

Calciumsalz: weisser, anscheinend amorpher Niederschlag.

$C_{13}H_{12}O_4Ca + H_2O$. Ber. Ca 13.79, aq 6.20.

Gef. » 13.59, » 6.31.

Phenäthylbrenzweinsäure.

Die Phenäthylitaconsäure wird durch einen grossen Ueberschuss von Natriumamalgam in sauer gehaltener warmer Lösung reducirt zur Phenäthylbrenzweinsäure, die aus einer Mischung von Benzol und Petroläther in breiten, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert. Der Schmelzpunkt derselben stieg beim Liegen an der Luft bei Sommertemperatur von 83° bis auf 95° und zwar offenbar unter Bildung des Anhydrids.

$C_{13}H_{14}O_3$. Ber. C 71.55, H 6.42.

Gef. » 70.75, » 6.85.

Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse ist uns wegen Materialmangel nicht möglich gewesen.

Basel, Juni 1901. Universitätslaboratorium.

338. Hans Rupe und Max Ronus: Ueber Cineolsäure.

[III. Abhandlung¹⁾.]

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

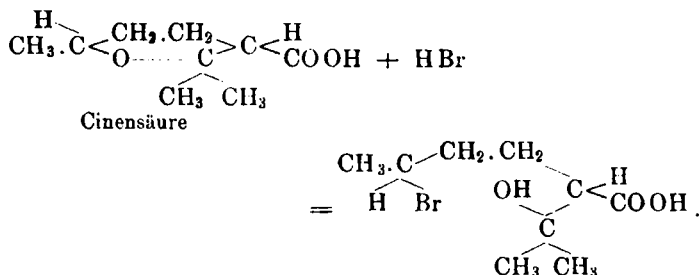
In der ersten Abhandlung über die Cineolsäure wurde neben der Untersuchung über die Constitution der Säure — wobei die zweite Formel von Wallach²⁾ bestätigt werden konnte — auch das Verhalten des typischen Sauerstoffatoms des Cineolringes und die in diesem herrschenden Spannungsverhältnisse einer näheren Berücksichtigung unterzogen. Es hat sich hierbei gezeigt, dass die Spannung vom Cineol zur Cineolsäure hin abnimmt; als Maass für diese Zustände kann das Verhalten gegenüber den Halogenwasserstoffsäuren gelten: Cineol wird durch dieselben sehr leicht, Cineolsäure garnicht mehr, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aufgespalten. Die Valenzen der beiden, das »Brückensauerstoffatom« tragenden Kohlenstoffatome dürften im Cineol eben bedeutend stärker abgelenkt sein, als dies in der Cineolsäure der Fall ist; andererseits muss die Cineolsäure, wenn das schliessende Sauerstoffatom entfernt wird, in eine offene Kette übergehen, während im Cineol in diesem Falle die cyclische Verbindung (ein Terpin- oder Limonen-Derivat) bestehen bleibt. In der Mitte zwischen beiden, aber näher dem Cineol, steht nun die

¹⁾ Erste Abhandlung: diese Berichte 33, 1129 [1900]; zweite Abhandlung: diese Berichte 33, 3541 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 350 [1896].

α -Cinensäure¹⁾, die aus der Cineolsäure durch Erhitzen mit Wasser unter Druck, unter Abspaltung von Kohlensäure entsteht. Schon in der ersten Abhandlung erwähnten wir, dass Bromwasserstoff auch in der Kälte die Sauerstoffbindung der Cinensäure theilweise aufspaltet; wir haben dieses Verhalten nun näher untersucht.

Der Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:



Es entsteht die

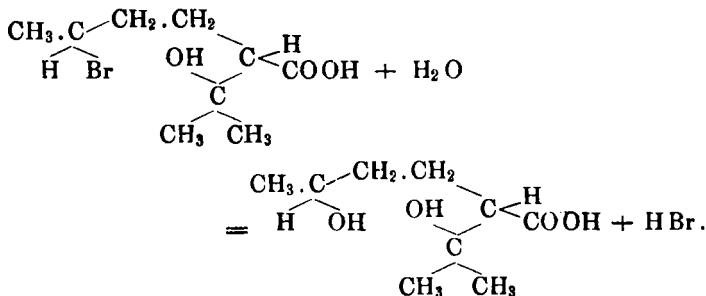
Brom-2-methoäthylol-5-Hexansäure-6, man findet jedoch immer noch unveränderte Cinensäure vor; die Aufspaltung ist also zunächst keine vollständige. Ganz anders verhält sich Cineol, hier bildet sich, wie bekannt, sogleich ein Dipentendihydrobromid und zwar quantitativ; wenigstens konnten wir bei der Wiederholung der bekannten Versuche Baeyer's²⁾ mit Sicherheit kein unverändertes Cineol mehr nachweisen³⁾. Lässt man in unserem Falle α -Cinensäure lange mit Bromwasserstoff in Berührung, so verschwindet sowohl die Cinensäure als die Monobromoxysäure, es bildet sich dann vermuthlich eine Dibromsäure, die wir wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht näher untersuchten.

¹⁾ In einer vorläufigen Mittheilung, die ich bei Gelegenheit der Versammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Bern 1898 über die Constitution der Cineolsäure machte, wurde die Cinensäure noch »Cineolensäure« genannt, und diese Bezeichnung findet sich auch in einem Referate über diesen Vortrag im Chemischen Centralblatt (1898, II., 1055). In der ersten Abhandlung jedoch über die Cineolsäure, hatte ich den Namen Cineolensäure fallen gelassen (da er an Campholensäure erinnert, ohne eine Berechtigung dazu zu haben), vergass jedoch, auf diese Aenderung besonders aufmerksam zu machen. Wegen der in dieser Abhandlung beschriebenen neuen stereoisomeren β -Cinensäure muss die alte Cinensäure jetzt als α -Säure bezeichnet werden. Rupe.

²⁾ Diese Berichte 26, 2863 [1893].

³⁾ Durch Ammoniak und Amine dagegen wird Cineol nur sehr schwierig angegriffen; es ist uns bis jetzt nicht gelungen, mit alkoholischem Ammoniak, Anilin oder Diäthylamin nennenswerthe Mengen von Cineol aufzuspalten. Die Einwirkung von Ammoniak auf Cineolsäure und Cinensäure wird jetzt untersucht werden.

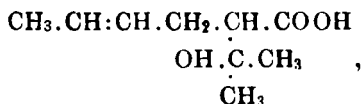
Dass dem Einwirkungsproducte von Bromwasserstoff auf Cinen- säure die von uns aufgestellte Formel wirklich zukommt, ergibt sich aus dem Verhalten desselben gegenüber Wasser und wässrigen Alkalien. Es wird nämlich dadurch mit grösster Leichtigkeit Brom gegen Hydroxyl umgetauscht unter Bildung einer Dioxysäure:



Es entsteht die

Hexanol-2-methoäthylol-5-säure-6.

Würde das Brom bei der Cinen säure-Aufspaltung an das Kohlen- stoffatom treten, welches die gem. Dimethylgruppe trägt, so würde vermuthlich bei der Behandlung mit wässrigen Alkalien eine unge- sättigte Säure entstehen. Mit alkoholischem Kali dagegen geht die Bromoxysäure in die in der ersten Abhandlung¹⁾ beschriebene Metho- äthylolhexensäure:



über.

Der übrige Theil unserer Arbeit war der Untersuchung der in Aether schwer löslichen Spaltungsproducte der Cineolsäure ge- widmet. Der dicke, zähe Syrup, der beim Eindampfen der mit Aether extrahirten wässrigen, von dem Erhitzen unter Druck herrührenden Lösung zurückblieb, bestand zum Theil aus einer gesättigten, leicht in Wasser löslichen Säure, zum Theil aus den Aluminium- und Eisen-Salzen anderer Säuren; die Metalle stammten aus dem Email des von uns benutzten Pfungst'schen Autoklaven, der ziemlich stark gelitten hatte. Die freie Säure konnte durch Auskochen mit Essig- ester gewonnen werden. Diese Säure, die gegen Permanganat sehr beständig ist, ist identisch mit der oben erwähnten Dioxysäure (II), die aus der gebromten Monooxysäure mit Wasser oder wässrigen Al-

¹⁾ loc. cit. 1136.

wahrscheinlich — wenn wir die Frage vorläufig auch noch offen lassen müssen —, dass die Cinogensäure überhaupt das erste Product der Cineolsäure-Aufspaltung ist und erst secundär daraus Cinen-säure und die übrigen Spaltungsproducte entstehen¹⁾).

Das Gemenge der Aluminium und Eisen-Salze wurde nach dem Versetzen mit Salzsäure mit Aether gründlich erschöpft; bei der Untersuchung der auf diese Weise gewonnenen Producte machten wir eine eigenthümliche Beobachtung. Als eine Probe des Aetherrückstandes destillirt wurde, ging reine α -Cinensäure über; als ein halbes Jahr später die ganze Menge verarbeitet wurde, erhielten wir nur flüssige Destillate, aus welchen neben einem verhältnissmässig kleinen Quantum α -Cinensäure hauptsächlich α -Cinensäureäthylester und eine neue, isomere flüssige Cinensäure isolirt werden konnten. Die Entstehung des Esters lässt sich durch die Anwesenheit von Alkohol, der aus den grossen, zur Extraction verwandten Aethermengen stammte, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Spuren von Mineralsäure leicht erklären; schwieriger jedoch ist es, das Auftreten der isomeren neuen Cinensäure zu verstehen, indem uns eine Umwandlung der α -Cinensäure in der Kälte unter solchen Bedingungen bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Die neue flüssige Cinensäure ist mit der schon bekannten stereo-isomer nach Art der *cis-trans*-Isomerie. Beispiele von solcher Stereoisomerie bei alkylirten hydrocyclischen Monocarbonsäuren sind noch nicht sehr viele bekannt. Es gehören hierher z. B. die beiden Hexahydropara-toluylsäuren, (die eine von Serebrjakoff²⁾ und von Einhorn und Willstätter³⁾ durch Reduction von para-Toluylsäure, die andere von Einhorn und Willstätter⁴⁾ aus der Methylendi-hydrobenzoësäure dargestellt), ferner die zwei Hexahydro-ortho-Toluylsäuren von H. Goodwin und W. H. Perkin jun.⁵⁾ Die Stereoisomerie liess sich in unserem Falle direct beweisen, da es gelang, die neue β -Cinensäure durch Oeffnung des Ringes in die gleiche

¹⁾ Jedenfalls zeigt dieser Versuch aufs Neue, wie ungemein zweckdienlich und fruchtbar für solche Ueberlegungen die v. Baeyer'sche Spannungstheorie ist; das Kohlenstoffskelett der Cinogensäure bildet einen (offenen) Fünfring, die beiden Hydroxyle sind sich deswegen so sehr genähert, dass eine Wasserabspaltung leicht eintreten muss, unter Bildung eines Sechsrings, der aber vielleicht, da das schliessende Glied ein Sauerstoffatom ist, in seinen Spannungsverhältnissen einem Fünfringe näher steht. Die Bildung der Cinen-säure aus der Cinogensäure entspricht dem Uebergange vom Terpin zum Cineol, nur dass dieser weit schwieriger und deswegen mit viel geringerer Ausbeute an Cineol erfolgt, übereinstimmend mit den im Cineol herrschenden Spannungsverhältnissen.

²⁾ Journ. für pract. Chem. 40, 76 [1894]. ³⁾ Ann. d. Chem. 280, 160.

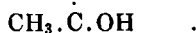
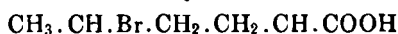
⁴⁾ Ann. d. Chem. 280, 156 [1894]. ⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 119.

Dioxysäure (Cinogensäure) überzuführen, die auch aus der ersten α -Cinensäure entsteht. Welches von den beiden Isomeren hier *cis*- und welches *trans*- ist (in Beziehung auf die verschiedene Orientirung von Carboxyl und dem 4-Methyl), ist hier natürlich mit Sicherheit nicht anzugeben; jedenfalls aber ist die neue, flüssige β -Säure die stabile Säure, denn die feste α -Verbindung geht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck bei 150° so gut wie vollständig in die β -Säure über. Deswegen ist die α -Säure vielleicht als die *cis*-, die β -Säure als die *trans*-Cinensäure aufzufassen.

Die β -Cinensäure entsteht nun auch in verhältnissmässig guter Ausbeute beim Erhitzen von Cineolsäure selbst mit verdünnter Schwefelsäure; es ist das diejenige Verbindung, deren wir in der ersten Abhandlung¹⁾ schon Erwähnung thaten und von der wir annahmen, dass sie möglicherweise mit einer von Wallach und Gildemeister²⁾ durch trockene Destillation von Cineolsäure in nur kleiner Menge erhaltenen isomeren Säure identisch sein könne. Diese Annahme hat sich nun als unrichtig herausgestellt, die genaue Untersuchung unserer Säure zeigte, dass die Eigenschaften derselben von denjenigen der Säure von Wallach und Gildemeister ganz verschieden sind.

Wenn man die Cineolsäure wegen ihres leichten Ueberganges in das Anhydrid als *cis*-Säure betrachten will, so fehlt uns noch die *trans*-Cineolsäure; sollte diese aufgefunden werden, so würde sie vermuthlich beim Erhitzen mit Wasser, da hierbei keinerlei Drehung im System eintritt, die β -Cinensäure liefern.

Brom-2-methoäthylol-5-hexansäure-6.



Die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf α -Cinensäure geht, wie schon erwähnt, in anderer Weise vor sich als beim Cineol, indem zunächst nur eine Monobrom-oxysäure gebildet wird, wobei jedoch immer eine gewisse Menge Cinensäure unangegriffen bleibt.

Fein gepulverte Cinensäure wird in der gerade genügenden Menge Eisessig gelöst und mit bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff vermischt. Lässt man nun 24 Stunden im Eisschrank stehen, so beobachtet man häufig, dass ein Theil der gebromten Säure sich in hübschen Krystallen ausscheidet; manchmal allerdings trat unter sonst ganz gleichen Bedingungen eine Krystallisation nicht ein. Es wird

¹⁾ loc. cit. 1132.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 274 [1888]; 258, 322 [1890]; 271, 26 [1892].

nun auf zerstoßenes Eis gegossen, das sich in weissen Nadelchen abscheidende Reactionsproduct sofort abgesogen und mit Eiswasser gewaschen; man presst es dann zwischen Fliesspapier ab und trocknet im Exsiccator. Zum Umkrystallisiren verwendet man zuerst zweckmässig Ligoïn (Sdp. ca. 60°), in welchem die Verbindung in der Kälte ziemlich schwer löslich ist. Dadurch gelingt eine vollständige Trennung von der stets mitausgefällten Cinensäure, die in Ligoïn viel leichter löslich ist und erst nach ziemlich starkem Eindunsten der Krystallisations-Mutterlauge herauskommt. Später löst man die gebromte Säure in trockenem Aether, vermischt mit Ligoïn bis zur beginnenden Trübung und lässt stehen; sie krystallisirt dann in feinen weissen, zu Sternchen vereinigten Nadelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 97—98°.

Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Ligoïn. Wird sie unter Eiskühlung in Soda aufgenommen und mit einem Tropfen Permanganat versetzt, verschwindet die rothe Farbe des Letzteren erst nach einigen Minuten.

0.2156 g Sbst.: 0.1592 g AgBr.

$C_9H_{17}O_3Br$. Ber. Br 31.62. Gef. Br 31.43.

Was die Ausbeuten betrifft, so sind sie ziemlich mangelhaft; aus 14 g Cinensäure wurden durchschnittlich 6 g reine gebromte Säure erhalten, daneben aus der Mutterlauge von der Krystallisation 3 g Cinen-säure zurückgewonnen. Lässt man die Einwirkung des Bromwasserstoffs länger andauern, so findet man schliesslich nur sehr wenig unveränderte Cinensäure mehr, dabei vermindert sich aber auch die Ausbeute an der festen Monobromoxysäure beträchtlich, wahrscheinlich wegen der Bildung der Dibrom-methoäthylol-hexansäure, die durch Wasser rasch zersetzt wird.

Lässt man die feste Monobromoxysäure mit Wasser in Berührung, so löst sie sich in der Kälte langsamer, beim Kochen in wenigen Minuten auf, dabei wird aber eine neue Verbindung gebildet unter Umtausch des Broms gegen Hydroxyl: die unten beschriebene Dioxysäure.

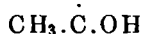
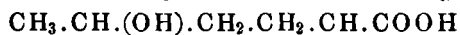
Erwärmt man jedoch mit alkoholischem Kali, so entsteht die Methoäthyl-5-hexen-2-säure-6; es wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Alkohol verjagt und mit Magnesiumchlorid versetzt. Das nach 12-stündigem Stehen ausgefallene Magnesiumsalz wurde durch Salzsäure zersetzt und die Säure ausgeäthert. Da sie nicht krystallisiren wollte, wurde sie wieder in das Magnesiumsalz verwandelt, und dieses analysirt. Es wurden 6.28 und 5.80 pCt. Magnesium gefunden; die Formel $(C_9H_{15}O_3)_2Mg + 2H_2O$ verlangt 5.97 pCt. Magnesium. Die Säure,

aus diesem Salze in Freiheit gesetzt, krystallisirte nur schlecht; doch ist dies leider eine charakteristische Eigenschaft dieser Substanz.

Untersuchung der in Aether schwer löslichen Producte der Einwirkung von Wasser unter Druck auf Cineolsäure.

Die bis jetzt beschriebenen Verbindungen wurden aus der beim Erhitzen von Cineolsäure mit Wasser bei 160° erhaltenen Flüssigkeit durch Extraction mit Aether gewonnen. Dampft man nun die wässrige Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen olivengrünen, stark sauer reagirenden Syrup; durch Erwärmen unter vermindertem Druck bei 100° vertreibt man das Wasser daraus vollständig. Der zähen Masse lässt sich jetzt mit Essigester eine neue Säure entziehen.

Hexanol-2-methoäthylol-5-säure-6 (Cinogensäure),



Man kocht das oben erwähnte wässrige Extract mehrere Male mit nicht zu kleinen Mengen Essigester aus, filtrirt und destillirt aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel grösstentheils ab. Aus dem Rückstande scheidet sich die Säure zunächst etwas schmierig aus; man löst sie deshalb nochmals in heissem Essigester auf, kocht mit Thierkohle und stellt die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation hin. Je nach der Concentration der Lösung erhält man dann die Säure in glitzernden, sechsseitigen Täfelchen, rautenförmigen Prismen oder auch in warzigen Gebilden.

Die durch mehrfaches Umkrystallisiren gewonnenen Proben ergaben bei der Analyse stets 1—1½ pCt. Kohlenstoff zu viel; wir vermuthen, dass, da der Essigester durch die Dioxysäure etwas verseift wird, eine gewisse Menge Acetylderivat gebildet wurde. Erst als wir im Chloroform ein vorzügliches Krystallisationsmittel fanden, welches die Verbindung beim Kochen ziemlich leicht, kalt aber nur schwer löst, bekamen wir dieselbe ganz rein. Die aus Chloroform erhaltenen Krystalle sehen übrigens genau so aus wie diejenigen aus Essigester.

0.1500 g Subst.: 0.3103 g CO₂, 0.1293 g H₂O.

C₉H₁₈O₄. Ber. C 56.85, H 9.47.

Gef. » 56.77, » 9.57.

Die Titration ergab:

0.1978 g Subst.: verbraucht 10.37 ccm 1/10-n.-NaOH.

Ber. 10.41 ccm 1/10-n.-NaOH.

Beim langsamen Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt die Substanz bei 103.5° zu sintern, das eigentliche Schmelzen geschieht zwischen 104.5—105°. Die Säure ist sehr leicht löslich in kaltem

und heissem Wasser, in Alkohol und in Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Chloroform und in Essigester, schwer löslich in Aether, Benzol, Ligroin und kaltem Chloroform. Ein Tropfen Permanganat wird von einer Sodalösung der Säure erst nach vielen Stunden entfärbt.

Wie schon mitgetheilt, entsteht die Cinogensäure auch aus der oben beschriebenen Monobromoxysäure durch Umtausch des Broms gegen Hydroxyl.

Wir machten von diesem Verhalten der gebromten Säure Gebrauch, da wir von der Dioxysäure mittels der Essigester-Extraction nur etwa 25 g erhalten hatten.

Die Brom-2-methoäthylol-5-säure-6 wird nach dem Ausfällen durch Eiswasser sofort abgesogen, in einen Kolben mit Wasser gebracht, mit Soda neutralisirt und eine Stunde gekocht. Das Filtrat von der Bromoxysäure wird zur Entfernung der Hauptmenge der Essigsäure einige Male mit Aether extrahirt, dann ebenfalls mit Soda neutralisirt und gekocht. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nun mit Calciumchlorid zur Entfernung der α -Cinensäure versetzt und ziemlich weit eingedampft; vom ausgeschiedenem cinensaurem Calcium wird abfiltrirt, das Filtrat angesäuert und 15–20 Mal mit Essigester extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Essigesters kocht man den Rückstand so lange mit Wasser, bis die Essigsäure (von der Verseifung des Extractionsmittels herrührend) vollständig verjagt ist, wobei man zum Schlusse etwas Thierkohle zusetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird eingedampft und das rückständige Oel mit einer Spur der Dioxysäure angeimpft, nach kurzem Reiben mit dem Glasstabe wird die ganze Masse fest und kann nun aus Chloroform umkrystallisirt werden.

Die meisten Salze der Cinogensäure sind in Wasser sehr leicht löslich, eine Ausnahme hiervon machen nur das Magnesium- und das Kobalt-Salz.

Magnesium-Salz. Dampft man eine mit Magnesium-Carbonat gekochte und filtrirte Lösung der Dioxysäure ein, so scheidet sich das Salz an der Oberfläche in weissen Schuppen aus. Zur Analyse wurde es aus Wasser umkrystallisirt, es enthält 2 Mol. Krystallwasser, die bei 130–140° entweichen.

0.1704 g Sbst.: 0.3108 g CO₂, 0.1314 g H₂O. — 0.1762 g Sbst.: 0.3167 g CO₂, 0.1351 g H₂O. — 0.2463 g Sbst.: 0.0229 g MgO. — 0.6015 g Sbst. verloren bei 130–140° 0.0503 g H₂O.



Ber. C 49.31, H 8.76, Mg 5.47, H₂O 8.21.

Gef. » 49.71, 49.03, » 8.56, 8.52, » 5.59, » 8.83.

Kobalt-Salz. Eine mit $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge neutralisirte Lösung der Säure wird mit der berechneten Menge Kobaltchlorid vermischt

und etwas eingedampft. Das Salz fällt als rosaroths, atlasglänzendes Pulver aus; unter dem Mikroskop betrachtet bildet es sehr feine Nadelchen. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 140° verliert.

0.2600 g Sbst.: 0.0452 g Co_3O_4 . — 0.6077 g Sbst.: 0.0446 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 12.47, H_2O 7.61.

Gef. » 12.76, » 7.81.

Das wasserfreie Salz ist lila-farbig.

0.3816 g Sbst.: 0.0716 g Co_3O_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{Co}$. Ber. Co 13.50. Gef. Co 13.77.

Destillation der Cinogensäure unter vermindertem Druck.

Als die Säure unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen wurde, ging ein Mal unter 14 mm Druck bei $140-151^{\circ}$, ein zweites Mal unter 12 mm bei $135-138^{\circ}$ ein dickflüssiges Oel über, das theilweise krystallisirte. Das Destillat wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Calciumchlorid versetzt, der reichlich ausfallende Niederschlag nach einigem Stehen abgesogen und mit Wasser mehrmals ausgewaschen; Filtrat und Waschwässer enthalten ein leicht lösliches Calciumsalz in geringerer Menge. Als das schwer lösliche Salz in wässriger Suspension mit verdünnter Salzsäure zersetzt wurde, fielen sogleich die weissen Nadeln der α -Cinensäure aus, Zusatz von Kochsalz vermehrte die Menge derselben noch beträchtlich, der nicht ausgeschiedene Rest wurde mit Aether extrahirt.

Die auf solche Weise dargestellte α -Cinensäure erwies sich als vollständig identisch mit der direct aus Cineolsäure erhaltenen, wie zahlreiche damit ausgeführte Versuche darlegten. Zwei Proben der Säuren verschiedenen Ursprungs schmolzen, mit einander verrieben, genau bei $83-84^{\circ}$; eine Titration der auf dem neuen Wege gewonnenen α -Cinensäure ergab: 0.1991 g Sbst. verbrauchten 11.57 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge. Ber. 11.51 ccm

Bei einer Destillation wurden aus 11 g Dioxysäure ca. 5 g α -Cinensäure, bei einer zweiten aus 1.6 g Dioxysäure 1.2 g α -Cinensäure, bei einer dritten aus 6 g Dioxysäure 4 g reine α -Cinensäure erhalten.

Die Filtrate und Waschwässer, die das leicht lösliche Calciumsalz enthalten, wurden etwas eingedampft, angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Beim Destilliren unter vermindertem Druck ging bei 11 mm ein dickes, unangenehm riechendes Oel, das Permanganat in Sodalösung kräftig entfärbte, von 147 bis 155° über, ohne dass es gelang, eine einigermaassen constant siedende Fraction zu isoliren. Unsere Vermuthung, dass es sich hier um eine, der früher beschriebenen ungesättigten Oxsäure isomere, Verbindung handle (oder event. deren Lacton) konnten wir somit durch eine

Elementaranalyse nicht bestätigen; doch wurde eine Analyse des Magnesiumsalzes ausgeführt.

0.2613 g Sbst.: 0.0268 g MgO.

$(C_9H_{15}O_3)_2Mg + 2H_2O$. Ber. Mg 5.97. Gef. Mg 6.10.

Bei dem Versuche, den Gehalt an Krystallwasser zu bestimmen, zersetzte sich das Salz schon bei 121° unter Gelbfärbung.

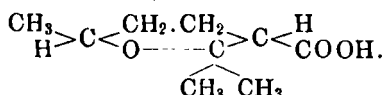
Die Menge der uns zur Verfügung stehenden ungesättigten Säure genügte nicht zu einer genaueren Untersuchung.

Erhitzen von Cinogensäure mit Wasser unter Druck.

0.8 g Dioxysäure wurden mit 10 ccm Wasser im Einschmelzrohr 3 Stunden bei $150-155^\circ$ erhitzt.

Die klare Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, mit Calciumchlorid vermischt und etwas eingedampft. Das Gewicht des ausgefallenen α -cinensauren Calciums betrug 0.5 g, das entspricht 0.4 g Säure, also wurden 56 pCt. der Cinogensäure in Cinensäure umgewandelt. Die aus dem Salze gewonnene Säure war sogleich rein.

β -Cinensäure (stabile Cinensäure),



Ist der zähen Masse, die man beim Eintrocknen der wässrigen, mit Aether extrahirten, von der Aufspaltung der Cineolsäure herrührenden Lösung erhielt, mit Essigester die Cinogensäure entzogen, so bleibt ein Gemenge von Aluminium- und Eisen-Salzen zurück, die ihre Entstehung der Zersetzung des Emails unseres Pfungst'schen Autoclaven verdanken. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde 150 Mal mit Aether extrahirt, der Aether über Glaubersalz getrocknet und abdestillirt. Wie schon oben mitgetheilt wurde, bestand der Rückstand anfangs ausschliesslich aus α -Cinensäure, wie eine Probe bei der Destillation unter vermindertem Druck ergab, auch krystallisirte sie zum Theil aus. Als nach etwa 8 Monaten die ganze Masse, die frei von Krystallen und von honigartiger Consistenz geworden war, der Destillation unterworfen wurde, blieb das Destillat flüssig und es konnte nur wenig α -Cinensäure erhalten werden. Unter 12 mm Druck ging zunächst eine Fraction I von $85-113^\circ$ über, dann stieg das Thermometer rasch und es wurde eine zweite Fraction von $124-127^\circ$ aufgefangen. Die Gesamtmenge der beiden Destillate zusammen betrug 65 g.

Fraction I bestand zum grössten Theil aus in Soda unlöslichen Substanzen, Fraction II löste sich etwa zu $\frac{2}{3}$ in Soda auf.

Fraction I wurde mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, das darin unlösliche, leichtflüssige, stark riechende Oel von der alkalischen Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausäthern getrennt; aus der

Letzteren fielen beim Ansäuern sofort weisse, wollig verfilzte Nadeln aus, die sich als reine α -Cinensäure erwiesen.

Etwas Anderes war in dem sauren Theile dieser Fraction nicht enthalten.

Fraction II wurde ebenfalls mit Soda behandelt und der darin unlösliche Antheil mit Aether extrahirt, die Aetherlösung wurde mit dem neutralen Theile aus Fraction I vereinigt. Die Sodalösung wurde angesäuert, mit Aether 15 Mal ausgezogen, der Aether über geglühtem Glaubersalz getrocknet, abdestillirt, der Rückstand in verdünntem Ammoniak aufgenommen und mit Chlorcalciumlösung versetzt. Das in reichlicher Menge ausgefallene Calciumsalz liess sich aus Wasser umkrystallisiren und bildete beim Eindampfen seiner Lösung schöne weisse Nadelchen; das getrennt aufbewahrte Filtrat und die Waschwässer gaben beim Einengen genau die gleichen Krystalle, und die daraus gewonnenen Säuren zeigten denselben Siedepunkt wie die Säure aus der Hauptmenge des Calciumsalzes; in dieser zweiten Fraction war also nur eine Säure vorhanden.

Die durch 10-maliges Aetherextrahiren des mit Salzsäure zersetzten Calciumsalzes erhaltene Säure (15 g) kocht unter 12 mm Druck bei 124.5—125°, unter 11 mm bei 124°, unter 10 mm bei 122—123° (F. i. D.).

Die β -Cinensäure bildet ein nicht leichtflüssiges, wasserklares Oel; sie ist, obgleich in Wasser ziemlich schwer löslich, etwas hygroskopisch und muss mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln zur Analyse abgewogen werden.

0.1580 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.1291 g H₂O. — 0.1456 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.1257 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.79, H 9.30 ¹⁾.
Gef. » 62.45, 62.93, » 9.08, 9.59.

Eine Titration ergab: 0.2683 g Sbst. verbrauchten 15.48 ccm ¹/₁₀-n.-Natronlauge. Ber. 15.58 ccm.

Hr. Dr. H. Labhardt (Chemie-Schule Mülhausen i. Els.) hatte die Freundlichkeit, die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit der β -Cinensäure auszuführen.

c	¹ / ₃₂	¹ / ₆₄	¹ / ₁₂₈	¹ / ₂₅₆	¹ / ₅₁₂	¹ / ₁₀₂₄
λ bei 20°	62.08	64.64	66.56	68.09	70.65	73.52.
λ 1024 — λ 32 = 11.44.						

¹⁾ In der ersten Abhandlung steht hier unrichtig, S. 1134, 9.10.

Die Bestimmung der molekularen Refraction ergab:

$$n_D = 1.4486^1)$$

$$d_{20} : 1.0438, \text{ Mol.-Refr. : } 44.16^2).$$

Calcium-Salz. Versetzt man eine mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge neutralisirte Lösung der β -Cinensäure mit Calciumchlorid, so fällt das Calciumsalz amorph aus; löst man es jedoch in kochendem Wasser und dampft ein, so scheidet es sich in Form feiner, weisser, büschelförmig vereinigter Nadelchen ab, welche die Oberfläche der Flüssigkeit bald wie ein Gewebe von Schimmelpilz-Mycel bedecken, zuweilen erhält man auch schön ausgebildete Sterne. Kocht man die Säure mit viel Wasser und mit Calciumcarbonat, so entstehen beim Einengen des Filtrates die gleichen Krystalle.

Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser; eine directe Bestimmung desselben gelang indessen nicht, da es sich nicht ohne stärkere Zersetzung (Gelbfärbung) austreiben lässt.

0.2560 g Sbst.: 0.0352 g CaO. — 0.2520 g Sbst.: 0.0340 g CaO.

$(C_9H_{15}O_3)_2Ca + 2H_2O$. Ber. Ca 9.57. Gef. Ca 9.82, 9.64.

Vermittelst dieses sehr charakteristischen Salzes lassen sich die kleinsten Mengen β -Cinensäure stets mit Sicherheit nachweisen; vor Allem kann es zur Trennung und Unterscheidung von der labilen, α -Cinensäure dienen, deren Calciumsalz viel schwerer in Wasser löslich ist und nicht krystallisirt. Eine Löslichkeitsbestimmung der beiden Salze ergab:

1 Thl. Ca-Salz der labilen α -Cinensäure	löst sich in 460 Thln. H_2O	} bei
1 Thl. Ca- » » stabilen β - » » » »	74.4 » H_2O	
		} 17°

Kupfer-Salz. Aus einer Lösung des neutralen Natrium-Salzes fällt Kupfersulfat ein hell türkisfarbiges (nach dem Trocknen bei 100°) amorphes Salz.

0.2704 g Sbst.: 0.0522 g CuO.

$(C_9H_{15}O_3)_2Cu$. Ber Cu 15.69. Gef. Cu 15.43.

¹⁾ Wir verdanken die Ausführung derselben Hrn. Richard Zschoche in der Chemie-Schule Mülhausen i. Els.

²⁾ Berechnet man die molekulare Refraction der β -Cinensäure nach den Zahlen von Conrady und führt für das Brückenauerstoffatom das Increment für Aethersauerstoff ein, so kommt man zur Zahl M.-R. = 43.79. Aus den experimentell gefundenen Werthen würde sich das Brechungsincrement für Aethylenoxyd-Sauerstoff (in Sechsringen) zu 2.05 berechnen, unter Zugrundlegung der von Gladstone (Journ. Chem. Soc. 45, 241 [1884] für das Cineol gefundenen Molekularrefraction gelangt man zur Zahl 1.64. Wallach und Pulfrich (Ann. d. Chem. 245, 195 [1888] fanden für Cineol $n_D : 1.4559$, das giebt für das O-Atom die Zahl 1.65, d. h. dieselbe, wie für Aethersauerstoff.

Darstellung der flüssigen β -Cinensäure aus Cineolsäure
mit verdünnter Schwefelsäure.

40 g Cineolsäure wurden zu je 5 g mit 50 ccm Schwefelsäure von 10 pCt. 3—4 Stdn. im Rohr auf 160—165° erhitzt. In den Röhren, die sich unter starkem Druck öffnen, schwimmt ein gelbes, angenehm riechendes Oel auf der wässrigen Säure; es wurde mit Aether unter Zusatz von Ammoniumsulfat extrahirt.

Das Rohproduct wurde mehrfach unter vermindertem Druck fractionirt; neben einer, ca. 4—5 g betragenden, hochsiedenden (bei 14 mm von 143—165°) Fraction wurde ein Hauptdestillat erhalten, das unter 10.5—11 mm bei 122.5—123.5° (F. i. D.) kochte, die Menge desselben betrug 10.2 g. Diese Säure ist vollkommen identisch mit der β -Cinensäure, giebt das charakteristische Calciumsalz u. s. w.

Titration: 0.2506 g Sbst.: 14.42 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. 14.56.

Wie die oben beschriebene β -Cinensäure entfärbt eine Probe dieser Säure in Sodalösung einen Tropfen Permanganat nach etwa $1\frac{1}{4}$ Std., also rascher wie α -Cinensäure.

Umwandlung der festen α -Cinensäure in die flüssige
 β -Cinensäure.

α -Cinensäure wurde mit dem zehnfachen Gewichte 10-procentiger Schwefelsäure im Rohr 3 Stdn. bei 150—155° erhitzt. In den Röhren ist kein Druck vorhanden, die Flüssigkeit ist mit dicken gelben Oeltropfen durchsetzt. Es wurde ausgeäthert, der Aetherabdampf in verdünntem Ammoniak aufgenommen mit Calciumchlorid versetzt und etwas eingedampft. Das Calciumsalz wurde mit Wasser, worin es sich grösstentheils löste, ausgekocht; aus dem Filtrat schieden sich beim Einengen die Nadeln des β -cinensauren Calciums aus. Einmal wurden aus 2 g α -Cinensäure 1.5 g, ein anderes Mal aus 2.5 g 2.3 g Calcium-Salz der β -Säure gewonnen; die aus diesen Salzen dargestellte flüssige Säure zeigte den richtigen Siedepunkt und alle Eigenschaften der reinen β -Säure.

Uebergang von der β -Cinensäure zur Hexanol-2-methoxy-
äthylol-5-säure-6 (Cinogensäure).

Bromwasserstoff (in Eisessig) wirkt auf β -Cinensäure anscheinend langsamer ein, als auf die feste α -Säure; man thut gut, 48 Stdn. damit stehen zu lassen. Auf Eis gegossen scheidet sich die gebromte Säure als schweres Oel ab und krystallisirt, vermuthlich wegen der gleichzeitig vorhandenen, unveränderten, flüssigen Säure, nicht. Die Letztere wird, zusammen mit viel Essigsäure, durch 3—4-maliges Extrahiren mit Aether entfernt, nachdem man vorher die Bromoxysäure durch längeres Schütteln oder Rühren, unter reichlichem

Wasserszusatz, ganz in Lösung gebracht, das heisst in Dioxysäure umgewandelt hat. Aus dem Aetherextracte gewinnt man durch das Calciumsalz die nicht angegriffene β -Cinensäure zurück, von 4 g angewandter Säure konnten einmal 2 g reine destillierte Substanz wieder erhalten werden.

Der wässrigen, mit Aether erschöpften Lösung entzieht man durch 15 — 20-maliges Ausschütteln mit Essigester die Dioxysäure; ihre Reindarstellung erfolgt wie schon beschrieben. Die auf solche Weise erhaltene Cinogensäure ist vollkommen identisch mit der aus der α -Cinensäure oder der direct aus Cineolsäure gewonnenen; der Schmelzpunkt des Gemisches weicht von demjenigen der einzelnen Säuren nicht ab.

α -Cinensäure-Aethylester, $C_9H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$.

Das in Soda unlösliche Oel, welches als Nebenproduct bei der Destillation der Säuren aus den Thonerde- und Eisen-Salzen erhalten worden war, wurde in Aether aufgenommen, mit Glaubersalz getrocknet und nach dem Verjagen des Lösungsmittels unter vermindertem Drucke destillirt. Zunächst wurden 3 Fractionen abgesondert unter 11 mm Druck: I. von $90-93^\circ = 15.8$ g, II. $93-99^\circ = 7.6$ g, III. $106-109^\circ = 2.5$ g (F. i. D).

Fraction I wurde nochmals für sich unter 10 mm Quecksilber destillirt und daraus eine von $89-90^\circ$ (F. i. D) siedende Substanz gewonnen, welche ein leichtbewegliches, wasserklares Oel bildet von äusserst angenehmem, an Orangenblüthen und das Oel von *Mentha aquatica* erinnerndem Geruche. Da diese Verbindung beim Verseifen mit verdünnter Natronlauge reine krystallisirende α -Cinensäure in theoretischer Ausbeute liefert, so muss sie ein Cinensäureester sein. Die Analyse gab Zahlen, die auf Cinensäure-Aethylester stimmten.

0.1280 g Sbst.: 0.3083 g CO_2 , 0.1149 g H_2O . — 0.1534 g Sbst.: 0.3712 g CO_2 , 0.1374 g H_2O . — 0.1545 g Sbst.: 0.3758 g CO_2 , 0.1352 g H_2O .

$C_{11}H_{20}O_3$. Ber. C 66.00, H 10.00.

Gef. » 65.69, 65.99, 66.33, » 9.97, 9.95, 9.72.

Der aus dem Silbersalz der α -Cinensäure mit Aethyljodid dargestellte Ester besitzt die gleichen Eigenschaften, mit Ausnahme des feinen Geruches; er riecht weniger stark und angenehm. Es scheint demnach, dass der starke Geruch von einer geringen Menge einer anderen Verbindung herrührt, die dem Ester durch Destillation nicht entzogen werden kann.

Die höher siedenden Theile — Fraction II und III — lieferten beim Verseifen mit verdünnter Natronlauge sämmtlich merkwürdigerweise α -Cinensäure.

Neben den bisher beschriebenen Säuren wurden aus den in Aether leicht löslichen Verbindungen der Cineolsäure-Aufspaltung, wie

sie in der ersten Abhandlung beschrieben wurden, nach Entfernung der α -Cinensäure und der Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6, eine geringe Menge hochsiedender — von 155—170° unter ca. 14 mm Druck — Oele erhalten. Behufs Prüfung, ob vielleicht eines der schon bekannten Cineolsäure-Spaltungsproducte darin enthalten sei, wurden die Oele in verdünntem Ammoniak aufgenommen, durch Ausschütteln mit Aether von nichtsauren Verbindungen getrennt und mit Magnesiumchlorid versetzt. Nach längerem Stehen wurde das gebildete Magnesiumsalz abgesogen, die daraus, wie gewöhnlich, gewonnene Säure war die Cinogensäure, und zwar wurden hier noch 3.5 g derselben erhalten. Ein Theil dieser Säure hatte sich demnach in Aether, trotz ihrer Schwerlöslichkeit darin, gelöst, und beim Destilliren war eine kleine Menge der Umwandlung zu Cinensäure entgangen.

Aus dem syrupösen Rückstande, wie er durch Eindampfen der (von den in Aether leicht löslichen Substanzen befreiten) wässrigen Flüssigkeit (von der Zersetzung der Cineolsäure herrührend) übrig blieb, hatte sich nach monatelangem Stehen ein feiner, weisser Schlamm abgesetzt. Er bestand hauptsächlich aus dem Aluminiumsalz der Cinogensäure (ergab 3.1 g reine Säure) neben wenig α -cinensaurem Aluminium¹⁾.

339. O. Emmerling: Synthetische Wirkung der Hefenmaltase.

[Entgegnung an Hrn. Croft Hill.]

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit hatte ich über die synthetische Wirkung der Hefenmaltase berichtet und gezeigt, dass durch dieses Enzym, wie bereits Croft Hill gefunden, aus Glucose ein Disaccharid gebildet wird, dass dieses aber nicht, wie jener angegeben, Maltose, sondern Isomaltose ist.

In Heft 8 dieser Berichte (S. 1380) hat nun Hr. Croft Hill den Vorwurf gegen mich erhoben, dass ich die Nichtbildung von Maltose bei genanntem Process nicht genügend bewiesen habe, da ich das

¹⁾ Auch durch Alkohol wird Cineolsäure aufgespalten. Erhitzt man die Säure mit Alkohol 3 Stunden lang auf 210—220°, so öffnen sich die Röhren unter starkem Kohlensäure-Druck; man erhält den Ester einer ungesättigten Säure (neben einer kleinen Menge der freien Säure), welche unter 14 mm Druck von 145—150° siedet. Diese Verbindung wird jetzt untersucht.