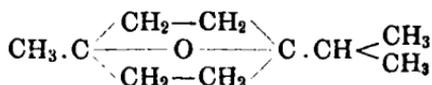


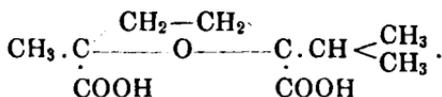
185. Hans Rupe: Ueber Cineolsäure.

(Eingegangen am 11. April.)

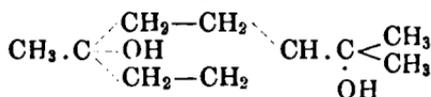
Zu den interessantesten Entdeckungen auf dem Gebiete der Terpenchemie gehört unstreitig diejenige des Cineols und der Cineolsäure, die wir Wallach und seinen Mitarbeitern verdanken; stehen diese Verbindungen doch gewissermaassen im Mittelpunkt der Terpenreihe. Dem Cineol wurde von seinem Entdecker anfänglich die Formel



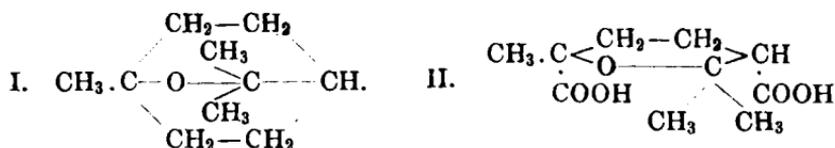
zuerteilt und der daraus durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehenden Cineolsäure die Formel:



Nachdem jedoch in Bezug auf die Constitution des Terpins, des Terpeneols u. s. w., zu welchen Körpern das Cineol in allernächster genetischer Beziehung steht, festgestellt war, dass dieselben ein Hydroxyl in der Isopropylgruppe besitzen, änderte Wallach¹⁾ auch die Cineolformel in diesem Sinne um. Terpin:



liefert Cineol (I),



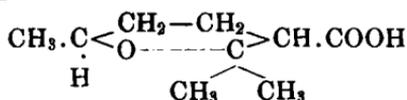
Der Cineolsäure käme dann die Formel II zu. Obwohl nun an der Richtigkeit dieser Formeln nie gezweifelt werden konnte, so stand doch der directe experimentelle Beweis dafür noch aus; mehr Interesse schien aber noch das Studium des Verhaltens jenes Sauerstoffatoms zu bieten, das einen integrierenden Theil des Cineols, sowie der Cineolsäure bildet²⁾.

Zunächst möchte ich hier den ersten Theil der Untersuchung, welcher die Einwirkung von Wasser bei höherer Temperatur auf Cineolsäure betrifft, mittheilen. Wird Cineolsäure mit Wasser auf

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 291, 350.

²⁾ Hr. Geheimrath Prof. Wallach hat mir in liebenswürdigster Weise dieses Gebiet zur Bearbeitung überlassen.

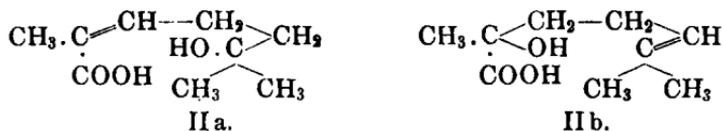
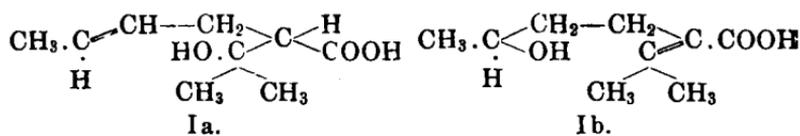
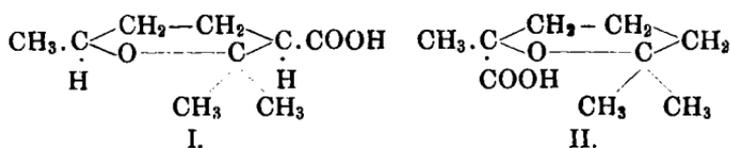
etwa 160° erhitzt, so entsteht ein Gemenge von Säuren, die man in einen in Aether leicht und in Aether schwer löslichen Theil sondern kann. Aus dem in Aether leicht löslichen Antheil konnten, neben anderen, in sehr kleiner Menge vorkommenden und noch nicht genauer untersuchten Substanzen, hauptsächlich zwei Säuren isolirt werden; beide besitzen die Zusammensetzung C₉H₁₆O₃. Die erste, die sich durch besonders schönes Krystallisiren auszeichnet, ist äusserst beständig gegen Permanganat; da sie ferner weder mit Brom noch mit Semicarbazid, Phenylhydrazin u. s. w. reagirt, so ist wohl anzunehmen, dass sie den ursprünglichen Cineolring noch intact besitzt, also eine Cineolsäure weniger ein Carboxyl vorstellt. Es dürfte ihr die Formel



zukommen, und ich möchte vorschlagen, sie »Cinensäure« zu nennen.

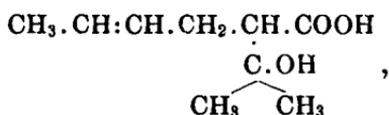
Die zweite, ebenfalls einbasische Säure, hat ganz andere Eigenschaften. Sie entfärbt Permanganat sofort, addirt 1 Molekül Brom und muss daher eine Aethylenbindung enthalten; das dritte Sauerstoffatom wird also, da der Körper Ketonreactionen nicht zeigt, in Form einer Hydroxylgruppe vorhanden sein. Die Säure besitzt demnach den Cineolring nicht mehr, sondern ist schon eine Verbindung mit offener Kette.

Bei der Bestimmung der Constitution dieser Oxysäure ist zu berücksichtigen, dass die Abspaltung der einen Carboxylgruppe, die der Sprengung des Ringes vorausgeht, sowohl nach Formel I als nach II erfolgen kann, sodass sich schliesslich für die Oxysäure die 4 Formelbilder I a, b, II a, b ergeben:

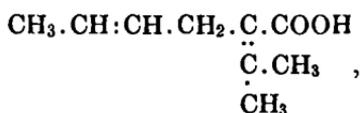


Nun ist aber diese Verbindung zweifellos eine β-Oxysäure, denn sie verliert beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck 1 Mol.

Wasser und geht in eine zweifach ungesättigte Säure über. Sie muss also die Constitution Ia besitzen; alle anderen Säuren sind entweder δ - oder ε -Oxysäuren, welche durch Wasserabspaltung die entsprechenden Lactone liefern würden, oder es sind α -Oxysäuren, die überhaupt nicht in diesem Sinne reagiren könnten. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass auch die alte Cineolsäureformel (die erste Formel von Wallach) die Construction einer solchen β -Oxysäure nicht zulässt. Dieses Spaltungsproduct der Cineolsäure besitzt also die Formel:



einer Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6, und die daraus entstehende, zweifach ungesättigte Säure ist als Methoäthen-5-hexen-2-säure-6,



aufzufassen.

Die β -Oxysäure verdankt ihre Entstehung einer weiteren Aufspaltung der Cinensäure, diese wird jedenfalls zunächst allein aus Cineolsäure gebildet, denn erhitzt man Cinensäure mit Wasser im Rohr auf 160° , so geht sie in jene Oxysäure über. Allerdings niemals vollständig, auch nicht nach 12-stündigem Erhitzen; die grösste Ausbeute daran betrug 42.5 pCt., daneben findet sich stets ein nicht unbeträchtlicher Theil von Cinensäure unverändert vor, auch wird die Oxysäure weiter zersetzt, unter Bildung von Spuren der Methoäthen-5-hexen-2-säure-6 und höher siedender, noch nicht untersuchter Producte. Aus der Constitution der β -Oxysäure ergiebt sich demnach auch diejenige der Cinensäure.

Vergleicht man das Verhalten des einen typischen Sauerstoffatoms im Cineol und in der Cineolsäure, so ergeben sich sehr wesentliche Unterschiede. Cineolsäure wird nicht nur durch Wasser, sondern auch durch die Halogenwasserstoffsäuren und verdünnte Schwefelsäure aufgespalten, aber nur unter Druck und bei höherer Temperatur. Durch Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte oder beim Kochen mit Alkohol unter Einleiten von Salzsäure wird Cineolsäure durchaus nicht verändert (bei der zuletzt genannten Operation entsteht neben dem Diäthylester auch die noch nicht beschriebene Cineolestersäure), während Cineol unter solchen Umständen leicht, wie aus den Untersuchungen von Wallach¹⁾, Hell und Ritter²⁾,

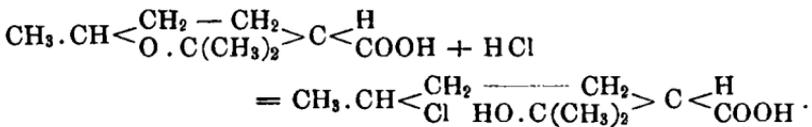
¹⁾ Wallach und Brass, Ann. d. Chem. 225, 291

²⁾ Hell und Ritter, diese Berichte 17, 1978.

A. v. Baeyer¹⁾ hervorgeht, in Dipentenhydrochlorid, bezw. Dipentenhydrobromid übergeht. Wird im Cineol das »Brückensauerstoffatom« eliminiert, so bleibt die cyclische Verbindung noch bestehen, es werden andere Derivate der Terpinreihe gebildet, in der Cineolsäure dagegen kann das Sauerstoffatom nur unter Verwandlung des Ringes in eine offene Kette entfernt werden.

Der Schluss, dass wir im Cineol in der Sauerstoffbindung eine grössere Spannung haben, als in der Cineolsäure, in welcher das Sauerstoffatom den in tectonischer Beziehung begünstigten Fünfring als sechstes Glied schliesst, ist wohl naheliegend, und man käme so zu einer Spannungsreihe, an deren einem Ende das Aethylenoxyd oder das vielleicht noch labilere Dihydronaphthylenoxyd von Bamberger und Lodter²⁾ sich befindet, am anderen aber die Cineolsäure, und in der Mitte der Reihe das Cineol.

Man muss aber hier in Betracht ziehen, dass die Cinensäure ihrerseits wieder sich von der Cineolsäure unterscheidet und in ihrem Verhalten mehr dem Cineol gleicht, sie steht gewissermaassen zwischen diesen beiden. Denn lässt man Cinensäure mit Eisessig-Bromwasserstoff 2 Tage stehen, so wird sie zum grössten Theile zu einem bei 97—98° schmelzenden Bromderivat³⁾ aufgespalten, während beim Kochen einer Lösung von Cinensäure in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure etwa $\frac{3}{4}$ der Säure in das Chlorderivat einer aliphatischen Säure umgewandelt werden:



Deswegen dürfte die in diesem Sinne grosse Beständigkeit der Cineolsäure auch zum Theil in ihrer sehr symmetrischen Structur eine Erklärung finden, diese Symmetrie fehlt der Cinensäure.

Mit zehnpromcentiger Schwefelsäure einige Stunden bei 160—165° erhitzt, liefert Cineolsäure neben anderen Producten in ziemlich guter Ausbeute eine farblose, flüssige Verbindung, welche unter 9 mm Druck von 123—125° siedet. Eine, bis jetzt nur oberflächliche, Untersuchung derselben ergab, dass sie möglicherweise mit einer von Wallach und Gildemeister⁴⁾ in nur kleiner Menge bei der trocknen Destillation von Cineolsäure erhaltenen Substanz identisch

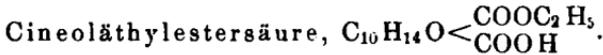
1) A. v. Baeyer, diese Berichte 26, 2863.

2) Bamberger und Lodter, diese Berichte 24, 1887; 26, 1834.

3) Diese Untersuchung, die noch nicht vollständig abgeschlossen ist, soll demnächst mitgetheilt werden.

4) Wallach und Gildemeister, Ann. d. Chem. 246, 274; 258, 322; 271, 26.

ist (Wallach und Gildemeister: unter 11 mm Sdp. 135°), die in freiem Zustande das Anhydrid einer Säure C₉H₁₆O₃ vorstellt. Sie ist beständig gegen Permanganat und Brom. Eine Analyse des Silber-salzes ergab 38.4 pCt. Silber, berechnet 38.7 pCt. Silber.



Cineolsäure¹⁾ wird in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler unter gleichzeitigem Durchleiten von gasförmiger Salzsäure einige Zeit lang gekocht, dann wird die mit Eis gekühlte Lösung mit dem Gase gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Man giesst nun auf Eis, nimmt in Aether auf und schüttelt den Aether mit eiskalter Sodälösung durch. Säuert man diese Letztere an, so fällt ein Oel aus, welches sich beim Stehen oder beim Reiben mit einem Glasstab in Krystallnadeln verwandelt. Die Verbindung wird entweder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, woraus sie sich in flachen, glänzenden Nadeln ausscheidet, oder besser aus höher siedendem Petroleumäther; man erhält dann feine, weisse, wollig verfilzte Nadelchen. Der Körper zeigt den Schmp. 99—100°.

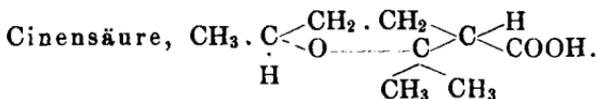
0.4367 g Sbst.: 0.2980 g CO₂, 0.1022 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₃. Ber. C 59.02, H 8.79.

Gef. » 59.44, » 8.49.

Die Estersäure geht leicht durch Kochen mit verdünnten Alkalien in Cineolsäure über.

Aus dem durch Schütteln mit Soda von dem sauren Ester befreiten Aether konnte der Cineolsäurediäthylester gewonnen werden, farbloses Oel, Sdp. 153° unter 13 mm Druck (Wallach und Gildemeister fanden 155° unter 11—12 mm).



Cineolsäure wird in Portionen von 20 g mit 200 g Wasser in einen durch ein Oelbad geheizten Pfungst'schen Autoklaven drei Stunden lang auf 160—165° erhitzt. Wenn nach dem Erkalten der starke Kohlensäure-Ueberdruck durch Oeffnen des Ventiles ausgeglichen ist, wird die Flüssigkeit, in der einige Oeltropfen sich befinden, abgehert; mehrere solcher Lösungen, in denen sich beim Stehen Kryställchen von Cinensäure abscheiden, werden vereinigt und mit Aether gründlich extrahirt. Der Aether wird über geglühtem Natrium-

¹⁾ Die zu diesen Untersuchungen dienende Cineolsäure wurde in dankenswerthester Weise von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig für mich dargestellt.

sulfat getrocknet und abdestillirt. Aus dem zurückbleibenden, dicken, honiggelben Oele krystallisiren nach einiger Zeit derbe Krusten von Cinensäure aus; der gesammte Aetherrückstand wird in verdünntem Ammoniak aufgenommen und darauf zur Entfernung von nicht sauren Substanzen zweimal ausgeäthert¹⁾. Nach dem Verjagen des Aethers durch einen Luftstrom versetzt man die Flüssigkeit mit einer Lösung von Magnesiumchlorid und lässt 12 Stunden stehen. Von dem ausgefällten Magnesiumsalze der Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6 wird scharf abgesogen, das Salz wird mehrere Male mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wird sodann auf dem Wasserbade, nachdem man vorher genau neutralisirt hat, eingeengt. Bedeckt sich die Lösung bald mit einer schuppigen Salzschrift, so lässt man erkalten und filtrirt, dieses Salz ist noch das Magnesiumsalz der Oxysäure. Bei fortgesetztem Concentriren scheidet sich dann cinensaures Salz ab, man säuert nun an und saugt nach einigen Stunden die krystallinisch ausgeschiedene Cinensäure ab. Im Filtrate befindet sich noch eine gewisse Menge davon, man extrahirt, nach dem Sättigen mit Kochsalz, mit Aether und fractionirt im luftverdünnten Raum.

Bei 12 mm Quecksilber ging bei einem solchen Versuche zuerst von 125—135° Cinensäure über, die in der Vorlage bald erstarrte, dann kam eine kleine Fraction von 137—145° in welcher die Methoäthen-5-hexen-2-säure-6 nachgewiesen werden konnte, bis 152° ging dann noch etwas dickflüssiges, gelbliches Oel über.

Cinensäure und die Oxysäure lassen sich auch durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum trennen, indessen führt dies Verfahren nicht so rasch und so sicher zum Ziele wie das oben beschriebene.

Die rohe Cinensäure ist für manche Zwecke rein genug; völlig rein erhält man sie am besten durch Umkrystallisiren aus bei 70—90° siedendem Petroleumäther; sie scheidet sich dann in prachtvollen, glasklaren, flächenreichen Krystallen ab; der Schmelzpunkt liegt bei 83—84°. Die Ausbeute beträgt 30—35 pCt. vom Gewichte der angewandten Cineolsäure.

0.1800 g Sbst.: 0.4162 g CO₂, 0.1548 g H₂O. — 0.2053 g Sbst.: 0.4712 g CO₂, 0.1680 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.79, H 9.10.
Gef. » 63.05, 62.69, » 9.55, 9.30.

Die Verbindung, welche leicht in den meisten organischen Solventien, ziemlich leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser sich

¹⁾ Der Aetherrückstand besteht aus einem gelblichen, nach Pfefferminze riechendem Oel, die bislang erhaltene kleine Menge genügte noch nicht zu einer Untersuchung.

löst, besitzt ein grosses Krystallisationsvermögen. Unter gewöhnlichem Drucke destillirt sie ohne Zersetzung bei etwa 245—247°, bei 14 mm siedet sie bei 127.5—129.5°. Sie ist mit Wasserdampf — allerdings nicht besonders leicht — flüchtig; erwärmt man einen Krystall auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade, so verdampft er nach kurzer Zeit vollständig.

Ich verdanke Hrn. Dr. Labhardt die elektrolytische Messung der Affinitätsgrösse der Cineensäure sowohl, als (zum Vergleiche) der Cineolsäure (ausgeführt im Laboratorium des Hrn. Professor Lorenz in Zürich).

Cineolsäure.						
c:	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{1024}$
λ bei 18°:	125.12	125.4	131.8	138.49	142.23	146.42
$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 27.02.$						
Cinensäure.						
c:	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{1024}$
λ bei 18°:	52.16	54.40	57.6	58.88	60.41	62.46
$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 70.03.$						

Silbersalz. Das in Wasser leicht lösliche, sehr lichtempfindliche Silbersalz der Cinensäure fällt beim Versetzen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat in feinen, weissen Nadeln aus.

0.2318 g Sbst.: 0.0900 g Ag.

$C_9H_{15}O_3Ag$. Ber. Ag 38.71. Gef. Ag 38.82.

Calciumsalz. Die Cinensäure giebt ein in Wasser schwer lösliches, mikrokrystallinisches (aus einer ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium gefällt) Calciumsalz; bei 150° verliert es 2 Mol. Wasser.

0.3864 g Sbst.: 0.0534 g CaO. — 0.1909 g Sbst.: 0.0261 g CaO. — 0.4028 g Sbst.: 0.0340 g H_2O .

$(C_9H_{15}O_3)_2Ca + 2H_2O$. Ber. Ca 10.00, H_2O 8.61.

Gef. » 9.87, 9.76, » 8.44.

Cinensäure - Methyl ester. Wurde aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt. Farblose, schwach campherartig riechende Flüssigkeit, unter 14 mm bei 86—89° siedend. Der Aethyl ester, bei der Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Cinensäure entstehend (siehe unten), zeigt den Siedepunkt 111—113° bei 17 mm.

Cinensäure ist ungemein beständig (in Sodalösung) gegen Permanganat und wird auch beim Erwärmen damit nur schwierig angegriffen. Ein Tropfen Brom wird durch eine Chloroform-Lösung der Säure nicht entfärbt. Mit Semicarbazid reagirt sie, auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen, nicht, ebenso nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin; auch Natriumamalgam ist ohne Einwirkung, desgleichen Kochen mit Alkalien oder mit einer 25-procentigen Phosphorsäure.

feucht mit verdünnter Salzsäure zersetzt; es scheidet sich ein Oel aus, das in Aether aufgenommen wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird das zurückbleibende, gelbe Oel in einem Schälchen in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gestellt; es erstarrt dann allmählich zu einem öldurchtränkten Krystallkuchen. Nachdem man denselben auf Thon gestrichen hat, lässt man die Substanz so lange in einer Ligroïn-Atmosphäre stehen, bis sie sich in weisse, trockne, bei der Berührung mit der Hand nicht mehr schmelzende Krystallnadeln verwandelt hat. Die Ausbeute an diesem Rohproduct beträgt ungefähr 8 pCt. vom Gewichte der verbrauchten Cineolsäure.

Das vom Thon aufgesogene Oel wurde mit Aether extrahirt und unter vermindertem Druck fractionirt; es destillirte bei 12 mm ohne constanten Siedepunkt von 127—154°, doch konnte in einer Mittelfraction von 135—140° die unten beschriebene, zweifach ungesättigte Säure (vermittelst des Calciumsalzes) nachgewiesen werden.

Die weitere Reinigung der rohen Oxyssäure ist immer mit beträchtlichen Verlusten verbunden. Man kann sie aus Wasser umkrystallisiren, obwohl sie darin leicht löslich ist, und erhält so feine, weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche auf dem Filter wie Fischschuppen aussehen, oder man lässt eine Lösung der Säure in einem Gemisch von höher und niedrig siedendem Ligroïn langsam verdunsten; die Säure scheidet sich dann in weissen, verfilzten Nadeln, von schwachem Atlasglanz aus. Am zweckmässigsten ist es vielleicht, sie unter vermindertem Drucke zu destilliren; sie geht unter 10 mm bei 152—153° als ein nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel, allerdings nicht ganz ohne Zersetzung, über, doch wenn man die Masse dann, auf Thon gestrichen, in einer Ligroïn-Atmosphäre stehen lässt, so zeigt sie bald den richtigen Schmelzpunkt von 59—60°.

I. 1.1524 g Sbst.: 0.3511 g CO₂, 0.1284 g H₂O. — II. 0.2041 g Sbst.: 0.4702 g CO₂, 0.1758 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.79, H 9.30.

Gef. » 62.83, 62.82, » 9.36, 9.63.

(Sbst.: I. war aus Wasser umkrystallisirt, II. im Vacuum destillirt.)

Die Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas weniger leicht löslich; ausgenommen in niedrig siedendem Petroläther, löst sie sich spielend leicht in allen organischen Lösungsmitteln.

Silbersalz. Ist in Wasser ziemlich leicht löslich, amorph.

0.1987 g Sbst.: 0.0768 g Ag.

C₉H₁₅O₃Ag. Ber. Ag 38.71. Gef. Ag 38.70.

Magnesiumsalz. Mikrokrystallinisch, in kaltem wie in heissem Wasser schwer löslich. Die beiden Moleküle Krystallwasser entweichen bei 110°.

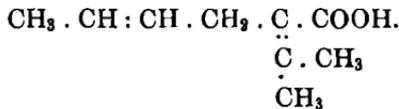
0.2292 g Sbst. (trocken): 0.0258 g MgO. — 0.2515 g Sbst.: 0.0219 g H₂O.

(C₉H₁₅O₃)₂Mg. Ber. Mg 6.63. Gef. Mg 6.78.

(C₉H₁₅O₃)₂Mg + 2 H₂O. Ber. H₂O 8.95. Gef. H₂O 8.70.

Die Säure, in Soda gelöst, wird von Permanganat energisch oxydirt. Versetzt man eine Lösung derselben in Chloroform unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Brom-Chloroformlösung, so wird gerade ein Molekül Brom aufgenommen. Das Bromid ist ein dickes, zähes Oel, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Methoäthen-5-hexen-2-säure-6,



Die β -Oxysäure wird in kleinen Fractionirkölbchen in Portionen von 3–4 g ganz vorsichtig erhitzt. Zuerst destillirt Wasser mit etwas Oel ab, dann geht bei etwa 250° ein gelbes Oel über.

Das Destillat wird mit verdünnter Ammoniaklösung behandelt und zur Entfernung unlöslicher Verbindungen¹⁾ mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Vertreiben des Aethers durch einen Luftstrom versetzt man zur Ausfällung von mitgerissener Oxysäure mit Magnesiumchlorid, filtrirt nach 12 Stunden, säuert das Filtrat an und extrahirt mit Aether. Man erhält ein gelbes, stark und anhaftend nach Cedernholzöl riechendes Oel.

Die Destillation unter 10 mm lieferte eine bei 134–141° siedende Flüssigkeit. Da die Analyse derselben, sowie des Silbersalzes ungefähr 4 pCt. Kohlenstoff bezw. Silber zu wenig ergab, wurde die Säure durch Erwärmen mit Calciumcarbonat und Wasser (bei Wasserbadtemperatur) in das Calciumsalz verwandelt, filtrirt, angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Aethers wurde unter 11 mm fractionirt; nach einem kleinen, von 125–135° übergehenden Vorlaufe destillirte die Hauptmenge bei 136–138°.

0.1377 g Sbst.: 0.3554 g CO₂, 0.1133 g H₂O.

C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.13, H 9.09.

Gef. » 70.31, » 9.20.

¹⁾ Es wurden ca. 2 ccm einer gelben, stark riechenden Flüssigkeit gewonnen. Durch Destillation konnte sie in einen kleineren, bei 172–176° siedenden und einen grösseren, höher siedenden Theil zerlegt werden. Die erste Fraction gab mit Semicarbazid das charakteristische Methylheptenon-Semicarbazon vom Schmp. 133–134°. Da offenbar etwas Cineolsäure der Aufspaltung durch Wasser entgangen war, das Magnesiumsalz der Cineolsäure aber nicht ganz leicht in Wasser löslich ist, so war jedenfalls dem Salze der β -Oxysäure etwas davon beigemischt; da ferner zur Destillation rohe Oxysäure zur Verwendung gelangte, so konnte die Cineolsäure hierbei Methylheptenon liefern. (Vergl. Wallach und Gildemeister, Ann. d. Chem. 246, 274; 258, 321; 271, 26.)

Die Bestimmung der molekularen Refraction ergab:

d : 0.9816 bei 17° .

n_D : 7.480 ¹⁾.

Mol.-Refr.: 44.57.

Ber. für 2 $\bar{=}$: 44.42.

Die Methoäthen-5-hexen-2-säure-6 ist eine wasserklare, farblose, etwas dickliche, fast geruchlose Flüssigkeit; an der Luft färbt sie sich bald gelb und verharzt schliesslich gänzlich.

Silbersalz. Weiss, amorph, sehr unbeständig.

0.1926 g Sbst.: 0.0796 g Ag. — 0.2206 g Sbst.: 0.0905 g Ag. — 0.1815 g Sbst.: 0.0748 g Ag.

$C_9H_{13}O_2Ag$. Ber. Ag 41.36. Gef. Ag 41.33, 41.04, 41.00.

Calciumsalz. Das Calciumsalz dieser Säure ist sehr charakteristisch: versetzt man eine ammoniakalische Lösung desselben mit Calciumchlorid, so scheiden sich, wenn man die Concentration richtig traf, bald Kryställchen aus, die, unter dem Mikroskop betrachtet, büschelförmig vereinigte Nadeln oder auch Sternchen vorstellen. Ueberlässt man eine Lösung des Salzes der freiwilligen Verdunstung, so erhält man es in Gebilden, die unter der Lupe wie Schneekristalle aussehen. Es scheint 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, doch konnte dies direct nicht nachgewiesen werden, da die Substanz sich beim Entweichen des Krystallwassers schon zersetzt.

1. 0.1845 g Sbst.: 0.0279 g CaO. — 2. 0.0174 g Sbst.: 0.0268 g CaO. (1. war vermittelt Kochen mit $CaCO_3$, 2. durch Ausfällen dargestellt.)

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca \cdot H_2O$. Ber. Ca 10.99. Gef. Ca 10.81, 11.07.

Das Ca-Salz ist in kaltem Wasser leichter als in heissem löslich.

Die Säure löst sich in kalter Soda- oder Bicarbonat-Lösung vollständig klar auf, hat also nicht die Eigenschaften eines Lactons. Versetzt man sie in Chloroformlösung unter Eiskühlung vorsichtig mit ebenfalls in Chloroform gelöstem Brom, so werden nur etwa $\frac{2}{3}$ der berechneten Brommenge entfärbt, der Rest dagegen auch nach längerem Stehen nicht, dabei entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff. Lässt man das Chloroform verdunsten, so zeigt es sich, dass das zurückbleibende Oel nur zum kleineren Theile in Soda löslich ist ²⁾.

¹⁾ Ich verdanke die Bestimmung der Refraction Hrn. cand. chem. M. Silberberg.

²⁾ Bei dieser Gelegenheit untersuchte ich auch das Verhalten eines höheren Homologen dieser Säure, der Geraniumsäure, gegen Brom, da ich in der Literatur darüber nichts finden konnte. In der That beobachtet man hier genau dasselbe; zwar wird etwas mehr Brom aufgenommen, $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge, aber es entweicht viel Bromwasserstoff und das Reactionsproduct ist in Soda grösstentheils unlöslich. Aehnliches ist übrigens von vielen

Hrn. cand. chem. Max Ronus, der mich bei einem Theile dieser Arbeit mit Geschick unterstützte, spreche ich meinen besten Dank aus.

Basel. Laboratorium für organische Chemie (Prof. Nietzki).

**186. Heinrich Goldschmidt und Lazar Oslan:
Zur Kenntniss des Acetessigesters.**

[II. Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 9. April.)

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Acetessigesters bei der Verseifung durch Natron hat, wie in der ersten Mittheilung gezeigt wurde, ergeben, dass der Ester eine relativ starke Säure sein muss, dass bei der Verseifung nicht der Natracetessigester, sondern der durch Hydrolyse daraus in Freiheit gesetzte Acetessigester angegriffen wird und dass das Verseifungsproduct, das acetessigsäure Natrium, keinen sauren Charakter besitzt. Wir haben damals auch durch Messung der Leitfähigkeit die Affinitätsgrösse des Acetessigesters zu bestimmen gesucht und dieselbe zu 0.63×10^{-7} gefunden. Dieser letztere Werth ist, wie in Folgendem gezeigt werden wird, unrichtig.

Zunächst hat es sich ergeben, dass Acetessigester, der nicht nur durch mehrfache Fractionirung im Vacuum, sondern vorher nach dem Vorschlag von Elion²⁾ durch die Bisulfitverbindung gereinigt war, eine beträchtlich kleinere Leitfähigkeit in wässriger Lösung aufwies. Zahlreiche Messungen, die mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurden, geben Leitfähigkeiten, aus denen sich in recht guter Uebereinstimmung die Affinitätsgrösse 0.4×10^{-8} berechnen liess. Die Vermuthung, dass hier vielleicht eine andere Modification des Esters vorliegen könnte, erwies sich als unzutreffend. Wir haben, um einen etwaigen Unterschied der beiden Präparate nachzuweisen, ihre Vertheilung zwischen Wasser und Benzol untersucht. Die Analyse der beiden Schichten erfolgte in der Weise, dass die herauspipettirten Proben mit einer abgemessenen Menge von $\frac{1}{10}$ -

ungesättigten Säuren bekannt, und in einigen Fällen sind diese Bromirungsproducte genau untersucht worden (gebromte Anhydride, Lactone usw.). — Vermittelt der Bestimmung der molekularen Refraction wird die Zahl der Doppelbindungen, wenigstens bei flüssigen Körpern, wohl am sichersten nachgewiesen.

¹⁾ I. Mittheilung: Diese Berichte 32, 3390.

²⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 3, 246.