

K Cl ($v = 128$) = A_0	K Cl ($v = 128$) + $\frac{1}{2}n$. Glycin = A
142.7	137.6

Unter Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeit des Glycins berechnet sich A/A_0 zu ungefähr 0.95 und daraus A_{128} für Glycin-Chlorhydrat ungefähr 111. Der hieraus schätzungsweise abgeleitete Wert für A_∞ ist 119 und wesentlich kleiner als der von Winkelblech angenommene (128), sowie der aus der Anzahl der Atome im Kation berechnete (125). Auf die Ursachen dieser Unstimmigkeiten soll später eingegangen werden.

51. Ernst Deußen: Untersuchungen in der Sesquiterpen-Reihe.

[Mitteilung a. d. Laborat. f. Angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]
(Eingegangen am 12. Januar 1909.)

A. Über den Abbau von »Caryophyllen«¹⁾.

(Experimenteller Teil mitbearbeitet von A. Loesche.)

I. Oxydation in wäßriger Lösung mittels Kaliumpermanganat.

An anderer Stelle²⁾ hatte ich mitgeteilt, daß durch Einwirkung von stark verdünnter, wäßriger Kaliumpermanganatlösung auf »Caryophyllen« ($\alpha = -14^\circ$) bei 0° ein bei 120.5° schmelzendes Oxydationsprodukt $C_{15}H_{22}O_4$ isoliert wurde. Da dasselbe in wäßriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure eine Trübung gibt, so kann es wohl als eine glykolartige Verbindung angesprochen werden. — Die bei der Oxydation nach Abscheidung des Glykols zurückbleibenden öligen Kaliumsalze wurden bei 0° mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt, die freien Säuren, welche aus einem schwarzbraunen,

¹⁾ Wie ich zusammen mit A. Lewinsohn nachgewiesen habe (vergl. Ann. d. Chem. **359**, 246), besteht das Caryophyllen der Literatur aus 2, vielleicht auch aus 3 isomeren Kohlenwasserstoffen, die sich durch fraktionierte Destillation nur unvollkommen trennen lassen. Welchem Kohlenwasserstoff die in vorliegender Abhandlung mitgeteilten Abbauprodukte zugrunde liegen, müssen erst weitere Untersuchungen zeigen, deswegen ist das Wort Caryophyllen mit Anführungsstrichelchen versehen.

²⁾ l. c. S. 258.

zähflüssigen Öle bestanden, abfiltriert und durch Ausziehen mit viel siedendem Wasser, worin sie löslich sind, von harzigen Anteilen möglichst gereinigt. Die wäßrigen Säureauszüge wurden etwas eingeeengt, nach dem Erkalten mit Äther gut ausgezogen und der Äther nach Auswaschen mit wenig Wasser durch wasserfreies Natriumsulfat getrocknet. Läßt man diese ätherische Lösung, in einem Kölbchen verschlossen, mehrere Wochen stehen, so scheidet sich in winzig kleinen Rosetten eine Säure aus, die nach Auswaschen mit wenig Äther bei ca. 173° schmilzt, und die weiter unten näher beschrieben wird. Eine raschere Abscheidung dieser und einer anderen öligen Säure gelang auf folgende Weise. Die ätherische Lösung wurde etwas eingedampft und der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 4 mm Druck ging zwischen 170—230° ein gelbgefärbtes Öl über, während im Kolben ein ziemlich beträchtlicher Rückstand verblieb. Die einzelnen Fraktionen, namentlich die höher siedenden, setzten nach kurzer Zeit Krystalle an, die durch Waschen mit wenig kaltem Äther, in welchem sie so gut wie unlöslich sind, von den öligen Säuren getrennt wurden. Die flüssig gebliebenen Anteile wurden nach Verjagen des Äthers nochmals im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge zwischen 186—189°_{16mm} überging. Diese Fraktion bestand zum größten Teile aus einer Säure, die im Folgenden beschrieben wird.

a) Säure $C_{10}H_{15}O_3$.

Wenn auch die eben erwähnte Fraktion vom Sdp. 186—190°_{16mm} nicht als rein angesprochen werden konnte (sie enthielt u. a. immer noch geringe Mengen der krystallinischen Säure), so wurde doch zur Orientierung eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt.

0.2205 g Subst.: 0.5493 g CO_2 , 0.1738 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O_3$. Ber. C 68.57, H 8.57.

$C_{10}H_{15}O_3$. » » 65.57, » 8.19.

Gef. » 67.95, » 8.82.

Wie aus der Bildung des gleich zu beschreibenden Semicarbazons hervorgeht, kommt der völlig reinen Säure die Formel $C_{10}H_{15}O_3$ zu. Daß eine Säure vorlag, wurde durch Titration mittels eingestellter Barytlauge nachgewiesen: die erhaltenen Werte stimmten gut auf eine einbasische Säure. Diese einbasische Säure gab mit Semicarbazid ein gut krystallisierendes Semicarbazon. 1 g der in Alkohol gelösten Säure wurde mit einer Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1.4 g Natriumacetat in wenig Wasser versetzt und Alkohol zugefügt, bis klare Lösung entstand. Nach ungefähr eintägigem Stehen des Reaktionsgemisches in verschlossener Flasche krystallisierte das Semicarbazon in zarten Nadelchen aus. Durch mehrfaches Umkrystal-

lisieren des abgeschiedenen Semicarbazons aus verdünntem Alkohol wurde dasselbe rein vom Schmp. 186° (unter geringer Gelbfärbung) erhalten.

0.0800 g Subst.: 0.1612 g CO₂, 0.0580 g H₂O. – 0.1086 g Subst.: 17.2 ccm N (20.5°, 749.5 mm).

C₁₁H₁₈N₃O₃. Ber. C 55.00, H 7.50, N 17.50.

Gef. » 54.96, » 8.11, » 17.74.

Da die im Folgenden beschriebene krystallinische Säure mit Semicarbazid nicht reagiert, so ist das Semicarbazon ein Derivat der flüssigen Säure, die demnach den Charakter einer Keto- (oder Aldehyd-)säure besitzt: C₈H₁₄ $\begin{matrix} \text{CO} \\ \swarrow \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

b) Säure C₈H₈O₄.

Die krystallinischen Anteile bei der Vakuumdestillation wurden durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol in rosettenförmig angeordneten, kleinen Nadelchen rein erhalten; aus verdünntem Alkohol kommt die Verbindung in Form von vierkantigen, derben Säulen heraus. Schmp. 179.5–180.5° ohne Zersetzung.

0.0584 g Subst.: 0.1229 g CO₂, 0.0280 g H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.39, » 5.36.

Die Säure läßt sich unzersetzt sublimieren, wird durch heiße, konzentrierte Jodwasserstoffsäure verändert und gibt mit FeCl₃ keine Färbung; löslich ist sie in Chloroform, Alkohol und heißem Wasser.

Zusammensetzung, Schmelzpunkt und einige andere Merkmale ließen zuerst vermuten, daß die Säure mit der von A. von Baeyer entdeckten 2,4-Dihydro-phthalsäure, C₈H₈O₄ (Schmp. 179–180°), identisch wäre. Durch das Entgegenkommen von Hrn. Geh.-Rat von Baeyer erhielt ich eine kleine Probe dieser Dihydrophthalsäure, wofür ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen möchte. Ich konnte einwandfrei nachweisen, daß die beiden Säuren nicht identisch sind. Es zeigte sich auch, daß die fragliche Säure sich bei der Titration mit *n*.-Kalilauge wie eine einbasische Säure verhielt. Mit einer in der Literatur bekannten Säure konnte sie nicht identifiziert werden.

Durch Oxydation von »Caryophyllen« (α = –14°) durch wäßrige Kaliumpermanganatlösung bei 0° sind bis jetzt drei gut zu charakterisierende Verbindungen isoliert worden: das Glykol C₁₅H₂₂O₄, die Keto- (oder Aldehyd-)säure C₈H₁₄ $\begin{matrix} \text{CO} \\ \swarrow \\ \text{COOH} \end{matrix}$ bzw. ihr Semicarbazon und die Säure C₇H₇O₂.COOH. Die beiden Säuren C₁₀H₁₅O₃ und

$C_8H_8O_4$ enthalten also 5 bzw. 7 Kohlenstoffatome weniger als das »Caryophyllen« $C_{13}H_{24}$, Tatsachen, die für die Aufklärung der Konstitution des Caryophyllen-Moleküls nicht ohne Bedeutung sind.

II. Oxydation in Acetonlösung mittels Kaliumpermanganat.

50 g »Caryophyllen« ($\alpha = -14^\circ$) wurden in einer geräumigen Glasstöpsel-Flasche in ca. 300 g Aceton gelöst, wenig Wasser dazu gefügt und die Flasche in eine Kältemischung von Kochsalz und Eis gestellt. Darauf wurden in kleinen Portionen 52.6 g gepulvertes Kaliumpermanganat (= 2 At. O) unter öfterem, kräftigem Umschütteln der Flasche zugegeben. Die Operation nahm 2 Tage in Anspruch. Das Reaktionsgemisch wurde nun der Wasserdampfdestillation unterworfen, so lange, bis nennenswerte Mengen von Öl nicht mehr übergingen, worauf der Kolbenrückstand nach Abfiltrieren des Manganschlammes auf dem Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure etwas eingedampft und in einer Glasschale zur Krystallisation beiseite gestellt wurde. Im Verlauf von ungefähr 3 Wochen schieden sich weiße, voluminöse Flocken nebst etwas Kaliumcarbonat und -oxalat ab. Die festen Anteile wurden von den ölig gebliebenen abgesaugt und mit siedendem Benzol ausgezogen. Das Oxydationsprodukt schied sich in Form zarter, weißer Nadelchen aus; man mußte, um es analysenrein zu erhalten, wiederholt aus siedendem Benzol umkrystallisieren. Es schmolz dann, ohne vorher zu erweichen, bei $145-146^\circ$ ohne Zersetzung.

0.1233 g Sbst.: 0.2903 g CO_2 , 0.1099 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.46, H 9.68.

Gef. » 64.21, » 9.97.

Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und den meisten anderen organischen Solvenzien löslich, unlöslich in kaltem Benzol. Mit wäßriger Natronlauge bei 100° behandelt, erhält man die Krystalle unverändert wieder. Ferner ist zu erwähnen, daß sie einen schwach bitter-süßen Geschmack besitzen. Nach dem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure zu urteilen, scheint die Verbindung ein Glykol zu sein. Wenn man nämlich das amorphe, weißliche Reaktionsprodukt des Glykols mit Schwefelsäure nach Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen analysiert, so erhält man für Kohlenstoff und Wasserstoff Zahlen, die verhältnismäßig gut auf eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ hinweisen. Bemerkenswert ist noch, daß bei dieser Umsetzung mit Schwefelsäure ein schwacher, camphenartiger Geruch auftritt. Eine nähere Untersuchung mit mehr Material ist bereits im Gange.

Beim Abbau des »Caryophyllen« $C_{15}H_{24}$ durch Kaliumpermanganat in Aceton bei einer Temperatur unter 0° gelangt man demnach zu einem Glykol $C_{10}H_{18}O_3$, das 5 Kohlenstoffatome weniger im Molekül enthält als das Ausgangsmaterial. Ob dem Caryophyllen-Molekül ein naphthalinartiger Kern zugrunde liegt, können erst weitere experimentelle Untersuchungen ergeben.

B. Über einen neuen Bestandteil der Nelkenstielöl-Sesquiterpene.

(Mitbearbeitet von A. Loesch.)

Wenn man die von Eugenol befreiten sesquiterpenhaltigen Anteile des Nelkenstielöls einer langsamen Destillation im Vakuum unterwirft, so bleibt als Rückstand im Siedekolben ein dickliches, gelbbraunes Öl zurück, welches, mit überschüssigem Alkohol versetzt, einen mehr oder minder reichlichen, weißen, voluminösen Niederschlag gibt. Man trennt ihn vom Öl, wäscht mit Alkohol nach, löst ihn in wenig Chloroform auf und füllt durch Überschuß von Alkohol. Durch mehrmaliges Auflösen in Chloroform und Füllen durch Alkohol wird der Körper rein weiß; krystallinisch war er nicht zu erhalten. Er ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Alkohol und Wasser. Zwischen den Fingern zerrieben, erweicht er ein wenig und fühlt sich dann etwas harzig-klebrig an. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig gibt er keine Farbreaktion. Schmp. 146° (unscharf).

0.1127 g Sbst.: 0.4385 g CO_2 , 0.1029 g H_2O .

$C_{21}H_{29}O$. Ber. C 84.85, H 9.76.

Gef. » 84.34, » 10.22.

Der Körper läßt sich, selbst bei einem Vakuum von 2 mm, nicht unzersetzt destillieren. Die Siedetemperatur liegt bei 2 mm Druck über 200° . Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktmethode ergab

für eine 0.8424-prozentige Lösung ein Mol.-Gew. 1447, ber. 297,

» » 1204- » » » » 1535.

Demnach ist das Molekulargewicht $1485 = (C_{21}H_{29}O)_5$ anzunehmen. Die Menge dieses Körpers im Nelkenstielöl-Sesquiterpenen ist auf Grund von Untersuchungsmaterial, das von der Firma Heine & Cie. freundlichst zur Verfügung gestellt worden war, zu ungefähr 0.08% anzunehmen. Da aber der Körper bei der Vakuumdestillation in geringen Mengen mit dem »Caryophyllen« übergeht, so wird der Gehalt wohl auf 0.1% abzuschätzen sein. Dieser amorphe Bestandteil ließ sich auch in den Nelkenstielöl-Sesquiterpenen der Firma Schimmel & Co. nachweisen und isolieren.

Nicht unerwähnt will ich lassen, daß Sack und Tollens¹⁾ aus dem sog. Borneo-Bresk einen amorphen Körper $C_{21}H_{32}O$ (Schmp. 125°) isoliert haben; wie ersichtlich, unterscheidet er sich in der Zusammensetzung nur durch ein Plus von 3 Wasserstoffen.

52. A. Binz: Zur Konstitution des Hydrosulfits.

(6. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Handelshochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. Januar 1909; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

In den vier letzten Mitteilungen²⁾ wurde fast nur Experimentelles berichtet und auf die in der 1. Mitteilung behandelte Strukturfrage mit Absicht nicht Bezug genommen. Inzwischen hat sich das tatsächliche Material durch die Arbeiten der verschiedenen, auf dem Hydrosulfit-Gebiet tätigen Chemiker soweit gehäuft, daß eine erneute Diskussion der Strukturfrage angebracht erscheint.

Nachdem Bernthsen im Jahre 1881 die Hydrosulfit-Formel $Na_2S_2O_4$ festgestellt und später zusammen mit Bazlen, der das Natriumsalz krystallisiert abschied und damit dessen Einheitlichkeit darthat, jene Formel weiter erwiesen hatte³⁾, wurde von Reinking,

Dehnel und Labhardt⁴⁾, Bazlen⁵⁾ und mir⁶⁾ die Formel $\begin{matrix} \text{SONa} \\ \cdot \\ \text{O} \\ \cdot \\ \text{SO}_2\text{Na} \end{matrix}$

aufgestellt; ihr hat sich inzwischen Fromm⁷⁾ angeschlossen. Unwesentlich ist in dieser Formel einstweilen die Lage der Natrium-atome, die ich wegen der leichten Bildung von Dimethylsulfon,

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \cdot \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{SO}_2$, aus Hydrosulfit und Dimethylsulfat⁶⁾ als am Schwefel be-

findlich: $\begin{matrix} \text{Na} \cdot \text{SO} \\ \cdot \\ \text{O} \\ \cdot \\ \text{Na} \cdot \text{SO}_2 \end{matrix}$ annahm. Wesentlich dagegen ist die Verknüpfung

1) Diese Berichte **37**, 4114 [1904].
 2) Diese Berichte **38**, 2051, 3830 [1905]; **40**, 3855 [1907]; **41**, 3381 [1908].
 3) Die Literatur s. in Bernthsens abschließender Publikation, diese Berichte **38**, 1048 [1905].
 4) Diese Berichte **38**, 1069 [1905]. 5) Diese Berichte **38**, 1067 [1905].
 6) Diese Berichte **37**, 3549 [1904]; vergl. Ztschr. für Farben- u. Textilchemie **4**, 161 [1905].
 7) Diese Berichte **39**, 332 [1906].