universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

in drei Bänden

Kolbe, Hermann

1868

Aetherische Oele und ähnliche flüchtige Substanzen

urn:nbn:at:at-ubi:2-7906

Aetherische Oele und ähnliche flüchtige Substanzen.

Olea aetherea s. essentialia. Essenzen. Als „ätherische oder flüchige Oele" bezeichnet man eine Reihe ihrer chemischen Natur nach zum Theil sehr verschiedenartiger Körper, die in gewissen allgemeinen Eigenschaften übereinkommen, Flüchtigkeit, starkem Geruch u. s. w., und danach früher allgemein als zusammengehörig betrachtet wurden.

Die ätherischen Oele finden sich hauptsächlich im Pflanzenreich, seltner im Thierreich (Ameisenöl); ihnen ganz ähnliche Producte bilden sich aber auch häufig bei der trocknen Destillation organischer Körper wie auch der Steinkohlen.

Die ätherischen Oele finden sich vorzugsweise im Pflanzenreich als Product des Lebensprocesses, und zwar in den verschiedensten Organen, in Blättern, Blüthen, Früchten, Wurzeln und Rinden, sie bedingen hauptsächlich den eigenthümlichen Geruch der Pflanzensubstanzen; der Gehalt der verschiedenen Pflanzen an ätherischem Oel ist sehr verschieden, selbst bei der gleichen Pflanzenspecies wechselnd; sie finden sich bei günstiger Entwickelung und zu bestimmten Perioden, besonders bei höherer Temperatur meistens reicher an Oel.

Die meisten ätherischen Oele sind in den Pflanzen fertig gebildet, sie werden als Educte abgeschieden; einige bilden sich aber auch erst unter gewissen Umständen durch Zersetungen besonders durch Gährung, sie sind Producte chemischer Umsetzung, so das Bittermandelöl durch Zersetzung von Amygdalin, das Senföl durch Zersetzung von Myronsäure u. s. w.; viele Pflanzen, die für sich geruchlos sind, geben daher beim Gähren riechendes Oel, man hat diese letzteren Oele daher Fermentöle *Fermentolea* genannt.

Manche der natürlichen ätherischen Oele können auch künstlich dargestellt werden, so das Wintergrünöl (aus Salicylsäure und Holzgeist; das Spiräaöl durch Oxydation von Salicin; das Zimmtöl durch Oxydation von Styron, oder durch Verbindung von Benzoylwasserstoff mit Acetylaldehyd u. a. m.).

Die in den Pflanzen enthaltenen ätherischen Oele werden gewöhnlich durch Destillation der Pflanzensubstanzen mit Wasser dargestellt, indem man diese in einem Destillirapparat mit Wasser zum Sieden erhitzt, oder in den Apparat Dampf durch die Pflanzensubstanzen hindurchleitet;

das Oel verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und man erhält ein mehr oder weniger milchiges Destillat, aus welchem sich beim Stehen allmälig das nicht gelöste Oel abscheidet, während zugleich das Wasser mit Oel gesättigt bleibt und daher Geruch und Geschmack des Oels zeigt; diese mit Oel gesättigten Wässer bilden die *Aquae destillatae* der Pharmakopöen, nach der Pflanzensubstanz z. B. als *Aq. foeniculi*, *Aq. valerianae*, *Aq. rosarum*, *Aq. laurocerasi* u. s. w. bezeichnet.

Wenn das Wasser nicht hinreichte, alles Oel zu lösen, so scheidet dieser Ueberschuss des Oels sich ab, und zwar bei den leichteren auf der Oberfläche des Wassers, bei den schwereren Oelen am Boden. Um das nicht gelöste Oel von dem Wasser zu trennen, wendet man bei den leichteren Oelen, und diese bilden die Mehrzahl, eigenthümlich geformte nach oben sich konisch verengende und mit einer von unten ausgehenden Seitenröhre versehenen Vorlage an, die sogenannten Florentiner Flaschen, wie Fig. 1 zeigt; im Grossen nimmt man Blechgefässe, an welchen unten ein Tubulus mit einer aufrecht gehenden Glasröhre versehen angebracht ist. Wenn das Destillat bei *a* einfliesst, sammelt sich bei *B* das leichte Oel, während das Wasser vom Boden des Gefässes durch die Röhre *b c*, die nicht so hoch sein darf wie die Vorlage, abfliesst.

Fig. 1.

Bei Oelen, die schwerer sind als Wasser, lässt man das Destillat durch ein Trichterrohr von passender Länge auf den Boden einer passenden Vorlage fliessen, das abgeschiedene Oel sammelt sich dann am Boden, während das Wasser oben abfliesst. Durch eine Pipette oder einen Trichter lässt sich das abgeschiedene Oel von dem mit Oel gesättigtem Wasser trennen; durch wiederholte Rectificationen des letzteren, besonders nach Zusatz von Kochsalz oder Chlorcalcium, kann man einen Theil des Oels noch aus dem Wasser abscheiden, indem das erstere hier schon vollständig mit einem Theil des Wassers überdestillirt.

Manche Pflanzenstoffe enthalten so wenig Oel, dass bei der Destillation mit Wasser alles Oel in dem destillirten Wasser gelöst bleibt; erst durch wiederholte Destillation des ölhaltenden Wassers über frische Pflanzentheile, durch „Cohobiren", wird das Wasser mit Oel übersättigt, so dass sich ein Theil des letzteren abscheidet.

Einige wenige ätherische Oele werden auch mechanisch durch Auspressen der betreffenden Pflanzentheile erhalten, so namentlich das Oel aus den Schalen verschiedener Citrusarten, Citronenöl, Pomeranzenschalenöl, Bergamottöl u. s. w.

Die meisten ätherischen Oele sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; einige scheiden bei niedriger Temperatur mehr oder weniger feste Substanzen aus, „Stearopten", während ein Theil selbst bei sehr niedriger Temperatur noch flüssig bleibt, das „Eläopten". Beide Bestandtheile zeigen

zuweilen gleiche Zusammensetzung. Die unvermengt mit flüssigem Oel vorkommenden Stearoptene werden auch wohl als Camphorarten bezeichnet, indem der gewöhnliche Camphor als Typus dieser Körper dient.

Die ätherischen Oele sind meistens wenig löslich in Wasser, dem sie aber doch ihren eigenthümlichen Geschmack und Geruch mittheilen, sie lösen sich leichter in starkem als in wässerigem Alkohol und aus dieser Lösung werden sie durch Zusatz von Wasser abgeschieden; mit Aether, Benzol, flüchtigen und fetten Oelen mischen sie sich in der Regel nach jedem Verhältniss. Charakteristisch für viele Oele ist ihr optisches Verhalten, welches aber auch bei Oelen der gleichen Art nicht immer dasselbe ist, sondern nach Ursprung des Oels Verschiedenheiten zeigt, überdies leicht Veränderungen erfährt. Die meisten haben einen weit über 100° liegenden Siedepunkt, doch verflüchtigen sie sich nicht nur beim Sieden mit Wasser mit den Dämpfen desselben (Gewinnung der ätherischen Oele), sondern selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur für sich vollständig, wenn sie nicht weniger flüchtige Beimengungen enthalten; die reinen ätherischen Oele hinterlassen daher auf Fliesspapier gebracht an der Luft keinen Oelfleck (daher „flüchtiges“ Oel als Unterschied von „fettem“ Oel). Ganz frisch destillirt zeigen die Oele oft einen ungleich schwächeren Geruch, als wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt waren, bei längerer Einwirkung von Luft nehmen sie Sauerstoff auf, verwandeln diesen in Ozon und oxydiren sich dann, sie werden hierbei dunkler und dickflüssiger, es bilden sich nicht flüchtige oder weniger flüchtige Producte, die bei der Rectification zurückbleiben, die Oele „verharzen“.

Der Elementarzusammensetzung nach theilt man die flüchtigen Oele in sauerstofffreie Oele, das sind Kohlenwasserstoffe, und in sauerstoffhaltende Oele, denen sich einige schwefelhaltende Oele anschliessen, welche letzteren namentlich in den Cruciferen vorkommen. Die ätherischen Oele sind meistens Gemenge von verschiedenen organischen Verbindungen, viele sind Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltendem Oel, diese Gemengtheile lassen sich zum Theil durch fractionirte Destillation für sich trennen, wobei die Kohlenwasserstoffe als flüchtiger zuerst destilliren, zum Theil durch Destillation über Kalihydrat, welches die sauerstoffhaltenden Oele in Verbindung überführt und dadurch zurückhält.

Bei vielen ätherischen Oelen ist die Constitution durchaus unbekannt, die näher untersuchten Oele gehören ihrem Verhalten nach verschiedenen chemischen Familien an, so enthalten einzelne Oele hauptsächlich Aldehyde: Benzoylwasserstoff im Bittermandelöl, Cuminol im Römisch-Kümmelöl, Caprinaldehyd im Rautenöl; oder sie enthalten Säuren: salicylige Säure in Spiräaöl, Eugensäure in Nelkenöl; oder zusammengesetzte Aether (salicylsaures Methyloxyd im Gaultheriaöl), endlich auch Sulfüre und ähnliche Verbindungen (Sulfür und Rhodanür von Allyl in Knoblauchöl und Senföl). Manche ätherische Oele reihen sich den Alkoholen an, so das Menthol des Pfeffermünzöls u. a.

Verschiedene ätherische Oele hat man auch künstlich dargestellt, so das Gaultheriaöl aus Salicylsäure und Holzgeist, das Spiräaöl durch Oxydation von Salicin, das reine Bittermandelöl aus Benzoësäure und anderen Benzoylverbindungen.

Die ätherischen Oele finden vielfach Anwendung theils in Lösung, theils als Lösungsmittel. In Wasser gelöst bilden sie die „destillirten Wässer" der Pharmaceuten (s. oben), in Spiritus gelöst, in Liqueuren oder Fetten gemischt dienen sie als Genussmittel und besonders als Parfümerien, Eau de Cologne, Pomaden; manche ätherische Oele, besonders solche die sich in äusserst geringen Mengen in den Pflanzen finden, oder die leicht veränderlich sind, werden oft direct durch Ausziehen mit passenden Lösungsmitteln, Spiritus, fettem Oel u. dergl. ohne Destillation gewonnen. Die Lacke und Firnisse sind zum Theil Lösungen von Harzen und fetten Oelen in ätherischen Oelen. Die theureren Oele werden häufig mit wohlfeilen ätherischen Oelen, sowie mit Alkohol und fetten Oelen gefälscht.

Die Gegenwart von Alkohol lässt sich durch Zusatz eines kleinen Krystalls von Fuchsin erkennen; bei Gegenwart von etwas Wasser oder Alkohol zeigen sich um den Krystall rothe Flecken, die nicht in Lösung gehen, wenn sie von Wasser herrühren, sich aber beim Schütteln mit dem Oel mengen, wenn Alkohol vorhanden ist. Grössere Mengen von Alkohol zeigen sich, wenn das Oel in einer graduirten Röhre mit gleichem Volum Wasser geschüttelt wird durch die entsprechende Volumverminderung, wonach auch die wässerige Flüssigkeit Chromsäure reducirt.

Die Reinheit und Güte der Oele lässt sich zum Theil durch den Geruch erkennen, und dadurch dass sie beim Verdampfen an der Luft keinen Oelfleck hinterlassen. Die sauerstoffhaltenden Oele zersetzen beim Erwärmen das Nitroprussidkupfer, und färben sich dabei dunkler; Kohlenwasserstoffe lösen es unverändert und verhindern sogar seine Zersetzung durch sauerstoffhaltende Oele (Erkennung von Terpentinöl in sauerstoffhaltenden Oelen).

Der Zusammensetzung und Darstellung nach lassen sich die ätherischen Oele in folgende Gruppen bringen:

1. Flüchtige Oele aus Kohlenwasserstoffen bestehend;
2. Sauerstoffhaltende ätherische Oele, und ihnen sich anschliessend einige schwefelhaltende ätherische Oele;
3. Durch trockne Destillation erhaltene Oele und ähnliche Producte.

Die Anzahl der bis jetzt dargestellten flüchtigen Oele ist ausserordentlich gross, bei vielen kennt man selbst nur unvollständig die physikalischen Eigenschaften, während das chemische Verhalten meist ganz unbekannt ist. Es genügt daher, nur die wichtigeren ätherischen Oele, soweit sie nicht schon früher abgehandelt sind, hier zu besprechen.

Flüchtige Oele aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend.

Diese Kohlenwasserstoffe zeichnen sich meistens durch Dünnflüssigkeit, durch geringeres specifisches Gewicht, durch stärkeres Lichtbrechungsvermögen, grössere Flüchtigkeit und geringere Löslichkeit in Wasser vor den sauerstoffhaltenden Oelen aus; durch Einwirkung von Kalilauge werden sie nicht verändert. Durch dieses indifferente Verhalten gegen Kali und ihre grössere Flüchtigkeit lassen sie sich von den sauerstoffhaltenden Oelen, mit denen sie gemengt vorkommen, trennen.

Eine grössere Anzahl der natürlichen Kohlenwasserstoffe sind entsprechend der empirischen Formel: $n\,C_5H_4$ zusammengesetzt, diese zahlreichen unter sich isomeren und polymeren Oele haben den Namen Camphene, Terbene oder Terpene erhalten. Viele derselben sind im engeren Sinne isomer und entsprechen der Formel $C_{20}H_{16}$; sie stehen sich zum Theil auch in sonstigen Eigenschaften sehr nahe; ihre Dichtigkeit = 0,8 bis 0,9, sie sieden bei 150° bis 180° und haben eine Dampfdichte von 4,7, sie unterscheiden sich von einander oft hauptsächlich durch Geschmack und Geruch und vielfach durch das Verhalten gegen polarisirtes Licht. Polymere Camphene zeigen höheren Siedepunkt, über 200° und selbst über 300°, und grössere Dampfdichte.

Camphene werden durch Chlor und Brom, besonders energisch auch durch Jod, oft unter Erhitzung mit einer Art Verpuffung, zersetzt. Chlorwasserstoff bildet mit den Champhenen oft mehrere theils flüssige, theils krystallisirbare Verbindungen, sogenannten künstlichen Chlorwasserstoff-Camphor. Brom- und Jodwasserstoff bilden ähnliche Verbindungen. Die Camphene nehmen zuweilen auch die Elemente des Wassers auf und bilden krystallisirbare Producte, uneigentlich Camphenhydrate genannt. Durch Zersetzung lassen sich aus diesen verschiedenen Verbindungen die Camphene wieder abscheiden, sie treten dann häufig nicht mehr mit den ursprünglichen Eigenschaften auf, sondern als isomere Camphene. Auch durch Erhitzen für sich oder mit Säuren erleiden die Camphene leicht mannigfache molekulare Umänderungen. Danach giebt es eine grosse Reihe auch im engeren Sinne isomere Camphene, die sich oft wenig zum Theil nur durch Geschmack und Geruch und besonders durch ihr optisches Verhalten von einander unterscheiden. Es ist daher wichtig, die Namen der Camphene nach Ursprung und Eigenschaft richtig zu wählen. Berthelot, der verschiedene solcher Camphene besonders auch in optischer Beziehung genauer untersucht hat, verfährt hierbei nach folgendem Princip; er bezeichnet die natürlichen Oele als Terpene (früher Camphene der ersten Ordnung), und benennt die einzelnen Oele nach dem botanischen Namen der Mutterpflanze: Terpentinöl als Australen und Austrilen (von *Pinus australis*), Citronenöl als Citren und Citrilen, Wachholderöl als Juniperen u. s. w.

Die natürlichen Terpene werden in isomere Körper umgewandelt:

1. durch Erhitzen: hier bilden sich Pyrolene, so Austrapyrolen, Citropyrolen u. s. w;

2. durch Einwirkung von Säuren entstehen Terebene (früher Camphene der zweiten Ordnung oder Campherene genannt), so Austratereben, Citrotereben;

3. durch Zersetzung der Verbindungen der Oele mit Chlorwasserstoff u. s. w. werden nun Camphene im engeren Sinn erhalten (Camphilene oder Camphene der dritten Ordnung), die aber auch wieder unter sich Verschiedenheiten zeigen:

a. Das krystallisirte Monochlorhydrat von Terpen giebt bei vorsichtigem Zersetzen Camphen (Austracamphen, Terecamphen), welches krystallisirt, optisch wirksam ist und mit Salzsäure wieder das ursprüngliche Chlorhydrat giebt;

b. das flüssige Monochlorhydrat enthält einen Kohlenwasserstoff Camphilen, welcher bis jetzt noch nicht unverändert dargestellt ist.

c. Terpilene werden durch vorsichtige Zersetzung der Dichlorhydrate erhalten; sie sind wie die Dichlorhydrate selbst optisch unwirksam.

Polymere Terpene, Terebene, Camphene, Camphilene und Terpilene können endlich noch durch Vorsetzung von „Meta", „Para", „Iso" bezeichnet werden, Metaustralen u. s. w.

Die Kenntniss der verschiedenen natürlichen Camphene und ihrer molekularen Umwandlungsproducte ist noch sehr unvollständig; am genauesten ist das Terpentinöl studirt.

Terpentinöl[1]).

Das flüchtige Oel der Zweige, Blätter und anderer Theile verschiedener Species der Gattungen, Pinus, Abies u. a. Es wird hauptsächlich aus Terpentin dargestellt, einer zähen harzigen Substanz, welche aus Einschnitten, die in die Rinde verschiedener Nadelhölzer gemacht werden, ausfliesst. Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$.

Das Terpentinöl zeigt nach Abstammung und Art der Gewinnung in seinen Eigenschaften Verschiedenheiten, besonders in physikalischer Beziehung; man unterscheidet nach der Abstammung vier Arten Terpentinöl:

1. Das französische Terpentinöl aus Terpentin von *Pinus maritima*; es enthält hauptsächlich den Kohlenwasserstoff Terebenten, $C_{20}H_{16}$, dessen Rotationsvermögen $[\alpha] = -42{,}3^0$ ist.

2. Englisches Terpentinöl aus dem Terpentin von *Pinus taeda* und *P. australis* stammend; das Oel aus *Pinus taeda* hat die Rotation

[1]) Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 259. Dumas, Ebendas. S. 250. Soubeiran und Capitaine, Ebendas. Bd. 37, S. 311. Deville, Ebendas. Bd. 37, S. 176; Bd. 71, S. 349. Weppen, Ebendas. Bd. 34, S. 235; Bd. 41, S. 294. Berthelot, Ebendas. Bd. 88, S. 342. Zeller, Studien über äther. Oele. 2. Heft, Eigenschaften der Oele etc. Stuttgart 1855, S. 123.

— 18,6°, während der Terpentin, woraus es dargestellt wird, rechts polarisirt. Das Oel von *Pinus australis* enthält den Kohlenwasserstoff Australen, dessen Drehungsvermögen + 21,5°.

3. Deutsches Terpentinöl, aus dem Terpentin von *Pinus sylvestris*, *Pinus abies*, *Pinus nigra* u. a., polarisirt links.

4. Venetianisches Terpentinöl, aus dem Terpentin von *Pinus larix*, dreht — 5°.

5. Templinöl, Tannenzapfenöl oder Krummholzöl, aus den Zapfen von *Pinus pumilio*, besonders in der Schweiz dargestellt, sein Rotationsvermögen beträgt — 77°.

Das Terpentinöl enthält nun nie einen einzelnen Kohlenwasserstoff, sondern ist immer ein Gemenge verschiedener isomerer und polymerer Camphene. Das französische Terpentinöl enthält neben Terebenten noch Metaterebenten, Paraterebenten, Terpentilen und verschiedene Terepyrolene, vielleicht noch andere Camphene. Das amerikanische Terpentinöl enthält Australen und verschiedene Modificationen desselben. Diese verschiedenen Camphene sind im reinen Zustande meistens noch wenig bekannt, sie kommen in der Zusammensetzung und vielen besonders chemischen Eigenschaften wohl überein, zeigen aber unter einander wesentliche Verschiedenheiten in Dichtigkeit, Lichtbrechungs- und Rotationsvermögen, Siedepunkt, Löslichkeit und anderen Verhältnissen. Die Unterschiede der verschiedenen Terpentinöle, der Gehalt an verschiedenen Camphenen ist erst in neuester Zeit, besonders von Berthelot berücksichtigt; die meisten der sonst vorliegenden Beobachtungen und Angaben beziehen sich auf das gewöhnliche Terpentinöl, wie erwähnt ein veränderliches Gemenge von isomeren und polymeren Kohlenwasserstoffen, daher die Widersprüche in den Angaben über die Eigenschaften des gewöhnlichen Terpentinöls.

Das gewöhnliche gereinigte Terpentinöl ist dünnflüssig, ungefärbt, von eigenthümlichem unangenehmen Geruch und brennendem Geschmack; sein specif. Gewicht 0,86 bis 0,87 bei 15°; bei 100° ist es 0,79 gefunden, die Ausdehnung von 0° bis 100° = 0,10; die specifische Wärme ist 0,42 bis 0,47; sein Brechungsvermögen 1,47. Der Siedepunkt ist bei frischem Oel = 152° bis 157° gefunden, bei altem Oel ist er etwa 160°, nach Berthelot siedet das reine Terpen bei 161° und ist linksdrehend. Die Dampfdichte = 4,7. Diese physikalischen Eigenschaften sind nicht constant, sondern verändern sich z. B. beim Stehen oder durch wiederholtes Destilliren, durch Einwirkung anderer Körper u. s. w.

Das Terpentinöl ist so gut wie unlöslich in Wasser, doch nimmt dieses den Geruch und Geschmack desselben an, es löst sich wenig in wässerigem Weingeist, ziemlich leicht in starkem Weingeist (1 Vol. Terpentinöl in 12 Vol. Weingeist von 0,86; in 8 Vol. Weingeist von 0,84 und in 4 Vol. von 0,83), es mischt sich in jedem Verhältniss mit absolutem Alkohol, mit Holzgeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und fetten Oelen. Es reagirt sauer in Folge des Gehalts an Ameisensäure, Essigsäure und Harzsäure.

Das Terpentinöl löst Schwefel (solche Lösung war früher als Beguin's Schwefelrubin im Gebrauch), Phosphor, manche Salze z. B. Kupfersalze, von organischen Stoffen besonders Fette und Harze.

Das Terpentinöl wird im Grossen aus dem dicken Terpentin gewonnen, indem derselbe entweder für sich oder mit Wasser destillirt wird, es bleiben die harzigen Bestandtheile zurück (Colophon, Burgunderharz oder gekochtes Terpentin), das Oel geht mit Wasser über, auf dem es schwimmt und von dem es leicht getrennt wird.

Das rohe Oel, wie es im Handel vorkommt, enthält fremde flüchtige und nicht flüchtige Bestandtheile beigemengt; um es zu reinigen wird es mit Wasser destillirt, es geht hier zuerst das reinere Oel über. Zweckmässig ist es, dem Wasser etwas Aetzlauge zuzusetzen, um die Säuren und sauren Harze zurückzuhalten. Oder man schüttelt das Terpentinöl zuerst mit etwas Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, wäscht das Oel dann mit Wasser und destillirt mit Wasser. Auch durch Auswaschen mit wenig Weingeist, der vorzugsweise die fremden Substanzen löst, lässt sich Terpentinöl ohne Destillation reinigen.

Die verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$, welche im Terpentinöl enthalten sind, erleiden durch höhere Temperatur, sowie durch andere Einflüsse, und durch Reagentien, ausserordentlich leicht molekulare Umänderungen, wodurch wie angegeben specifisches Gewicht, Siedepunkt und besonders Rotationsvermögen sich ändern; daher zeigen verschiedene Terpentinöle ähnlichen Ursprungs so abweichende Eigenschaften und daher werden bei den Versuchen, die verschiedenen Kohlenwasserstoffe des Oels zu trennen, fortwährend neue Umänderungen erzeugt, was sich namentlich durch das Verhalten gegen polarisirtes Licht erkennen lässt. Die Umänderung von Terpentinöl erfolgt besonders leicht durch höhere Temperatur, am schnellsten unter verstärktem Druck. Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe zeigen aber auch verschiedene Löslichkeit in Weingeist, so dass beim Schütteln damit das gelöste Oel in verschiedenen Beziehungen und Eigenschaften differirt von dem ungelösten Oel. Wird Terebenten in einer geschmolzenen Glasröhre auf etwa 300° einige Zeit erhitzt, so bildet sich das Isoterebenten und Metaterebenten. Das erstere ist dem Terebenten isomer und ihm ähnlich, von 0,84 specif. Gewicht, es siedet nahe bei 178°, hat — 10° Rotationsvermögen und giebt ähnliche Verbindungen wie reines Terpentinöl. Das Metaterebenten, $C_{30}H_{24}$ oder $C_{60}H_{48}$, von 0,91 specif. Gewicht, siedet bei 360° und polarisirt nur schwach links.

An der Luft absorbirt das Terpentinöl im Sonnenlicht mehr als im Dunkeln Sauerstoff, den es zum Theil in Ozon verwandelt, und verharzt sich; hierbei entsteht auch Ameisensäure und Kohlensäure. Unter Einfluss von Wasser verwandelt Terpentinöl sich leicht in Krystalle von Terpinol. Unter Einfluss von Sauerstoff und Wasser bildet sich Ter-

pentinöloxydhydrat, ein krystallinischer Körper[1]), $C_{20}H_{16}O_2 + 2HO$, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Chlor zersetzt das Terpentinöl unter Bildung einer zähen camphorartig riechenden Masse, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{12}Cl_4$ entspricht; dieser Körper, aus linksdrehendem Terpentinöl dargestellt, polarisirt nach rechts; beim Erhitzen verkohlt er. Brom bildet ein sich ganz ähnlich verhaltendes Product, $C_{20}H_{12}Br_4$. Beim Schütteln von Terpentinöl, Wasser und Brom bildet sich sogleich gebromtes Terpentinöl. Beim Destilliren von 1 Thl. Terpentinöl, 8 Thln. Chlorkalk und 24 Thln. Wasser bildet sich Chloroform. Bromkalk bildet bei dieser Einwirkung eine Säure $C_{20}H_{12}O_{16}$, und weiter Bromoform.

Wässerige unterchlorige Säure bildet mit Terpentinöl ein Oel, wahrscheinlich Substitutionsproducte enthaltend, während in der wässerigen Lösung Camphendichlorhydrin gelöst bleibt, $C_{20}H_{18}O_4Cl_2$, ein syrupartiger, in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, der bei der Destillation unter Abscheidung von Salzsäure sich zersetzt und bei Einwirkung von Natrium eine Säure giebt, wahrscheinlich $C_{20}H_{16}O_6$[2]).

Jod in Terpentinöl gelöst zersetzt es, beim Erwärmen entwickelt sich Jodwasserstoff. Bringt man sehr wenig Terpentinöl zu Jod, so findet eine Verpuffung statt, die nach der Beschaffenheit des Oels verschieden heftig, bei altem harzhaltendem Oel weniger energisch ist.

Wenn Terpentinöl mit ganz starker Salpetersäure oder mit Salpeter-Schwefelsäure gemischt wird, so findet in Folge heftiger Reaction eine Entzündung statt. Bei Anwendung weniger starker Salpetersäure entstehen durch Oxydation eine Reihe verschiedener Producte: Terpentinsäure, Terephtalsäure, Terebenzinsäure, Terechrysinsäure, Terpentinsäure, Camphresinsäure, verschiedene Fettsäuren, besonders Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure, ferner Oxalsäure und Harze verschiedener Arten. Die bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure erhaltene harzartige Substanz soll bei der Destillation ein saures Wasser und eine ölige Flüssigkeit geben, welche letztere Nitrobenzol enthält. Bei Berührung von Terpentinöl mit Wasser und wenig Salpetersäure bildet sich sogenanntes Terpentinölhydrat, welches theils krystallisirt (s. Terpin S. 262), theils flüssig ist. Beim Zusammenbringen von concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid mit Terpentinöl erhitzt sich die Mischung, es bildet sich Tereben und Colophen. Wird die Schwefelsäure in überschüssiges Terpentinöl getröpfelt, so schwärzt sich das Gemenge unter Entwickelung schwefliger Säure.

Fluorborgas wird von Terpentinöl unter Erhitzung absorbirt und bewirkt leichter noch als Mineralsäuren molekulare Umsetzungen; 1 Thl. Fluorbor verwandelt 160 Thle. Terpentinöl unter starker Erhitzung augenblicklich in polymere optisch inactive Modificationen, welche über 300°

---

[1]) Sobrero, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 108. — [2]) Wheeler, Compt. rend. Bd. 65, S. 1046.

sieden. Schwefelsäure wirkt weniger energisch, verwandelt aber auch das Terebenten schon in der Kälte in Tereben und Ditereben oder Colophen (s. S. 269 u. 271). Schwache Mineralsäuren wie Borsäure u. a., dann Chlorzink und organische Säuren wirken erst bei 100° und nur allmälig umändernd auf Terpentinöl; Chlorcalcium und ähnliche Salze wirken auch, aber noch langsamer. Organische Säuren, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure u. s. w. bewirken bei 100° je nach Dauer der Einwirkung verschiedene Umsetzungen. Kalium und Kalilauge wirken auf reines Terpentinöl nicht ein; bei abwechselnder Einwirkung von Natrium und Brom wird Terpentinöl in Cymol, $C_{20}H_{14}$, welches den Geruch des Cymols aus Römisch-Kümmelöl hat, und in Paracymol, welches bei nahe 300° siedet, umgewandelt. Mit Bleioxyd erwärmtes Terpentinöl absorbirt stark Sauerstoff; es bildet sich terebentinsaures Bleioxyd; die durch Zersetzung des Bleisalzes erhaltene Säure $C_{18}H_{14}O_{10}$ bildet weisse Krystalle[1]).

Terpin.

Terpentinölhydrat, Terpentincamphor, Terpentinsalz[2]), ein krystallinischer Körper bei Einwirkung von Wasser auf Terpentinöl entstehend. Zusammensetzung: $C_{20}H_{20}O_4 + 2HO$. Von Geoffroy schon 1727 beobachtet.

Das Terpin bildet wasserhelle rhombische Krystalle, die wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen löslich sind. Die Lösungen sind optisch unwirksam. Die Krystalle schmelzen unter 100° und verlieren in der Wärme oder im Vacuum über Schwefelsäure 2 Aeq. Wasser; das getrocknete Terpin, $C_{20}H_{20}O_4$, schmilzt bei 103°, beim raschen Abkühlen in trockner Luft ist die Masse amorph, durch Berührung mit einem festen Körper sowie durch Erwärmen auf 36° wird sie schnell wieder krystallinisch, ebenso durch Anziehen von Feuchtigkeit. Terpin verflüchtigt sich beim Erhitzen in offenen Gefässen oder in einem Gasstrom, wie auch beim Kochen mit Wasser vollständig.

Terpentinöl bildet in Berührung mit Wasser nach längerer Zeit Krystalle von Terpin, die Gegenwart von Salpetersäure beschleunigt die Bildung; man mischt 8 Thle. Terpentinöl mit 2 Thln. Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht und 1 Thl. Weingeist, oder 4 Vol. Terpentinöl mit 3 Vol. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht und 1 Vol. käuflicher Salpeter-

---

[1]) Weppen, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 41, S. 294. — [2]) Buchner, Dessen Repert. Bd. 9, S. 276; Bd. 22, S. 419. Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 259. Wiggers, Ebendas. Bd. 33, S. 358; Bd. 57, S. 247. Dumas und Peligot, Ebendas. Bd. 14, S. 75. List, Ebendas. Bd. 67, S. 362. Deville, Ebendas. Bd. 71, S. 348. Berthelot, Journ. de pharm [3] Bd. 29, S. 28; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 83, S. 106. Oppenheim, Ebendas. Bd. 129, S. 149 und 157; Chem. Centralbl. 1863, S. 86. Johnson und Blake fanden Krystalle von Terpin im Stumpfe einer abgebrannten Fichte. Chem. Centralbl. 1867, S. 863.

säure; man schüttelt die Mischung in der ersten Zeit zuweilen um, wenn nach zwei oder drei Tagen Krystalle anfangen sich zu bilden, so lässt man die Flüssigkeit bei 20° bis 25° stehen, oder man stellt die Mischung in offenen Gefässen an die Luft. Die so erhaltenen Krystalle werden zwischen Fliesspapier gepresst, um die Mutterlauge einzusaugen, dann in kochendem Wasser mit Zusatz von Thierkohle gelöst und krystallisirt; vortheilhafter ist es sie aus Alkohol umzukrystallisiren.

Das Terpin bildet mit Chlorwasserstoffgas dieselbe krystallisirbare Verbindung, $C_{20}H_{16}.2\,HCl$, wie Terpentinöl; mit Brom und Jodwasserstoff bilden sich ähnliche Verbindungen. Durch Erhitzen mit den Chloriden oder Bromiden von Phosphor, sowie bei Einwirkung von Phosphor und Jod auf Terpin entstehen das krystallisirbare Bichlorhydrat und die anderen Brom- und Jodhydrate des Camphens $C_{20}H_{16}$. Durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es zerlegt, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird es auch zerlegt unter Abscheidung von Wasser und Bildung von Terpinol oder Diterebenhydrat, $C_{20}H_{17}O$, oder $C_{40}H_{34}O_2 = C_{40}H_{32}.2\,HO$, dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Terpin für sich auf 200°, oder durch Erhitzen mit Chlorzink auf 100°.

Das Terpinol durch Rectification gereinigt, ist ein farbloses Oel, dessen Geruch besonders verdünnt an Hyacinthen erinnert, von 0,852 specif. Gewicht, es siedet bei 168°; durch Salzsäuregas wird es in Bichlorwasserstoff-Terpentinöl umgewandelt. Verdünnte Essigsäure löst Terpin ohne Zersetzung.

Das Terpin wird durch Glühen mit Alkalien zersetzt; beim Erhitzen mit Natronkalk bildet sich Terebentilsäure (s. S. 273); beim Erhitzen mit Benzoylchlorür bildet sich eine krystallinische Masse, welche mit wässerigem kohlensauren Ammoniak gewaschen ein Gemenge verschiedener öliger Camphene giebt, die zum Theil bei etwa 170°, zum Theil erst über 350° sieden.

Auch bei Einwirkung von Essigsäure- und Buttersäurehydrat entstehen solche Camphene. Wird Terpin mit Essigsäureanhydrid nicht zu lange auf 140° erhitzt, so bildet sich essigsaures Terpin, $C_{20}H_{18}O_2.C_4H_4O_4$, das im luftverdünnten Raume sich abdestilliren lässt, es zersetzt sich beim Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck.

Das flüssige Terpentinölhydrat, $C_{20}H_{18}O_2$, welches zuweilen und unter nicht genau ermittelten Umständen entsteht, ist im Ganzen dem Terpin ähnlich; es ist unlöslich in Wasser, hat das Drehungsvermögen — 42,4°, siedet bei 200° bis 220°, und bildet mit Salzsäure ein krystallisirtes Bichlorhydrat; in Berührung mit Wasser verwandelt es sich zuweilen in krystallisirtes Terpin.

Terpentinöl und Chlorwasserstoff[1]).

1. Einfach-Chlorwasserstoff-Terpentinöl, Terebenten-Monochlorhydrat, Terpentincamphor, künstlicher Camphor. Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}.HCl$.

Der Terpentinölcamphor ist eine weisse krystallinische Masse, riecht camphorartig und schmeckt gewürzhaft; er reagirt neutral, ist unlöslich in Wasser, theilt diesem aber seinen Geruch mit, ist löslich in Alkohol, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen; er polarisirt rechts oder links, je nachdem er aus rechtsdrehendem englischen, oder linksdrehendem französischen Terpentinöl dargestellt war. Der künstliche Camphor schmilzt bei 115° und siedet bei 165° unter theilweiser Zersetzung.

Zur Darstellung von künstlichem Camphor leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas in rectificirtes trocknes kalt gehaltenes Terpentinöl bis zur Sättigung, die Absorption der Säure erfolgt unter Erwärmung; beim Stehen der Flüssigkeit scheidet sich eine krystallinische Masse ab, welche man von der öligen Flüssigkeit abfiltrirt, zwischen Fliesspapier auspresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der künstliche Camphor wird durch Glühen zersetzt; mit wässerigem Weingeist auf 140° bis 150° erhitzt, zerfällt er in ein in Wasser unlösliches Oel und in wenig mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas. Chlorgas verwandelt den Camphor in ein gelbes Oel, $C_{20}H_{12}Cl_4.HCl$, welches leicht in Salzsäure und in krystallinisches Chlorterebenten, $C_{20}H_{12}Cl_4$, zersetzt wird; dieses ist optisch inactiv, schmilzt bei nahe 112° und zerfällt bei höherer Temperatur; es wird durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Schwefelsäure zersetzt. Beim Erhitzen von Terpentincamphor mit weingeistiger Kalilösung bildet sich gewöhnlicher Aether, und eine zwischen 180° und 210° siedende Flüssigkeit, welche grösstentheils einen alkoholartigen Körper, $C_{20}H_{18}O_2$, und dessen Aethylverbindung, $C_{24}H_{22}O_2$, enthalten soll. Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° in geschmolzenen Gefässen bildet sich salzsaures Anilin und ein Camphen, welches die grösste Aehnlichkeit mit Terecamphen hat, aber optisch inactiv ist. Kohlensaures Natron verändert den Camphor nicht; beim vorsichtigen Erhitzen mit stearinsaurem, mit benzoësaurem Kali oder essigsaurem Natron bildet sich ein Camphen, je nach der Art des ursprünglich angewendeten Terpentinöls: Terecamphen, Austracamphen oder optisch inactives Camphen. Wird der

---

[1]) Kindt, Trommsd. Journ. f. Pharm. Bd, 11. 2, S. 132. Trommsdorff, Ebendas. S. 139. Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 271. Dumas, Ebend. Bd. 10, S. 56. Oppermann, Pogg. Annal. Bd. 22, S. 199. Soubeiran und Capitaine, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 34, S. 312. Deville, Bd. 71, S. 351. List, Ebendas. Bd. 67, S. 369. Berthelot, Ebendas. Bd. 84, S. 350; Annal. de chim. et de phys. [3], Bd. 40, S. 2. Oppenheim, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 129, S. 149; Chem. Centralbl. 1863, S. 86. Lauth u. Oppenheim, Ebendas. 1867, S. 735.

Camphor in Dampfform über auf 180° bis 200° erhitzten Kalk geleitet, so bildet sich hauptsächlich ein optisch unwirksames Camphen, das Camphylen oder Dadyl.

2. Flüssiges Chlorwasserstoff-Terpentinöl; Flüssiges Terebenten-Monochlorhydrat; Flüssiger Camphor. Das mit Salzsäure gesättigte Terpentinöl krystallisirt nur zum Theil, ein Theil bleibt auch bei — 10° flüssig. Dieser flüssige Camphor hat dieselbe Zusammensetzung wie der feste: $C_{20}H_{16}.HCl$; durch Destillation wird er farblos erhalten; es ist ein Oel von 1,017 specif. Gewicht, zeigt aber sonst im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie der feste Camphor, auch das gleiche Polarisationsvermögen; durch Erhitzen mit Salpetersäure wird es zersetzt, und darin unterscheidet es sich von dem festen Camphor. Wenn der Dampf des flüssigen Camphors über erhitzten Kalk geleitet wird, so bildet sich ein optisch unwirksames Camphen, das Terebilen.

3. Zweifach-Chlorwasserstoff-Terpentinöl; Bichlorwasserstoff-Terebenten: $C_{20}H_{16}.2HCl$. Diese Verbindung wird auf verschiedene Weise erhalten; durch längere Einwirkung von concentrirter wässeriger Salzsäure auf Terpentinöl, oder durch Behandlung von Terpin oder Terpinol mit Chlorwasserstoffgas oder mit rauchender Salzsäure; so wie endlich bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Terpentinölhydrat, $2PCl_3 + C_{20}H_{22}O_6 = C_{20}H_{18}Cl_2 + P_2O_6 + 4HCl$. Man erhält es auch, wenn eine Auflösung von Terpentinöl in Alkohol, Aether oder Essigsäure mit Salzsäuregas gesättigt wird; aus dem rohen flüssigen Product scheidet sich beim Stehen an der Luft besonders nach Zusatz von etwas Wasser das Bichlorhydrat in Krystallen ab. Es bildet lange, dünne, perlmutterglänzende Blättchen. Oder man setzt zu 2 At. Phosphortrichlorid langsam 1 At. Terpentinölhydrat, wäscht die Masse mit Wasser und erkaltet sie dann auf etwa — 10°, die Krystallmasse wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Das Bichlorhydrat löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; es schmilzt bei 48° bis 50°. Beim Erhitzen für sich verliert das Bichlorhydrat Salzsäure; mit Wasser oder mit alkoholischer Kalilösung gekocht bildet es Terpinol; bei möglichst niedriger Temperatur mit Kalilauge behandelt giebt es ein Terpilen $C_{20}H_{16}$ von angenehmem Citronengeruch. Es löst sich leicht in Anilin und giebt damit erhitzt salzsaures Anilin und inactives Terpilen.

Bromwasserstoff-Terpentinöl[1]).

1. Einfach-Bromwasserstoff-Terpentinöl; Bromwasserstoff-Terebenten: $C_{20}H_{16}.HBr$. Bromwasserstoff wirkt genau wie Chlorwasserstoff auf Terpentinöl; aus der beim Sättigen des Oels mit Bromwasserstoffgas erhaltenen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten auf 0° ein

[1]) Deville, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37, S. 176.

krystallisirbares Bromhydrat ab; es gleicht in Ansehen und Geruch dem Chlorwasserstoffcamphor, es polarisirt den Lichtstrahl; die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft roth.

Neben dem krystallisirbaren Monobromhydrat bildet sich auch eine flüssige gleich zusammengesetzte Verbindung.

2. Zweifach-Bromwasserstoff-Terpentinöl, Bibromwasserstoff-Terebenten, $C_{20}H_{16} . 2HBr$, bildet sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoffgas oder Phosphorbromid auf Terpentinölhydrat. Wenn 2 At. Phosphorbromid mit 2 At. Terpin behandelt werden, so geht die ganze Masse des letzteren in zweifach-bromwasserstoffsaures Terpentinöl über. Es krystallisirt aus der ätherischen Lösung in perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei 42° schmelzen; es wird durch Behandeln mit essigsaurem Silber oder essigsaurem Kali zersetzt, wobei sich ein Oel $C_{20}H_{17}O$ oder $C_{10}H_{34}O_2$ von angenehmem Pomeranzengeruch bildet, welches bei der Destillation sich zersetzt in ein Camphen und ein Hydrat (Oppenheim).

3. Flüssiger Bromwasserstoff-Camphor entsteht bei Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf in Essigsäure gelöstes Terpentinöl; aus dem flüssigen Product $2C_{20}H_{16} . 3HBr$ scheidet sich beim Stehen an der Luft das Bibromhydrat in Krystallen ab.

Jodwasserstoff-Terpentinöl.

1. Einfach-Jodwasserstoff-Terpentinöl, $C_{20}H_{16} . HJ$, wird durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in Terpentinöl erhalten; das rohe Product wird nach einander mit Kreide, schwachem Weingeist oder Quecksilber und Chlorcalcium behandelt, um freien Jodwasserstoff, Jod und Wasser abzuscheiden; es ist dann ein farbloses Oel von 1,51 specif. Gewicht, welches optisch wirksam ist; es färbt sich schnell an der Luft unter Abscheidung von Jod, und wird durch Erhitzen zersetzt.

2. Zweifach-Jodwasserstoff-Terpentinöl; Bijodwasserstoff-Terebenten, $C_{20}H_{16} . 2HJ$, entsteht bei Einwirkung von Phosphorjodid auf Terpentinölhydrat, oder wenn 2 At. Zweifach-Jodphosphor mit 2 At. Jod vermischt und nach und nach 1 At. Terpin hinzugemischt wird; nach 48 Stunden hat sich eine gelbliche Masse gebildet, die aus Aether umkrystallisirt wird. Das Bijodwasserstoff-Terebenten krystallisirt aus der ätherischen Lösung in farblosen hexagonalen Prismen, die bei 48° schmelzen. Das Bijodhydrat ist leicht zersetzbar; es färbt sich bald an der Luft, im Vacuum oder auf 70° erhitzt sogleich (Oppenheim).

Camphene des Terpentinöls.

Wie früher angegeben enthält das Terpentinöl je nach seiner Gewinnung verschiedene Camphene, die leicht durch molekulare Umänderung noch in andere Camphene übergehen. Schon Blanchet und Sell,

sowie Soubeiran und Capitaine haben diese Camphene untersucht, in neuerer Zeit Deville und besonders Berthelot. Doch sind die Angaben immer noch lückenhaft.

Terebenten.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Der Hauptbestandtheil des französischen Terpentinöls (aus *Pinus maritima*), welches aber zugleich immer verschiedene molekulare Umsetzungsproducte des Terebentens enthält, die sich kaum vollständig von einander trennen lassen. Man erhält das Terebenten am leichtesten rein aus französischem Terpentin, das mit kohlensaurem Alkali neutralisirt und dann im Wasserbad im Vacuum destillirt wird. Das Terebenten ist flüssig farblos, von 0,864 specifischem Gewicht, seine Rotation ist $= -42{,}3^0$; es siedet bei 160^0.

Das Terebenten bildet mit Chlorwasserstoffgas ein flüssiges und ein festes Monochlorhydrat; die alkoholische oder ätherische Lösung von Terebenten giebt mit Salzsäuregas behandelt eine wenig beständige Verbindung von flüssigem Monochlorhydrat mit krystallisirbarem Bichlorhydrat. In Essigsäure gelöstes Terebenten giebt in gleicher Weise mit Salzsäuregas behandelt eine Verbindung von krystallisirbarem Mono- und Bichlorhydrat.

Neben Terebenten findet sich im französischen Terpentinöl das bei 180^0 siedende Terebentilen und das polymere bei 250^0 siedende Paraterebenten.

Das Terebenten wird durch Erhitzen auf 250^0 oder höher zersetzt, wobei das Drehungsvermögen abnimmt, und der Siedepunkt steigt in dem Maass wie die Umsetzung fortschreitet; es entsteht hierbei das isomere Terepyrolen, hauptsächlich das polymere Metaterebenten.

Das Terebenten wird in analoger Weise wie Terpentinöl durch Einwirkung von Fluorbor, von Säuren, von Chlorzink und ähnlichen Körpern zersetzt; es bildet sich namentlich das isomere Tereben und das polymere Ditereben (s. unten), daneben ein flüssiges bei 250^0 siedendes optisch inactives Sesquitereben, $C_{30}H_{24}$, und verschiedene Polyterebene (n $C_{20}H_{16}$), dunkel gefärbte, optisch inactive, zähe Substanzen, deren Siedepunkt zwischen 360^0 und Rothglühhitze liegt. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff soll sich zuerst ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$, später sollen sich Kohlenwasserstoffe der Formenreihe bilden [1]).

Das Terebenten verbindet sich mit Chlorwasserstoff zu krystallisirbarem und zu flüssigem Monochlorhydrat, sowie zu krystallisirbarem Bichlorhydrat. Durch Zersetzung des krystallisirbaren Monochlorhydrats werden je nach Art der Zersetzung, namentlich nach der dabei wirkenden Temperatur, verschiedenartige Kohlenwasserstoffe erhalten: Terecamphen, Camphen, Tereben und polymere Terebene. Bei mässi-

[1]) Berthelot, Chem. Centralbl. 1867, S. 1018.

ger Einwirkung entsteht hierbei immer zuerst Terecamphen, welches dann erst durch weitere Umsetzung in die anderen Camphene übergeht. Hohe Temperatur, die Gegenwart starker Säuren, sowie die von Chlorzink und ähnlichen Verbindungen verhindern die Darstellung von Terecamphen durch weitere rasche Modification desselben.

Australen.

Austraterebenten: $C_{20}H_{16}$. Der Hauptbestandtheil des englischen Terpentinöls (von *Pinus australis*) wird aus dem englischen Terpentin in der beim Terebenten angegebenen Weise erhalten.

Eine farblose Flüssigkeit von 0,864 specif. Gewicht, das Rotationsvermögen $= + 21{,}5^0$; sie siedet bei 160° und lässt sich ohne wesentliche Veränderung destilliren; längere Zeit auf 250° erhitzt wird das Oel in das isomere Austrapyrolen umgewandelt, von 0,847 specif. Gewicht, dessen Rotation $= - 13^0$ ist und welches bei 177° siedet und ein krystallisirbares Monochlorhydrat giebt, dessen Rotationsvermögen $= - 14{,}6^0$ ist.

Bei längerem Erhitzen über 250° entsteht ein polymeres Oel, Metaustraterebenten von 0,91 specif. Gewicht, das rechts polarisirt, aber schwächer als Australen, und dessen Siedepunkt bei ungefähr 360° liegt.

Australen giebt mit Chlorwasserstoff ein krystallisirbares Monochlorhydrat mit dem Drehungsvermögen $[\alpha] = + 11{,}7^0$.

Durch Erhitzen des Monochlorhydrats oder Monobromhydrats von Australen mit Seife oder stearinsaurem Kali auf 200° bis 220° wird Austracamphen erhalten, ein farbloser fester krystallisirbarer Körper, welcher das Rotationsvermögen + 22° und dessen Monochlorhydrat $= - 5^0$ hat; ein Bichlorhydrat des Austracamphens konnte nicht erhalten werden.

Das engliche Terpentinöl enthält neben Australen noch verschiedene isomere und polymere Modificationen desselben, Metaustralen und andere, welche nicht genau untersucht sind.

Terecamphen.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Umsetzungsproducte des Terebentens durch Erhitzen der krystallisirbaren Chlor- oder Bromwasserstoffverbindungen mit trockner Seife oder stearinsaurem Kali auf höchstens 200° bis 220° dargestellt; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten.

Das Terecamphen ist ein farbloser fester krystallisirbarer Körper, welcher bei 45° schmilzt und bei 160° siedet. Sein Rotationsvermögen ist $[\alpha] = - 63^0$. Es geht mit Chlor- oder Bromwasserstoff behandelt vollständig in eine krystallisirbare Verbindung über ohne Bildung von Nebenproducten; das Chlorwasserstoff-Terecamphen hat das Drehungsvermögen $[\alpha] = + 32^0$; beim vorsichtigen Erhitzen mit Seife giebt es wieder unverändertes und actives Terecamphen.

Das Bichlorhydrat von Terecamphen ist noch nicht dargestellt.

Das Terecamphen wird durch Einwirkung von Säuren oder der Chloride von Barium, Zink u. s. w., sowie durch höhere Temperaturen leicht weiter zersetzt.

Camphen.

Inactives Camphen. Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Ein krystallisirbarer, optisch inactiver Kohlenstoff, welcher sich aus festem Chlorwasserstoff-Terebenten neben kleinen Mengen Terecamphen und Tereben darstellen lässt durch Zersetzen mit reinem oder stearinsaurem Baryt, oder mit Stearinsäureäther, besser mit benzoësaurem Natron.

Das Camphen ist krystallisirbar, gleicht ganz dem Terecamphen und zeigt dasselbe Verhalten, nur ist es optisch unwirksam und giebt mit Chlor- oder Bromwasserstoff nur ein einziges krystallisirbares Monochlorhydrat und Monobromhydrat, welche auch optisch inactiv sind.

Tereben.

Zersetzungsproduct des Terebentens und also des Terpentinöls. Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Es bildet sich aus Terpentinöl durch Einwirkung von Schwefelsäure oder von Phosphorsäureanhydrid, sowie aus Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstofftereben bei Zersetzung mit Baryt, Kalk oder essigsaurem Natron.

Das Tereben ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von thymianartigem Geruch und 0,864 specif. Gewicht; es ist optisch unwirksam, sein Siedepunkt ist 156° bis 160° und seine Dampfdichte = 4,81.

Zur Darstellung von Tereben setzt man Terpentinöl allmälig zu $^1/_{20}$ seines Volums Schwefelsäurehydrat; nach 24 Stunden trennt man den schwarzen Bodensatz und destillirt die Flüssigkeit bei einer nicht über 210° steigenden Temperatur, wobei Tereben destillirt und Colophen zurückbleibt. Das Destillat wird nochmals in gleicher Weise mit Schwefelsäure behandelt, bis es nicht mehr auf polarisirtes Licht wirkt; durch Waschen mit wässerigem kohlensauren Natron, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren wird reines Tereben erhalten. Es kann auch durch Destillation von Terebenten oder Terpentinöl mit wasserfreier Phosphorsäure in ähnlicher Weise dargestellt und gereinigt werden.

Das Tereben ist weniger leicht veränderlich als Terebenten, es bleibt auch bei längerem Erwärmen unverändert; es oxydirt sich schwierig und verbindet sich nicht mit Wasser. Chlor und Brom bilden unter Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoff Substitutionsproducte; Jod zersetzt es erst beim Erhitzen; rauchende Schwefelsäure giebt die Terebenschwefelsäure, deren lösliches Barytsalz $BaO . C_{20}H_{15}S_2O_5$ ist.

Fluorbor und Mineralsäuren lassen Tereben unverändert. Es verbindet sich mit Chlor- und Bromwasserstoff.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in Tereben bildet sich Halbchlorwasserstoff-Tereben, $2C_{20}H_{12}.HCl$, ein leicht flüssiges, optisch inactives Oel von 0,90 specif. Gewicht.

Das bei der Destillation von flüssigem Terpentinölcamphor erhaltene Product scheint Chlorwasserstoff-Terebenten zu sein, $C_{20}H_{16}.HCl$, salzsaures Peucyl von Blanchet und Sell. Nach der Behandlung mit Alkohol und Kohle ist es ein farbloses Oel von 1,017 specif. Gewicht. Durch Destillation über Kalk oder Kalihydrat wird es zerlegt und Terebilen (s. unten) gebildet.

Bei Einwirkung von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bilden sich dem Halbchlorwasserstoff-Tereben analoge Verbindungen, die ölartig und optisch inactiv sind; beim Erhitzen mit Basen werden sie zerlegt unter Bildung von Terebilen.

Terebilen, Peucyl oder Peucylen, ein isomeres Umsetzungsproduct des Terebens, vielleicht schon in manchem Terpentinöl enthalten. Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Es wird durch Destillation der Terebenverbindungen mit Kali oder Kalk erhalten; es ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel, in Geruch dem Tereben ähnlich, optisch inactiv, von 0,843 specif. Gewicht; es siedet bei 134° und bildet mit Chlorwasserstoff flüssige Verbindungen.

Colophen.

Metatereben; Ditereben oder vielleicht Sesquitereben. Dem Terebenten polymerer Kohlenwasserstoff, $C_{40}H_{32}$, vielleicht $C_{30}H_{24}$. Das Colophen bildet sich neben Tereben bei Einwirkung von Schwefelsäure oder von wasserfreier Phosphorsäure auf Terpentinöl oder Terpentinölhydrat (s. S. 262); nach dem Tereben geht bei höherer Temperatur das Colophen über; durch Rectification für sich, zuletzt über Antimonkalium wird es gereinigt. Colophen wird auch durch trockne Destillation von Colophonium, sowie durch Destillation von Camphor mit Jod erhalten (s. u. Camphor).

Colophen ist ein gewürzhaft riechendes, bei auffallendem Licht blauschillerndes, in durchfallendem Licht farbloses Oel von 0,94 specif. Gewicht; es siedet nahe bei 315°, ist optisch unwirksam und wird durch Chlorgas zersetzt, zuerst bildet sich hierbei eine harzartige Masse, aus welcher durch Auflösen in Alkohol eine krystallisirbare Verbindung $C_{40}H_{32}Cl_4$ erhalten wird; durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor bei höherer Temperatur entsteht $C_{40}H_{24}Cl_8$.

Colophen absorbirt Chlorwasserstoffgas; es bildet sich aber keine feste Verdindung, denn schon durch Schütteln mit Kreide wird alle Säure entzogen; beim Destilliren mit Baryt wird ein Camphen erhalten, welches wieder alle Eigenschaften des Colophens zeigt, nur ist es ganz farblos und zeigt nicht dessen Dichroismus; Deville nennt es Colophilen.

Camphilen.

Camphen von Dumas, Dadyl von Blanchet und Sell, früher von Soubeiran und Capitaine als Tereben bezeichnet. Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Ein durch Zersetzung von Einfach-Chlorwasserstoff-Terpentinöl (s. S. 264) erhaltener Kohlenwasserstoff. Es wird dargestellt, indem man die Dämpfe des festen künstlichen Camphors wiederholt über auf 190° erhitzten Kalk leitet, bis alle Salzsäure entzogen ist. Camphilen ist ein farbloses, schwach gewürzhaft riechendes und schmeckendes Oel von 0,88 specif. Gewicht; es siedet bei etwa 150° und ist optisch inactiv. Das Camphilen bildet mit Chlorgas behandelt: Chlorwasserstoff-Chlorcamphilen, $C_{20}H_{15}Cl.HCl$, welches mit weingeistiger Kalilösung behandelt Chlorcamphilen, $C_{20}H_{15}Cl$, giebt; dieser Körper giebt mit Chlor, dann wieder mit Kalilösung behandelt Bichlorcamphilen. Ob bei wiederholter Behandlung der Art sich noch höhere Substitutionsproducte bilden, bleibt zu untersuchen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verändern das Camphilen nicht; bei Einwirkung von Salpetersäure und Alkohol bildet sich ein dem Terpin ähnliches krystallisirbares Hydrat.

Camphilen bildet mit gasförmiger oder concentrirter wässeriger Chlorwasserstoffsäure behandelt festen Camphor neben wenig flüssigem Camphor; mit Jodwasserstoff giebt Camphilen eine flüssige Verbindung.

Terebinsäure.

Terpentinsäure[1]), Terbilsäure oder Terebensäure. Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl. Zusammensetzung: $C_{14}H_{10}O_8$.

Die Terebinsäure bildet farblose gerade vierseitige Prismen, die sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen, in Alkohol oder Aether sind sie leicht löslich und schmelzen bei 168°.

Terebinsäure wird durch Erhitzen von Terpentinöl mit Salpetersäure erhalten; die Reaction ist hierbei anfangs sehr heftig, man setzt daher das Terpentinöl immer nur in kleinen Portionen zu, später wird erhitzt, bis das im Anfang ausgeschiedene Harz sich vollständig gelöst hat, man setzt dann Wasser zu, wodurch ein gelbes Harz gefällt wird; aus der abgegossenen Lösung krystallisirt nach dem Abdampfen zuerst Oxalsäure, dann Terebinsäure. In gleicher Weise wie aus Terpentinöl wird diese Säure auch durch Oxydation von Colophonium dargestellt.

Die Terebinsäure zerfällt über 200° erhitzt in Kohlensäure und

---

[1]) Bromeis, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 38, S. 297. Rabourdin, Ebendas. Bd. 52, S. 391. Caillot, Institut 1849, S. 353; Jahresber. 1848, S. 727; 1849, S. 446. Svanberg und Eckmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 66, S. 220.

die der Angelicasäure homologe Pyroterebinsäure oder Acetobuttersäure (s. Bd. II, S. 15):

$$\underbrace{C_{14}H_{10}O_8}_{\text{Terebinsäure}} = \underbrace{C_{12}H_{10}O_4}_{\text{Pyroterebinsäure}} + C_2O_4$$

In Ammoniakgas erhitzt bildet sich Terebamid, $C_{14}H_9O_6 . H_2N$, welches durch Lösen in heissem Wasser oder Weingeist krystallisirt erhalten werden kann; mit wässerigen Alkalien erwärmt entsteht terebaminsaures Salz, $MO . C_{14}H_9O_6 . H_2N$.

Die Terebinsäure reagirt sauer, sie verbindet sich mit Basen, zersetzt die kohlensauren Salze und löst bei Gegenwart von Wasser Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung; die Salze sind $MO . C_{14}H_9O_7$; diese sind meistens krystallisirbar und löslich, und reagiren sauer.

Das Kalisalz, $KO . C_{14}H_9O_7 + HO$, ist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und verliert bei 100° das Krystallwasser. Das Natronsalz, $NaO . C_{14}H_9O_7 + HO$, verhält sich ganz wie das Kalisalz. Das Ammoniumsalz, $NH_4O . C_{14}H_9O_7$, ist leicht löslich und krystallisirbar, verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter bei 100° Ammoniak. Das Barytsalz, $BaO . C_{14}H_9O_7 + 2HO$, wird aus syrupdicker Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt. Das Bleisalz, $PbO . C_{14}H_9O_7 + HO$, krystallisirt in blumenkohlähnlichen leicht löslichen Massen. Das Silbersalz, $AgO . C_{14}H_9O_7$, bildet feine glänzende, in kaltem Wasser weniger leicht lösliche Nadeln.

Terebinsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{14}H_9O_7$, durch Zersetzen des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten, ist eine gewürzhaft riechende und schmeckende ölartige Flüssigkeit, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich ist; sie siedet bei 255° und destillirt unzersetzt. Der Terebinsäure-Aether bildet mit Basen Doppelverbindungen, die zu amorphen, gummiartigen Massen eintrocknen, aus welchen Säure wieder den Terebinsäure-Aether abscheidet.

Die terebinsauren Salze nehmen unter Einwirkung von Basenhydraten noch Base und zugleich auch Wasser auf und bilden diaterebinsaure Salze, $2MO . C_{14}H_{10}O_8$; diese Salze reagiren neutral; Säuren zersetzen sie unter Abscheidung von Terebinsäure, Kohlensäure zersetzt sie nicht; sie sind meistens krystallisirbar, aber schwerer löslich in Wasser als die terebinsauren Salze.

Das Kali- und Ammoniumsalz sind zerfliesslich und nicht krystallisirbar. Das Barytsalz, $2BaO . C_{14}H_{10}O_8 + 3HO$, trocknet zu einer gummiartigen zerfliesslichen Masse ein, die bei 140° nur 2 At. Wasser verliert. Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung ein krystallinisches Salz, $2BaO . C_{14}H_{10}O_8 + 4HO$. Das Kalksalz scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in mikroskopischen Krystallen $2CaO . C_{14}H_{10}O_8 + 3HO$ ab; beim Kochen der wässerigen Lösung fällt wasserfreies Salz. Das Magnesiasalz hält 1 At. Krystallwasser hartnäckig zurück. Diaterebinsaures Bleioxyd, $2PbO . C_{14}H_{10}O_8 + 2HO$, bildet kleine, in kaltem Wasser unlösliche Krystallwärzchen, die durch kochendes Wasser

unter Abscheidung von basischem Salz zerlegt werden. Das Silbersalz, $2\,AgO\,.\,C_{14}H_{10}O_8$, wird durch Fällen als amorpher Niederschlag erhalten; es löst sich wenig in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Nadeln ab. Durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl entsteht diaterebinsaures Aethyloxyd, $2\,C_4H_5O\,.\,C_{14}H_{10}O_8$, welches aber schon bei 40° in Terebinsäure-Aether und Alkohol zerfällt.

Terebenzinsäure[1]).

Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl. Eine der Benzoësäure sehr ähnliche und vielleicht ihr isomere Säure; sie bildet weisse Nadeln, die sich in kochendem viel leichter als in kaltem Wasser lösen; sie schmelzen bei 69°, sublimiren in offenen Gefässen schon bei 100°; der Siedepunkt der Säure liegt viel höher als der der Benzoësäure.

Die terebenzinsauren Salze zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechenden benzoësauren Salze; die Aetherverbindung riecht angenehm anisartig und siedet bei 130°.

Terechrysinsäure.

Terecrylsäure[2]). Diese Säure findet sich hauptsächlich in der Mutterlauge, welche beim Behandeln von Terpentinöl mit wässeriger Salpetersäure nach dem Eindampfen erhalten wird. Zusammensetzung: $C_{12}H_8O_{10}$.

Die reine Säure bildet eine rothgelbe, teigartige Masse, anfangs sauer, später bitter schmeckend, sie ist in Wasser löslich und lässt sich mit in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischen; beim Erhitzen wird sie zerstört. Sie zersetzt das essigsaure Blei und bildet ein in feinen Nadeln krystallisirendes Bleisalz, $2\,PbO\,.\,C_{12}H_6O_8$. Der Terechrysinsäure-Aether ist gelb und wird beim Erhitzen zersetzt.

Terebentilsäure.

Zersetzungsproduct des Terpins[3]). Zusammensetzung: $C_{16}H_{10}O_4$. Diese Säure entsteht, wenn die Dämpfe von Terpin über auf 400° erhitzten Natron-Kalk geleitet werden:

$$\underbrace{C_{20}H_{20}O_4}_{\text{Terpin}} = \underbrace{C_{16}H_{10}O_4}_{\text{Terebentilsäure}} + 2\,C_2H_4 + 2\,H.$$

Die Terebentilsäure krystallisirt in feinen weissen Nadeln von schwachem Bocksgeruch; sie ist kaum löslich in kaltem, leichter in siedendem

---

[1]) Caillot, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 21, S. 34. — [2]) Caillot, Ibid. Bd. 21, S. 34. — [3]) Personne, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 253.

Wasser, sie löst sich leicht in Alkohol und Aether; schmilzt bei 90° und sublimirt in weissen Blättchen, bei 260° destillirt sie unter theilweiser Zersetzung.

Terebentilsaurer Kalk, $CaO.C_{16}H_9O_3$, krystallisirt in kleinen, seidenartigen Nadeln, dem Chininsulfat ähnlich. Das Bleisalz ist getrocknet eine amorphe gummiartige Masse; das Silbersalz, $AgO.C_{16}H_9O_3$, krystallisirt beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung. Terebentilsäure-Aether ist eine obstartig riechende Flüssigkeit.

Camphresinsäure [1]).

Product der Oxydation des Terpentinöls und auch vieler anderer Oele: Citronenöl, Cajeputöl, Wermuthöl, Pfeffermünzöl u. s. w. durch Salpetersäure; es bildet sich ferner bei Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Harze: Ozokerit, Bernstein, Galbanum, Ammoniakgummi, Elemi, Mastix, Cautschuk und Guttapercha u. a. m. Darnach ist die Camphresinsäure ein sehr häufig auftretendes Oxydationsproduct verschiedener Harze und Oele. Sie wird namentlich erhalten durch Erhitzen von Menthencamphor, Borneol, Camphoröl und gewöhnlichem Camphor mit Salpetersäure. Zusammensetzung: $C_{20}H_{14}O_{14}$. Die Camphresinsäure findet sich in der Mutterlauge von der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl, oder eines der anderen Oele oder des Camphors und wird durch Eindampfen der Flüssigkeit als blassgelbe, geruchlose, zähe, terpentinähnliche Masse erhalten, die sauer und zugleich bitterlich schmeckt, sie löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; beim längeren Stehen des nicht zu concentrirten Syrups scheidet sich die Camphresinsäure als weisse und weiche krümliche Massen ab.

Zur Darstellung von Camphresinsäure wird Terpentinöl längere Zeit mit nicht zu concentrirter Salpetersäure wiederholt destillirt; besser ist es, die Mutterlauge von Darstellung der Camphorsäure wiederholt mit Wasser versetzt zur Syrupsconsistenz einzudampfen, um alle Salpetersäure zu entfernen; sie wird dann in Wasser gelöst mit Ammoniak neutralisirt, zuerst mit wenig Bleizucker versetzt, das Filtrat durch weiteren Zusatz von Bleizucker gefällt; der letzte Niederschlag ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt giebt beim Eindampfen die Camphresinsäure.

Die Säure ist nicht flüchtig, bei vorsichtiger Destillation bildet sich ein saures Destillat, bei etwa 200° geht ölartige Pyrocamphresinsäure und nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Metacamphresinsäure (s. unten) über; bei 270° bildet sich ein weisses Sublimat von Camphersäureanhydrid, $C_{20}H_{14}O_6$ während viel Kohle zurückbleibt.

---

[1]) Laurent, Annal. d. chim. et de phys. [2] Bd. 63, S. 207. Blumenau, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 67, S. 119. Schwanert, Ebendas. Bd. 128, S. 77.

Die Camphresinsäure wird durch Phosphorperchlorid zersetzt; bei der Einwirkung des Anhydrids und des Hydrats von Schwefelsäure wird es zersetzt und aus der braunen Lösung lässt sich Camphorsäureanhydrid, $C_{20}H_{14}O_6$, und eine schwefelhaltende Säure abscheiden. Brom zersetzt die Camphresinsäure; concentrirte Jodwasserstoffsäure bildet ein krystallisirbares Product unter Abscheidung von Jod. Natriumamalgam wirkt nicht verändernd ein.

Die Camphresinsäure ist eine dreibasische Säure, $3\,HO\,.\,C_{20}H_{11}O_{11}$; ihre Salze sind amorph, die neutralen Salze sind meistens fest; die sauren sind dicke, zähe, terpentinartige Massen.

Das Natronsalz ist ein braungelber, auch in Weingeist löslicher Syrup, der allmälig zu einer brüchigen Masse eintrocknet; beim Verdampfen des gelösten Ammoniaksalzes entweicht das Ammoniak.

Das Barytsalz, $3\,BaO\,.\,C_{20}H_{11}O_{11}$, ist ein weisses amorphes Pulver, in Wasser löslich, durch Weingeist fällbar. Das Kalksalz, $3\,CaO\,.\,C_{20}H_{11}O_{11}$, ist dem Barytsalz ähnlich; bei der trocknen Destillation bildet sich ein aromatisches Oel, $C_{16}H_{14}O_2$, welches bei 100° bis 110° siedet, und ein über 200° siedendes Oel $C_{18}H_{14}O_2$ (d. i. die Zusammensetzung von Phoron). Das durch Fällen mit Weingeist erhaltene Magnesiasalz, $3\,MgO\,.\,C_{20}H_{11}O_{11}$, ist eine amorphe in Wasser lösliche Masse. Das neutrale Bleisalz, $3\,PbO\,.\,C_{20}H_{11}O_{11}$, und das basische Salz, $3\,PbO\,.\,C_{20}H_{11}O_{11} + 2\,PbO$, werden durch Fällung dargestellt. In gleicher Weise wird das blaugrüne Kupfersalz, $3\,CuO\,.\,C_{20}H_{11}O_{11}$, und das weisse Silbersalz, $3\,AgO\,.\,C_{20}H_{11}O_{11}$, erhalten.

Camphresinsäure-Aethyläther, $3\,C_4H_5O\,.\,C_{20}H_{11}O_{11}$, bildet sich bei Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung der Säure, oder beim Erhitzen dieser Lösung mit Schwefelsäure, sowie durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf 100°. Es ist ein dickflüssiges, nicht flüchtiges Oel von gewürzhaftem Geruch und bitterem Geschmack, welches sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst.

Diäthylcamphresinsäure, $HO\,.\,2\,C_4H_5O\,.\,C_{20}H_{11}O_{11}$, bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Säure. Es ist ein dickes zähes Oel, welches stark sauer reagirt, sich leicht in Alkohol und Aether und in wässerigen Alkalien löst.

Aethylcamphresinsäure, $2\,HO\,.\,C_4H_5O\,.\,C_{20}H_{11}O_{11}$, bildet sich bei längerem Kochen von Camphresinsäure mit 2 Thln. absolutem Alkohol; durch fractionirte Fällung der Lösung mit Bleizucker wird zuerst Diäthyl-, dann Aethylcamphresinsäure gefällt.

Camphresinsaurer Methyläther, $3\,C_2H_3O\,.\,C_{20}H_{11}O_{11}$, ist ein aromatisch riechendes blassgelbes dickes Oel.

Pyrocamphresinsäure, $C_{20}H_{14}O_8$ (von der Camphorsäure, $C_{20}H_{16}O_8$, durch den Gehalt an Wasserstoff verschieden), ist ein blassgelbes dickflüssiges Oel von saurem gewürzhaften Geschmack, schwerer als Wasser, auch bei 0° nicht fest werdend; es löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und siedet bei nahe 210°.

Die Salze sind $3\,MO\,.\,C_{20}H_{11}O_5$; das Baryt und Bleisalz sind weisse amorphe Niederschläge.

Metacamphresinsäure, $C_{20}H_{10}O_{10}$, bildet rhombische Tafeln, die sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether lösen und bei 89° schmelzen. Die metacamphresinsauren Salze sind $3\,MO\,.\,C_{20}H_7O_7$; die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser löslich; das Bleisalz, $3\,PbO\,.\,C_{20}H_7O_7$, ist ein weisser amorpher Niederschlag.

Terephtalsäure.

Product der Oxydation des Terpentinöls ist früher ausführlich beschrieben (s. Bd. II, S. 609[1]).

Citronenöl.

Oleum citri. Eine geringere Sorte des Oels wird als *Ol. de cedro* bezeichnet. Das in den äusseren Citronenschalen (von *Citrus medica*) enthaltene flüchtige Oel, ein Gemenge von mehreren Camphenen, hauptsächlich Citren enthaltend, nach Soubeiran und Capitaine daneben Citrylen; Blanchet und Sell nennen die beiden Camphene Citryl und Citronyl[2]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$.

Das Citronenöl wird aus den zerriebenen äusseren Fruchtschalen gewöhnlich durch blosses Auspressen, seltener durch Destilliren mit Wasser erhalten; es enthält im ersten Fall auch nicht flüchtige Bestandtheile. Es ist dünnflüssig, grünlich oder dunkelgelb, frisch mit Wasser rectificirt ist es farblos, von angenehmem Citronengeruch, reagirt neutral und hat ein specif. Gewicht von 0,84 bis 0,86. Es löst sich wenig in Wasser, in 10 Thln. Weingeist von 0,85, in jeder Menge absolutem Weingeist und Aether in flüchtigen und fetten Oelen. Sein Rotationsvermögen ist = + 72° bis + 80° gefunden; bei der Rectification im Vacuum destillirt zuerst Oel von 0,85 specif. Gew. mit dem Rotationsvermögen + 56,4 (Citren), später Oel, dessen Rotationsvermögen + 72,5° (Berthelot). Citronenöl siedet bei 160° bis 175°, seine Dampfdichte = 4,7; bei der Destillation bleibt ein nicht flüchtiger Rückstand von sauerstoffhaltendem Citronencamphor (s. S. 278); reines Oel verdampft bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft

---

[1]) Vergl. Schwanert, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, S. 257 u. Jahresber. 1864, S. 401. Beilstein, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 133, S. 32; Bd. 137, S. 301; Jahresber. 1864, S. 530; 1865, S. 340. — [2]) Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 255; Bd. 9, S. 61. Blanchet und Sell, Ebendas. Bd. 6, S. 380. Soubeiran und Capitaine, Ebendas. Bd. 34, S. 317. Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 66, S. 212. Deville, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 71, S. 349. Berthelot, Ebend. Bd. 88, S. 346. Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 14, S. 113. Zeller, Studien über ätherische Oele. Stuttgart 1855. 2. Hft., S. 117; 3. Hft., S. 7.

ohne Rückstand zu hinterlassen. Citronenöl wird durch Erhitzen verändert, beim Erhitzen für sich selbst auf 360° verändert sich das Drehungsvermögen nur langsam, beim mehrstündigen Erhitzen auf 300° dagegen nicht merkbar (Unterschied von Terpentinöl, dessen Beimengung dadurch nach Berthelot erkannt werden kann).

Citronenöl absorbirt an der Luft Sauerstoff, besonders unter Einfluss von Licht, es bildet sich dabei Ozon, das Oel färbt sich dunkler und verharzt. Chlor zersetzt es unter Erhitzen; mit Wasser und Brom langsam gemischt, nimmt es nahe 4 At. Brom auf unter Entfärbung. Beim Destilliren mit Chlorkalk oder Bromkalk und Wasser bildet sich Chloroform oder Bromoform; mit Wasser und etwas Salpetersäure bildet sich ein krystallinischer Körper, Citronenölhydrat oder Citrin, $C_{20}H_{20}O_4 + 2HO$, das mit Terpin identisch zu sein scheint. Durch Kochen von Citronenöl mit Salpetersäure bilden sich ähnliche Oxydationsproducte wie aus Terpentinöl. Schwefelsäure und Phosphoräure bewirken ähnlich wie bei Terpentinöl die Bildung isomerer Camphene: Citroterebene; überschüssige Schwefelsäure bildet eine gepaarte Schwefelsäure. Chlorzink verändert schon bei 100° das Rotationsvermögen.

Citronenöl absorbirt reichlich Chlorwasserstoffgas; es bildet sich weniger Monochlorhydrat, hauptsächlich Bichlorhydrat, letzteres theils flüssig, theils krystallisirt.

Einfach-Chlorwasserstoff-Citronenöl, $C_{20}H_{16}.HCl$, scheidet sich aus der mit Salzsäure gesättigten Lösung von Citronenöl in Essigsäure zuweilen in Krystallen aus, die bei 100° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Dieselbe Verbindung scheint auch im flüssigen Theil des öligen Productes enthalten zu sein. Die Bedingungen der Bildung der festen oder flüssigen Verbindung sind nicht ermittelt.

Krystallisirtes Zweifach-Chlorwasserstoff-Citronenöl; salzsaurer Citronencamphor, Bichlorwasserstoff-Citren, salzsaures Citronyl von Blanchet und Sell, $C_{20}H_{16}.2HCl$. Diese Verbindung entsteht leicht bei Einwirkung von gasförmiger wie von flüssiger Salzsäure auf Citronenöl oder dessen krystallisirtes Hydrat. Durch Abwaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist wird die Verbindung rein erhalten. Der Camphor krystallisirt in weissen Blättchen oder Säulen, welche angenehm gewürzhaft riechen; sie sind unlöslich in Wasser, lösen sich in 5,88 Thln. Alkohol von 0,806 specif. Gewicht, leicht in Aether, in flüchtigen wie in fetten Oelen. Der Citronenölcamphor ist optisch inactiv, er schmilzt bei 44°, sublimirt bei 50° ohne Zersetzung und siedet bei etwa 150°, wobei er sich zum Theil zersetzt, es entwickelt sich etwas Salzsäure und es destillirt ein erst bei 20° erstarrendes Oel. Chlorgas bildet ein Substitutionsproduct, $C_{20}H_{14}Cl_2.2HCl$. Durch Erhitzen mit Kali oder Kalk bildet sich ein inactives Camphen, das Citren von Soubeiran und Capitaine, Citronyl von Blanchet und Sell, $C_{20}H_{16}$. Das farblose, angenehm dem Citronenöl ähnlich riechende Oel ist optisch inactiv, von 0,85 specif. Gewicht; es ist leicht lös-

lich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen und siedet bei 165°. Es bildet mit Chlorwasserstoff eine krystallisirende und eine flüssige Verbindung.

Flüssiges Zweifach-Chlorwaserstoff-Citronenöl, salzsaures Citrilen oder Citren, $C_{20}H_{16}.2HCl$. Diese Verbindung bleibt in der Mutterlauge, aus welcher sich der krystallisirte Camphor abgesetzt hat; durch Abkühlen auf — 10° (zur Abscheidung des festen Camphors) und durch Filtriren über Kreide und Thierkohle (zur Entfernung von freier Säure und Farbstoff) erhält man ein farbloses Oel, welches sich in Weingeist löst; Wasser scheidet es wieder ab unter Entziehung von etwas Salzsäure. Salzsäuregas verwandelt das Oel in eine krystallinische Masse, welche sich aus der Lösung in Alkohol nicht wieder in Krystallen, sondern als schweres Oel abscheidet. Der flüssige Camphor, durch Erhitzen mit Kalk zersetzt, giebt ein optisch inactives Oel, Citronyl, Citrilen von Soubeiran und Capitaine, Citryl von Blanchet und Sell, von 0,88 specifischem Gewicht; es siedet bei 168°, der Siedepunkt steigt aber bald höher.

Citronencamphor [1]). Diesen Namen hat das dem Terpin isomere oder damit identische Citronenölhydrat, wie auch das Citronenöl-Bichlorhydrat, endlich auch der aus dem Citronenöl beim Stehen an der Luft durch Einwirkung von Sauerstoff entstehende Körper. Die Zusammensetzung dieses letzteren Products entspricht nach Mulder's Analyse der Formel $C_{20}H_{18}O_{10}$, nach Berthelot's Analyse, $= C_{40}H_{31}O_{17}$ oder $2(C_{20}H_{15}O_8) + HO$.

Der Citronencamphor bildet farblose glänzende Krystalle, die schwach nach Citronenöl riechen, aber scharf schmecken und neutral reagiren; dieser Camphor löst sich reichlich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, sowie in Essigsäure; er krystallisirt leicht beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen. Er schmilzt bei etwa 44° (nach Berthelot über 100°), ist sublimirbar und destillirt über 100°.

Der Citronencamphor scheidet sich beim längeren Stehen des Citronenöls in halbgefüllten Flaschen ab, sowie aus dem weniger flüchtigen Theil des Oels beim Erkalten. Aus dem beim Destilliren des Citronenöls erhaltenen wässerigen Destillat scheidet er sich beim Erkalten auf — 8° krystallisirt ab; durch Mischen der alkoholischen Lösung mit Wasser und Verdunsten erhält man ihn rein.

Der Citronencamphor löst sich in Schwefelsäurehydrat, Wasser scheidet einen weissen harzartigen Körper ab; Salpetersäure zersetzt ihn beim Erhitzen. Er absorbirt nicht Chlorwasserstoffgas.

---

[1]) Boissenot, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 41, S. 434. Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 289. Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 17, S. 104. Berthelot, Annal. de chim et de phys. [3] Bd. 40, S. 36.

Pomeranzenschalenöl[1]).

Das aus den Schalen von *Citrus aurantium* durch Zerreissen und Auspressen oder Destilliren derselben mit Wasser erhaltene Oel, $C_{20}H_{16}$, ein dünnflüssiges, angenehm riechendes Oel von 0,83 bis 0,88 specif. Gewicht, welches die Löslichkeitsverhältnisse des Citronenöls zeigt, sein Drehungsvermögen ist $[\alpha] = +126^0$; es siedet bei 180°. Es erleidet durch die verschiedenen Agentien ähnliche Veränderungen wie Terpentinöl oder Citronenöl; mit Chlorwasserstoffgas bildet es ein optisch inactives Bichlorhydrat, $C_{20}H_{16}.2HCl$, welches bei 50° schmilzt.

Bergamottöl.

Ein dem Citronenöl ähnliches flüchtiges Oel, welches aus den Fruchtschalen von *Citrus Bergamia* durch Zerreissen und Auspressen, oder durch Destilliren mit Wasser erhalten wird. Es riecht angenehm, und enthält hauptsächlich Camphen, $C_{20}H_{16}$; ausserdem sauerstoffhaltende Producte.

Es ist frisch destillirt farblos, färbt sich an der Luft bald gelblich; es riecht angenehm, schmeckt bitter, reagirt meistens sauer; es löst sich in $^1/_2$ Thl. Weingeist von 0,85 specif. Gewicht, leicht in Aether, ätherischen und fetten Oelen; sein specif. Gewicht = 0,87 bis 0,88; sein molekulares Rotationsvermögen = + 25°; bei der fractionirten Rectification polarisiren die ersten Destillate stärker als die folgenden; es siedet bei 183°. Es verharzt sich bei Zutritt von Luft, bildet mit Wasser und etwas Salpetersäure ein dem Terpentinöl isomeres und vielleicht damit identisches Product, $C_{20}H_{20}O_4$; das mit Salzsäuregas gesättigte Oel giebt bei der Destillation ein bei 185° siedendes farbloses Oel ($3C_{20}H_{16}.HCl + HO$ nach Ohme)[2]).

Limettöl[3]) (von *Citrus limetta*), Mandarinöl[4]) (von *Citrus bigaradia sinensis* und *myrtifolia*) und Apfelsinenöl[5]) (von *Citrus aurantium sinensis*), welche wie Citronenöl durch Zerreissen der Fruchtschalen und Auspressen erhalten werden, sind dem Citronenöl ähnlich; sie enthalten hauptsächlich Camphene: $C_{20}H_{16}$, und bilden mit Chlorwasserstoff zum Theil krystallisirbare Verbindungen.

Copaivaöl.

Das im Copaivabalsam enthaltene flüchtige Oel[6]). Zu den Camphenen gehörend: $C_{20}H_{16}$. Das Copaivaöl ist farblos, dünnflüssig, von

---

[1]) Soubeiran u. Capitaine, Journ. d. pharm. Bd. 26, S. 65; Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. 34, S. 319. Zeller, ätherische Oele. Stuttgart 1855. 2. Hft., S. 116; 3. Hft., S. 7. — [2]) Ohme, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 31, S. 316. Soubeiran u. Capitaine, Ebend. Bd. 34, S. 321, Bd. 35, S. 313, Zeller, Studien äther. Oele, Stuttgart 1855 2. Heft, S. 113; 3. Heft, S. 7. — [3]) Dumas, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 4, S. 434. Vohl, Archiv d. Pharm. Bd. 74, S. 16. — [4]) Luca, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 187. — [5]) Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 120. — [6]) Blanchet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 7, S. 156. Ader,

gewürzhaftem Geruch und bitterem Geschmack, von 0,88 bis 0,91 specif. Gewicht, es löst sich in 25 bis 30 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, und in $2^1/_2$ Thln. absolutem Alkohol, mit Aether und Schwefelkohlenstoff mischt es sich in allen Verhältnissen; sein Rotationsvermögen = — 34° und sein Siedepunkt nahe 250°.

Das Copaivaöl wird durch wiederholte Destillation des Copaivabalsams mit Wasser erhalten; es scheidet sich auch ab, wenn man 100 Thle. Balsam zuerst mit 100 Thln. Alkohol von 0,836 specif. Gewicht und 37 Thln. Natronlauge von 1,33 mischt, und das Ganze dann mit 150 Thln. Wasser verdünnt.

Das Copaivaöl wird an der Luft dickflüssig, wobei das specif. Gewicht bis zu 0,96 steigt. Chlor färbt es im Sonnenlicht, bei weiterer Einwirkung bildet sich eine weisse krystallinische Masse. Jod löst sich darin unter Erhitzung. Salpetersäure oxydirt es unter Bildung von harzartigen Substanzen. Rauchende Schwefelsäure bildet eine der Terpentinschwefelsäure analoge Säure. Es absorbirt Salzsäuregas und bildet damit ein krystallinisches Bichlorhydrat: $C_{20}H_{16}.2HCl$, Chlorwasserstoff-Copaiven, Copahen oder Copaivyl, welches sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Dieser Camphor ist geruchlos, löst sich schwer in heissem Alkohol, leicht in Aether; er schmilzt bei 77° und siedet bei 185°; längere Zeit auf 140° bis 150° erhitzt entwickelt er reichlich Salzsäure.

Das mit Salzsäuregas gesättigte Copaivaöl enthält neben der krystallisirbaren Verbindung auch ein flüssiges salzsaures Copaivaöl, Chlorwasserstoff-Copahilen; ein schwarzes dickflüssiges, dem Bibergeil ähnlich riechendes optisch unwirksames Oel, welches sich in Aether und in Weingeist löst.

Das Copaivaöl löst Phosphor und Schwefel und mischt sich mit Essigsäurehydrat und Blausäure.

Aus dem Paracopaivabalsam wird ein Paracopaivaöl $C_{20}H_{16}$ erhalten, welches wenig abweichende Eigenschaften zeigt; sein specif. Gewicht = 0,91; es polarisirt — 28,5° und siedet bei 252°; beim Kochen wird es aber allmälig dickflüssiger und verkohlt zuletzt; es löst sich auch in absolutem Alkohol schwer, leicht in Aether.

Wachholderöl.

Wachholderbeeröl[1]). *Oleum juniperi aethereum.* Das flüchtige Oel der Wachholderbeere, von *Juniperus communis.* Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$.

Archiv d. Pharm. Bd. 30, S. 311. Soubeiran und Capitaine, Journ. de pharm. Bd. 26, S. 70. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 34, S. 321. Posselt, Ebendas. 69, S. 67. Zeller, Studien über äther. Oele. Stuttgart 1855, 2. Heft, S. 119.

[1]) Blanchet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 7, S. 165. Soubeiran und Capitaine, Ebend. Bd. 34, S. 325. Dumas, Ebendas. Bd. 15, S. 158. Zaubser, Buchn. Repert. Bd. 22, S. 415. Buchner, Ebendas. Bd. 22, S. 425. Steer, Chem. Centralbl. 1856, S. 950. Zeller, Aether. Oele, Stuttgart 1855. 2. Hft., S. 123, 3. Hft. S. 165.

Das Oel ist dünnflüssig, farblos oder gelblich, zuweilen grünlich oder bräunlichgelb, von starkem eigenthümlichen Geruch und gewürzhaftem, brennendem Geschmack; von 0,85 bis 0,88 specif. Gewicht; es löst sich kaum in Wasser, ertheilt ihm aber seinen Geruch und Geschmack; es löst sich wenig in Weingeist von 0,85 specif. Gewicht; mit $^1/_2$ Thl. absolutem Alkohol (das flüchtigere Oel mit 1 Thl.) giebt es eine klare, mit 1 (das flüchtigere mit etwas mehr als 1 Thl.) bis 10 Thln. eine trübe Lösung. Sein Rotationsvermögen ist $=$ — 3,5°; es beginnt bei 155° zu sieden, zwischen 155° und 163° geht ein flüchtiges Oel über; der Siedepunkt des Rückstandes steigt zuletzt bis 280°. Das gewöhnliche Oel ist ein Gemenge zweier Camphene, eines flüchtigen farblosen und eines weniger flüchtigen gelblichen Oels; aus unreifen Beeren werden beide Oele erhalten, die reifen Wachholderbeeren geben hauptsächlich das weniger flüchtige Oel.

Man stellt das Wachholderöl durch Destillation der zerquetschten Beeren mit Wasser dar; nach Steer sollen die ganzen Beeren zuerst mit Wasser ausgezogen und der Rückstand mit Wasser destillirt werden[1]).

Das Wachholderöl nimmt an der Luft Sauerstoff auf und setzt beim längeren Stehen dann farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle von Wachholdercamphor ab, die Krystalle lösen sich vollständig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; sie sind auch in Essigsäure und wässerigem Ammoniak löslich; der Camphor schmilzt beim Erhitzen und ist ohne Zersetzung sublimirbar.

In Berührung mit Wasser von 40° bildet das Oel ein Hydrat, das sich in feinen Nadeln abscheidet, welche die Eigenschaften des Terpins zeigen. Gegen Chlorkalk oder Bromkalk verhält Wachholderöl sich wie Terpentinöl; mit Brom und Wasser in Berührung nimmt es etwa 4 At. Brom unter Entfärbung auf; mit Jod explodirt das Oel unreifer Beeren heftig, das von reifen Beeren nicht. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes Harz, Schwefelsäure in eine bräunlichrothe zähe Masse. Wässeriges Kalihydrat verwandelt es allmälig in Wachholderölhydrat.

Mit Salzsäuregas gesättigt bildet es nach der Behandlung mit Kreide und Kohle ein farbloses Oel: $3\,C_{20}H_{16} + 4\,HCl$, von 1,029 specif. Gewicht, das selbst bei — 20° nicht fest wird; sein Drehungsvermögen ist — 2,8°.

Wachholderöl wird als harntreibendes Mittel benutzt; innerlich genommen ertheilt es dem Harn Veilchengeruch. Wachholderbranntwein oder Genever ist eine Lösung des Oels in Branntwein.

---

[1]) Die Ausbeute an Oel wird von 0,6 bis zu 1,5 Proc. angegeben; nach Steer geben die ganzen Beeren unmittelbar destillirt 0,4 Proc., zuerst mit Wasser ausgezogen und dann destillirt 0,75 Proc. Oel.

Sadebaumöl.

Sabinaöl, Sevenbaumöl. *Oleum sabinae.* Das ätherische Oel der Blätter der jungen Zweige, Aeste und der Beeren von *Juniperus sabina*[1]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Es ist farblos oder gelblich; hat den durchdringenden Geruch der Pflanze und schmeckt gewürzhaft brennend; sein specif. Gewicht ist 0,91 bis 0,94; es löst sich in jeder Menge von absolutem Weingeist; mit 2 Thln. Weingeist von 0,85 giebt es eine klare, mit 3 Thln. oder mehr eine opalisirende Lösung; es siedet bei 155° bis 161°. Durch Chlorkalk oder Bromkalk wird es wie Terpentinöl zersetzt; mit Jod verpufft es; durch concentrirte Salpetersäure wird es zersetzt; concentrirte Schwefelsäure bräunt es und bildet zugleich ein nach Thymian riechendes flüchtiges Oel.

Petersilienöl.

Oleum petroselini[2]). Das flüchtige Oel des Petersiliensamens von *Apium petroselinum.* Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Ein farbloses oder grünlichgelbes Oel vom Geruch der Petersilie und gewürzhaftem Geschmack, von 1,01 bis 1,14 (0,992 bei 15° nach Gladstone) specif. Gewicht, es löst sich in $2^1/_2$ bis 3 Thln. Weingeist von 0,85 specif. Gewicht, in absolutem Alkohol in jedem Verhältniss; es wird in der Kälte dickflüssig und scheidet zuweilen Stearopten ab. Es siedet bei 160° bis 170°, und polarisirt links. Das Oel wird durch Destillation des Petersiliensamens mit Wasser dargestellt. Beim Kochen für sich wird es dickflüssig; es verpufft mit Jod, wird durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt und absorbirt Salzsäuregas.

Elemiöl[3]).

Das durch Destillation von Elemiharz mit Wasser erhaltene Oel: $C_{20}H_{16}$. Es ist wasserhell und dünnflüssig, riecht eigenthümlich, schmeckt scharf; es hat das specifische Gewicht 0,85 und das Rotationsvermögen — 90°; es siedet bei 166° und löst sich in Alkohol und Aether. Es wird durch Einwirkung von Chlor, von Jod oder Salpetersäure zersetzt; durch Erhitzen mit Kalihydrat wird es in ein braunes Harz umgewandelt. Es

---

[1]) Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 15, S. 158. Winckler, Buchn. Repert. [2] Bd. 42, S. 330. Zeller, Aether. Oele, Stuttgart 1855, 2. Hft., S. 121; 3. Hft., S. 161. Nach Zeller giebt frisches Kraut $1^1/_3$ Proc., getrocknetes 2 Proc. und frische Beeren 10 Proc. Oel. — [2]) Löwig und Weidmann, Poggend. Annal. Bd. 46, S. 53. Zeller, Studien über äther. Oele, Stuttgart 1855, 2. Hft., S. 37; 3. Hft., S. 51; im Mittel geben 1000 Thle. Samen 15 bis 16 Thle. Oel. — [3]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 304. Deville, Ebendas. Bd. 71, S. 352; Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 27, S. 88.

absorbirt Chlorwasserstoffgas und bildet ein flüssiges und ein krystallisirbares Bichlorhydrat: $C_{20}H_{16} \cdot 2HCl$, welches letztere farblose Krystalle bildet und optisch unwirksam ist.

Pfefferöl.

Oleum piperis[1]). Das ätherische Oel des schwarzen und weissen Pfeffers, durch Destillation mit Wasser erhalten, $C_{20}H_{16}$. Ein farbloses, dünnflüssiges Oel vom Geruch des Pfeffers, aber milderem Geschmack, von 0,89 specif. Gewicht; es siedet gegen 170°. Es wird durch Salpetersäure oder Schwefelsäure zersetzt und absorbirt Chlorwasserstoffgas unter Schwärzung.

Borneen.

Valeren[2]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Dieses Oel macht den Hauptbestandtheil des flüssigen Borneocamphors aus, des sogenannten Camphoröls, von *Dryobalanops camphora* (von Borneo und Sumatra stammend). Es wird auch durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Borneol oder festen Borneocamphor erhalten. Der aus dem Valerianöl abgeschiedene Kohlenwasserstoff ist auch als Valeren bezeichnet; dieses wie auch das im Krappfuselöl enthaltene Camphen $C_{20}H_{16}$ sind dem Borneen jedenfalls sehr ähnlich, ob auch wirklich identisch damit, ist noch nicht festgestellt.

Borneen ist ein dünnflüssiges farbloses oder gelbliches Oel, eigenthümlich, dem Terpentinöl ähnlich, aber angenehmer riechend; es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; das Rotationsvermögen des Borneens aus Camphoröl = — 39°, sein specifisches Gewicht = 0,91 gefunden (es enthielt noch etwas Borneol); es siedet bei 160° bis 165°.

Das Borneen wird aus dem Camphoröl durch fractionirte Destillation, aus dem Borneocamphor ($C_{20}H_{18}O_2$) durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid oder Zinkchlorid dargestellt ($C_{20}H_{18}O_2 - 2HO = C_{20}H_{16}$); bei der Rectification von Valerianöl geht zuerst hauptsächlich Valeren über; durch Destillation des Oels über schmelzendem Kalihydrat geht unter 200° reines Valeren über. Der flüchtigere Theil des Krappfuselöls giebt über Kalihydrat und Chlorcalcium rectificirt dasselbe Camphen.

Reines Borneen wird durch trocknes Sauerstoffgas nicht verändert; unreines Borneen aus Camphoröl absorbirt rasch Sauerstoff, es bildet sich

---

[1]) Dumas, Journ. f. prakt. Chem. u. Pharm. Bd. 4, S. 435. Soubeiran und Capitaine, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 34, S. 326. Nach Lecanu gaben 1000 Thle. Pfeffer 10 bis 11 Thle. Oel. — [2]) Pelouze, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 40, S. 327. Gerhardt, Ebendas. Bd. 45, S. 29. Pierlot, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 56, S. 291. Jeanjean, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 101, S. 94. Chem. Centralbl. 1856, S. 575.

ein Oxyd $C_{20}H_{16}O_4$; beim Erhitzen mit Salpetersäure wird Borneen zersetzt, aus unreinem, nicht aus reinem Borneen entsteht hierbei gewöhnlicher Laurineencamphor. Brom zersetzt es unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Schmelzendes Kalihydrat verändert es nicht; wässerige Kalilauge, rascher in wässerigem Weingeist gelöstes Kali verwandeln Borneen bei längerem Stehen in Borneol. Borneen absorbirt gerade so viel Chlorwasserstoffgas wie Terpentinöl; die Verbindung ist krystallisirbar.

Camphoröl. Das von Pelouze[1]) untersuchte Camphoröl von *Dryobalanops camphora* enthält neben Borneen und etwas Borneol 5 bis 6 Proc. einer harzartigen Substanz.

Das Camphoröl, welches Martius aus China[2]) erhielt, seiner Angabe nach von *Laurus camphora* stammend, ist ein gelbes Oel von 0,94 specif. Gewicht, es giebt auf — 10° erkältet festen Camphor; bei der Rectification wird noch mehr Camphor und ein flüchtiges nach Camphor und Cajeputöl riechendes Oel: $C_{20}H_{16}O$ von 0,91 specif. Gewicht erhalten, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure in Camphor umgewandelt wird.

Tolen.

Das flüchtige Oel des Tolubalsams[3]) (s. d. Art.). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Ein farbloses dünnflüssiges Oel von pfefferartigem Geruch und stechendem Geschmack, von 0,86 specif. Gewicht, welches gegen 160° bis 170° siedet und an der Luft sich leicht verharzt.

Das Tolen wird aus dem Tolubalsam durch Destillation mit Wasser erhalten.

Neroliöl.

Orangenblüthöl[4]). *Oleum neroli*, *Oleum florum aurantiorum*[5]). Das aus den Blüthen von *Citrus aurantium* durch Destillation mit Wasser erhaltene ätherische Oel. Ein wasserhelles, dünnflüssiges, meist gelb- bis bräunlichroth gefärbtes Oel von 0,85 bis 0,90 specif. Gewicht, von feinem, angenehmen Geruch, es giebt mit 1 bis 3 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht eine klare, blauschillernde Lösung, welche bei Zusatz von mehr Alkohol trübe wird. Das Oel polarisirt rechts; Jod zersetzt es unter

---

[1]) Pelouze, s. oben. — [2]) Martius und Ricker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 27, S. 60; Buchn. Repert. Bd. 1, S. 541. Macfarlane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 31, S. 72. Vergl. Mulder, Ebendas. Bd. 31, S. 71; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 17, S. 106. — [3]) Deville, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 3, S. 151. E. Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 372. Scharling, Ebendas. Bd. 97, S. 71. — [4]) Bonastre, Journ. de pharm. Bd. 11, S. 529. Boullay, Ebendas. Bd. 14, S. 496. Plisson, Ebendas. Bd. 15, S. 152; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 40, S. 83. Gladstone, Jahresber. 1863, S. 546 und 548. Zeller, Studien über äther. Oele, 2. Hft., Stuttgart 1855, S. 114. — [5]) Eine geringere Sorte dieses Oels wird als *Oleum petits grains* bezeichnet.

Erhitzung. Es enthält ein sauerstofffreies Oel, welches bei nahe 175° überdestillirt, während sauerstoffhaltendes Oel zurückbleibt, welchem die Fluorescenz und der eigenthümliche Geruch zukommt. Beim längeren Aufbewahren des Oels oder beim Verdunsten der weingeistigen Lösung scheidet sich ein Stearopten, Nerolicamphor, Auradine, in weissen perlmutterglänzenden Krystallen ab, die wie Neroliöl riechen, nach Plisson bei 55° (nach Boullay bei 100°) schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren; das Stearopten löst sich leicht in heissem Weingeist, Terpentinöl und Essigsäure, reichlich in Aether. Die Zusammensetzung des Nerolicamphors, ob er Sauerstoff enthält oder nicht, ist zweifelhaft.

Cajeputöl.

Oleum cajeputi. Das in den Blättern von *Melaleuca leucadendron*, einem auf den Molukken wachsenden Baum, enthaltene ätherische Oel[1]). Es ist dünnflüssig, hellgrün, von eigenthümlichem aromatischem, camphorartigem Geruch und brennendem camphorartigen Geschmack. Es hat ein specif. Gewicht von 0,92 bis 0,97; bei rectificirtem Oel ist es 0,91 bis 0,92. Es löst sich leicht in Weingeist oder Aether und siedet bei 175°. Es ist optisch unwirksam.

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf Cajeputöl; durch Einwirkung starker oder erhitzter Säure bildet sich hauptsächlich Oxalsäure; rauchende Schwefelsäure giebt ein braunes über 360° siedendes Oel. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt das Oel bei längerer Berührung damit in einen dem Terpin isomeren krystallinischen, in siedendem Weingeist leicht löslichen Körper: $C_{20}H_{22}O_6$. Flüssiger wie gasförmiger Chlorwasserstoff bildet mit Cajeputöl, welches sich bei Einwirkung der Säure zuerst violett färbt, eine krystallisirbare Verbindung, die aber leicht zerfliesst und die beim Lösen in Wasser oder Alkohol salzsäurefreie Krystalle giebt. Beim Behandeln von Cajeputöl mit Alkohol und Salzsäure entsteht krystallisirbares Bichlorhydrat, $C_{20}H_{16}.2HCl$, das sich in kochendem Alkohol und in Aether leicht löst, bei 55° schmilzt und bei der Destillation sich zersetzt, wobei sich auch Monochlorhydrat, $C_{20}H_{16}.HCl$, bildet.

Bei Behandlung von Cajeputöl mit verdünnter Salpetersäure und Chlorwasserstoffgas bildet sich ein braunes Oel, $C_{20}H_{16}Cl_2$. Aus Cajeputöl und Brom werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol fettglänzende Krystalle, $C_{20}H_{16}Br_4$, erhalten, welche durch siedende Kalilauge nicht verändert werden und bei der Destillation krystallinische Producte liefern.

Jod löst sich in Cajeputöl unter schwacher Erwärmung aber ohne Explosion, es scheiden sich Krystalle ab von $C_{20}H_{18}JO$, die nach dem

[1]) Blanchet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 7, S. 161. Stickel, Ebendas. Bd. 19, S. 214. Leverköhn, Buchn. Repert. Bd. 34, S. 129. Guibourt, Ebendas. Bd. 39, S. 261. Zeller, Studien über äther. Oele. Stuttgart 1855, 2. Hft. S. 80. Schmidl, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 82, S. 189.

Umkrystallisiren aus Alkohol gelbgrün und metallischglänzend sind; sie zerfliessen allmälig, schmelzen bei 80°, zersetzen sich aber leicht beim Erhitzen. Beim Mischen der Lösungen von Phosphor, Cajeputöl und Jod in Schwefelkohlenstoff scheiden sich schwarze metallischglänzende Nadeln von Jodhydratverbindung, $C_{20}H_{16}.HJ$, ab, welche sich in Alkohol und Aether lösen und durch siedende Kalilauge nicht zersetzt werden.

Das Cajeputöl ist ein Gemenge verschiedener flüchtiger Oele; bei der Destillation geht der grössere Theil als klares farbloses Oel bei etwa 175° über; indem der Siedepunkt steigt, geht das letzte Oel erst bei 250° über. Das bei 175° siedende Oel von 0,90 specif. Gewicht ist $C_{20}H_{18}O_2$, vielleicht das dem Terpin isomere Cajeputenbihydrat $C_{20}H_{16}.2HO$, welches an der Luft sauer wird und bei Einwirkung von wässerigem oder schmelzendem Kali salzartige Verbindungen bilden soll; in Dampfform über rothglühenden Natron-Kalk geleitet bildet es ein hellgelbes, bei nahe 185° siedendes Oel, $C_{26}H_{24}O_2$ (?); nach dem Vermischen mit Schwefelsäurehydrat und Wasser versetzt giebt es ein Oel, $C_{20}H_{17}O$, vielleicht dem Terpinol isomeres Cajeputenmonohydrat, $C_{20}H_{16}.HO$, welches bei 170° ungefähr siedet.

Wenn der flüchtigere Theil des Cajeputöls, $C_{20}H_{18}O_2$, wiederholt über wasserfreie Phosphorsäure destillirt wird, so wird durch fractionirte Rectification ein Kohlenwasserstoff: Cajeputen, $C_{20}H_{16}$, erhalten, ein farbloses, nach Hyacinthen riechendes Oel von 0,85 specif. Gewicht, das in Alkohol unlöslich, in Aether löslich ist und mit Chlorwasserstoffgas keine krystallinische Verbindung bildet.

Durch die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid bildet sich neben Cajeputen das isomere und ähnliche Isocajeputen, welches 0,86 specif. Gewicht hat und bei 177° siedet, und das wahrscheinlich polymere Paracajeputen, ein dickflüssiges, citronengelbes, blau fluorescirendes Oel, welches sich in Aether, aber nicht in Alkohol oder Terpentinöl löst und bei 310° siedet.

Wie angegeben ist das Cajeputöl grünlich gefärbt, diese Färbung rührt zuweilen von einem Gehalt an Kupfer her und die Farbe ist dann dunkler; das reine kupferfreie Oel ist jedoch an und für sich schon grünlich.

Rosmarinöl.

Oleum rosismarini, *Ol. anthos*[1]). Das aus dem Rosmarinkraut durch Destillation mit Wasser erhaltene ätherische Oel, im reinen Zustande farblos und dünnflüssig, von eigenthümlich durchdringendem camphorartigen Geruch, von 0,88 bis 0,91 specif. Gewicht; es polarisirt links, löst sich in gleichen Theilen oder mehr Alkohol von 0,85 specif. Gewicht klar auf; es siedet über 160°. Es besteht im reinen Zustande grösstentheils aus Camphen; durch Rectification mit Wasser wird ein Oel, $C_{20}H_{16}.HO$

[1]) Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 32, S. 284. Vohl, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 74, S. 16. Zeller, Studien über äther. Oele, 2. Hft., Stuttgart 1855, S. 96.

erhalten. Beim Stehen an der Luft, sowie beim Destilliren über Kalihydrat bildet sich ein krystallisirendes Stearopten. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure wird ein lauchartig riechendes Oel, $C_{20}H_{16}$ von 0,87 specif. Gewicht und bei 175° siedend erhalten. Durch Oxydation mit Chromsäure soll sich eine Säure, Limettsäure, $C_{11}H_4O_6$ bilden. Das Oel absorbirt Salzsäuregas und wird durch Jod unter Erhitzung zersetzt.

Lavendelöl.

Oleum lavendulae[1]). Das ätherische Oel von *Lavendula angustifolia*, durch Destillation der Blüthen mit Wasser erhalten. Ein blassgelbes, dünnflüssiges Oel von 0,87 bis 0,94 specif. Gewicht, von angenehmem Lavendelgeruch und gewürzhaft brennendem Geschmack; es polarisirt links und siedet über 180°. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in starkem, in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen; es erhitzt sich auf Zusatz von Jod; mit Chlorkalk destillirt giebt es Chloroform; bei Gegenwart von Wasser nimmt es etwa 4 At. Brom unter Entfärbung auf; es absorbirt reichlich Ammoniakgas und Salzsäuregas, ohne mit letzterem ein krystallisirbares Product zu bilden. Das Lavendelöl ist ein Gemenge verschiedener flüchtiger Oele und enthält in wechselnder Menge Stearopten; nach Kane ist die Zusammensetzung eines bei 185° destillirenden Oels nahe $C_{20}H_{16}.3HO$, des bei 188° destillirten Theils nahe $2(C_{20}H_{16}).3HO$. Das Lavendelöl soll zuweilen eine krystallinische Substanz absetzen, welche dieselben Eigenschaften zeigt wie gewöhnlicher Camphor.

Spicköl, *Oleum spicae*, eine geringere Sorte des Lavendelöls aus den Blüthen und Blättern von *Lavandula latifolia* im südlichen Frankreich dargestellt, riecht weniger angenehm als Lavendelöl, mehr terpentinölartig.

Salveiöl.

Oleum salviae[2]). Das ätherische Oel des Krauts von *Salvia officinalis*. Ein dünnflüssiges, grünlichgelbes oder bräunliches Oel von salbei- und camphorartigem Geruch und Geschmack, von 0,87 bis 0,92 specif. Gewicht, es löst sich in gleichem Gewicht Alkohol von 0,85 specif. Gewicht und siedet bei nahe 130°, der Siedpunkt steigt über 150°. Das Salbeiöl ist ein Gemenge von verschiedenen Oelen; es enthält wenig Kohlenwasserstoff; das sauerstoffhaltende Oel scheint zum Theil $C_{20}H_{16}.HO$ zu sein. Beim Stehen bei Luftzutritt bildet sich Salbeicamphor, eine weissliche, dem

[1]) Saussure, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 3, S. 163. Kane, Ebendas. Bd. 32, S. 287. Bell, Pharm. Centralbl. 1849, S. 191. Zeller, Studien über äther. Oele. 2. Hft., Stuttgart 1855, S. 105. — [2]) Herberger, Buchn. Repert. Bd. 34, S. 131. Rochleder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 4. Zeller, Studien über äther. Oele, 2. Hft., Stuttgart 1855, S. 91.

Terpentincamphor ähnlich riechende Masse, welche bei nahe 35° schmilzt, sich in 5 Thln. Alkohol, leicht in Aether und Terpentinöl, schwierig in Wasser löst.

Calmusöl.

Oleum radicis calami[1]). Das ätherische Oel der Wurzel von *Acorus calamus*. Das Oel ist blassgelb, an der Luft wird es allmälig rothbraun und dickflüssig; es hat den eigenthümlichen Geruch der Wurzeln und schmeckt brennend gewürzhaft; das specif. Gewicht ist von 0,89 bis 0,98; es polarisirt rechts, löst sich schon in Alkohol von 0,85 in jedem Verhältniss, leicht in Aether, flüchtigen und fetten Oelen.

Bei der fractionirten Destillation des Oels geht zuerst ein sehr flüchtiges Oel über, wahrscheinlich Camphen, $C_{20}H_{16}$; später geht ein bei 195° siedendes sauerstoffhaltendes Oel vom Geruch des rohen Calmusöls über, und es bleibt ein Rückstand, der bei 260° siedet, dabei sich aber zersetzt.

Nach Gladstone besteht es fast ganz aus einem bei 260° siedendem Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich $C_{30}H_{24}$, zuletzt geht eine kleine Menge eines blauen, nicht näher untersuchten Körpers über.

Corianderöl.

Das ätherische Oel des Samens von *Coriandrum sativum*[2]). Ein farbloses oder gelbliches Oel, den eigenthümlichen Geruch des Samens zeigend, und gewürzhaft, nicht brennend schmeckend; das Oel hat ein specif. Gewicht von 0,86 bis 0,87 bei 14°, es ist leicht in Alkohol, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen löslich; es siedet bei etwa 150°, explodirt mit Jod heftig und wird durch Schwefelsäurehydrat oder Salpetersäure zersetzt.

Das Corianderöl ist ein Gemenge verschiedener Oele und hat daher auch wohl nicht immer die gleiche Zusammensetzung; bei fractionirter Destillation unterhalb des Siedpunktes geht zuerst ein Oel, $C_{20}H_{18}O_2$ über (isomer mit Borneol); später, $C_{40}H_{33}O$; beide Oele geben mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt unter Abgabe der Elemente des Wassers ein widerlich riechendes Camphen, $C_{20}H_{16}$.

Das Corianderöl giebt mit Salzsäuregas gesättigt eine flüssige Verbindung, $C_{40}H_{33}O + 2HCl$ oder $C_{40}H_{32} + HO + 2HCl$.

Muscatblüthöl.

Macisöl. *Oleum macidis*[3]). Das ätherische Oel der Muscatblüthe, dem Arillus der Früchte von *Myristica aromatica*. Ein farbloses oder

---

[1]) Schnedermann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 41, S. 374. Zeller, Eigenschaften der äther. Oele. Stuttgart 1855. S. 17. Gladstone, Jahresber. 1863, S. 547. — [2]) Trommsdorff, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 2, S. 114. Kawalier, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 226; Pharmac. Centralbl. 1852, S. 746. — [3]) Henry, Buchn. Repert. Bd. 18, S. 105. Bley, Ebendas. Bd. 48, S. 94. Schacht, Chem. Centralbl. 1863, S. 262.

gelbliches Oel von angenehmem Muscatgeruch und anfangs mildem, hernach brennendem Geschmack, von 0,92 bis 0,95 specif. Gewicht; es polarisirt rechts, löst sich wenig in Wasser, in 6 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, mischt sich in jedem Verhältniss mit absolutem Alkohol und Aether; es fängt bei 160° an zu sieden, der Siedepunkt steigt über 200°, der grössere Theil des Oels destillirt unter 180°. Jod fulminirt mit dem Oel.

Das Muscatblüthöl ist ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs Macen, mit einem sauerstoffhaltenden Oel.

Das Macen, $C_{20}H_{16}$, wird durch wiederholte fractionirte Destillation des Oels aus dem flüchtigeren zwischen 160° und 162° destillirten Antheil durch längere Behandlung mit Chlorcalcium und Rectificiren erhalten. Es ist ein dünnflüssiges, farbloses, thymianartig riechendes Oel von 0,85 specif. Gewicht, es löst sich leicht in Alkohol oder Aether und siedet bei 160°. Mit Jod fulminirt es heftig. Es absorbirt Chlorwasserstoffgas und bräunt sich damit; das Product polarisirt links und ist selbst bei — 10° noch flüssig; wird es destillirt und das Destillat in Alkohol gelöst, so krystallisirt weisses Macenchlorhydrat, $C_{20}H_{16}.HCl$, welches camphorartig riecht und sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst. Brom zersetzt das Macen, es bildet sich ein öliges Product, Tribrommacen, $C_{20}H_{13}Br_3$; bei überschüssigem Brom Tetrebrommacen, $C_{20}H_{12}Br_4$, ein goldgelbes dickflüssiges Oel von angenehmem ätherischen Geruch, welches sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst. Jod verwandelt Macen unter Erhitzung, die aber weniger stark als bei Brom ist, in eine dunkelgrüne ölige Flüssigkeit, welche sich beim Destilliren zersetzt.

Der sauerstoffhaltende Bestandtheil des Muscatblüthöls ist in dem bei 180° bleibendem Rückstand enthalten; seine Zusammensetzung ist $C_{40}H_{34}O_2$; er enthält danach die Bestandtheile von Macen + Wasser $2(C_{20}H_{16}.HO)$. Durch wiederholte Destillation über wasserfreie Phosphorsäure wird ihm Wasser entzogen unter Bildung von Macen.

Ingweröl.

Oleum zingiberis[1]). Das ätherische Oel der Ingwerwurzel. Ein gelbliches dünnflüssiges Oel von dem eigenthümlichen Geruch des Ingwers und gewürzhaft brennendem Geschmack, von 0,89 specif. Gewicht; das Oel siedet unter Zersetzung bei 246°. Erhitzt man das Oel auf 150°, so geht ein farbloses Oel über, welches nahe der Formel $C_{20}H_{17}O$ entspricht.

Durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid giebt das Ingweröl ein gelbliches Camphen, $C_{20}H_{16}$. Mit Salzsäuregas behandelt, giebt das Ingweröl ein flüssiges Chlorhydrat, $4\,C_{20}H_{16}.3HCl$ (?).

---

[1]) Morin, Buchn. Repert. Bd. 20, S. 376. Papousek, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 228.

Hopfenöl[1]).

Das durch Destillation von Hopfen mit Wasser erhaltene ätherische Oel. Ein farbloses oder gelbliches Oel, welches rechts polarisirt, von 0,91 specif. Gewicht; es ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Bei fractionirter Destillation, am besten über weingeistigen Kali, geht bei 125° bis 175° ein flüchtiges Camphen, $C_{20}H_{16}$, über, während bei 210° ein sauerstoffhaltendes Oel, $C_{20}H_{18}O_2$ (?), destillirt; nach Will und Payrn ist dieses letztere Oel aber schwefelhaltend, Wagner fand es schwefelfrei; beim Destilliren mit Chlorzink giebt es Camphen $C_{20}H_{16}$.

Osmitesöl.

Das ätherische Oel von *Osmitopsis astericoides*[2]), einer südafrikanischen Pflanze. Zusammensetzung: $C_{20}H_{18}O_2$. Ein gelbliches Oel von durchdringendem unangenehmen Geruch nach Camphor und Cajeputöl von 0,93 specif. Gewicht, es löst sich kaum in Wasser, in jedem Verhältniss in Aether und Alkohol und siedet bei 176° bis 178°; es verändert sich nicht durch kalte Salpetersäure und löst Jod ohne Explosion.

Sauerstoffhaltende flüchtige Oele.

Es lässt sich eine scharfe Grenze zwischen den sauerstofffreien und sauerstoffhaltenden Oelen nicht ziehen; manche der letzteren sind durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus Kohlenwasserstoff entstanden; die letzteren der schon besprochenen Oele geben davon Beispiele. Die sauerstoffhaltenden Oele sind überdies häufig gemengt mit sauerstofffreien Oelen; dass sie ihrer Constitution nach verschiedenen Classen von Verbindungen angehören, so den Alkoholen, Aldehyden u. s. w., ist schon früher (S. 255) angeführt.

Anisöl.

Oleum anisi[3]). Das flüchtige Oel des Samens von *Pimpinella Anisum*. Es wird durch Destillation des Samens mit Wasser erhalten, im Grossen hauptsächlich aus der Spreu, 100 Thle. des Samens geben 1,8 bis 2,0 Thle. Oel; 100 Thle. Spreu = 0,6 Thle. Oel. Ein je nach Alter farbloses oder gelbliches, weniger oder mehr dickflüssiges Oel, welches den

[1]) Payrn und Chevallier, Journ. de pharm. [2] Bd. 8, S. 214 und 533. Wagner, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 351. Personne, Pharm. Centralbl. 1854, S. 228. — [2]) v. Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 89, S. 214. — [3]) Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 288. Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 2, S. 274; Bd. 14, S. 489; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 337; Bd. 36, S. 421. Laurent, Compt. rend. Bd. 10, S. 531; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 27, S. 232. Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 7, S. 292; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 36, S. 267.

eigenthümlichen aromatischen Geruch und Geschmack des Samens zeigt; von 0,98 bis 0,99 specif. Gewicht, wenn es älter ist zuweilen schwerer als Wasser; es löst sich wenig in Wasser, so viel jedoch, dass dieses Geruch und Geschmack annimmt; es löst sich in 3 bis 4 Thln. Alkohol von 0,84 specif. Gewicht, mischt sich aber in jedem Verhältniss mit absolutem Alkohol, mit Aether, mit fetten und flüchtigen Oelen. Das Anisöl ist ein Gemenge von Stearopten und Eläopten in wechselnden Verhältnissen, es erstarrt meistens bei + 6° bis 10°, zuweilen selbst schon bei 15°, einmal krystallisirt schmilzt es meistens erst bei 17° bis 18°; älteres Oel krystallisirt häufig weniger leicht als frisches Oel; manches Oel enthält bis zu 0,8 bis 0,9 Stearopten, gewöhnlich um so mehr, je schwerer es ist.

Durch Auflösen von Chinin mit Anisöl in heissem Alkohol wird eine in grossen Krystallen sich abscheidende Verbindung erhalten, $2C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_{20}H_{12}O_2 + 4HO$; die Verbindung verliert beim Erhitzen das Wasser und das Anisöl; Säuren entziehen das Chinin[1]).

Der flüchtigste Theil des Anisöls besteht hauptsächlich aus flüssigem Anethol, $C_{20}H_{12}O_2$, welches optisch inactiv, aber nicht näher untersucht ist. Das Stearopten, der Aniscamphor oder krystallisirbares Anethol ist mit dem flüssigen Theil isomer, seine Formel, $C_{20}H_{12}O_2$; es wird durch Auspressen des krystallisirten Oels zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die rationelle Formel ist vielleicht: $C_{12}H_4(C_6H_4)O . C_2H_3O$, d. i. der Methyläther von Allylphenol[2]).

Der Aniscamphor krystallisirt in weissen, spröden, perlmutterglänzenden Blättchen von 1,04 specif. Gewicht bei 12°; er riecht schwächer als das flüssige Oel, ist optisch inactiv, löst sich etwas leichter in kochendem als in kaltem Wasser, leicht in starkem Alkohol, in jedem Verhältniss in Aether; er ist in 10 Thln. heissem Terpentinöl oder Mandelöl löslich und krystallisirt beim Erkalten zum Theil heraus. Das Anethol schmilzt bei 21° und siedet bei 232°. Es absorbirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoffgas und bildet eine flüssige Verbindung, $C_{20}H_{12}O_2 . HCl$.

Der Aniscamphor absorbirt leicht Chlor und wird dadurch zersetzt, es bilden sich Substitutionsproducte, $C_{20}H_9Cl_3O_2$ und $C_{20}H_8Cl_4O_2$, vielleicht noch andere. Phosphorperchlorid bildet ein in Wasser unlösliches, nicht ohne Zersetzung flüchtiges Oel, $C_{20}H_{12}Cl_2$.

Brom bildet wie Chlor Substitutionsproducte; das Tribromanethol, Bromanisol von Cahours, $C_{20}H_9Br_3O_2$ bildet farblose, glänzende Krystalle. Beim Erhitzen von Aniscamphor mit starker Jodwasserstoffsäure (bei 127° siedend) bildet sich ein harzartiger Rückstand, und unter den flüchtigen Producten findet sich Methyljodür. Der Aniscamphor löst sich in 3 bis

---

[1]) Hesse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 382. — [2]) Ladenburg und Leverkus, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 141, S. 260; Chem. Centralbl. 1867. S. 541.

4 Thln. Schwefelsäure; wird die Lösung nach einigen Tagen mit Wasser gemischt, so scheidet sich verändertes Oel ab (s. unten), während Anetholschwefelsäure gelöst bleibt, deren Barytsalz, $BaO.C_{20}H_{12}O_2.S_2O_6$, leicht löslich und nach dem Eintrocknen gummiartig ist.

Bei Einwirkung von starker Salpetersäure bildet sich Dinitroanethol, $C_{20}H_{10}(NO_4)_2O_2$, ein harzartiger, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löslicher Körper, der über 100° schmilzt und bei der trocknen Destillation sich zersetzt. Bei längerer Behandlung mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht giebt das Anethol neben Oxalsäure und etwas Essigsäure besonders Anisylwasserstoff, $C_{16}H_8O_4$, und dessen Oxyd die Anisylsäure, $C_{16}H_8O_6$ (Bd. II, S. 135), oder Nitroverbindungen dieser Producte. Durch kürzere und mässige Einwirkung von Salpetersäure entsteht aus dem Anethol Anisoïnsäure[1]), $C_{20}H_{18}O_{12}$, eine in weissen Blättern krystallisirende Säure, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, bei 120° schmilzt, sich aber nicht ohne Zersetzung sublimiren lässt und meistens lösliche Salze bildet. Wird das aus Aniscamphor und Salpetersäure erhaltene ölige Destillat mit schwefligsaurem Natron behandelt, so entsteht das Natronsalz der Thianisoïnsäure, $NaO.HO.C_{20}H_{12}O_2.S_2O_4$, welches die Elemente von Anethol und Natronbisulfit enthält; es lässt sich aber nicht direct aus diesen Bestandtheilen darstellen[2]).

Das Anistearopten wie auch das flüssige Anethol gehen durch Einwirkung von verschiedenen Körpern, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Antimonchlorid, Zinnchlorid u. a. m. in verschiedene isomere Producte über, die nur zum Theil untersucht sind.

Auch die beim Erhitzen von Jodsäure und Jod mit Anistearopten unter Zusatz von etwas Kali entstehenden harzigen Producte haben zum Theil noch die Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_2$.

Eines dieser Umwandlungsproducte ist das Anisoïn, $C_{20}H_{12}O_2$, welches durch Einwirkung von Zinnchlorid, Schwefelsäurehydrat oder mit Jod gesättigter Jodkaliumlösung auf Anethol sich bildet. Es ist ein gelbes, durchsichtiges Harz, beim Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirend; es schmilzt bei nahe 140°, es löst sich weder in Wasser, noch in Weingeist; aus der ätherischen Lösung wird es durch Weingeist gefällt; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, durch Wasser wird es wieder abgeschieden. Beim Erhitzen des Anisoïns, oder beim Erhitzen von Anethol mit Chlorzink bildet sich ein krystallisirbarer Körper, Metanetholcamphor, über 100° schmelzend und ohne Zersetzung destillirend; öliges Metanethol von 0,95 specif. Gewicht bei 206° siedend, und Isanethol, eine weiche terpentinartige Masse, die sich noch nicht bei 320° zersetzt.

---

[1]) Limpricht und Ritter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 97, S. 364. — [2]) Städeler und Wächter, Ebendas. Bd. 116, S. 161.

Sternanisöl.

Oleum anisi stellati[1]). Das ätherische Oel aus dem Samen von *Illicium anisatum*[2]). Das Oel ist dünnflüssig, anfangs farblos, allmälig gelblich sich färbend, von süsslichem, gewürzhaftem Anisgeruch und ätherischem Geschmack, von 0,97 bis 0,98 specif. Gewicht; es löst sich in etwa 5 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht; leichter in absolutem Alkohol oder Aether, in flüchtigen oder fetten Oelen. Das Oel bleibt gewöhnlich noch bei + 2° flüssig, einmal erstarrt schmilzt es erst über 12°.

Das Sternanisöl besteht aus Stearopten und Eläopten, das erstere ist identisch mit Aniscamphor, der flüssige Theil scheint auch Anethol zu sein; es ist nicht näher untersucht. Die durch Oxydation des Sternanisöls mit Chromsäure erhaltene Badiansäure und Umbellinsäure[3]), sind nach späteren Untersuchungen identisch mit Anisylsäure[4]).

Fenchelöl.

Oleum foeniculi. Das flüchtige Oel des Samens von *Anethum foeniculum.* Ein meistens etwas dickflüssiges, farbloses oder gelbliches Oel von eigenthümlichem, gewürzhaftem Geruch und Geschmack und von 0,98 specif. Gewicht; bei älterem Oel steigt es zuweilen auf 1,01[5]).

Das Oel erstarrt gewöhnlich bei 5° bis 10°; manches Oel bleibt selbst bei 0° noch flüssig, es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, in flüchtigen und fetten Oelen.

Das Fenchelöl ist ein Gemenge von krystallisirbarem Anethol, $C_{20}H_{12}O_2$, welches mit dem Aniscamphor (s. S. 291) identisch ist[6]), von flüssigem Anethol, welches in Wasser etwas leichter löslich ist als das Stearopten, bei — 10° noch nicht erstarrt, bei 225° siedet, und von einer geringen Menge eines bei nahe 190° siedenden Camphens, $C_{20}H_{16}$.

Esdragonöl.

Das ätherische Oel von *Artemisia dracunculus*[7]), welches durch Destillation des Krauts mit Wasser erhalten wird. Ein gelbliches Oel von eigenthümlichem Geruch; von 0,94 specif. Gewicht. Es erstarrt bei niedriegerer Temperatur als Anisöl.

Das Esdragonöl enthält ein Stearopten, ein damit isomeres Eläopten und eine geringe Menge eines flüchtigen Kohlenwasserstoffs. Das

---

[1]) Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 2, S. 274. — [2]) 100 Theile Samen geben 1,0 bis 1,1 Theile Oel. — [3]) Persoz, Compt. rend. Bd. 13, S. 433. — [4]) Hempel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 59, S. 104. — [5]) Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 2, S. 303. — [6]) 100 Thle. Samen geben 3,0 bis 3,2 Thle. Oel. Vergl. Persoz und Hempel, Liter. — [7]) Laurent, Revue scientf. Bd. 10, S. 6. Gerhardt, Compt. rend. Bd. 20, S. 1440; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 36, S. 267.

Stearopten, $C_{20}H_{12}O_2$ ist identisch mit Aniscamphor; die bei der Oxydation erhaltene Dragonsäure ist identisch mit Anisylsäure; das Eläopten, $C_{20}H_{12}O_2$ ist ein farbloses, dem Anisöl ähnlich riechendes Oel, von 0,94 specif. Gewicht; es siedet bei 206°.

Gaultheriaöl.

Wintergrünöl. *Wintergreen-oil. Oleum gaultheriae* (s. Bd. II, S. 258) ist wesentlich salicylsaures Methyloxyd mit etwa $^1/_{10}$ Gaultherylen. Dieses letztere ist ein Camphen[1]): $C_{20}H_{16}$; es wird durch Destillation des Gaultheriaöls mit concentrirter Kalilauge erhalten, und ist nach dem Abwaschen, Rectificiren und Trocknen ein farbloses, dünnflüssiges, pfefferartig riechendes Oel, welches bei 160° siedet.

Nelkenöl.

Oleum caryophyllorum[2]). Das durch Destillation mit Wasser dargestellte ätherische Oel der Gewürznelken, der unentwickelten Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus*. Ein farbloses oder gelbliches etwas dickflüssiges Oel von starkem Geruch nach Gewürznelken und brennendem Geschmack, von 1,04 bis 1,06 specif. Gewicht, es polarisirt links.

Das Nelkenöl ist ein Gemenge eines sauerstoffhaltenden und eines sauerstofffreien Oels; nach der Behandlung mit weingeistigem Kali geht bei der Destillation ein Camphen über, während das sauerstoffhaltende Oel, Eugensäure oder Nelkensäure (s. Bd. II, S. 365) zurückbleibt. Das Camphen ist ein farbloses Oel $C_{20}H_{16}$ von 0,91 specif. Gewicht, welches das Licht stark bricht und bei 143° siedet; es wird durch Alkalien nicht verändert, es absorbirt reichlich Salzsäure, aber es entsteht hierbei keine krystallinische Verbindung.

Eugenin.

Nelkencamphor. Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_4$. Dieser der Nelkensäure isomere Körper setzt sich aus dem über Nelken destillirten Wasser beim Stehen ab. Das Eugenin bildet weisse perlmutterglänzende Blättchen, welche schwach nach Nelkenöl riechen und schmecken; sie lösen sich nicht in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol oder Aether; Salpetersäure färbt sie roth.

Caryophyllin.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}O_2$. Isomer mit dem gewöhnlichen Camphor. Dieser Körper findet sich in den Gewürznelken und wird durch Ausziehen mit Alkohol oder Aether erhalten. Caryophyllin kry-

[1]) Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 10, S. 358. — [2]) Bonastre: Journ d. pharm. Bd. 11, S. 103; Bd. 13, S. 519. Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 53, S. 169. Mylius, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 22, S. 105. Muspratt, Jahresber. 1850, S. 510. Martius, Buchn. Repert. [3] Bd. 8, S. 408.

stallisirt in feinen weissen, geruch- und geschmacklosen Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol und Aether lösen, wie auch in Stein- und Terpentinöl und in Essigsäure. Caryophyllin schmilzt bei 330°, im Luftbad fängt es bei 285° an zu sublimiren, doch wird hierbei ein Theil zersetzt. Das Caryophyllin löst sich in Salpetersäure und in concentrirter Schwefelsäure, beim Erwärmen wird es zersetzt.

Pfeffermünzöl.

Oleum menthae piperitae[1]). Das durch Destillation von Pfeffermünzkraut erhaltene ätherische Oel, welches besonders auch in Nordamerika[2]) in grosser Menge dargestellt wird. Es ist frisch ein dünnflüssiges, farbloses oder schwach grünliches Oel, welches an der Luft allmälig dunkler, braun und dickflüssiger wird; von durchdringendem eigenthümlichen Geruch und gewürzhaft brennendem, hintennach kühlendem Geschmack, meistens von 0,89 bis 0,92 specif. Gewicht, es lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, reagirt gewöhnlich sauer und löst sich in allen Verhältnissen klar in absolutem Alkohol; mit gleichen Gewichtstheilen 85procentigem Alkohol giebt es eine klare Lösung, die auf Zusatz von mehr Alkohol trübe wird. Das Pfeffermünzöl ist ein Gemenge von einem flüchtigeren Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, der nicht näher untersucht ist, und einem in der Kälte sich absetzenden Stearopten, welches in grösserer Menge besonders im amerikanischen und japanischen Pfeffermünzöl enthalten ist und sich aus diesen bei 0° bis — 8°, aus deutschem Oel erst bei — 20° absetzt.

Dieses Stearopten, Pfeffermünzcamphor, Menthencamphor oder Menthol, zuweilen auch im Wurmsamenöl enthalten, hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_2$. Das Menthol gehört manchen Eigenschaften nach zu den einatomigen Alkoholen und krystallisirt in farblosen Prismen von starkem Pfeffermünzgeruch, sein Rotationsvermögen ist $[\alpha] = -59{,}6$, es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, in Schwefelkohlenstoff, in flüchtigen Oelen und concentrirten Säuren. Es schmilzt bei 36° und siedet bei 210°. Das Menthol scheidet sich beim Erkalten des weniger flüchtigen Theils des Pfeffermünzöls ab; man destillirt daher zuerst etwa $^2/_3$ des rohen Oels ab, erkältet den Rückstand und reinigt das Stearopten durch Abpressen und Umkrystallisiren oder durch fractionirte Destillation.

Chlor zersetzt das Menthol unter Bildung von Salzsäure und gechlorten öligen Producten. Brom wirkt in ähnlicher Weise. Jod zersetzt es nicht. Salpetersäure oxydirt es, es bilden sich verschiedene Producte, dar-

[1]) Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 50, S. 232. Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 293. Walter, Ebendas. Bd. 32, S. 288. Kane, Ebendas. Bd. 32, S. 285. Oppenheim, Ebendas. Bd. 120, S. 350; Jahresber. 1861, S. 683; 1863, S. 540. — [2]) Im Staate Michigan werden jährlich 12000 bis 20000 Pfund Pfeffermünzöl dargestellt.

unter Camphresinsäure, und eine krystallisirbare Säure, deren Kalksalz, $3\,CaO\,.\,C_{10}H_9O_{13}$ in Essigsäure unlöslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst Menthol unter Bildung von Menthen, $C_{20}H_{18}$, und von Menthylschwefelsäure: $HO\,.\,C_{20}H_{19}O\,.\,S_2O_6$. Wasserfreie Phosphorsäure bildet durch Wasserentziehung Menthen (s. unten). Menthol löst Kalium oder Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff.

Das Menthol verbindet sich unter Abscheidung von Wasser mit Säuren; Menthylchlorid, $C_{20}H_{19}Cl$, bildet sich beim Erhitzen von Menthol mit Salzsäure oder mit Phosphorchlorid, es ist flüssig und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 204°. Brom verwandelt es in bromirtes Chlorid, $C_{20}H_{14}Br_5Cl$. Durch Erhitzen mit Schwefelkalium oder mit Ammoniak auf 140° wird es zersetzt unter Bildung von Menthen. Mit Natrium auf 150° erhitzt bildet es Chlornatrium, Menthen und wahrscheinlich Menthylwasserstoff, $C_{20}H_{20}$.

Durch Einwirkung von Phosphorbromid oder Jodid auf Menthol entsteht Menthylbromid, $C_{20}H_{19}Br$, und Menthyljodid, $C_{20}H_{19}J$, beide verhalten sich dem Chlorid ähnlich und zersetzen sich beim Sieden.

Essigsäure giebt mit Menthol Essigsäure-Menthol, $C_{20}H_{19}O\,.\,C_4H_3O_3$, eine zähe, bei 224° siedende Flüssigkeit, die mit alkoholischer Kalilösung erhitzt wieder Menthol giebt.

Menthen, $C_{20}H_{18}$. Dieser dem Sebacin isomere Kohlenwasserstoff entsteht aus Menthol durch Einwirkung von Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäurehydrat, sowie durch Erhitzen von Menthylchlorid oder Jodid mit Schwefelkalium, Ammoniak oder mit Natrium.

Menthen ist farblos und dünnflüssig, von angenehmem Geruch und 0,85 specif. Gewicht bei 21°, es löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, Holzgeist und Aether, leicht in Terpentinöl und siedet bei 163°. Chlor und Brom zersetzen Menthen unter Bildung von Substitutionsproducten; das Monobrommenthen, $C_{20}H_{17}Br$, giebt mit Silberoxyd zersetzt ein Camphen, $C_{20}H_{16}$. Mit Salpetersäure gekocht giebt Menthen eine nicht näher untersuchte Säure ($C_{20}H_{18}O_{18}$?).

Rautenöl.

Oleum rutae[1]). Das ätherische Oel der Gartenraute (*Ruta graveolens*); ein farbloses oder gelbliches, dünnflüssiges Oel von eigenthümlichem durchdringenden Geruch von 0,84 bis 0,90 specif. Gewicht. Das reine Oel siedet bei 218° bis 240° und ist sauerstoffhaltend; das käufliche Oel besteht grösstentheils aus einem Kohlenwasserstoff, welcher im Wesentlichen die Eigenschaften des Terpentinöls oder Rosmarinöls zeigt; beim frac-

[1]) Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 24, S. 96. Wagner, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 46, S. 155; Bd. 52, S. 48. Williams, Chem. Centralbl. 1858, S. 734. Hallwachs, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62, S. 107. Harbordt, Ebendas. Bd. 123, S. 293. Bauer, Chem. Centralbl. 1863, S. 244.

tionirten Destilliren geht über 220° das sauerstoffhaltende Oel über, welches nach früheren Untersuchungen Pelargylaldehyd, $C_{20}H_{20}O_2$ (s. Bd. I, S. 930), nach späteren das homologe Enaldehyd, $C_{22}H_{22}O_2$, sein soll; nach neueren Untersuchungen wird es als ein Aceton, als Methylcaprinol, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$ angesehen (Harbordt), oder als eine Verbindung des Aldehyds der Laurinsäure $C_{24}H_{24}O_2$ mit Diamylenoxyd $C_{20}H_{20}O_2$ (Bauer).

Römisch-Kümmelöl.

Oleum cumini, aus dem Samen von *Cuminum Cyminum*. Ein dünnflüssiges, gelbliches Oel von dem eigenthümlichen Geruch des Mutterkümmels und gewürzhaftem Geschmack, von 0,97 specif. Gewicht; es löst sich in 3 Thln. Alkohol von 85 Proc., in jeder Menge absolutem Alkohol. Das Oel enthält den Kohlenwasserstoff Cymol, $C_{20}H_{14}$ (s. Bd. I, S. 495) und das sauerstoffhaltende Cuminol, $C_{20}H_{12}O_2$ (s. Bd. II, S. 235). Das Cymol, welches mit dem Camphogen aus Camphor (s. S. 310) bisher als identisch angesehen ist, soll nur isomer, nicht identisch damit sein[1]).

Kümmelsamenöl.

Oleum seminis carvi[2]). Deutsches Kümmelöl. Das ätherische Oel des Samens von *Carum carvi*. Das Oel ist farblos oder gelblich, dünnflüssig, von durchdringend gewürzhaftem Geruch, von 0,91 bis 0,93 specif. Gewicht; es löst sich schon in gleichen Theilen Alkohol von 0,85 specif. Gewicht.

Das Kümmelöl ist ein Gemenge von sauerstofffreiem Carven, einem Camphen, und sauerstoffhaltendem Carvol; durch fractionirte Destillation lässt sich das flüchtigere Carven von dem weniger flüchtigen Carvol, jedoch nicht leicht vollständig trennen.

Das Carven, der flüchtigere Theil des Kümmelöls $C_{20}H_{16}$, ist dünnflüssig, farblos, es riecht und schmeckt dem Kümmelöl ähnlich, aber angenehmer und feiner, sein specif. Gewicht = 0,86, es löst sich leicht in Alkohol und Aether und siedet bei 173°.

Das Carven wird aus dem Kümmelöl durch fractionirte Destillation bei 175° bis 180° dargestellt; leichter durch Destillation desselben über glasige Phosphorsäure oder über Kalihydrat.

Carven verharzt sich an der Luft; Chlorgas zersetzt es und bildet unter Salzsäureentwickelung ein Substitutionsproduct, wahrscheinlich $C_{20}H_{12}Cl_4$, eine halbflüssige gelbliche Masse von eigenthümlichem Geruch und süsslichem Geschmack. Carven wird durch Salpetersäure oder Schwe-

---

[1]) Fittig, Zeitschr. f. Chem. [2] Bd. I, S. 289; Chem. Centralbl. 1866, S. 150. — [2]) Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 308; Bd. 85, S. 246. Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 257. Zeller, Studien über äther. Oele. Stuttgart 1855, 2. Hft. S. 44.

felsäure zersetzt, es absorbirt Chlorwasserstoff und bildet ein krystallisirbares Bichlorhydrat: $C_{20}H_{16}.2HCl$, welches aus heissem Wasser unverändert krystallisirt, beim Erhitzen mit Wasser aber in Carven und Salzsäure zerlegt wird.

Das Carvol[1]): $C_{20}H_{14}O_2$, ist wasserhell dünnflüssig, es riecht wie Kümmelöl, hat ein specif. Gewicht von 0,95 und siedet bei 225° bis 230°, wobei jedes Mal eine geringe Menge eines dickflüssigen gefärbten Rückstandes bleibt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es leicht unter Verharzung. Beim Destilliren über glasiger Phosphorsäure oder Kalihydrat, sowie bei Einwirkung von Kalium entsteht Carvacrol (s. unten).

Carvol absorbirt Salzsäuregas; es bildet sich eine flüssige Verbindung, $C_{20}H_{14}O_2.HCl$. Es absorbirt auch Blausäure, verliert sie aber beim Durchleiten von Luft vollständig. Mit gleichem Volum von weingeistigem Schwefelammonium bildet Carvol eine in weissen seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung von Schwefelwasserstoff-Carvol, $C_{20}H_{14}O_2.HS$; die Krystalle lassen sich aus Alkohol unzersetzt umkrystallisiren; sie schmelzen und sind grösstentheils unzersetzt flüchtig; durch Einwirkung von Salzsäuregas bildet sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein braunes Oel; beim Digeriren mit alkoholischer Lösung von Kali bildet sich reines Carvol, welches durch Zusatz von Wasser abgeschieden wird. Dieses Verhalten des Carvols gegen Schwefelammonium und die Zersetzbarkeit des Schwefelwasserstoff-Carvols wird benutzt um aus Kümmelöl reines Carvol darzustellen.

Carvacrol[2]). Das Product der Einwirkung von Phosphorsäure oder von Kalihydrat auf Carvol und wie es scheint nur eine isomere Modification desselben, $C_{20}H_{14}O_2$, nach Völckel ist es: $C_{30}H_{20}O_2$ und durch Abscheidung von Wasser aus Carvol, ($C_{30}H_{21}O_3$) entstanden. Das Carvacrol ist farblos dickflüssig, von unangenehmem Geruch und beissendem Geschmack, schwerer als Wasser; es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Kalilauge; es siedet bei 232°, die Dämpfe riechen stechend und wirken hustenerregend; es wird durch Kalihydrat in harzartige Substanz umgewandelt.

Beim Erhitzen von Kümmelöl mit glasiger Phosphorsäure entweicht zuerst Carven; bei der Destillation des Rückstandes für sich geht dann Carvacrol über. Oder man destillirt Kümmelöl mit Kalihydrat; löst den nicht flüchtigen Rückstand in verdünnter Säure und destillirt das ausgeschiedene Carvacrol und Harz für sich.

Das beim Erhitzen von Jod mit Camphor erhaltene Camphokreosot (siehe Seite 314) scheint identisch mit Carvacrol zu sein; nach Claus ist es jedoch leichter als Wasser, während wie angegeben, Carvacrol schwerer ist.

---

[1]) Literatur s. vorstehende Note, ferner Varrentrapp. — [2]) Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 271; Bd. 26, S. 218. Claus, Ebendas. Bd. 25, S. 266.

Cassiaöl.

Oleum cassiae, Ol. cinnamomi chinensis. Gewöhnliches oder chinesisches Zimmtöl, Cassienblüthenöl[1]). Ein flüchtiges Oel, welches sowohl aus der Zimmtcassie, d. i. dem Bast von *Cinnamomum aromat.* gewonnen wird, wie aus den sogenannten Zimmt- oder Cassienblüthen, den unentwickelten Fruchtkelchen von *Cinnamomum Loureisii.*

Das Cassienöl ist gelblich bis bräunlich, etwas dickflüssig, von angenehmem eigenthümlichen Geruch und aromatisch brennendem, süsslichem Geschmack; sein specif. Gewicht ist 1,03 bis 1,09; es ist optisch inactiv und hat ein starkes Lichtbrechungsvermögen, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol von 0,85, in Aether in fetten und flüchtigen Oelen; es wird unter 0^0 fest und schmilzt dann erst wieder bei $+ 5^0$. Es siedet bei 225^0, das Destillat ist farblos.

Das Cassienöl ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, als Hauptbestandtheil enthält es Zimmtaldehyd, $C_{18}H_8O_2$; dieses lässt sich auf verschiedene Weise abscheiden, so durch Salpetersäure, besser durch saures schwefligsaures Kali (vergl. Bd. II, S. 205). Nach Mulder[2]) ist die Formel des Hauptbestandtheils des Cassiaöls, $C_{20}H_{11}O_2$, welches Oel dann durch Zersetzung erst Zimmtaldehyd geben soll.

Das an der Luft braun gewordene Oel giebt bei der Destillation Zimmtaldehyd und daraus durch Oxydation entstandene Zimmtsäure; im Rückstand bleiben Harze, die verschiedene Löslichkeit in Alkohol zeigen[3]).

Das Cassienöl zeigt die chemischen Reactionen von unreinem Zimmtaldehyd (s. Bd. II, S. 205), es absorbirt reichlich Ammoniakgas, in wässeriger Lösung mit Jod und Jodkalium zusammengebracht, bildet sich ein in gelben metallischglänzenden Nadeln krystallisirender Körper, der aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt erhalten werden kann, vielleicht $(6\,C_{18}H_8O_2)\,J_3 + KJ$[4]).

Beim längeren Stehen setzt sich aus Cassiaöl ein farbloses Stearopten ab, welches aus Alkohol umkrystallisirt farblose Nadeln bildet; dieser nach Entstehung und Zusammensetzung noch nicht hinreichend untersuchte Körper, Benzhydrol genannt, soll die Zusammensetzung: $C_{28}H_{15}O_5$ oder $C_{56}H_{29}O_{10}$ haben; es könnte der procentischen Zusammensetzung nach aus Zimmtaldehyd durch Aufnahme von Wasser entstanden sein[5]).

Das Cassienöl dient hauptsächlich zum Parfümiren von Essenzen, Liqueuren u. s. w., Drayton[6]) benutzte es zum Versilbern von Glas.

---

[1]) Blanchet und Sell, Poggend. Annal. Bd. 33, S. 53. Dumas und Peligot, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 12, S. 24; Bd. 13, S. 76; Bd. 14, S. 50. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 11, S. 414; Bd. 15, S. 307; Bd. 17, S. 303. — — [3]) Ebendas. Bd. 18, S. 385, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 34, S. 149. — [4]) Gerhardt's Traité Bd. III, S. 381; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 28, S. 314. — [5]) Pharm. Centralbl. 1851, S. 46; 1854, S. 701. — [6]) Dingler's polyt. Journ. Bd. 113, S. 137 und S. 214.

Zimmtöl.

Ceylon-Zimmtöl. *Oleum cinnam. ceylon.* Das ätherische Oel aus dem Ceylon-Zimmt, welches hauptsächlich in Ceylon selbst aus den Rindenabfällen dargestellt wird. Das Oel ist gelblich oder goldgelb, wenn alt röthlichgelb, dickflüssig, es zeigt den feinen Zimmtgeruch, schmeckt anfangs süsslich, hintennach aromatisch brennend; das specif. Gewicht ist meistens zu 1,01 bis 1,05 gefunden. Es löst sich leicht in jedem Verhältniss in Alkohol von 0,84 specif. Gewicht; es siedet bei 220°.

Das Ceylonzimmtöl hat im Wesentlichen alle Eigenschaften des Cassienöls, nur riecht es feiner, ähnlich wie Ceylon-Zimmt; es ist in der Regel specifisch etwas leichter und hat einen etwas niedrigeren Siedpunkt; es enthält als Hauptbestandtheil auch Zimmtaldehyd.

Zimmtblätteröl.

Das aus den Blättern des Ceylon-Zimmts erhaltene ätherische Oel[1]) ist braun, dickflüssig, schmeckt stechend, von 1,053 specif. Gewicht und ist dem Nelkenöl und Pimentöl ähnlich. Durch Behandeln mit Kalilauge und Destilliren erhält man daraus einen dem Cymen ähnlich riechenden Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, von 0,862 specif. Gewicht und bei 160° siedend, und Eugensäure, $C_{20}H_{12}O_4$ (s. Bd. II, S. 365).

Thymianöl.

Das durch Destillation des Krauts von *Thymus vulgaris* mit Wasser erhaltene ätherische Oel[2]); es ist gelblich oder rothbraun dünnflüssig, durchdringend nach Thymian riechend, camphorartig schmeckend, von 0,87 bis 0,90 specif. Gewicht; es löst sich schon in gleichen Theilen Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, leicht in Aether und in weingeistiger Kalilösung, es polarisirt links; Jod zeigt nur schwache Reaction. Das Oel fängt bei 150° bis 160° an zu sieden; es geht hier zuerst ein Camphen, das Thymen, $C_{20}H_{16}$ über, darauf Cymol $C_{20}H_{14}$, später destillirt das sauerstoffhaltende Thymol oder Thymyloxydhydrat, $C_{20}H_{14}O_2$ (s. Bd. I, S. 496), welches sich auch beim Stehen des Oels als Stearopten abscheidet.

Das Thymen, $C_{20}H_{16}$, ist ein farbloses dünnflüssiges Oel von angenehmem Thymiangeruch, von 0,868 specif. Gewicht; es lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab und siedet bei 160° bis 165°.

Das Thymen wird durch wiederholte fractionirte Destillation des

---

[1]) Stenhouse, Pharmac. Journ. and Transact. Bd. 14, S. 319. — [2]) Doveri, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 20, S. 174; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 374. Lallemand, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 49, S. 155; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 102, S. 119. Stenhouse, Ebendas. Bd. 98, S. 308. Zeller, Studien über äther. Oele. Stuttgart 1855, 2. Hft., S. 119.

Thymianöls über Kalihydrat dargestellt, wobei zuletzt der zwischen 160° und 165° destillirende Antheil gesondert wird; es enthält wohl noch etwas Cymol. Thymen verhält sich gegen Schwefelsäure wie Terpentinöl; es absorbirt auch Chlorwasserstoffgas und bildet $C_{20}H_{16}.HCl$, eine selbst bei — 20° noch flüssig bleibende Verbindung.

Chamillenöl.

Oleum chamomillae. Das ätherische Oel von *Matricaria Chamomilla*[1]). Das Oel ist nicht ganz dünnflüssig, dunkelblau, fast undurchsichtig; eine Lösung in 600 Thln. Alkohol ist noch himmelblau, es hat selbst bei 1000facher Verdünnung noch einen bläulichen Ton. Das Oel hat den starken gewürzhaften Geruch und Geschmack der Chamillenblume; es wird unter 0° dickflüssig, bei etwa — 10° fest; es hat ein specif. Gewicht von 0,92 bis 0,94, es löst sich wenig in Wasser, in 8 bis 10 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, in jeder Menge von absolutem Alkohol; es ist leicht löslich in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Es ist unzweifelhaft ein Gemenge verschiedener Oele, die sich aber schwierig durch fractionirte Destillation trennen lassen; durch wiederholte Fractionirung erhält man eine kleinere Menge Camphen, eine grössere Menge eines bei etwa 200° destillirenden sauerstoffhaltenden Oels, und zuletzt destillirt bei etwa 320° blaues Oel über, während ein brauner, in Aether löslicher Rückstand bleibt. Das blaue Oel enthält einen noch nicht rein dargestellten blauen Farbstoff, Coeruleïn, der Stickstoff aber nicht Schwefel enthalten soll und durch Säuren und Alkalien grün gefärbt wird (Gladstone). Das Oel färbt sich an Luft und Licht grün und braun und wird durch Jod, sowie durch Säure zersetzt.

Der Gehalt der Blumen an ätherischem Oel ist gering; 100 frisch getrocknete Blumen geben 0,4 Thle. Oel; ältere Blumen oft weniger als den 4ten Theil davon.

Lorbeeröl.

Das ätherische Oel der Lorbeerfrüchte[2]) von *Laurus nobilis.* Das frische Oel ist dünnflüssig farblos, an der Luft sich bald färbend, und den eigenthümlichen Lorbeergeruch zeigend; sein specif. Gewicht ist 0,91, es polarisirt etwas links, löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Das Lorbeeröl ist ein Gemenge von verschiedenen Oelen, hauptsächlich Camphenen und wenig sauerstoffhaltendem Oel. Bei der fractionirten Destillation[3]) geht zuerst ein bei 160° bis 170° siedendes Camphen

---

[1]) Steer, Buchn. Repert. Bd. 61, S. 85. Bornträger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 244. Gladstone, Jahresber. 1863, S. 550. — [2]) Bonastre, Journ. d. Pharm. Bd. 10, S. 36; Bd. 11, S. 3. Brandes, Archiv d. Pharm. Bd. 22, S. 160. — [3]) Gladstone, Jahresber. 1863, S. 545. Blas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 1. Jahresber. 1865, S. 569.

(specif. Gewicht 0,85 bis 0,91) über, welches links polarisirt; später geht ein bei 250° siedendes Oel, $C_{30}H_{24}$ über von 0,92 specif. Gewicht, welches links polarisirt, aber schwächer als das vorige (Blas). Nach Gladstone enthält das Lorbeeröl ein bei 252° siedendes sauerstoffhaltendes Oel von 1,06 specif. Gewicht, welches Nelkensäure enthält. Das Oel enthält häufig auch etwas Laurinsäure, $C_{24}H_{24}O_4$.

Ein wesentlich verschiedenes als „Lorbeeröl" oder „Lorbeerterpentinöl"[1]) bezeichnetes flüchtiges Oel wird aus einer Ocoteaart erhalten. Es ist ein dem Terpentinöl mehr ähnliches Oel, $C_{20}H_{16}$ von 0,864 specif. Gewicht; in Berührung mit wässerigem Weingeist und etwas Salpetersäure bilden sich leicht Krystalle, $C_{20}H_{20}O_4$, die mit Phosphorsäureanhydrid behandelt wieder das Oel, $C_{20}H_{16}$ geben.

Majoranöl.

Oleum majoranae[2]). Das ätherische Oel des Krauts von *Origanum majorana*. Ein gelb- bis braungrünes Oel, welches durchdringend nach dem Kraut riecht und gewürzhaft camphorartig schmeckt, von 0,90 bis 0,92 specif. Gewicht; es mischt sich mit 1 Thl. Alkohol von 0,85 zu einer klaren Flüssigkeit, die bei Zusatz von mehr Alkohol schwach opalisirend wird; sein Siedpunkt ist ziemlich constant bei 163°.

Das Oel ist wohl ein Gemenge von sauerstofffreiem, mit wenig sauerstoffhaltendem Oel.

Bei längerem Stehen des Majoranöls setzt sich besonders bei niedriger Temperatur ein Stearopten in weissen harten Krystallen ab, der Majorancamphor, nach Mulder, $C_{14}H_{15}O_5$, vielleicht $C_{20}H_{22}O_8$. Die Krystalle sind hart und spröde, lösen sich in kochendem Wasser, in Weingeist und Aether, auch in flüchtigen und fetten Oelen. Die Krystalle sind schmelzbar und sublimiren beim vorsichtigen Erhitzen in Blättern, die der Benzoësäure ähnlich sehen. Sie absorbiren Salzsäuregas, aber nicht Ammoniakgas.

Sassafrasöl.

Oleum sassafras[3]). Ein flüchtiges Oel aus dem Wurzelholz von *Laurus sassafras*. Ein wenn frisch farbloses Oel, das an der Luft bald dickflüssig wird und sich bräunlich oder röthlich färbt; es riecht angenehm fenchelartig und schmeckt brennend gewürzhaft; sein specif. Gewicht ist 1,07 bis 1,09. Es löst sich in 4 bis 5 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, und mischt sich mit jeder Menge von absolutem Alkohol; es ist

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 309 und Bd. 50, S. 155. — [2]) Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 32, S. 285. Mulder, Ebendas. Bd. 31, S. 69. Zeller, Eigenschft. der äther. Oele. Stuttgart 1855, S. 98. — [3]) Bonastre, Trommsd. N. J. Bd. 19, 2, S. 210; Bd. 20, 2, S. 24. Binder, Buchn. Repert. Bd. 11, S. 346. Zeller, Eigenschft. der äther. Oele. Stuttgart 1855, S. 13.

weiter in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen löslich; Salpetersäure liefert damit erhitzt Oxalsäure. Durch Behandeln des Oels zuerst mit Chlor und dann mit Kalk wird gewöhnlicher Camphor erhalten [1]).

Das Sassafrasöl ist ein Gemenge; beim längeren Aufbewahren und Abkühlen scheidet sich ein Stearopten, Sassafrascamphor in farblosen durchsichtigen, regelmässigen Krystallen ab, die wie das Oel riechen, leicht schmelzen und bei 7° erstarren, bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren und sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol lösen.

Beim Fractioniren von Sassafrasöl destillirt ein Theil schon bei 115°, der grössere Theil des Oels destillirt bei 228°; dieses Oel ist sauerstoffhaltend; beim Erkalten auf — 20° krystallisirt es fast vollständig; die Krystalle zeigen nach dem Abpressen die Zusammensetzung: $C_{20}H_{10}O_4$. Beim Behandeln des Sassafrasöls mit Brom wird ein bromirtes Product, $C_{20}H_2Br_8O_4$ in regelmässigen Krystallen erhalten, die sich in Aether lösen [2]).

Wurmsamenöl.

Oleum cinae [3]). Das aus dem sogenannten Wurmsamen, den Blüthenköpfchen von Artemisia Vahl u. a. Arten durch Destillation mit Wasser, zuweilen mit Zusatz von etwas Kalkmilch erhaltene ätherische Oel; es ist blassgelb bis bräunlichgelb, von durchdringendem, widrigem Geruch und brennendem Geschmack, von 0,92 bis 0,94 specif. Gewicht. Es löst sich in 1000 Thln. Wasser, leicht in absolutem Alkohol oder Aether.

Das Wurmsamenöl ist ein Gemenge von sauerstoffhaltendem und sauerstofffreiem Oel; es scheint je nach seiner Darstellung wesentlich verschiedene Eigenschaften zu zeigen; mehrere Untersuchungen gaben so abweichende Resultate, dass der Grund wohl nur in dem Material liegen konnte.

Nach Völckel enthält das Wurmsamenöl zwei sauerstoffhaltende Oele; das flüchtigere Oel giebt mit Aetzkali behandelt ein dünnflüssiges Oel, $C_{24}H_{20}O_2$ von 0,919 specif. Gewicht, welches bei 174° siedet und mit wasserfreier Phosphorsäure ein Camphen giebt, das Cynen (s. unten).

Ein anderes Wurmsamenöl gab mit Wasser rectificirt ein Oel, welches schon bei 150° anfing zu sieden, der Siedepunkt stieg schnell auf 220°. Das leichter flüchtige wie das weniger flüchtige Oel gehen an der Luft bald in eine krystallinische Masse, $C_{20}H_{20}O_2$, über, die Krystalle schmelzen leicht und destilliren bei nahe 220° unverändert (Völckel).

---

[1]) Faltin, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 376. — [2]) St. Evre, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 12, S. 107. — [3]) Trommsdorff, Trommsd. N. Journ. Bd. 3, 1, S. 312. Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 38, S. 110; Bd. 87, S. 312. Hirzel, Zeitschr. f. Pharm. Leipzig 1854, S. 3, 17, 65 u. 180; 1855 S. 2, 33, 49, 65, 81, 98. 114, 130, 144, 161 u. 179. Jahresber. 1854, S. 591; 1855, S. 655. Kraut und Wahlforss, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 128, S. 293. Zeller, Studien über äther. Oele, Stuttgart 1855, 2. Hft., S. 75, 3. Hft., S. 93.

Nach Hirzel ist das rohe Wurmsamenöl ein Gemenge eines Camphen (Cinaeben) mit mehreren sauerstoffhaltenden Oelen, etwas Angelicasäure und Propionsäure. Nach Kraut und Wahlforss ist das Wurmsamenöl, mit weingeistigem Kali gereinigt, ein Gemenge eines sauerstoffhaltenden Oels, $C_{20}H_{18}O_2$, und eines Camphen, welche beiden Oele sich durch fractionirte Destillation nicht trennen lassen.

Das Wurmsamenöl färbt und verdickt sich an der Luft, durch Salpetersäure wird es oxydirt; es bildet sich ein Harz und Oxalsäure, nach Hirzel Toluylsäure, nach Kraut nicht diese, sondern Phtalsäure, Terebilsäure, Oxalsäure und Essigsäure. Schwefelsäure zersetzt das Oel; Phosphorsäureanhydrid giebt hauptsächlich Camphen. Beim Lösen von 1 Thl. Jod in 6 Thln. Wurmsamenöl bildet sich eine dunkelblaurothe Masse, aus welcher schwarze Krystallblättchen sich absetzen; Wasser entzieht der Masse Essigsäure, Propionsäure, Jodwasserstoff und vielleicht Jodpropyl; beim Destilliren der Lösung geht Propionsäure, Angelicasäure und Jodoform über neben einem dünnflüssigen braunen Oel, welches Cynen, Cymol, Cinacrol u. a. Substanzen enthält, während im Rückstand verschiedene Producte bleiben (s. unten). Mit einer gesättigten Lösung von Doppelt-Jodkalium vermischt erstarrt das Wurmsamenöl zu einem Brei von grünlich metallglänzenden Krystallnadeln, $C_{20}H_{20}JO_4$; sie zerfliessen an der Luft und werden durch Wasser sogleich zersetzt. Mit weingeistiger Kalilösung zusammengebracht geben die Krystalle wieder Wurmsamenöl.

Salzsäuregas wird von Wurmsamenöl absorbirt, es bildet sich ein in Nadeln krystallisirender Camphor, der leicht schmelzbar ist, leicht zerfliesst und beim Destilliren zersetzt wird.

Cynen, Cinaeben: $C_{20}H_{16}$; nach Völckel $C_{24}H_{18}$. Der durch Destillation des Wurmsamenöls mit Phosphorsäureanhydrid erhaltene Kohlenwasserstoff, der auch schon fertig in dem Oel gebildet ist, zum Theil aber erst durch Zersetzung des sauerstoffhaltenden Oels entsteht. Ein farbloses dünnflüssiges Oel von eigenthümlichem, dem Wurmsamen ähnlichem Geruch und schwachem brennendem Geschmack von 0,82 specif. Gewicht, optisch inactiv, bei 175° siedend. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Weingeist. Es wird durch Erhitzen mit Salpetersäure zersetzt; nach Hirzel bildet sich hierbei Toluylsäure und Nitrotoluylsäure, keine Oxalsäure. Mit rauchender Schwefelsäure bildet es eine Sulfosäure.

Jodwasserstoff-Cynen: $2\,C_{20}H_{16}.HJ$, soll bei der Destillation von Wurmsamenöl mit Jod erhalten werden, wenn das hierbei resultirende Oel mit wässerigem Kali behandelt und das zurückbleibende Oel darauf mit Wasser destillirt wird; das Jodwasserstoff-Cynen geht als gelbliches, ziemlich dickflüssiges Oel über, welches für sich destillirt zersetzt wird.

Cinaephen nennt Hirzel einen Kohlenwasserstoff, $C_{40}H_{32}$, der sich aus Wurmsamenöl durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder Jod bildet; es ist ein farbloses, im reflectirten Licht indigblau schillerndes, dickflüssiges, fast geschmack- und geruchloses Oel, welches sich kaum

in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether löst und bei 320° siedet.

Cinaephan und Cinaephon nennt Hirzel zwei nicht flüchtige harzartige Kohlenwasserstoffe, welche bei der Destillation der Lösung von Jod in Wurmsamenöl im Rückstande bleiben.

Cinaephan: $C_{20}H_8$, bildet ein lockeres schwarzes Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich, in Aether oder Chloroform löslich ist.

Cinaephon: $C_{20}H_{12}$, ist ein kermesbraunes Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich, in Aether oder Chloroform löslich ist; es ist schmelzbar, aber nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Cinacrol: $C_{26}H_{18}O_4$(?), soll durch Einwirkung von Jod, von Phosphorsäureanhydrid oder von Kalihydrat auf Wurmsamenöl erhalten werden, es ist ein farbloses dickflüssiges Oel von scharfem ätzendem Geschmack, sein specif. Gewicht = 1,1, es siedet bei etwa 250°; es löst sich leicht in Weingeist, Aether, in Essigsäure und den wässerigen Alkalien und Erdalkalien; die letztere Lösung fällt Bleizucker, färbt Eisenchlorid blaugrün und reducirt Silber.

Rosenöl.

Oleum rosarum[1]); Attar. Das ätherische Oel der Rosenblätter, durch Destillation mit Wasser daraus gewonnen; es scheidet sich in der Kälte als fest auf dem Wasser ab und kann leicht abgenommen werden. Das feinste wohlriechendste Rosenöl wird hauptsächlich am südlichen Abhange des Balkans aus den Blüthen von *Rosa damascena*, nach anderen Angaben auch aus den Blüthen von *R. centifolia*, *R. moschata* u. a. gewonnen. Das Rosenöl ist farblos oder gelblich, von feinem Rosengeruch, der nur in sehr verdünntem Zustande angenehm ist; das Oel hat ein specif. Gewicht von 0,87 bei 22°, es löst sich in der Wärme leicht in absolutem Alkohol, beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Stearopten ab, so dass die Lösung trübe erscheint. Das Oel erstarrt bei 14° bis 20°. In Frankreich dargestelltes Rosenöl schmolz bei 17° bis 22°, und enthielt bis zu 60 Proc. Stearopten; echt türkisches Oel schmolz bei etwa 15°, und enthielt nur etwa 7 Proc. Stearopten (Hanbury); das Oel siedet bei 229°.

Das Rosenöl besteht aus einem flüssigen Theil, dem Eläopten, und dem krystallisirbaren Stearopten. Das Eläopten ist ein sauerstoffhaltender Körper, von dem Geruch des Rosenöls; es hat ein specif. Gewicht von 0,88, polarisirt schwach rechts[2]) und siedet bei 210°; es ist für sich

---

[1]) Saussure, Annal de chim. et de phys. [2] Bd. 13, S. 337. Blanchet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 7, S. 154. Herberger, Buchn. Repert. Bd. 48, S. 102. Hanbury, Pharmaceut. Journ. and Transact. April 1859. Baur, Jahresber. f. prakt. Pharm. (1867) Bd. 27, S. 1; Bd. 28, S. 193. — [2]) Nach Baur's Angabe lenkt das Oel bei einer Länge von 100 Millim. den Lichtstrahl um + 4° ab, während Gladstone (Jahresber. 1863, S. 546) das entgegengesetzte Drehungsvermögen und zwar bei einer Länge von 254 Millim. (10 Zoll engl.) = — 7° angiebt.

noch nicht näher untersucht. Das Stearopten, der Rosenölcamphor, dessen Zusammensetzung früher zu $C_{16}H_{16}$ angenommen wurde, soll $C_{32}H_{34}$ sein; es ist im reinen Zustande geruchlos, leichter als Wasser, optisch unwirksam, schmilzt bei 30° bis 35° und siedet gegen 300°, es verflüchtigt sich an der Luft vollständig; es löst sich wenig in Wasser, und auch schwierig in kaltem Weingeist (bei 14° in etwa 500 Thln. Weingeist von 0,806 specif. Gewicht); es löst sich in Essigsäure, leicht in Aether.

Das Rosenöl wird seines hohen Preises wegen begreiflich vielfach verfälscht, oder mit anderen Oelen gemischt; hierzu wird häufig sogenanntes Geraniumöl verwendet, ein Oel, welches aus Ostindien kommt und von einer Andropogonart gewonnen werden soll. Der Erstarrungspunkt, die geringere Löslichkeit in Alkohol, die Flüchtigkeit des Rosenöls und sein Geruch lassen auf die Reinheit schliessen.

Nach Baur wird im Balkan von 10000 Pfd. frischer Rosenblätter 1 Pfd. Oel erhalten; die jährliche Production dort beträgt durchschnittlich 3000 bis 4000 Pfd. Oel, von welchem an Ort und Stelle das Pfund etwa 100 Thaler kostet.

Muscatnussöl.

Das ätherische Oel der Muscatnüsse, der Früchte von *Myristica aromatica*[1]). Dieses Oel ist dünnflüssig, es zeigt den gewürzhaften Geruch der Früchte und schmeckt brennend. Zu seiner Darstellung werden die Nüsse selbst mit Wasser destillirt oder zuerst mit Aether oder Schwefelkohlenstoff extrahirt und der Verdunstungsrückstand dann mit Dampf destillirt. Das Muscatöl ist ein Gemenge von sauerstofffreiem mit wenig (etwa 5 Proc.) sauerstoffhaltendem Oel; ersteres destillirt zwischen 160° und 175° über, der Siedepunkt des Rückstandes steigt zuletzt bis 220°. Um den Kohlenwasserstoff rein zu erhalten, wird das unter 175° destillirte Oel über Kalihydrat und Natrium rectificirt. Das Camphen, $C_{20}H_{16}$, ist sehr dünnflüssig, von aromatischem Geruch und Geschmack, sein specif. Gewicht = 0,85; es bleibt noch bei — 18° dünnflüssig, sein moleculares Drehungsvermögen = — 13,5°. Das Muscatöl verharzt an der Luft durch Oxydation; es wird durch Chlor und Brom leicht zersetzt; es absorbirt reichlich Chlorwasserstoff und bildet einen flüssigen Camphor, $C_{20}H_{16}.HCl$, von eigenthümlichem aromatischen aber unangenehmem Geruch; das Chlorhydrat destillirt bei 194° ohne Zersetzung, wird aber bei höherer Temperatur durch weingeistige Kalilösung zersetzt unter Abscheidung des ursprünglichen Oels.

Das aus dem Muscatöl sich absetzende Stearopten, Myristicin oder Muscatölcamphor, nach Mulder's Analyse, $C_{20}H_{20}O_6$, krystallisirt in farblosen Nadeln oder Tafeln, welche ähnlich wie Muscatöl riechen und schmecken, sich in 19 Thln. siedendem Wasser, leicht in Alkohol oder

[1]) Bley, Buchn. Repert. Bd. 48, S. 94. Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 17, S. 108. Cloëz, Chem. Centralbl. 1864 S. 316.

Aether lösen. Das Myristicin schmilzt über 100° und verdampft in hoher Temperatur in feinen weissen Nadeln vollständig; beim Destilliren wird es zersetzt. Es absorbirt Salzsäuregas und wird dadurch flüssig.

Cascarillöl.

Oleum cascarillae[1]). Das ätherische Oel der Rinde von *Croton elutheria* und *Cr. cascarilla*. Ein gelbes bis bräunlichgelbes, etwas dickflüssiges Oel, welches eigenthümlich gewürzhaft riecht und brennend bitter schmeckt; sein specif. Gewicht ist 0,90 bis 0,93; es polarisirt rechts, löst sich wenig in Wasser, mit 1 bis 2 Thln. Weingeist von 0,85 specif. Gewicht giebt es eine klare Lösung, die bei Zusatz von 3 Thln. oder etwas mehr Alkohol opalisirend wird; die Lösung reagirt sauer.

Das Cascarillöl ist ein Gemenge, zuerst destillirt ein bei 173° siedendes, das Licht stark brechendes Oel von 0,86 specif. Gewicht, wahrscheinlich ein Camphen; später gehen weniger flüchtige Oele von höherem specif. Gewicht über, wahrscheinlich Sesqui-Camphen, $C_{30}H_{24}$, zuletzt destilliren dickflüssige sauerstoffhaltende Oele.

Römisch-Chamillenöl.

Das ätherische Oel der Blüthen von *Anthemis nobilis*[2]). Das bläuliche Oel von eigenthümlichem Geruch ist ein Gemenge. Beim Rectificiren des Oels geht der grössere Theil desselben bei etwa 180° über; der Rest destillirt zwischen 190° und 210°. Das Oel enthält ein Camphen und sauerstoffhaltende Körper, letztere scheinen ätherartige Verbindungen der Angelicasäure und Buttersäure mit Alkoholen $C_nH_nO_2$ zu sein. Wird das Chamillenöl mit Kali erhitzt, so destillirt ein citronartig riechendes, bei 175° siedendes Camphen, $C_{20}H_{16}$, über neben einem oder mehreren Alkoholen, $C_nH_nO_2$, während mit dem Kali Angelicasäure, Buttersäure und vielleicht noch einige andere Säuren verbunden bleiben.

Anhang.

Den sauerstoffhaltenden flüchtigen Oelen reihen sich Camphor und ähnliche Körper als in ihrem Verhalten ganz analog an.

Borneol.

Borneocamphor, Camphol[3]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{18}O_2$, findet sich in festen krystallinischen Massen im Stamme der auf Borneo und Sumatra wachsenden *Dryobalanops camphora*[4]) und kommt als Baras-

[1]) Trommsdorff, Neues Trommsd. Journ. Bd. 26, 2, S. 136. Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 306. Gladstone, Jahresber. 1863, S. 547. — [2]) Gerhardt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 67, S. 235. Chiozza, Ebendas. Bd. 86, S. 261. — [3]) Bonastre, Annal. d. Pharm. Bd. 13, S. 91. — [4]) Pelouze, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 40, S. 326. Gerhardt, Ebendas. Bd. 45, S. 38. Berthelot, Ebendas. Bd. 110, S. 367; Bd. 112, S. 363; Chim. organ. sur la synthese Bd. I, S. 150.

camphor in Indien im Handel vor; Borneol bildet sich auch durch Behandeln von Borneen mit wässerigem oder weingeistigem Kali unter Aufnahme der Elemente des Wassers:

$$\underbrace{C_{20}H_{16}}_{\text{Borneen}} + 2HO = C_{20}H_{18}O_2$$

Manche Körper zeigen die wesentlichen chemischen Eigenschaften des Borneol und verhalten sich besonders nur in optischer Hinsicht verschieden (s. unten).

Der Borneocamphor bildet weisse krystallinische, zerreibliche Massen, er riecht dem gewöhnlichen Camphor ähnlich und schmeckt brennend, er ist leichter als Wasser, polarisirt rechts, aber schwächer als gewöhnlicher Camphor, $[\alpha] = + 33{,}4^0$; rotirt auf Wasser wie dieser und löst sich leicht in Alkohol oder Aether. Er schmilzt bei 198° und siedet bei 212°, wobei er sich ohne Zersetzung vollständig verflüchtigt.

Das Borneol giebt durch Erhitzen mit Salpetersäure Wasser und gewöhnlichen Camphor ($C_{20}H_{16}O_2$); mit Phosphorsäureanhydrid giebt es Borneen; mit Chlorwasserstoffgas verbindet es sich ohne flüssig zu werden; beim Erwärmen entweicht die Salzsäure.

Das Borneol verhält sich gegen Säuren wie ein einatomiger Alkohol, es verbindet sich beim stärkeren Erhitzen mit denselben zu zusammengesetzten Aethern unter Abscheidung von Wasser. Der Chlorwasserstoff-Borneoläther, $C_{20}H_{17}Cl$, wird durch mehrstündiges Erhitzen von Borneol mit Salzsäure auf 100° und Umkrystallisiren des mit Kali gewaschenen Products aus Alkohol erhalten; diese Verbindung ist mit dem Chlorwasserstoff-Terpentinöl, $C_{20}H_{16} . HCl$, isomer und diesem auch sehr ähnlich, zeigt aber ein anderes Rotationsvermögen; sie schmilzt und sublimirt unter theilweiser Zersetzung; beim Erhitzen mit Kalk giebt sie Borneol. Beim Erhitzen von Borneol mit Stearinsäure auf 200° bildet sich stearinsaurer Borneoläther, $C_{20}H_{17}O . C_{36}H_{35}O_3$, welcher durch Behandeln mit Kalk und Aether und Erhitzen auf 150° gereinigt wird. Der reine Stearinsäure-Borneoläther ist ein zähflüssiges Oel, welches allmälig krystallinisch erstarrt, löslich in siedendem Alkohol und unzersetzt flüchtig ist. Mit Natron-Kalk erhitzt giebt es Borneol. Das benzoesaure Borneol verhält sich ähnlich dem Stearinsäureäther.

Weitere rechtsdrehende Borneole. Durch längeres Kochen von 2 Thln. gewöhnlichem Japancamphor mit 1 Thl. Kalihydrat und 5 bis 6 Thln. Alkohol wird unter Aufnahme der Elemente des Wassers Borneol[1]) und eine Säure Camphinsäure gebildet:

$$\underbrace{2(C_{20}H_{16}O_2)}_{\text{Camphor}} + 2HO = \underbrace{C_{20}H_{18}O_2}_{\text{Borneol}} + \underbrace{C_{20}H_{16}O_4}_{\text{Camphinsäure}}$$

Der so erhaltene Borneocamphor zeigt alle wesentlichen Eigenschaften des oben beschriebenen Camphors, nur ist das Polarisationsvermögen $[\alpha] = + 44{,}9^0$.

[1]) Berthelot, Chim. organ. sur la synthese Bd. I, S. 147.

Endlich wird auch beim Destilliren von Bernstein mit Kalihydrat und viel Wasser ein Borneol[1]) erhalten, welches die Eigenschaften des gewöhnlichen Borneols zeigt, nur ist das Rotationsvermögen $[\alpha] = + 4{,}5^0$.

Linksdrehender Borneocamphor[2]): $C_{20}H_{18}O_2$. Das Fuselöl aus dem Weingeist der Krappwurzeln hinterlässt bei der fractionirten Destillation einen Rückstand, aus welchem durch Sublimation ein Camphor, $C_{20}H_{18}O_2$, erhalten wird, der neben der Zusammensetzung auch die wesentlichsten Eigenschaften des Borneols hat, nur links polarisirt: $[\alpha] = - 33{,}4^0$, also gerade so stark, wie Borneol rechts. Beim Erhitzen des linksdrehenden Borneols mit Salpetersäure bildet sich Japancamphor, welcher nach links polarisirt und zwar wieder ebenso stark, wie gewöhnlicher Japancamphor rechts polarisirt (s. S. 316). Mit Chlorzink oder wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, giebt dieses Borneol einen Kohlenwasserstoff, dessen Geruch an den von Citronenöl oder Bergamottöl erinnert.

Camphor.

Laurineencamphor. Japancamphor. Camphol von Gerhardt. Campholaldehyd von Berthelot. Ein den flüchtigen Oelen sich anreihender Körper[3]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}O_2$; danach steht er zum Borneocamphor $C_{20}H_{18}O_2$ in der gleichen Beziehung wie Aldehyd zum Alkohol[4]). Er findet sich in den verschiedenen Theilen der in China und Japan einheimischen *Laurus camphora* in Blättern, Blüthen, Zweigen; in dem Holz oft in grösserer Menge, zum Theil in einzelnen reineren Massen abgeschieden. Der durch Oxydation von Borneol, sowie von dem weniger flüchtigen Theil des Spicköls erhaltene Camphor scheint in jeder Beziehung mit Laurineencamphor identisch zu sein; verschiedene andere Oele geben durch Oxydation Producte, welche wohl die Zusammensetzung des Laurineencamphors haben, aber in einzelnen Eigenschaften, besonders in optischer Beziehung sich verschieden zeigen, oder deren Identität wenigstens noch nicht festgestellt ist (siehe unten).

Der gewöhnliche Camphor bildet eine farblose, durchsichtige, krystallinisch-körnige Masse; isolirte Krystalle erscheinen als sechsseitige Tafeln

---

[1]) Berthelot und Buignet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 244. — [2]) Jeanjean, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 101, S. 94. — [3]) Blanchet und Sell, Annal. d. Pharm. Bd. 6, S. 304. Dumas, Ebendas. Bd. 6, S. 259. Dumas und Stas, Ebendas. Bd. 38, S. 184. Delalande, Ebendas. Bd. 38, S. 337. Claus, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 25, S. 257. Gerhardt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 45, S. 34. Rochleder, Ebendas. Bd. 44, S. 1. Döpping, Ebendas. Bd. 49, S. 353. Bineau, Ebendas. Bd. 70, S. 276. Berthelot, Ebendas. Bd. 110, S. 367. — [4]) Berthelot betrachtet den Camphor auch seinem Verhalten nach als Aldehyd des Borneols; gegen diese Annahme sprechen die Thatsachen, dass Camphor sich nicht mit den Bisulfiten der Alkalien verbindet, durch Chromsäure sich nicht oxydirt und durch Salpetersäure nicht in Camphinsäure verwandelt wird (vergl. Fittig und Tollens, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 129, S. 371).

oder als hexagonale Pyramiden; er hat einen starken eigenthümlichen Geruch und einen brennenden bitterlichen Geschmack; sein specif. Gewicht = 1,00 bei 0°, 0,99 bei 10°; er ist für sich zähe und lässt sich daher nicht zu Pulver zerreiben, durch Benetzen mit Alkohol wird er zerreiblich. Camphor löst sich in etwa 1000 Thln. kaltem Wasser, welches dadurch den Geruch und Geschmack desselben annimmt; bei höherem Druck oder bei Siedhitze löst er sich leichter; er ist in weniger als seinem gleichen Gewicht Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigsäurehydrat und Aceton löslich, er löst sich leicht in flüchtigen und fetten Oelen und in einigen Harzen; er ist auch in Brom löslich. Die Gegenwart von Camphor erhöht die Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Alkohol und Aether. In alkoholischer Lösung ist das Drehungsvermögen des Camphors $[\alpha] = + 47{,}4°$. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°; er verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig unter Verbreitung eines durchdringenden Camphorgeruchs; in einem nur zum Theil mit Camphor gefüllten Glase bilden sich im oberen Theil allmälig kleine glänzende Krystalle; seine Tension ist im Vacuum bei 15° = 0,004 Meter; auf Wasser verdampft Camphor schneller als an der Luft; kleine Stücke Camphor auf Wasser geworfen schwimmen darauf, und zeigen, wenn die Oberfläche ganz frei von Fett ist, eine rasche rotirende Bewegung.

Zur Gewinnung von Camphor wird das zerkleinerte Holz von *Laurus camphora* in eisernen Destillirblasen, deren thönerner Helm mit Reisstroh ausgefüttert ist, mit Wasser erhitzt; der Camphor setzt sich im Stroh als graues körniges Sublimat ab. Dieser „rohe Camphor" wird dann in Europa gewöhnlich unter Zusatz von etwas Kalk oder Kreide in gläsernen Kolben sublimirt; der „raffinirte Camphor" kommt im Handel in kleinen Broden vor, welche eine ähnliche Form wie die Salmiakbrode, aber nur etwa $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Kilogrm. Gewicht haben[1]).

Durch Glühhitze wird Camphor zersetzt unter Bildung von Naphtalin und flüchtigen Oelen; mit Thon gemengt erhitzt, destilliren verschiedene Kohlenwasserstoffe, darunter Cymen, neben unzersetztem Camphor, an der Luft erhitzt verbrennt er mit russender Flamme. Beim Erhitzen von Camphor mit Salpetersäure entsteht Camphorsäure (s. Bd. II., S. 586), Camphresinsäure (s. b. Terpentinöl S. 274) neben etwas Camphorsäureanhydrid und zwei anderen noch nicht näher untersuchten Säuren. Uebermangansäure bildet Camphorsäure.

Wasserfreie Phosphorsäure oder Chlorzink geben beim Erhitzen mit Camphor ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und anderen Producten; zwischen 100° und 200° destilliren Toluol, Xylol, Pseudocumol, Cymol und Laurol ($C_{22}H_{16}$) neben kleinen Mengen anderer Kohlenwasserstoffe;

---

[1]) Vergl. Perrot: Bullet. de la société chim. Novbr. 1867. Bd. 7, S. 313.

ausserdem sind noch verschiedene Producte gebildet, deren Siedpunkt über 200° liegt [1]).

Wird Camphor mit Schwefelsäurehydrat gelinde erwärmt, so soll Wasser ein bei 200° siedendes Oel abscheiden, welches wiederholt über Kalihydrat destillirt, wieder gewöhnlichen Camphor regenerirt (Delalande). War die Lösung von 1 Thl. Camphor in 4 Thln. Schwefelsäurehydrat längere Zeit auf 100° erwärmt, so entwickelt sich reichlich schweflige Säure; auf Zusatz von Wasser scheidet sich Camphor gemengt mit Camphren ab (s. S. 313). Wird die Lösung des Camphors in Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so bilden sich durch Wasserentziehung Cymol und andere Kohlenwasserstoffe.

Chlorgas zersetzt selbst im Sonnenlicht den Camphor nur sehr wenig; bei Behandlung einer Lösung von Camphor in Phosphorchlorid mit Chlorgas bilden sich nach Claus Chlorsubstitutionsproducte, $C_{20}H_{12}Cl_4O_2$ und $C_{20}H_{10}Cl_6O_2$.

Mit wässeriger unterchloriger Säure erhitzt, verwandelt der Camphor sich in Monochlorcamphor, $C_{20}H_{15}ClO_2$, ein weisser, undeutlich krystallinischer, dem Camphor ähnlicher Körper, der bei 95° schmilzt und bei 200° anfängt sich zu zersetzen. Beim Erhitzen des Monochlorcamphors mit weingeistiger Kalilösung bilden sich verschiedene Producte, darunter Oxycamphor, $C_{20}H_{16}O_4$, der Camphinsäure von Berthelot isomer, in weissen, in Alkohol löslichen Nadeln krystallisirend, die dem Camphor ähnlich riechen und schmecken; sie sind ohne Zersetzung sublimirbar und verflüchtigen sich vollständig beim Sieden mit Wasser [2]).

Phosphorperchlorid zersetzt den Camphor leicht [3]), es bildet sich Phosphoroxychlorid neben chlorhaltenden Producten. Beim Zusammenbringen von 1 Aeq. Camphor mit 1 Aeq. Phosphorperchlorid findet schon in der Kälte Einwirkung statt, in der Wärme entwickelt sich Salzsäure und auf Zusatz von Wasser fällt das Chlorid, $C_{20}H_{15}Cl$ in weissen Flocken, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Dieser Körper, welcher dem Camphor ähnlich riecht, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, die Lösung ist optisch inactiv. Die Krystalle verdampfen schon bei gewöhnlicher Temperatur, sie schmelzen bei 60° und sublimiren leicht; bei höherer Temperatur zersetzen sie sich unter Entwickelung von Salzsäure.

Wird 1 Aeq. Camphor mit 2 Aeq. Phosphorperchlorid auf etwa 100° erhitzt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein Chlorid, $C_{20}H_{16}Cl_2$ ab; das Product wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle sind weich, riechen nach Camphor und lösen sich in nahe 5 Thln. 87procentigem Alkohol; die Lösung polarisirt links. Dieses Chlorid verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, es schmilzt bei nahe 70° und sublimirt theilweise; bei höherer Temperatur entweicht Salzsäure, wobei

---

[1]) Fittig, Köbrich und Jilke: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 145, S. 129. — [2]) Wheeler, Compt. rend. Bd. 65, S. 1046. Chem. Centralbl. 1868, S. 247. — [3]) Pfaundler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 29.

wahrscheinlich zu gleicher Zeit das Chlorid, $C_{20}H_{15}Cl$, entsteht. Auch durch Erhitzen mit Antimonperchlorid und Quecksilberchlorid wird Camphor zersetzt; die Producte sind nicht näher untersucht.

Brom löst Camphor[1]); nach einiger Zeit scheiden sich braune Krystalle von Camphorbromür, $C_{20}H_{16}O_2Br_2$, ab; leichter bilden sie sich aus einer mit Brom versetzten Lösung von Camphor in Chloroform. Das Camphorbromür zersetzt sich besonders im Sonnenlicht in Bromwasserstoff und Monobromcamphor, $C_{20}H_{15}BrO_2$. Dieser Bromcamphor bildet sich auch, wenn das Camphorbromür oder ein Gemenge von Brom und Camphor in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° erhitzt wird; es ist ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol und Aether löslicher Körper, der bei 64° schmilzt und bei 274° siedet. Mit Wasser erhitzt, zersetzt er sich in Camphor, Bromwasserstoff und Brom. Wird Camphor mit 4 At. Brom erhitzt, so bildet sich ein schwarzes, schwierig zu reinigendes Product. Wird Monobromcamphor mit 2 At. Brom in geschlossenen Gefässen auf 120° erhitzt, so bildet sich Bromwasserstoff und Dibromcamphor, $C_{20}H_{14}Br_2O_2$, der in glänzenden terpentinölartig riechenden und bitterschmeckenden Prismen krystallisirt, die für sich bei 114° schmelzen, aber auch schon in siedendem Wasser flüssig werden, und bei 285° unter theilweiser Zersetzung destilliren. Eine Lösung von Camphor in Phosphorbromid giebt bei Einwirkung von Brom ölartige Substitutionsproducte.

Jod verbindet sich mit Camphor zu einem braunen, flüssigen, an der Luft rasch verdunstenden Körper, der in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist; er wird durch wässerige Alkalien zersetzt unter Abscheidung von Camphor. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von Jod und Camphor bildet sich ein Destillat, das sich in zwei Schichten theilt, die untere Schicht ist hauptsächlich jodhaltende Jodwasserstoffsäure, die obere ölige Schicht ist ein Gemenge verschiedener Zersetzungsproducte, Camphin, Camphokreosot (s. u.) und Colophen (S. 314 u. f.) enthaltend; im nicht flüchtigen Destillationsrückstand in der Retorte ist Camphoresin (s. S. 315). Beim Erhitzen von in Toluol gelöstem Camphor mit Kalium oder Natrium bildet sich zuerst $KO.C_{20}H_{15}O$; beim längeren Erhitzen entsteht Campholsäure (s. S. 314) und etwas Borneol[2]). Beim Erhitzen der obigen Verbindung von Kali und Camphor mit Jodäthyl bildet sich Aethylcamphor: $C_{20}H_{15}(C_4H_5)O_2$; mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetylcamphor: $C_{20}H_{15}(C_4H_3O_2)O_2$. Der Aethylcamphor ist flüssig, polarisirt + 61° und siedet bei etwa 230°; der Acetylcamphor ist flüssig, polarisirt + 7°, und siedet bei nahe 230°.

Camphor löst sich in wässeriger Kalilauge ohne Zersetzung; beim Erhitzen mit einer weingeistigen Kalilösung auf 180° bis 200° bildet sich Borneol und Camphinsäure (siehe S. 315); beim Erhitzen mit Kalihydrat

---

[1]) Laurent, Ebendas. Bd. 48, S. 251. Perkin, Chem. Centralbl. 1865, S. 958. Swarts, Jahresber. 1862, S. 462; 1866, S. 622. — [2]) Baubigny: Chem. Centralbl. 1866, S. 968. und 1868, S. 249.

unter stärkerem Druck entsteht Campholsäure. Kalk zersetzt Camphor bei Weissglühhitze unter Bildung von Kohlenoxyd, gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Naphtalin; bei Rothglühhitze bildet sich Camphron, $C_{60}H_{44}O_2$, ein farbloses dünnflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch, bei etwa 75° siedend.

Camphor absorbirt Chlorwasserstoffgas und auch schweflige Säure, sowie Untersalpetersäure; die Menge der absorbirten Gase wechselt bedeutend nach Druck und Temperatur; 100 Thle. Camphor absorbiren bei mittlerem Druck und Temperatur etwa 20 Gew.-Thle. Chlorwasserstoff, oder 40 bis 50 Thle. schweflige Säure; letztere Verbindung ist flüssig und löst leicht Camphor auf, damit gesättigt enthält sie auf 4 Thle. Camphor 1 Thl. schweflige Säure (Bineau).

Camphren. Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphor[1]); Zusammensetzung: $C_{16}H_{12}O_2$, nach Schwanert: $C_{18}H_{14}O_2$, demnach isomer mit Camphoron (s. Bd. II, S. 586), jedoch nicht damit identisch. Ein schwach aromatisch riechendes Oel, von 0,97 specif. Gewicht; es ist selbst bei — 10° noch flüssig; es ist optisch unwirksam, unlöslich in Wasser und siedet bei 240°.

Zur Darstellung von Camphren wird 1 Thl. Camphor mit 4 Thln. Schwefelsäurehydrat 5 bis 6 Stunden lang auf 100° erhitzt; das auf Zusatz von Wasser sich dann abscheidende Oel wird mit Kalilauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt; bei 230° bis 240° geht Camphren über, bei höherer Temperatur ein Gemenge desselben mit Camphor, das von Neuem mit Schwefelsäure behandelt wird.

Camphren wird durch Kochen mit Schwefelsäure, sowie durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt; es entsteht hierbei jedoch nicht Camphor.

Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, giebt Camphren einen bei 170° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{12}$; mit Salpetersäure erhitzt, bildet es einen harzartigen Körper, der durch Auflösen in kohlensaurem Natron und Fällen mit Säure und Verdampfen der weingeistigen mit Thierkohle entfärbten Lösung Camphrensäure, $C_{18}H_8O_8$ giebt, eine weisse krystallinische Substanz, die geruch- und geschmacklos ist und sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Beim Erhitzen der Säure sublimirt ein Theil derselben als Anhydrid, ein Theil verkohlt. Von den Salzen der Camphrensäure ist das Barytsalz $2\,BaO\,.\,C_{18}H_6O_6$ amorph und in Wasser löslich; das Bleisalz $= 2\,PbO\,.\,C_{18}H_6O_6$ und das Silbersalz sind weisse Niederschläge.

Beim Erhitzen von 1 At. Camphren mit 1 At. Phosphorperchlorid bildet sich Chlorcamphryl, $C_{18}H_{13}Cl$; eine farblose neutrale Flüssigkeit von 1,03 specif. Gewicht und bei 205° siedend. Wird die Lösung von Camphren in Benzol mit Natrium und danach mit Jodmethyl behandelt, so entsteht Methylcamphren, $C_{18}H_{13}(C_2H_3)O_2$, eine farblose, gewürzhaft

[1]) Chautard, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 71, S. 310. Schwanert, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 298.

riechende, bei nahe 230° siedende Flüssigkeit. Bei Einwirkung von Chloracetyl auf die mit Natrium behandelte Lösung von Camphren entsteht Acetylcamphren, $C_{36}H_{27}(C_4H_3O_2)O_4$, ein dickflüssiges, unangenehm riechendes Oel von 0,95 specif. Gewicht, dessen Siedepunkt nahe 240° liegt (Schwanert).

Campholsäure. Das Product der Einwirkung von Kalium oder von Kalihydrat auf Camphor, welcher hauptsächlich bei höherem Druck entsteht [1]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{18}O_4$. Danach könnte diese Säure in die Oelsäurereihe gehören; sie ist aber der dorthin gehörenden Angelicasäure nicht homolog.

Die Campholsäure ist weiss krystallisirbar und sieht dann wie Camphor aus; sie ist sauer, wenig löslich in Wasser, doch ertheilt sie ihm einen schwachen aromatischen Geruch; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt beim Verdampfen, sie schmilzt bei 80° und siedet bei 250° ohne Zersetzung.

Um Campholsäure darzustellen, bringt man Camphor und Kali-Kalk in eine lange Verbrennungsreihe, verschliesst diese vollständig und erhitzt auf 300° bis 400°; die Masse wird dann mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit überschüssiger Säure versetzt, wonach die Campholsäure beim Erkalten krystallisirt. Die Campholsäure giebt bei der Destillation über wasserfreier Phosphorsäure Campholen, $C_{18}H_{16}$ (wahrscheinlich neben Kohlenoxyd), eine farblose Flüssigkeit, welche bei 135° siedet. Durch überschüssiges Kali wird die Campholsäure erst bei hoher Temperatur zersetzt; die Producte sind nicht näher untersucht; sie enthalten weder Essigsäure noch Caprylsäure.

Die campholsauren Salze sind $MO.C_{20}H_{17}O_3$. Campholsaurer Kalk, $CaO.C_{20}H_{17}O_3$, wird durch Fällen mit Chlorcalcium erhalten; es ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich viel leichter in kaltem als in kochendem Wasser löst; bei der trocknen Destillation bildet sich das Aceton dieser Säure Campholon, $C_{38}H_{34}O_2$.

Das durch Fällen erhaltene Silbersalz, $AgO.C_{20}H_{17}O_3$, bildet weisse käsige Flocken.

Camphin nennt Claus ein öliges Zersetzungsproduct aus Camphor durch Jod. Zusammensetzung: $C_{18}H_{16}$ (?) nach Gerhard ist es vielleicht unreines Cymen, $(C_{20}H_{14})$. Es wird aus dem Rohproduct (s. S. 312) durch Rectification über Kali-Kalk, zuletzt über Kalium erhalten. Es ist ein farbloses, leichtflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch, von 0,827 specif. Gewicht, welches bei 167° bis 170° siedet und sich leicht in Alkohol und Aether löst. Chlor zersetzt es leicht; es bilden sich ölartige Substitutionsproducte: Chlorcamphine, zuerst: $C_{18}H_{13}Cl_3$ und zuletzt $C_{18}H_{10}Cl_6$. Brom verhält sich wie Chlor.

Camphokreosot ist eine dem Kreosot ähnliche Flüssigkeit, leichter

[1]) Delalande, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 38, S. 337. Barth, Ebendas. Bd. 107, S. 249.

als Wasser, sonst dem Carvacrol (s. S. 298) ähnlich und vielleicht damit identisch, doch fehlt eine nähere Untersuchung.

Colophen nennt Claus ein aus Camphor und Jod erhaltenes dickflüssiges Oel von mildem Geschmack und veilchenartigem Geruch, welches nicht näher untersucht ist, daher seine Identität mit dem Colophen des Terpentinöls (Ditereben s. S. 270) nicht nachgewiesen.

Camphoresin. Der nicht flüchtige Rückstand bei Einwirkung von Jod auf Camphor, eine glasglänzende, geschmack- und geruchlose Masse; nach Claus $C_{22}H_{12}$ oder $C_{20}H_{12}$, löslich in starkem Alkohol, Aether oder Terpentinöl.

Camphinsäure[1]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}O_4$. Ein Product, welches sich neben Borneol bildet, wenn Camphor mit weingeistiger Kalilösung in zugeschmolzenen Glasröhren auf 180° bis 190° erhitzt wird:

$$\underbrace{2\,(C_{20}H_{16}O_2)}_{\text{Camphor}} + 2\,HO = \underbrace{C_{20}H_{18}O_2}_{\text{Borneol}} + \underbrace{C_{20}H_{16}O_4}_{\text{Camphinsäure.}}$$

Zur Darstellung wird die alkalische Lösung nach dem Erhitzen mit Wasser versetzt abgedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure nahezu neutralisirt und nach dem Verdampfen mit Alkohol ausgezogen; beim nochmaligen Verdampfen bleibt amorphes, leicht zerfliessliches camphinsaures Kali, aus welchem durch Schwefelsäure die Camphinsäure abgeschieden wird. Sie ist eine fast feste Masse, welche schwerer als Wasser und darin wenig löslich, leicht löslich in Alkohol ist. Salpetersäure zersetzt sie ohne Camphorsäure zu bilden. Die camphinsauren Alkalien sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in concentrirter Kalilauge; die wässerige Lösung fällt die Salze von Blei, Eisen, Zink, Kupfer und Silber, nicht die Erdalkalien.

Isomere Modificationen von Camphor.

Man hat Körper von der Zusammensetzung des Laurineencamphors auf verschiedene Art erhalten; diese zeigen, wenn auch oft wesentlich die gleichen chemischen Eigenschaften, zum Theil doch abweichende optische Eigenschaften; man unterscheidet danach optisch verschieden wirkende Camphor; manche Camphorarten sind noch nicht hinreichend untersucht, um zu entscheiden, ob sie als identisch mit Japancamphor anzunehmen seien, oder nicht.

Rechtsdrehender Camphor. 1. Aus dem bei der fractionirten Destillation von Rosmarinöl etwas über 200° übergehendem Oel scheidet sich beim Stehen Camphor ab, der rechts polarisirt, aber nur etwa $^2/_3$ so stark wie gewöhnlicher Camphor, dem er sich sonst ganz ähnlich verhält. Der flüssige Theil des Rosmarinöls giebt mit Salpetersäure behandelt noch mehr von diesem Camphor[2]).

[1]) Berthelot, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 110, S. 367. — [2]) Lallemand, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 57, S. 412.

2. Durch gemässigte Oxydation des aus Bernstein erhaltenen Borneols (S. 309) bildet sich ein Camphor, dessen Rotationsvermögen $[\alpha] = + 9^0$ ist[1]). Der durch fortgesetztes Kochen von Bernstein mit Salpetersäure von Döpping[2]) erhaltene Camphor scheint die gleiche Modification zu sein.

Linksdrehender Camphor. Der bei 200° bis 220° siedende Theil des Oels von *Matricaria parthenium* giebt beim Abkühlen auf — 10° Camphor, dessen Rotationsvermögen — 47,4° ist, der sonst aber alle Eigenschaften des Laurineencamphors hat[3]).

Der gleiche Camphor entsteht durch Oxydation des linksdrehenden Borneols (s. S. 309) aus Krappfuselöl[4]).

Optisch inactiver Camphor scheidet sich aus den ätherischen Oelen mehrerer zu den Labiaten gehörenden Pflanzen ab, so aus Lavendelöl (von *Lavandula angustifolia*).

Verschiedene andere Camphore sind nicht näher untersucht, so der Camphor, welcher sich aus dem Oel von Salbei, von Majorann, von *Mentha pulegium*, *M. viridis*, *Origanum vulgare* u. a. m. absetzt; der aus dem krystallisirten Camphen des Terpentinöls durch Oxydation mittelst Platinmohr erhaltene Camphor[5]); die Camphore, welche durch Oxydation des Oels von Salbei, Wurmsamen, Valerianwurzel und Rainfarrnblumen mit Salpetersäure, oder aus Rainfarrnöl mit Chromsäure dargestellt sind[6]); aus Sassafrasöl erhält man durch Behandeln mit Chlor und dann mit Kalk auch Camphor[7]), sowie aus Camphoröl mit Salpetersäure[8]).

Helenin.

Alantcamphor. Findet sich in der Wurzel von *Inula Helenium*, und scheidet sich häufig aus dem weingeistigen Extract oder der Tinctur aber meistens unrein ab. Zusammensetzung: $C_{42}H_{28}O_6$[9]).

Das Helenin bildet farblose, gewürzhaft schmeckende neutrale Krystalle, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether, in flüchtigen und fetten Oelen lösen; es schmilzt bei 72° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei 275° bis 280° kocht es, wobei ein kleiner Theil sich zersetzt.

---

[1]) Berthelot und Buignet: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 246. — [2]) Döpping, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 350. — [3]) Dessaignes und Chautard, Jahresber. 1853, S. 430, Ebendas. 1863, S. 555. — [4]) Jeanjean, Ebendas. 1856, S. 625. — [5]) Berthelot, Compt. rend. Bd. 47, S. 266; Jahresber. 1858, S. 441. — [6]) Rochleder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 1. Persoz, Berzelius' Jahresber. Bd. 23, S. 408. Vohl, Jahresber. 1853, S. 517. Gerhardt und Cahours, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 45, S. 40. — [7]) Faltin, Ebendas. Bd. 87, S. 376. — [8]) Macfarlane, Ebendas. Bd. 31, S. 72. — [9]) Gerhardt, Annal. d. chim. et phys. [2] Bd. 72, S, 163; [3] Bd. 12, S. 188; Berzelius' Jahresber. Bd. 25, S. 659. Vergl. Hoyer, Jahresber. 1864. S. 537; er giebt die Formel $C_{16}H_{14}O_5$; diese verlangt 12,8 Proc. Kohlenstoff weniger und 0,8 Proc. Wasserstoff mehr als Gerhardt's Formel, welche mit den Analysen von Gerhardt und Dumas vollkommen stimmt.

Das Helenin wird durch Auskochen der frischen Alantwurzeln mit Weingeist und Versetzen mit Wasser, oder durch Abdestilliren erhalten; es krystallisirt beim Erkalten des Rückstandes. Oder man destillirt die Wurzeln mit Wasser, wo dann das Helenin theils als Oel übergeht, theils aus dem wässerigen Destillat beim Stehen sich in Krystallen absetzt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es leicht gereinigt.

Das Helenin wird durch mässig verdünnte Salpetersäure nicht zersetzt; bei Einwirkung stärkerer Salpetersäure entsteht Nitrohelenin, $C_{42}H_{25}(NO_4)_3O_6$ (?), eine gelbe zerreibliche Masse, die sich leicht in Weingeist löst, sich aber nicht unzersetzt verflüchtigen lässt.

Concentrirte Schwefelsäure löst Helenin, beim Erwärmen wird es zersetzt; rauchende Schwefelsäure bildet Heleninschwefelsäure, deren Barytsalz leicht löslich und leicht zersetzbar ist. Beim Erhitzen von Helenin mit wasserfreier Phosphorsäure bildet sich unter Entwickelung von Kohlenoxyd Helenen, $C_{36}H_{24}$ oder $C_{38}H_{26}$, welches überdestillirt. Es ist ein farbloses Oel, riecht ähnlich wie Aceton, ist leichter als Wasser und siedet bei etwa 290°. Mit rauchender Schwefelsäure bildet es Helenenschwefelsäure, deren Barytsalz leicht löslich und nicht krystallisirbar ist.

Chlorgas zersetzt das geschmolzene Helenin; das so erhaltene Chlorhelenin, $C_{42}H_{24}Cl_4O_6$, ist ein gelbes Pulver, welches sich wenig in Wasser, leicht in heissem Weingeist und in Aether löst.

Das Helenin löst sich in Kalilauge ohne Veränderung zu erleiden; beim Schmelzen mit Kalihydrat wird ein Theil verkohlt, ein grosser Theil verflüchtigt sich unzersetzt; beim Erhitzen mit Kali und Kalk entweicht Wasserstoff. Concentrirte Essigsäure löst Helenin ohne Zersetzung. Salzsäuregas färbt es violett.

Cumarin.

Coumarin. Cumarylige Säure. Tonkacamphor; Tonkabohnenstearopten [1]). Ein flüchtiger aromatischer Körper, zuerst in den Tonkabohnen gefunden und für Benzoësäure gehalten. Nachdem er als eigenthümlich erkannt war, wurde er in verschiedenen Pflanzen, in *Asperula odorata*, in *Anthoxanthum odoratum*, in dem Kraut von *Orchis fusca*, in der Frucht von *Myroxylon toluiferum* u. s. w. gefunden; Cumarin soll

[1]) A. Vogel, Gilbert's Annal. Bd. 64, S. 161. Guibourt, Histoire des drogues simples. Boullay u. Boutron-Charlard, Journ. d. Pharm. Bd. 11, S. 480. Buchner, dessen Repert. Bd. 24, S. 126. Delalande, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 45, S. 332. Bleibtreu, Ebend. Bd. 59, S. 177. Fontana u. Guillemette, Ebend. Bd. 14, S. 324. Kossmann, Ebend. Bd. 52, S. 387. Gössmann, Ebend. Bd. 98, S. 66. Chiozza u. Frapoli, Ebend. Bd. 95. S. 252. Procter, Jahresber. 1860. S. 486. Gobley, Journ. de Pharm. [3] Bd. 17, S. 348. Bley, Archiv d. Pharm. Bd. 142, S. 32; Chem. Centralbl: 1858. S. 827. Zwenger u. Dronke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 147. Zwenger u. Bodenbender, Ebend. Bd. 126, S. 257; Chem. Centralbl. 1863. S. 803.

auch in den Datteln enthalten sein; in kleinen Krystallen findet es sich auf den Blättern von *Liastris odoratissima*; ob der krystallinische Ueberzug auf Vanille Cumarin sei, ist noch nicht bestimmt nachgewiesen. Der in dem Steinklee (*Melilotus officinalis*) enthaltene krystallinische Körper ward früher auch für reines Cumarin gehalten; nach Zwenger ist er aber eine Verbindung von Cumarin mit Melilotsäure (s. unten). Der in der Gartenraute und in den Fahamblättern (von *Angraecum fragrans*) enthaltene krystallinische Körper scheint auch nicht reines Cumarin zu sein, sondern eine Verbindung desselben, ob mit Melilotsäure oder mit einer anderen Säure bleibt noch zu untersuchen. Zusammensetzung des Cumarins: $C_{18}H_6O_4$.

Das Cumarin bildet sich künstlich bei Einwirkung von Salicylwasserstoff-Natrium auf Essigsäureanhydrid; die Reaction ist folgende [1]):

$$\underbrace{NaO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Salicyligs. Natron}} + \underbrace{C_8H_6O_6}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{NaO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Natron}} + \underbrace{C_{18}H_6O_4}_{\text{Cumarin}} + 2\,HO.$$

Demnach ist das Cumarin $\left.\begin{matrix} C_{14}H_3O_2 \\ C_4\ H_3O_2 \end{matrix}\right\}$ Acetyl-Diptyl nach Perkin.

Cumarin bildet farblose seideglänzende harte blätterige oder prismatische Krystalle von angenehm gewürzhaftem Geruch, der besonders beim Reiben zwischen den Fingern bemerkbar wird; es schmeckt warm und stechend, ist in etwa 400 Thln. kaltem oder 45 Thln. siedendem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, fetten oder flüchtigen Oelen; der Schmelzpunkt ist früher zu 40° bis 50°, von Zwenger und von Perkin 67° gefunden [2]); es verflüchtigt sich schon mit den Dämpfen des siedenden Wassers; für sich siedet es bei 270° (290° nach Perkin) und sublimirt in weissen Nadeln; der Dampf riecht nach bitteren Mandeln.

Das Cumarin wird aus den Tonkabohnen durch Ausziehen mit Aether oder durch Auskochen mit starkem Weingeist dargestellt; nach dem Abdampfen der Tinctur und Mischen des Rückstandes mit Wasser scheidet sich unreines Cumarin krystallinisch ab; durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder Weingeist mit Zusatz von Thierkohle wird reines Cumarin erhalten. 100 Grm. Tonkabohnen geben 1,4 Grm. Cumarin.

Das Cumarin ist unveränderlich an der Luft; Chlor und Brom geben weisse krystallinische Substitutionsproducte; bei der Behandlung mit in Alkohol gelöstem Jod entsteht eine bronzefarbige Substanz. Antimonperchlorid giebt eine gelbe krystallinische, Chlorantimon haltende Verbindung, deren empirische Formel $2\,(C_{18}H_6O_4).SbCl_5 + 2\,HCl$ ist, ob dieser Körper aber Cumarin oder Chlorcumarin, ob Antimonchlorid oder Perchlorid enthält, ist nicht bestimmt nachgewiesen. Concentrirte Salzsäure verändert Cumarin nicht; concentrirte Schwefelsäure verkohlt es; concen-

[1]) Perkin Journ. Chem. Society Bd. 6, S. 53; Chem. Centralbl. 1868. S. 296. — [2]) Gobley giebt den Schmelzpunkt des Cumarins zu 120° an, das ist der Schmelzpunkt von melilotsaurem Cumarin (s. S. 319).

trirte Salpetersäure bildet Nitrocumarin, $C_{18}H_5(NO_4)O_4$, welches weisse seideglänzende Nadeln bildet, sich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig in der Kälte und auch beim Sieden ziemlich schwierig löst und bei 170° schmilzt.

Das Nitrocumarin sublimirt bei hoher Temperatur unzersetzt; durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es zersetzt; durch Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure wird es zu Cumaramin, $C_{18}H_7NO_4$, einem in röthlich gelben langen Nadeln krystallisirenden basischen Körper, welcher sich in Wasser und Alkohol wenig in der Kälte, viel leichter bei Siedhitze löst, in Aether aber fast unlöslich ist; es schmilzt bei nahe 170° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in gelben Blättchen. Durch Kochen mit Aetzlauge wird es rasch zersetzt.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässeriges Cumarin soll auch Salicylsäure entstehen; nach Zwenger entsteht hierbei Hydrocumarsäure oder Melilotsäure (s. S. 320).

Verdünnte wässerige Kalilauge löst das Cumarin ohne Zersetzung; beim Erhitzen mit starker wässeriger oder weingeistiger Kalilösung bildet sich Cumarinsäure, $C_{18}H_8O_6$ (s. unten); beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure neben anderen Producten; nach Chiozza bildet sich hierbei zugleich essigsaures Salz:

$$\underbrace{C_{18}H_6O_4}_{\text{Cumarin}} + 2(KO.HO) + 2HO = \underbrace{KO.C_{14}H_5O_5}_{\substack{\text{Salicylsaures}\\ \text{Kali}}} + \underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\substack{\text{Essigsaures}\\ \text{Kali}}} + 2H.$$

Es kann sich hierbei aber auch durch weiter gehende Oxydation kohlensaures Salz bilden:

$$\underbrace{C_{18}H_6O_4}_{\text{Cumarin}} + 5KO + 9HO = \underbrace{KO.C_{14}H_5O_5}_{\text{Salicyls. Kali}} + 4KO.CO_2 + 10H.$$

Das Cumarin löst sich in wässerigen Säuren etwas leichter als in Wasser, es verbindet sich aber weder mit Säuren, noch mit Basen.

Cumarin wirkt in grösseren Gaben narkotisch; es geht unzersetzt in den Harn über.

Analog der Bildung von Cumarin aus salicyligsaurem Natron mittelst Essigsäureanhydrid entstehen durch homologe Säureanhydride dem Cumarin homologe Körper[1]): Butyro-Cumarin, $C_{22}H_{10}O_4$, ein krystallinischer Körper, der bei 70° schmilzt und über 290° siedet; Valero-Cumarin, $C_{24}H_{12}O_4$, bildet glänzende Krystalle, die bei 54° schmelzen und bei 301° unter geringer Zersetzung destilliren; diese Homologe geben bei der Zersetzung mit Kali die der Cumarinsäure homologen Butyro-Cumarinsäure und Valerocumarinsäure.

Der aus *Melilotus officinalis* dargestellte Körper, nach den früheren Untersuchungen für identisch mit dem Cumarin der Tonkabohnen gehal-

[1]) Perkin: Journ. Chem. Soc. Bd. 6, S. 56; Chem. Centralbl. 1868 S. 297.

ten, ist nach Zwenger, Droncke und Bodenbender eine Verbindung von Cumarin mit Melilotsäure oder Hydrocumarsäure: $C_{18}H_6O_4 . C_{18}H_{10}O_6 = C_{36}H_{16}O_{10}$. Das melilotsaure Cumarin bildet farblose glänzende Tafeln oder Blättchen; es riecht wie Cumarin und schmeckt gewürzhaft bitter, es reagirt sauer und unterscheidet sich dadurch von neutral reagirendem Cumarin. Es löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether; das melilotsaure Cumarin verflüchtigt sich beim langsamen Erhitzen ohne zu schmelzen, rasch erhitzt schmilzt es bei nahe 128°, mit etwas Wasser erhitzt schon bei 98°; die Dämpfe riechen wie Cumarin und zugleich etwas nach Zimmtöl. Das melilotsaure Cumarin wird aus dem wässerigen, zur Honigconsistenz eingedampften Extract des Krautes von *Melilotus officinalis* dargestellt, indem zuerst wiederholt mit Aether ausgezogen und der beim Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand einige Mal mit Wasser ausgekocht wird; es scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab, während in der Mutterlauge Melilotsäure und ein saures Oel zurückbleiben.

Das melilotsaure Cumarin wird durch Ammoniak schon in der Kälte zersetzt, indem sich melilotsaures Ammoniak bildet und gewöhnliches Cumarin abgeschieden wird. Das melilotsaure Cumarin reducirt Goldchlorid und ammoniakalische Silberlösung. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig weiss, durch Eisenchlorid rothbraun gefällt.

Wird melilotsaures Cumarin mit nicht zu viel Bleiessig gefällt, der Niederschlag nach dem Abwaschen mit Wasser getrocknet und mit Alkohol und Aether ausgezogen, und das Bleisalz in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so wird durch Abdampfen des Filtrats Melilotsäure oder Hydrocumarsäure[1]) erhalten, $C_{18}H_{10}O_6$. Reiner wird die Säure erhalten, wenn das Bleisalz durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zuerst gereinigt ward. Diese Säure entsteht auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf wässeriges Cumarin.

Die Melilotsäure ist isomer mit der Phloretinsäure (s. Bd. II, S. 354), unterscheidet sich aber von derselben durch den Schmelzpunkt (Phloretinsäure schmilzt bei 128° bis 130°), sowie durch die abweichenden Eigenschaften der Salze.

Die Hydrocumarsäure bildet kleine farblose Krystalle, die schwach aromatisch riechen, einen zusammenziehenden Geschmack und saure Reaction haben. Sie löst sich in Wasser (bei 18° in 20 Thln., bei 40° in 0,9 Thln.), Weingeist und Aether; sie schmeckt sauer und schmilzt bei 82°; beim Erhitzen wird sie zersetzt; es destillirt Wasser und ein zimmtartig riechendes Oel, während etwas Kohle zurückbleibt; beim Rectificiren des Oels über Chlorcalcium erstarrt das Destillat zu glänzenden Krystallen von Melilotsäure-Anhydrid, $C_{18}H_8O_4$, die bei 25° schmelzen und bei 272° unzersetzt destilliren. Das Anhydrid löst sich nicht in kaltem, wenig in

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. 5, S. 100; Chem. Centralbl. 1868. S. 401.

kochendem Wasser; beim längeren Erwärmen mit Wasser oder nach langem Stehen an der Luft geht es durch Wasseraufnahme wieder in Melilotsäure über. Bei Einwirkung von Ammoniakgas bildet sich Melilotsäure-Amid, $C_{18}H_9O_4.NH_2$, ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirender Körper.

Bei Einwirkung von Brom auf Melilotsäure bildet sich Dibrommelilotsäure, $C_{18}H_8Br_2O_6$, welche in feinen seideglänzenden fast weissen Nadeln krystallisirt, die bei 115° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Bei der Behandlung von Melilotsäure mit Salpetersäure entstehen gelbliche Nadeln von Dinitromelilotsäure ($C_{18}H_8[NO_4]_2O_6$), zuweilen neben etwas Oxalsäure. Die Nitrosäure schmilzt bei 155° und destillirt grösstentheils unzersetzt. Die Säure färbt organische Stoffe intensiv gelb, ähnlich wie Pikrinsäure.

Die Melilotsäure verbindet sich mit den Basen, zersetzt die Carbonate und löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung; ihre Salze sind meistens in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirbar. Die Salze sind: $MO.C_{18}H_9O_5$; die Salze der Alkalien und das Barytsalz sind in Wasser und Alkohol löslich; das Kalisalz, $KO.C_{18}H_9O_5$, bei 125° getrocknet, wird durch Verdampfen der wässerigen Lösung in blätterigen Krystallen erhalten. Das Ammoniaksalz bildet seideglänzende Nadeln. Das Barytsalz, $BaO.C_{18}H_9O_5 + 3HO$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln. Das Kalksalz ist selbst in der Wärme nur schwer löslich; ebenso das Kupfersalz, $CuO.C_{18}H_9O_5 + HO$, welches als spangrüner Niederschlag erhalten wurde. Das durch Fällen mit Bleiessig erhaltene Bleisalz, $PbO.C_{18}H_9O_5$, ist krystallinisch, unlöslich in Wasser und Weingeist, aber löslich in Bleiessig. Melilotsaures Zinkoxyd $ZnO.C_{18}H_9O_5 + HO$, krystallisirt aus siedendem Wasser in weissen Tafeln. Das Silbersalz, $AgO.C_{18}H_9O_5$, durch doppelte Zersetzung als käsiger Niederschlag erhalten, krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in feinen Nadeln.

Der Melilotsäure-Aether, $C_4H_5O.C_{18}H_9O_5$, aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt, bildet farblose klinorhombische Prismen, die bei 34° schmelzen und bei 273° sieden, und in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Cumarsäure oder Cumarinsäure, $C_{18}H_8O_6$, das Product der Einwirkung von Kalihydrat auf Cumarin entsteht einfach durch die Aufnahme der Elemente des Wassers. Die durch längeres Kochen des Cumarins mit wässeriger concentrirter Kalilauge dargestellte Säure wird durch Umkrystallisiren von den etwaigen Beimengungen, besonders Cumarin und Salicylsäure gereinigt. Die Cumarsäure bildet weisse spröde Krystallblättchen, welche bitter schmecken und sauer reagiren, sie löst sich in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether, schmilzt bei 190° und sublimirt bei höherer Temperatur in weissen Blättchen unter Zurücklassung eines braunen harzigen Rückstandes. Durch Einwirkung von Natriumamalgam geht sie in Hydrocumarsäure (Melilotsäure) über.

Die Cumarinsäure giebt bei längerem Kochen mit starker Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure, kohlensaures Kali und Wasserstoff (s. S. 319). Bei fortgesetzter Einwirkung von Kalihydrat wird durch Zerlegung der Salicylsäure auch Phenylalkohol neben Kohlensäure ($C_{14}H_6O_6 = C_{12}H_6O_2 + C_2O_4$) gebildet; daher bei Darstellung der Säure aus Cumarin neben Cumarinsäure gleichzeitig Salicylsäure und Phenylalkohol erhalten werden können.

Die Cumarinsäure zersetzt die kohlensauren Salze, die cumarinsauren Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser löslich; das cumarinsaure Blei ist ein weisser, das Silbersalz ein hellgelber Niederschlag; letzteres Salz aus neutralem Ammoniaksalz durch Silbernitrat gefällt ist $AgO.C_{18}H_7O_5$; es wird bei 100° nicht verändert.

Iriscamphor.

Ein flüchtiges, durch Destillation der Iriswurzel (von *Iris florentina*) mit Wasser erhaltenes Product[1]). Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}O_4$. Es scheidet sich auf dem Wasser in weissen Schuppen ab, die sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist lösen, und aus dieser nach Veilchen riechenden Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiren.

Anemonin.

Anemonencamphor. Pulsatillencampher. Ein flüchtiges Product aus verschiedenen Ranunculaceen, *Anemone pulsatilla* und *pratensis*, *R. flammula*, *R. bulbosus* u. a. Zusammensetzung: $C_{10}H_{12}O_{12}$.

Das Anemonin krystallisirt in farblosen glänzenden und zerreiblichen Säulen; es ist geruchlos, schmeckt nur im geschmolzenen Zustande beissend und brennend und macht die Zunge für mehrere Tage unempfindlich; es löst sich kaum in kaltem und wenig in heissem Wasser; es löst sich auch in Weingeist und Aether in der Kälte kaum, reichlicher in der Hitze, worauf es beim Erkalten wieder herauskrystallisirt. Es löst sich in Chloroform, in heissen flüchtigen und fetten Oelen.

Aus dem über Anemonkraut destillirtem Wasser, welches einen scharfen Geschmack und Geruch hat, setzen sich besonders nach mehrmaligem Cohobiren Krystalle von Anemonin gemengt mit amorpher Anemonsäure ab; durch Auflösen in Weingeist und Umkrystallisiren wird das Anemonin rein erhalten.

Oder man schüttelt das über frisches Kraut von blühender *Anemone pratensis* destillirte Wasser mit $^1/_{10}$ Chloroform und krystallisirt den beim Verdampfen bleibenden Rückstand aus Alkohol um.

Das Anemonin ist in dem Kraut und dem frischen Destillat, wie es scheint, nicht fertig gebildet enthalten; wird das frisch destillirte Wasser

[1]) Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 15, S. 158.

mit Aether geschüttelt, so löst dieses ein ätherisches scharfes Oel auf, welches in Berührung mit Wasser sich in Anemon und Anemonsäure spalten soll (?).

Das Anemonin fängt schon bei etwa 150° an sich gelb zu färben und zu zersetzen; es verkohlt erst über 300°; beim Erhitzen mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure. Es löst sich in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe, damit neutrale amorphe Producte bildend, anemoninsaure Salze; aus dem Barytsalz lässt sich eine gelbe krystallisirbare Substanz abscheiden.

Beim Kochen von Anemonin mit Wasser und Bleioxyd oder Silberoxyd scheiden sich aus den heiss filtrirten Flüssigkeiten krystallisirbare Verbindungen des Anemonins mit den Oxyden ab; die Bleiverbindung ist $2\,PbO\,.\,C_{30}H_{12}O_{12}$.

Das Anemonin ist giftig.

Die neben dem Anemonin aus dem wässerigen Destillat sich absetzende Anemonsäure, $C_{30}H_{14}O_{14}$, ist ein weisses amorphes geschmackloses Pulver; es löst sich weder in Wasser, noch in Weingeist oder Aether; es ist nicht flüchtig; durch Einwirkung von Basen wird es in eine nicht lösliche gelbe oder braune Masse verwandelt, während die alkalische Lösung sich auch färbt [1]).

Cubebin.

Cubebencamphor. Ein krystallinischer Bestandtheil der Cubeben von *Piper Cubeba*, welcher sich zuweilen aus dem ätherischen Extract absetzt. Zusammensetzung: $C_{20}H_{10}O_6$.

Das Cubebin krystallisirt in kleinen farblosen glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche geruch- und geschmacklos sind und sich selbst in kochendem Wasser nur wenig lösen; sie lösen sich in nahe 200 Thln. kaltem oder 10 Thln. kochendem Weingeist, in 26 Thln. Aether von 12°; wenig in Chloroform, leichter in flüchtigen und fetten Oelen.

Man benutzt zur Darstellung von Cubebin am besten die zur Destillation von flüchtigem Oel verwendeten Cubeben, indem man sie nach dem Trocknen mit Weingeist extrahirt, die Flüssigkeit eindampft, und mit Kalilauge behandelt, der Rückstand, unreines Cubebin, wird mit Wasser abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

---

[1]) Heyer, Crell's neue Entd. Bd. 4, S. 42. Schwarz, Mag. f. Pharm. Bd. 10 S. 193; Bd. 19, S. 168. Fehling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 38, S. 278. J. Müller, Pharm. Centralbl. 1850. S. 618. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 209. Dobrashinsky, Buchn. N. Repert. [3] Bd. 13, S. 560; Chem. Centralbl. 1865. S. 781. Löwig u. Weidmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 32, S. 276, fanden für Anemonin die Zusammensetzung $C_7H_3O_4$; es soll in Berührung mit Basen sich in Anemoninsäure: $C_7H_5O_6$ verwandeln. Die Abweichungen in der Zusammensetzung und den Eigenschaften von dem oben beschriebenen Anemonin sind nicht erklärt.

Das Cubebin löst sich in heisser Essigsäure, daraus beim Erkalten krystallisirend. Es schmilzt bei 120° und zersetzt sich dabei; es wird durch heisse Salzsäure nicht verändert; auch durch wässerige Alkalien wird es nicht verändert, noch bildet es damit eine Verbindung [1]).

Asaron.

Haselwurzcamphor. Asarit [2]). Ein Bestandtheil der Wurzel von *Asarum Europaeum*. Zusammensetzung: $C_{40}H_{26}O_{10}$. Das Asaron krystallisirt in farblosen durchsichtigen Prismen, nach Görz schmeckt und riecht es camphorartig, nach Gräger ist es geschmack- und geruchlos; es löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen; es schmilzt bei 40° (bei 70° nach Gräger); in geringer Menge vorsichtig erhitzt, sublimirt es zum grossen Theil unzersetzt.

Asaron setzt sich beim Destilliren von Wasser über Asarumwurzel theils im Hals der Retorte schon an, theils scheidet es sich aus dem wässerigen Destillat ab. Es wird beim Erhitzen auf 280° bis 300° zersetzt; beim längeren Kochen mit Weingeist verwandelt es sich in eine rothe amorphe harzige Masse.

Asaron wird durch Erhitzen mit Salpetersäure, Chromsäure oder Schwefelsäure zersetzt. Chlor bildet ein Substitutionsproduct.

Urson.

Bestandtheil der Blätter von *Arbutus Uva ursi*. Zusammensetzung: $C_{40}H_{34}O_4$. Das Urson [3]) bildet farblose seideglänzende Krystallnadeln, welche sich schwierig in Weingeist und Aether lösen, in Wasser, wässerigen Säuren und Alkalien unlöslich sind. Urson schmilzt bei 200° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei höherer Temperatur sublimirt es anscheinend unverändert.

Urson ist in dem in Wasser unlöslichen Theil des weingeistigen Extracts der Blätter von *Arbutus Uva ursi* enthalten (s. Arbutin, Darstellung S. 99). Durch Abwaschen des Rückstandes mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein dargestellt.

Das Urson wird durch Erhitzen mit Säuren zersetzt.

---

[1]) Monheim, Buchn. Repert. Bd. 44, S. 199. Steer, Ebend. Bd. 61, S. 85; Bd. 71, S. 119. Soubeiran u. Capitaine, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 31, S. 190. Schuck, Buchner's neues Repert. Bd. 1, S. 213. Engelhardt, Ebend. Bd. 3, S. 1. — [2]) Lassaigne u. Feneulle, Neues Trommsd. Journ. Bd. 5, 2, S. 72. Sell u. Blanchet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 296. Gräger, Jahresber. Bd. 12, S. 240. Schmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 53, S. 156. — [3]) Trommsdorff, Chem. Centralbl. 1855. S. 115. Hlasiwetz, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 66, S. 123.

Xanthoxylin.

Ein im japanischen Pfeffer, der Frucht von *Xanthoxylum piperatum*, enthaltener Körper [1]). Zusammensetzung: $C_{40}H_{24}O_{16}$. Es bildet farblose glänzende neutrale Krystalle, die schwach nach Stearin riechen und gewürzhaft schmecken; es löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether; es schmilzt bei 80° und lässt sich bei höherer Temperatur destilliren.

Das Xanthoxylin geht beim Destilliren des zerquetschten Pfeffers mit Wasser über, gemengt mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff, dem Xanthoxylen, und Wasser; durch Abdestilliren des Kohlenwasserstoffs bei 130° und Krystallisiren wird das Xanthoxylin rein erhalten. Es giebt mit Salpetersäure Oxalsäure.

Das Xanthoxylen, $C_{20}H_{16}$, ist ein farbloses stark lichtbrechendes Oel von gewürzhaftem Geruch; es ist leichter als Wasser und siedet bei 162°. Es giebt mit Salzsäure eine flüssige Verbindung.

Schwefelhaltende ätherische Oele.

An die sauerstoffhaltenden Oele reihen sich diejenigen an, welche Schwefel enthalten; sie werden vorzugsweise aus zu den Cruciferen gehörenden Pflanzen erhalten. Die am genauesten untersuchten hierher gehörenden Oele sind das Knoblauchöl und das Senföl; das erstere hauptsächlich Allylsulfuret und vielleicht Allyloxyd enthaltend (vergl. den Artikel Bd. I, S. 381), das Senföl hauptsächlich Allylrhodanür enthaltend (vergl. Bd. I, S. 373). Allylsulfuret oder ähnliche Verbindungen finden sich namentlich noch im ätherischen Oel von Kraut und Samen von *Iberis amara*, von Kraut der *Alliaria officinalis*, von Wurzel und Samen von *Raphanus sativus*, dem Kraut von *Thlaspi arvense* u. a. m. — Allylrhodanür findet sich vielleicht zum Theil neben dem Sulfuret im ätherischen Oel des Meerrettigs und des Löffelkrauts und der frischen Wurzeln von *Alliaria officinalis*, des Samen von *Capsella bursa pastoris*, von *Sisymbrium officinale* u. s. w. Das ätherische Oel aus *Asa foetida* ist dem Knoblauchöl ähnlich, enthält vielleicht ein Polysulfuret von Allyl. Einige dieser Oele sind fertig gebildet in den Pflanzentheilen enthalten, die meisten vielleicht bilden sich erst bei Einwirkung von Wasser auf gewisse Pflanzenbestandtheile (vergl. Allylrhodanür Bd. I, S. 373). Viele dieser Oele riechen scharf und bringen auf der Haut eine Röthung hervor.

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 89, S. 251; Bd. 104, S. 326.

Durch trockene Destillation erhaltene Oele und ähnliche Producte.

Steinöl.

Erdöl, Petroleum[1]). *Oleum petrae.* Ein an vielen Orten aus der Erde hervorquellendes Oel, so bei Baku am kaspischen Meer, bei Amiano in Italien, Tegernsee in Bayern, bei Sehnde in Hannover, in Galizien, verschiedenen Orten Chinas und Indiens, in reichlichster Menge besonders in Pennsylvanien und Canada und anderen Gegenden Nordamerikas.

Das rohe Erdöl ist immer ein Gemenge von flüchtigen und nicht flüchtigen Substanzen; das rectificirte Oel ist ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe. Das amerikanische Oel, welches am genauesten untersucht ist, enthält hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, C_nH_{n+2}, eine kleine Menge Benzol und Homologe; zuweilen auch in geringer Menge Verbindungen der Phenylreihe; ausserdem nicht flüchtige feste Substanzen wie Paraffin und ähnliche Körper. Manche Erdöle enthalten auch von den Kohlenwasserstoffen C_nH_n.

Der flüchtigere Theil des amerikanischen Erdöls enthält nach Pelouze und Cahours besonders folgende Kohlenwasserstoffe:

Aethylwasserstoff	C_4H_6	farbloses Gas				
Propylwasserstoff	C_6H_8	bei gewöhnl. Temperatur farbloses Gas von 1,6 specif. Gewicht; bei — 25° farblose fast geruchlose Flüssigkeit von 0,61 specif. Gew.				
Butylwasserstoff	C_8H_{10}	specif. Gewicht		0,600	Siedepunkt gegen	0°
Amylwasserstoff	$C_{10}H_{12}$	„	„	0,628	„ „	30°
Capronylwasserstoff	$C_{12}H_{14}$	„	„	0,669	„ „	68°
Oenanthylwasserstoff	$C_{14}H_{16}$	„	„	0,699	„ „	93°
Caprylwasserstoff	$C_{16}H_{18}$	„	„	0,726	„ „	117°
Pelargylwasserstoff	$C_{18}H_{20}$	„	„	0,741	„ „	137°
Rutylwasserstoff	$C_{20}H_{22}$	„	„	0,757	„ „	160°
Undecylwasserstoff	$C_{22}H_{24}$	„	„	0,766	„ „	181°
Laurylwasserstoff	$C_{24}H_{26}$	„	„	0,778	„ „	199°
Coccinylwasserstoff	$C_{26}H_{28}$	„	„	0,796	„ „	219°
Myristylwasserstoff	$C_{28}H_{30}$	„	„	0,809	„ „	238°
Benylwasserstoff	$C_{30}H_{32}$	„	„	0,825	„ „	260°
Palmitylwasserstoff	$C_{32}H_{34}$	„	„	—	„ „	280°

[1]) Ueber Rangoontheer s. Christison und Gregory, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 4, S. 1. — Warren de la Rue und Müller; Ebendas. Bd. 70, S. 300. — Warren und Storer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 102, S. 441.

Persisches Oel: Unverdorben, Schweigg. Journ. Bd. 57, S. 243. — Hess, Poggend. Annal. Bd. 34, S. 417. — Blanchet und Sell, Annal. d. Pharm. Bd. 6, S. 309.

Beim fractionirten Destilliren des aus Rangoontheer erhaltenen Oels destilliren bei 100° bis 125° Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich Oenanthyl- und Caprylwasserstoff gemengt mit Toluol und mit Oelen von der Zusammensetzung C_nH_n; zwischen 140° und 150° kommt Xylol und Pelargonylwasserstoff; über 150° bis 170° destillirt Pelargonen und Isocumol; bei 175° Rutylen $C_{20}H_{20}$ specif. Gewicht = 0,82; bei 190° Margarylen $C_{22}H_{22}$ = 0,84 specif. Gewicht; bei 215° Laurylen $C_{24}H_{24}$ von 0,85 specif. Gewicht; bei 230° Coccinylen $C_{26}H_{26}$ = 0,84 specif. Gewicht. Aus dem über 209° siedenden Oele wird durch Abkühlen auf — 20° Naphtalin krystallisirt erhalten.

Nach Schorlemmer enthält das flüchtige Oel zwei Reihen isomerer Oele von der Zusammensetzung C_nH_{n+2}, deren Siedepunkt um etwa 7° differirt; er fand einen Heptylwasserstoff $C_{14}H_{16}$ von 0,715 specif. Gewicht, mit dem Siedepunkt 91°.

Das rohe Erdöl ist bald mehr bald weniger braun und dünnflüssig, sein specif. Gewicht ist 0,85 oder höher; beim Stehen an der Luft entwickeln sich bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe der flüchtigsten Kohlenwasserstoffe; durch fractionirte Destillation trennt man die flüchtigsten Antheile von den weniger und den nicht flüchtigen. Die flüchtigeren Oele kommen als Petroleumäther und verschiedenen anderen Namen, die weniger flüchtigen als das gewöhnliche zur Beleuchtung dienende Erdöl oder Steinöl in den Handel; aus dem nicht flüchtigen Rückstand wird hauptsächlich Paraffin oder Leuchtgas dargestellt.

Der Petroleumäther, auch wohl als Canadol bezeichnet, ist farblos von etwa 0,72 specif. Gewicht, er verdampft in reichlicher Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur und der Dampf lässt sich leicht entzünden; mit Luft gemengt giebt der Dampf ein leicht entzündliches und heftig explodirendes Knallgas. Der Petroleumäther dient zum Auflösen von Fetten, Harzen, Kautschuk u. dergl., auch wohl als Leuchtmaterial in besonderen Lampen (Ligroinlampen).

Das gereinigte Erdöl ist farblos oder gelblich, zuweilen schwach fluorescirend von 0,82 specif. Gewicht, es verdampft nicht merkbar bei gewöhnlicher Temperatur; erst nach dem Erhitzen auf 40° bis 45° bilden sich entzündliche Dämpfe. Dieses Erdöl dient in den Laboratorien zum Aufbewahren von Kalium und Natrium; es wird jetzt allgemein in grosser

---

Amerikanisches Oel: Pelouze und Cahours, Annal. de chim. et de phys. [4] Bd. 1, S. 1. — Schorlemmer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 311; Bd. 136, S. 268. — Warren, Chem. Centralbl. 1865, S. 1118. — Ronald's Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94, S. 420. — Lefebvre: Compt. rend. Bd. 67, S. 1352.

Oele von verschiedenen Orten: Kobell, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 8, S. 305. — Pelletier und Walter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 36, S. 335. — Bussenius und Eisenstuck, Ebendas. Bd. 113, S. 151. — Uelsmann, Ebendas. Bd. 114, S. 279. — Freund und Pebal, Ebendas. Bd. 115, S. 19. — Tuttschew, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 93, S. 394.

Menge als Leuchtmaterial verwendet. Die Versuche, das rohe Oel als Heizmaterial zu verwenden, haben noch nicht zu bestimmten Resultaten geführt.

Anthracen.

Paranaphtalin[1]). Ein dem Naphtalin sich anreihender fester Kohlenwasserstoff. Formel: $C_{28}H_{10}$. Anthracen findet sich in dem schwerer flüchtigen Theil des Steinkohlentheers; es bildet sich neben anderen Kohlenwasserstoffen vielfach bei Zersetzung organischer Körper bei hoher Temperatur. Nach Limpricht[2]) wird dieser Körper auch aus Chlorbenzyl, $C_{14}H_7Cl$, erhalten, wenn dasselbe mit Wasser auf 180° erhitzt wird; es bilden sich hier Salzsäure, Anthracen und ein bei 260° bis 270° siedendes Oel. Berthelot[3]) erhielt Anthracen durch Synthese, indem er Benzol mit Aethylen ($2C_{12}H_6 + C_4H_4 = C_{28}H_{10} + 6H$); oder Styrol mit Benzol erhitzte ($C_{16}H_8 + C_{12}H_6 = C_{28}H_{10} + 4H$); sowie beim Glühen von Aethylen mit Chrysen. Endlich bildet sich Anthracen auch durch Reduction von Alizarin ($C_{28}H_8O_8$), von Purpurin ($C_{28}H_8O_{10}$) und von Chrysophansäure ($C_{28}H_8O_8$) mit Zinkstaub[4]). Fritzsche bezweifelt, ob alle diese isomeren und ähnlichen Kohlenwasserstoffe auch wirklich identisch sind[5]).

Anthracen krystallisirt in grossen durchsichtigen, farblosen Blättchen, welche im reflectirten Licht violettblaue Fluorescenz zeigen, im reinen Zustande geruchlos und geschmacklos sind, sich nicht in Wasser, aber leicht in kochendem Alkohol, sowie reichlich in Aether, Benzol, Terpentinöl und anderen flüchtigen Oelen lösen. Anthracen schmilzt bei etwa 210° (nach Anderson bei 213°, nach Dumas und Laurent bei 180°); es destillirt bei nahe 350°, sublimirt aber langsam schon selbst bei 100°, leichter bei etwas höherer Temperatur.

Zur Gewinnung von Anthracen aus Steinkohlentheer wird der weniger flüchtige Theil des Theers destillirt, wobei das zwischen 340° und 360° übergehende Destillat für sich aufgefangen wird; durch nochmalige Destillation werden die unter 350° flüchtigen Producte getrennt, und der Rückstand durch wiederholte Krystallisation aus Benzol, zuletzt aus

---

[1]) Dumas und Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 50, S. 187; Bd. 60, S. 220; Bd. 72, S. 418. — Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 73, S. 286; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 109, S. 249; Chem. Centralbl. 1867, S. 469; 1868, S. 60. — Anderson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, S. 294; Chem. Centralbl. 1862, S. 747.

[2]) Limpricht, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139, S. 309. — [3]) Berthelot, Ebendas. Bd. 142, S. 254; Suppltbd. 5, S. 375; Compt. rend. Bd. 63, S. 788; Chem. Centralbl. 1867, S. 817 und 823; 1028, 1030. [4]) Graebe und Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868; S. 49, S. 104, S. 186. — [5]) Nach der neuesten Mittheilung hält Fritzsche das Anthracen von Limpricht und von Graebe für ein Gemenge von zwei Kohlenwasserstoffen, Photen, bei 210° schmelzend, und Phosen, bei 193° schmelzend, deren Lösungen durch Einwirkung von Licht Molecularumsetzungen erleiden (Compt. rend. de l'ac. Bd. 67, S. 1105).

Alkohol gereinigt; die Krystalle werden abgepresst und nach dem Trocknen bei niedriger Temperatur sublimirt.

Das unreine Anthracen kann durch Auflösen in Benzol unter Zusatz von Pikrinsäure gereinigt werden; die sich abscheidenden rothen Krystalle werden durch wässeriges Ammoniak zersetzt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das pikrinsaure Anthracen, $C_{28}H_{10} + 2\,C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$, in der angegebenen Weise dargestellt, oder durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in einer bei 30° bis 40° gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol krystallisirt erhalten, bildet schöne rubinrothe Krystalle, die schon durch Wasser oder Alkohol, leichter durch wässerige Alkalien zersetzt werden.

Durch Einwirkung von Chlor geht das Anthracen zuerst in Anthracendichlorid, $C_{28}H_{10}Cl_2$, über, welches aus Aether in gelblichen schmelzbaren und flüchtigen Nadeln krystallisirt, die durch Behandeln mit weingeistigem Kali in das Chloranthracen, $C_{28}H_9Cl$, übergehen.

Bei Einwirkung von Brom auf in Aether gelöstes Anthracen entsteht eine gelbe Bromverbindung. Bei Einwirkung von 1 oder 2 At. Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthracen entsteht Dibromanthracen, $C_{28}H_8Br_2$, ein in gelben Nadeln krystallisirbarer Körper, der sich schwierig in Alkohol und Aether, leichter in Benzol löst und bei 221° schmilzt. Lässt man Bromgas längere Zeit auf Anthracen einwirken, so wird durch Umkrystallisiren des braunen Products aus Benzol Hexabromanthracen $C_{28}H_4B_6$ in farblosen Krystallen erhalten; dieses Bromid ist wenig in Alkohol löslich, es schmilzt bei 182°, bräunt sich dabei durch Abscheidung von Brom. Beim Erhitzen des Bromürs mit alkoholischer Kalilösung entsteht ein Bromid $C_{28}H_8Br_4$, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkohol und selbst in heissem Benzol wenig löslich sind, und bei 238° unter Zersetzung schmelzen.

Beim Kochen mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht wird Anthracen zu Oxanthracen oder Anthrachinon $C_{28}H_8O_4$ oxydirt; dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in neutralen röthlichgelben Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol oder Benzol schwerlöslich sind; sie schmelzen bei 275° und verflüchtigen sich beim Erhitzen unzersetzt; die meisten Säuren, sowie Kalilauge wirken nicht verändernd darauf ein; selbst beim Erhitzen mit trocknem Kalk sublimirt es ohne Zersetzung. Beim längeren Kochen mit starker Salpetersäure wird das Oxanthracen nitrirt; beim Umkrystallisiren des Products aus Alkohol oder Aether wird hauptsächlich Dinitroxanthracen $C_{28}H_6(NO_4)_2O_4$ erhalten; zugleich entstehen höhere Nitroverbindungen. Neben diesen Körpern bildet sich, reichlicher bei länger fortgesetztem Kochen, ein gelbes in Wasser lösliches saures Product, die Anthracensäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Anthracensulfosäure, deren Bleisalz $PbO.C_{28}H_9S_2O_5$ in gelblich weissen Säulen krystallisirt.

Mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Glasrohr auf 150° bis 160°

erhitzt geht das Anthracen zuerst in Anthracendihydrür $C_{28}H_{12}$ über; bei längerer Einwirkung bildet sich das Tetrahydrür $C_{28}H_{14}$.

Das Anthracendihydrür $C_{28}H_{12}$ ist isomer mit dem Stilben von Laurent; es löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus in schönen Nadeln; es schmilzt bei 106°, und siedet bei 302°, verflüchtigt sich aber schon beim Kochen mit Wasser. Bis zum Rothglühen erhitzt zerfällt es in Anthracen und Wasserstoff; mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt giebt es Oxanthracen.

Chrysen.

Triphenylen[1]). Ein Kohlenwasserstoff, $C_{36}H_{12}$ oder $(C_{12}H_4)_3$, der sich im Steinkohlentheer findet, der sich aber auch bei der trocknen Destillation von Fett und von Bernstein bildet; nach Berthelot entsteht er auch, wenn man die Dämpfe von Benzol durch eine glühende Porzellanröhre hindurchleitet.

Chrysen bildet gelbe geruchlose Krystallblättchen, die in Wasser und Alkohol unlöslich, selbst in Aether wenig löslich sind, leichter in siedendem Terpentinöl oder Benzol. Es schmilzt bei 240° und destillirt über 360° unzersetzt.

Das Chrysen ist in dem weniger flüchtigen Theil von Steinkohlentheer enthalten, und findet sich besonders im Retortenhals als Sublimat, wenn der Theer bis zur Verkohlung destillirt ward; durch Auswaschen mit kaltem Aether und Umkrystallisiren aus Benzol wird es gereinigt.

Chrysen bildet mit Pikrinsäure in Alkohol gelöst eine in gelben oder röthlichbraunen Krystallnadeln sich abscheidende Verbindung $C_{36}H_{12}.C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$, welche durch Ammoniak leicht zerlegt wird.

Chrysen wird durch Brom in Bromchrysen verwandelt; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe; mit concentrirter Salpetersäure erhitzt bildet sich Trinitrochrysen $C_{36}H_9(NO_4)_3$, ein gelber Körper, der in Wasser unlöslich ist und auch in Alkohol und Aether sich wenig löst.

Mit Wasserstoffgas durch eine lebhaft glühende Röhre geleitet, wird Chrysen zerlegt unter Bildung von Benzol und Diphenyl; mit Aethylengas geglüht soll sich Anthracen und Benzol bilden.

Pyren

nennt Laurent[2]) einen Kohlenwasserstoff, der neben Chrysen bei der trocknen Destillation von Theer bei höherer Temperatur erhalten wird, und nach ihm die Zusammensetzung: $C_{30}H_{12}$ hat; er bildet farblose Kry-

[1]) Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 66, S. 136. — Pelletier und Walter, Journ. für prakt. Chem. Bd. 31, S. 114. Williams, Ebendas. Bd. 67, S. 248. — Berthelot, Bullet. de la soc. chim. [2] Bd. 7, S. 231. —

[2]) Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 66, S. 146.

stallblättchen, ist leichter löslich in Aether als Chrysen, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, leichtlöslich in heissem Terpentinöl; er schmilzt bei 170° bis 180°, destillirt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich ein sprödes gelblichrothes Harz, das Binitropyren $C_{30}H_{10}(NO_4)_2$, welches in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwerlöslich ist.

Benzerythren ist nach Berthelot ein im letzten Destillate von rohem Anthracen und im Retortenrückstand enthaltener Kohlenwasserstoff, der mit Pikrinsäure eine Verbindung bildet, die sich in braunen Körnchen abscheidet.

Chrysogen nennt Fritzsche [1]) einen im Steinkohlentheer enthaltenen gelbrothen Farbstoff, der oft farblosen Kohlenwasserstoffen hartnäckig anhängend sie gelb färbt. Er löst sich schwer in Alkohol und Aether, und selbst bei Siedhitze erst in 500 Thln. Benzol.

Idryl [2]) ein Kohlenwasserstoff ($C_{42}H_{14}$?), aus dem Strupp, einer mit Quecksilbererz vermischten schwarzen Masse, welche bei der Destillation von Idrialinerz erhalten wird. Das Idryl ist eine farblose krystallinische, bei 86° schmelzende Masse, die sich in siedendem Aether, Weingeist oder Terpentinöl reichlich löst.

Reten.

Ein im Theer von harzreichem Fichtenholz enthaltener Kohlenwasserstoff [3]), welcher sich aus dem schweren Theeröl beim Stehen abscheidet. Formel: $C_{36}H_{18}$ ($C_{30}H_{16}$ nach Fehling und Knauss). Es scheint identisch zu sein mit einem Kohlenwasserstoff, der sich im Fichtelit und im Scheererit findet, sowie mit dem Phylloretin, einem Bestandtheil des Xyloretins, dem Harz eines auf dem Torfmoor in Dänemark sich findenden fossilen Fichtenholzes.

Das Reten bildet glänzende, der Borsäure ähnliche Blättchen, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist oder Aether, in flüchtigen oder fetten Oelen lösen. Das Reten schmilzt bei nahe 100°, es ist nach dem Erkalten krystallinisch, siedet über 360° und destillirt zum Theil unverändert über, der Rückstand verkohlt; es sublimirt schon etwas über 100° in lockeren weissen glänzenden Blättchen. — Das Reten bildet mit Pikrinsäure eine Verbindung $C_{36}H_{18}.C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$, welche in gelben Nadeln krystallisirt. Aus der Lösung von Reten und Pikrinsäure in Benzol scheiden sich Krystalle ab, welche ausser Reten und Pikrinsäure noch 1 At. Benzol enthalten, das sie an der Luft vollständig verlieren.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, S. 29. — [2]) Boedecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 52, S. 100. — [3]) Knauss, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 391. — Fehling, Ebendas. S. 388. — Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 281; Bd. 82, S. 321.

Chlor zersetzt das Reten beim Erwärmen, es bildet sich ein amorphes, leicht schmelzbares Substitutionsproduct. Salpetersäure bildet hauptsächlich harzartige Substanzen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen; es bildet sich durch Ammoniak fällbares Sulforeten und mehrere Sulfosäuren. Das Sulforeten $C_{36}H_{20}S_2O_8$ löst sich leicht in kochendem Wasser oder Weingeist, es scheidet sich aus ersterer Lösung in Blättchen, aus letzterer pulverförmig ab; es zersetzt sich schon beim Schmelzen. Die Lösung des Retens in Schwefelsäure enthält ausserdem hauptsächlich Retendisulfosäure, deren Bleisalz, $2PbO.C_{36}H_{16}.S_4O_{10}$, nur in kochendem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in weissen Flocken abscheidet; das in Nadeln krystallisirende Barytsalz, $2BaO.C_{36}H_{16}S_4O_{10} + 10HO$, verliert das Krystallwasser erst bei 175° vollständig, und nimmt es dann an feuchter Luft wieder auf.

Neben der Disulfosäure entsteht gleichzeitig eine Trisulfosäure, deren Bleisalz, $3PbO.C_{36}H_{15}.S_6O_{15}$, sehr leicht in kaltem wie in heissem Wasser löslich ist.

Beim Erhitzen von 1 Reten mit 2 Thln. Kalibichromat, 8 Thln. englischer Schwefelsäure und $2^1/_2$ Vol. Wasser [1]) bildet sich neben Essigsäure und etwas Phtalsäure Dioxyretisten $C_{32}H_{14}O_2$, ein ziegelrothes Pulver, das sich in Alkohol, leichter in Aether oder Benzol löst, bei 195° schmilzt, und wenig sublimirbar ist. Mit Brom erhitzt bildet es Bromdioxyretisten $C_{32}H_{13}BrO_2$, welches bei 212° schmilzt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt Dioxyretisten den in glänzenden Blättchen krystallisirenden Kohlenwasserstoff: Retisten $C_{32}H_{14}$, welcher mit Pikrinsäure eine in gelbrothen Nadeln krystallisirende Verbindung giebt.

Paraffin.

Mit diesem Namen [2]) werden verschiedene feste Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die noch nicht genauer untersucht und unterschieden sind. Die Zusammensetzung des Paraffins ist C_nH_n, vielleicht $C_{40}H_{42}$, oder überhaupt C_nH_{n+2}; es ist meistens wohl ein Gemenge von verschiedenen vielleicht homologen Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich aus der Reihe des Sumpfgases. Das Paraffin ward von Reichenbach (1830) als Bestandtheil des Holztheeres entdeckt, später fand man es im Theer von Torf, von Braun- und Steinkohlen und von bituminösem Schiefer, wie in manchen Erdharzen (Ozokerit von Galizien, im Neftdagil von Tscheligen Inseln im caspischen Meer; in dem Erdöl von Amerika, von Sehnde und von Rangoon u. m. a.

Die verschiedenen als Paraffin bezeichneten Substanzen sind sich sehr ähnlich, aber doch nicht alle identisch, es sind zum Theil auch Gemenge

[1]) Wahlfors: Zeitschrift f. Chem. 1869. S. 73. — [2]) Laurent, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 16, S. 273. — Lewy, Ebend. Bd. 44, S. 308. — Hofstädter, Ebend. Bd. 91, S. 326. — Gill u. Meusel, Journ. of Chem. Soc. (2) Bd. 6, S. 466.

mehrerer theilweise isomerer Kohlenwasserstoffe; durch Destillation in einem Kohlensäurestrom lassen sich aus Paraffin verschiedene flüchtige Substanzen darstellen, deren Schmelzpunkt um so höher ist, je höher der Siedepunkt.

Das Paraffin ist weiss, es krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, es hat ein specif. Gewicht von etwa 0,87, schmilzt bei 47° bis 65°, beim Erstarren bildet es eine blätterig krystallinische, etwas durchscheinende Masse; es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, sowie in Aether und flüchtigen Oelen. Es siedet bei etwa 370° unter theilweiser Zersetzung; es verdampft an der Luft erhitzt bei schon über 120°, während zu gleicher Zeit Sauerstoff aufgenommen wird; beim Auskochen dieser Masse mit Alkohol löst sich das unveränderte Paraffin, und es bleibt eine dunkelbraune weiche elastische Substanz zurück (70,0 Kohlenstoff, 10,2 Wasserstoff und 19,8 Sauerstoff enthaltend), die bei 100° gelatinös wird, aber nicht eigentlich schmilzt, die sich weder in Alkohol noch in Aether, nur wenig in Benzol oder alkalischen Laugen löst [1]). Verdünnte Säuren und Alkalien wirken nicht oder wenig verändernd auf Paraffin ein (daher sein Name *parum affinis*, wenig verwandt). Concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Paraffin wohl beim Erhitzen, Nordhäuser Schwefelsäure selbst schon in der Kälte; es wird hierbei nur sehr langsam zersetzt, bildet dabei aber keine gepaarte Schwefelsäure; Chlor und Brom zersetzen es langsam beim Erhitzen oder im Sonnenlicht; es bilden sich Chlor- oder Bromwasserstoff, aber keine Substitutionsproducte. Unterchlorige Säure, Salzsäure oder Bromwasserstoff wirken auch beim Erhitzen nicht zersetzend ein. Bei fortgesetztem Kochen mit starker Salpetersäure wird Paraffin zu Bernsteinsäure oxydirt; bei Anwendung verdünnterer Säure bildet sich neben Bernsteinsäure noch Auchoinsäure oder Lepargylsäure ($C_{18}H_{16}O_8$). Beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt Paraffin Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$ (Gill und Meusel).

Paraffin wird im Grossen besonders aus Braunkohlen, verschiedenen Arten Theer, manchen Erdharzen, Ozokerit u. a., und aus dem Destillationsrückstand des Petroleums gewonnen; es dient zur Darstellung von Kerzen, die mit schön weisser Flamme brennen, aber die unangenehme Eigenschaft haben, in der Wärme sich zu biegen. In den Laboratorien wird es zu Paraffinbädern benutzt; in offenen Gefässen geschmolzen entwickeln sich hierbei reichlich Dämpfe.

Eupion.

Ein flüssiger Kohlenwasserstoff, der durch trockne Destillation von Holz, fetten Oelen, Harzen, Kautschuck, Knochen u. s. w. erhalten wird [2]).

---

[1]) Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschr. Bd. 13, S. 65. — ([2] Reichenbach Annal. d. Pharm. Bd. 13, S. 217. — Hess, Ebend. Bd. 23, S. 247.

Er besteht hauptsächlich aus $C_{10}H_{12}$, ist also mit Amylwasserstoff entweder isomer oder wahrscheinlich damit identisch [1]).

Eupion ist ein farbloses dünnflüssiges Oel, es hat einen angenehmen Blumengeruch, ist geschmacklos, aber bringt auf der Zunge das Gefühl von Kälte hervor; sein specifisches Gewicht = 0,65 bei 20°; von 20° auf 47° erwärmt dehnt es sich von 100 auf 104,5 Vol. aus; es siedet bei 47° und destillirt unverändert; auf Papier macht es einen verschwindenden Oelfleck; es ist unlöslich in Wasser, lässt sich aber mit absolutem Alkohol, mit Aether und ätherischen Oelen in jedem Verhältniss mischen.

Das Eupion wird aus dem flüchtigeren Theil des Thieröls, oder des Theeres von Hanf- oder Rüböl dargestellt, indem man dieses mit etwa $^1/_4$ Thl. Schwefelsäure schüttelt, das leichter obenaufschwimmende Oel abnimmt und mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure und ein wenig Salpeter versetzt destillirt; das Destillat wird mit Kalilauge gewaschen, unter der Luftpumpe getrocknet und mit Kalium behandelt, so lange dieses sich noch verändert.

Das Eupion wird durch Kalium und Natrium, durch Alkalien und Säuren nicht verändert, selbst übermangansaures Kali wirkt nicht darauf ein, Chlor, Brom und Jod verbinden sich direct damit.

Das Eupion ist ein wesentlicher Bestandtheil des mit Schwefelsäure gereinigten Thieröls (*Oleum animale Dippelii*).

---

[1]) Frankland, Vergl. Bd. I, S. 326.