁾ Gazz. chim. ital. 49, I, 26 [1919].

angegebenen Verfahren stellten A. C. Graybeal und R. E. Kremers¹⁵⁹⁾ p-Aminothymol aus d-Limonen über das Nitrosochlorid dar.

Anethol. Polymere und Derivate: Aus dem polymeren Anethol ($C_{10}H_{12}O$)_n, das durch Einwirkung von Eisenchlorid auf ätherische Anethollösung gewonnen war, stellte E. Puxeddu¹⁶⁰⁾ ein weiteres polymeres Anethol ($C_{10}H_{12}O$)_n, Schmelzp. 132°, dar.

Eugenol. Synthese: Eine Synthese des Eugenols aus Guajacolcarbonsäure über den Methylenester, den Allylathermethylster, und die p-Allylguajacolcarbonsäure bzw. die Allylatherguajacolcarbonsäure hat L. Claisen¹⁶¹⁾ ausgearbeitet.

Diosphenol. Konstitution und Darstellung: In einer gemeinsam mit A. Weissenborn ausgeführten Arbeit über die Umwandlung von Cyclohexanonen in Cyclopentanone erbrachte O. Wallach¹⁶²⁾ den Nachweis, daß die Zwischenprodukte $C_nC_{2n-4}O_2$ bei der Umsetzung von Dibromiden cyclischer 6-Ringketone mit Kali als sehr beständige Monoenoformen cyclischer α -Diketone gelten müssen, also Δ^1 -Oxy-2-ketone-3 sind. Demnach muß das bei dieser Reaktion aus Menthondibromid sich bildende Diosphenol die Formel (I) haben, die bereits Semmler als die richtige angenommen hatte. Wallach und Weissenborn fanden, daß Buccocampher sich darstellen läßt, wenn man Δ^1 -Menthanon-3 mit verdünntem, eiskaltem Permanganat oxydiert und die erhaltenen filtrierte, wässrige Lösung der Destillation unterwirft. Auch Carvenon konnte, derselben Reaktionsfolge wie Δ^1 -Menthanon-3 unterworfen, in Diosphenol übergeführt werden.



(I) Diosphenol

Hydrierung: Bei der Hydrierung von Buccocampher mit Wasserstoff und Platinschwarz erhielt F. G. Cusmano¹⁶³⁾ unter anderm Oxytetrahydrocarvon. Dieses wurde in Tetrahydrocarvon übergeführt. Da sich Buccocampher aus Menthon darstellen läßt (durch Oxydation mit Eisenchlorid z. B.), ist somit die Umwandlung dieses Ketons in Tetrahydrocarvon gelungen.

Safrol. Dibromid: Bei der Einwirkung von elementarem Brom auf Safrol wird nicht nur die Doppelbindung in der Seitenkette abgesättigt, sondern es tritt gleichzeitig weiteres Brom in die Seitenkette oder in den Kern oder in Seitenkette und Kern. K. W. Rosenmund und W. Kuhnen¹⁶⁴⁾ gelang es, mittels Pyridindibromidbromhydrat eine milderere Bromierung zu erzielen und die bisher unbekannte Zwischenstufe, das Safroldibromid $CH_2O_2:C_6H_3CH_2CHBr \cdot CH_2Br$ (Siedep. 189° [12 mm]), ein farbloses, dickflüssiges Öl, zu isolieren.

Säuren.

Zimtsäure. Gewinnung: Nach A. W. K. de Jong¹⁶⁵⁾ erhält man β -Zimtsäure am besten, wenn man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Zimtsäure unter Rühren in viel Wasser gießt. Auch

wenn man eine warme Lösung von α -Zimtsäure in Benzol oder Petroläther langsam auskristallisiert, erhält man die β -Säure. In trockenem Zustande ist die β -Zimtsäure sehr lange haltbar, beim Erhitzen wandelt sie sich aber in die α -Säure um. Aus allen Eigenschaften geht hervor, daß die α -Zimtsäure die stabile, β -Zimtsäure die metastabile Form ist.

Derivate: Die Synthese des Sinapins, des Esters der 3,5-Dimethoxy-4-oxyzimtsäure und des Cholins gelang E. Spaeth¹⁶⁶⁾ aus Trimethylgallussäure über Carbäthoxysyringasäure, Carbäthoxysyringaldehyd und Carbäthoxysinapinsäure.

Anemoninsäure. Synthese: Anemoninsäure $C_{10}H_{12}O_6$ (Schmelzp. 99°), ein Verseifungsprodukt des Lactons Anemonin (siehe dieses), gewann A. Fujita¹⁶⁷⁾ synthetisch aus Furfuryllävulinsäure mittels Natriumamalgam.

Camphersäure. Gewinnung: Ein Verfahren zur Darstellung von löslichen Derivaten der Camphersäure gibt die Gesellschaft für chemische Industrie¹⁶⁸⁾ in Basel bekannt. Danach werden Stickstoffsubstitutionsprodukte des Camphersäureimids der allgemeinen Formel

$C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{N} \cdot R \cdot N(R_1) \cdot (R_2) \end{array}$, worin $R = \text{Alkyl}$ oder Alkylen , R_1 und $R_2 = \text{Wasserstoff}$, Alkyl oder Alkylen ist, entweder durch Einwirkung von gesättigten oder ungesättigten polyhalogenierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder von Halogenhydrinen auf Metallsalze des Camphersäureimids mit Ammoniak, Alkyl- oder Alkylenaminen erhalten.

Camphen-epi-sec-carbonsäure. Über die Darstellung und Eigenschaften der Camphen-epi-sec-carbonsäure (Schmelzp. 76°) — bisher war nur die isomere Camphen-meso-sec-carbonsäure bekannt — berichtet J. Bredt¹⁶⁹⁾. Beide isomeren Camphencarbonsäuren leiten sich von der Bornylenkarbonsäure ab.

Isocampholsäure. H. Rupe und P. Briemann¹⁷⁰⁾ stellten reine Isocampholsäure (neben Campholsäure) durch Erhitzen von Campher mit Kaliumhydroxyd unter Druck dar und zeigten, daß die Isosäure, entgegen der Ansicht von Mahla und Tiemann, nicht identisch war mit der aus Campherimin gewonnenen Dihydrocampholensäure und ebenfalls nicht mit der durch Reduktion von α -Campholensäure enthaltenen Dihydrocampholensäure.

Fichtenharzsäuren. Abietinsäure: Da die Abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ nach unseren jetzigen Kenntnissen eine Methyldekahydroretencarbonsäure und somit ein Derivat des Diterpens Trimethylisopropyldekahydrophenanthren $C_{20}H_{30}$ ist, bildet sie, wie Ruzicka und J. Meyer¹⁷¹⁾ hervorheben, die organische Fortsetzung der Sesquiterpenverbindungen in der natürlichen, höheren Terpenreihe. Die Autoren gewannen die Abietinsäure, über deren Konstanten und Struktur noch große Unsicherheit herrschte, durch eine neue Isolierungsmethode, und zwar durch Destillation des amerikanischen Kolophonums im Hochvakuum (bei weniger als 1 mm Druck). Da die so dargestellte Säure (Schmelzp. 158°, $\alpha - 68$ bis -69° [in Alkohol]; Triozonid, Schmelzp. 91–93°, unter Zersetzung) mit den nach den zuverlässigsten älteren Verfahren (z. B. durch wiederholte Kristallisation des amerikanischen Kolophonums nach Maly) gewonnenen

¹⁵⁹⁾ Journ. Am. pharm. Ass. 11, 252 [1922].

¹⁶⁰⁾ Gazz. chim. ital. 50, I, 149 [1920].

¹⁶¹⁾ Liebigs Ann. 418, 69 [1919].

¹⁶²⁾ Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, Sitz. v. 13. VI. 1923.

¹⁶³⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30, II, 224 [1921].

¹⁶⁴⁾ Berl. Ber. 56, 122 [1923].

¹⁶⁵⁾ Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 24, 586 [1916].

¹⁶⁶⁾ Monatsh. f. Chem. 41, 271 [1920].

¹⁶⁷⁾ Journ. pharm. Soc. Japan 1923, Nr. 492.

¹⁶⁸⁾ E. P. 173 063.

¹⁶⁹⁾ Journ. prakt. Ch. N. F. 104, 1 [1922].

¹⁷⁰⁾ Helv. chim. acta 5, 767 [1922].

¹⁷¹⁾ Helv. chim. acta 5, 581 [1922].

Abietinsäuren übereinstimmte, nehmen die Autoren an, daß dieses bei 158° schmelzende Produkt die eigentliche reine Abietinsäure ist. Die anderen in der Literatur beschriebenen, durch Destillation von Kolophonium im Vakuum oder mit Wasserdampf gewonnenen, höher schmelzenden Harzsäuren (Abietinsäure von Levy, Schmelzp. 182°, und die von Johansson, Schmelzp. 168—173°) sind sekundäre Isomerisationsprodukte der wahren Abietinsäure. Die isomeren Abietinsäuren unterscheiden sich nach den Versuchen Ruzickas von der Ausgangssäure nur durch optische und geometrische Isomerie, sowie durch Verschiebung der Lage der Doppelbindungen. — Durch Reduktion der Abietin- und der Dihydroabietinsäure mit Schwefel erhielten Ruzicka und Meyer Reten. — Die Dehydrierung des Methylabietins $C_{20}H_{30}$ (durch Behandeln des Abietinols mit Phosphorpentachlorid unter Abspaltung von Wasser gewonnen) ergab Methylreten $C_{18}H_{17}CH_3$, dessen neue Methylgruppe die Stellung der Carboxylgruppe bei der Abietinsäure anzeigen. Auf Grund dieser Ergebnisse gelangten die Autoren zu dem Schluß, daß die Abietinsäure eine sekundäre Carbonsäure mit direkt am Ring sitzender Carboxylgruppe ist.

L. Ruzicka und H. Schinz¹⁷²⁾ zeigten, daß bei der Destillation von Abietinsäure im Hochvakuum (bei 260°) mindestens 90% der unveränderten Säure erhalten wurden. Demnach ist die Ansicht, daß Harzsäuren bei höherer Temperatur (260°) das Anhydrid liefern, nicht richtig. Amorphes Kolophonium besteht nach Ruzicka fast ausschließlich aus isomeren Harzsäuren, enthält aber nicht das Anhydrid dieser Säuren.

Auf Grund dieser und weiterer Untersuchungen über Fichtenharze kam Ruzicka¹⁷³⁾ zu dem Ergebnis, daß sich alle bisher untersuchten Fichtenharzsäuren (mit Ausnahme der Dextropimarsäure) durch Isomerisieren mit Säuren oder erhöhte Temperatur in Vertreter der Abietinsäure überführen lassen, für die das Retenskelett, und vor allem die Kristallform (monoklin hemimorph) charakteristisch sind. Soweit genauere Untersuchungen reichen, besteht die Abietinsäuregruppe aus zweifach ungesättigten, tricyclischen Verbindungen. Die von Aschan und Virtanen aufgestellte Konstitutionsformel der Abietinsäure und des Methylabietins, die einen Benzolring enthalten, ist nach Ruzicka nicht richtig.

Eine wichtige Stütze der Annahme, daß die drei Ringe der Abietinsäure aus dem Hydrophenanthrenskett bestehen, erbrachte auch Madinaveitia¹⁷⁴⁾ durch die katalytische Dehydrierung des Abietins mittels Kupfer zu Reten.

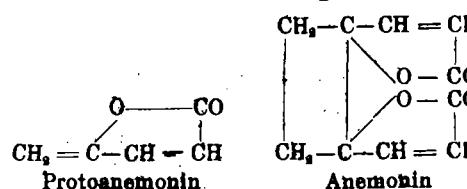
Dextropimarsäure. Reine Dextropimarsäure ($C_{20}H_{30}O_2$, Schmelzp. 211—212°) gewannen Ruzicka und F. Balas¹⁷⁵⁾ aus französischem Galipot. Die Säure hatte eine zweifach ungesättigte Natur und gab bei der Dehydrierung mit Schwefel nicht Reten wie die Abietinsäure, sondern einen neuen Phenanthrenkohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$, Schmelzp. 86°. Auf Grund dieser Ergebnisse unterscheidet Ruzicka bei den Fichtenharzsäuren zwei chemisch definierte Typen: Die Hauptgruppe (Abietinsäuregruppe), die bei der Dehydrierung Reten liefert, und eine neue Gruppe, deren erster Vertreter die Dextropimarsäure ist.

Lactone.

Cumarin. Darstellung: Nach W. Pondonoff¹⁷⁶⁾ werden Cumarine gewonnen, wenn man Phenole oder Phenoläther mit Fumarsäure, Maleinsäure oder deren Derivaten mittels Kondensationsmitteln, wie Zinkchlorid oder 73%iger wässriger oder alkoholischer Schwefelsäure, bei Temperaturen von über 120° kondensiert. Die Vereinigung der Fumarsäure mit Phenolen erfolgt in der Weise, daß ein o-ständiges Wasserstoffatom des Phenols mit einer COOH-Gruppe der Fumarsäure als Ameisensäure austritt, und daß weiterhin die gebildete Fumarsäure unter Ringschluß in Cumarin übergeht.

Einem Patent von Ch. C. Loomis¹⁷⁷⁾ zufolge erhält man ein sehr reines Cumarin, wenn das Rohprodukt in eine frisch bereitete Lösung von Kalkmilch gegossen und damit kurze Zeit erhitzt wird. Die Cumarin-Calciumverbindung geht in Lösung und wird heiß filtriert. Durch Ansäuern der eingeengten Lösung mit Salzsäure gewinnt man das Lacton, das durch Destillation im Vakuum und Umkristallisieren weiter gereinigt wird.

Anemonin. Verhalten und Konstitution: J. Asahina und A. Fujita¹⁷⁸⁾ gewannen Anemonin durch Abscheidung aus einer kalt aufbewahrten, mit Schwefelsäure versetzten ätherischen Lösung des Ranunkelöles. Das Anemonin $C_{16}H_8O_4$, Schmelzp. 158°, wird beim Erhitzen depolymerisiert und geht in Protoanemonin C_8H_4O , über. Wenn man Anemonin in methanolischer, essigsaurer Lösung mittels Natriumamalgam in der Kälte reduziert, erhält man Dihydroanemonin (Schmelzp. 172°), identisch mit Di-*a*-angelicalacton, das beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin-schwarz Sebacinsäure und beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure quantitativ Anemolsäure (identisch mit Dilävulinsäure) liefert. Das Ranunkelöl enthält als Hauptbestandteil die Muttersubstanz des Anemonins (Protoanemonin), die durch spontanen Zusammentritt von zwei Molekülen in Anemonin übergeht.



[A. 229.]

Neue Apparate.

Über Butter und die Erfassung von Butterfälschungen mit dem Taschen-Polarisationsmikroskop.

Von Dr. F. M. Litterscheid.

Direktor des städtischen Untersuchungsamtes, Hamm (Westf.).

Unter den Speisefetten nimmt frische Kuhbutter seit Menschengedenken die erste Stelle ein. Sie gilt auch heute noch mit Recht unbestritten als das wertvollste der Nahrungsfette, die dem Menschen in größerer Menge zur Verfügung stehen.

Butter — worunter man landläufig stets unverfälschte frische Kuhbutter versteht — ist das aus süßem oder saurem Rahm, selten aus saurer Milch abgeschiedene und erstarrte Fett, dem noch rund 15% süße oder saure Magermilch in gleichmäßiger und feinster Verteilung beigemischt sind. Die jährliche Gesamtproduktion in Deutschland ist wegen der zahllosen mittleren, kleinen und kleinsten Produktionsstätten nicht

¹⁷²⁾ Helv. chim. acta 6, 833 [1923].¹⁷³⁾ Helv. chim. acta 6, 662, 1077 [1923].¹⁷⁴⁾ Anal. Fis. Quim. 20, 183 [1922].¹⁷⁵⁾ Helv. chim. acta 6, 677 [1923].¹⁷⁶⁾ D. R. P. 338 737.¹⁷⁷⁾ Am. P. 1 437 344.¹⁷⁸⁾ Acta Phytochimica 1, 1 [1922].