

IX. Durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird das Oxybassorin in einen nicht reducirenden, optisch-inactiven Körper übergeführt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

## 192. Emil Fromm: Ueber Sadebaumöl (Oleum Sabinae).

(II. Mittheilung<sup>1)</sup>.)

[Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 9. April.)

Dumas<sup>2)</sup> hat aus Sadebaumöl ein Terpen vom Sdp. 155—161° dargestellt und analysirt, welches Grünling<sup>3)</sup> zu Terephtalsäure und Terebinsäure oxydirt hat. Diese Angaben würden wohl auf Pinen hinweisen; da indessen Sadebaumöl vielfach mit Terpentinöl verfälscht wird, bezweifeln E. Gildemeister und Fr. Hoffmann<sup>4)</sup> deren Richtigkeit, um so mehr, als sie annehmen, dass reines Sadebaumöl grössere Mengen unter 175° siedender Bestandtheile nicht enthielte. Unter 200° sollen nach Umney<sup>5)</sup> höchstens 25 pCt. des Oeles übergehen.

Das Vorkommen verseifbarer Antheile haben Schimmel & Co.<sup>6)</sup> beobachtet. In einer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass diese verseifbaren Antheile die Ester der Essigsäure und höher siedender Säuren und eines Alkohols, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>.OH, des Sabinols, sind. Sabinol wurde in eben dieser Mittheilung als ungesättigte Verbindung erkannt und zu  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure und weiter zu einer einbasischen Säure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> abgebaut. Wallach<sup>7)</sup> hat endlich in den höchst siedenden Fractionen des Sadebaumöles das Cadinen, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, aufgefunden.

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche haben ein eingehenderes Studium der Bestandtheile des Sadebaumöles zum Zweck und sollen in drei Abschnitten behandelt werden, deren erster sich mit dem Terpen, deren zweiter sich mit dem Sabinol und dessen Abbau und deren letzter sich mit den Säuren des Sadebaumöles beschäftigt.

Das Sadebaumöl wurde für diese Versuche von der Firma Schimmel & Co. in bekannter Liebenswürdigkeit zur Verfügung ge-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte 31, 2025.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 15, 159.

<sup>3)</sup> Beitr. z. Kenntn. d. Terpene, Inaug.-Diss. Strassburg 1875; vgl. auch Levy, diese Berichte 18, 3206.

<sup>4)</sup> Die ätherischen Oele. Berlin 1899, S. 354.

<sup>5)</sup> Pharm. Journ. London III, 25, 1045.

<sup>6)</sup> Geschäftsbericht October 1895, 39.      <sup>7)</sup> Ann. d. Chem. 238, 82.

stellt; die Firma bürgt für Qualität und Reinheit des Productes. Zur Isolirung der zu untersuchenden Producte wurde das Oel mit der empirisch gefundenen Menge Kalilauge (Verseifungszahl) und eben so viel Alkohol, als zur klaren Lösung gerade nöthig ist, 20 Minuten unter Rückfluss erhitzt und so verseift. Das Product dieser Verseifung wurde direct mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstand verbleiben die Säuren des Oeles, an Kalium gebunden, und mässige Mengen eines braunen Harzes. In das Dampfdestillat gehen, ausser dem Alkohol, das Terpen, Sabinol und Cadinen über und schwimmen als ein hellgrün gefärbtes Oel auf dem Destillationswasser.

Von diesem Oel werden aus 1 kg Sadebaumöl ca. 850 g erhalten.

## I.

*Das Terpen.*

Die oben erwähnte Ansicht von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, nach welcher Sadebaumöl nur geringe Mengen unter 175° siedender Producte enthalten soll, ist irrig. Zur Gewinnung des Terpens wurde das Dampfdestillat (850 g aus 1 kg Sadebaumöl) an einer Colonne fractionirt. Alles über 195° Siedende wurde zur Gewinnung des Sabinols bei Seite gestellt, die unter 195° siedenden Antheile aber wurden mit Wasser gewaschen und dann abermals wiederholt an der Colonne fractionirt. Nun erhielt man bei

der ersten Fractionirung 300 g unter 175° siedendes Product

» zweiten » 270 » » 170° » »

» dritten » 235 » » 165° » » ,

so dass man wohl annehmen darf, dass das Sabinaöl 25 pCt. an Terpen enthält. Durch sehr häufiges Fractioniren, zuletzt über Natrium, sinkt der Siedepunkt des Terpens noch unter 160° und man erhält so ein bei 158° siedendes Product  $C_{10}H_{16}$ :

$C_{10}H_{16}$ . Ber. C 88.3, H 11.7.

Gef. » 88.98, » 10.89.

Eine Identificirung des Terpens ist noch nicht geglückt. Vorläufige Versuche, ein Nitrosochlorid nach der Vorschrift von Wallach<sup>1)</sup> darzustellen, oder eine Hydratation nach Bertram und Walbaum<sup>2)</sup> zu bewirken, hatten einstweilen negativen Erfolg.

## II. E. Fromm und W. Lischke:

*Sabinol und  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure, deren Abbau und Constitution.*

In einer früher erschienenen Abhandlung<sup>3)</sup> ist gezeigt worden, dass Sabinol ein ungesättigter Alkohol  $C_{10}H_{15}.OH$  ist, welcher durch

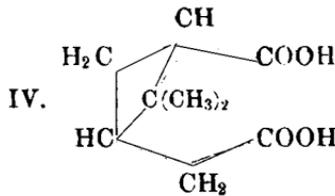
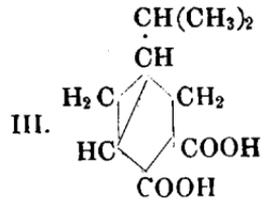
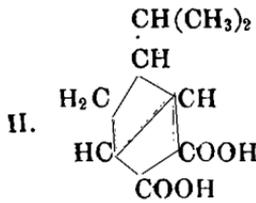
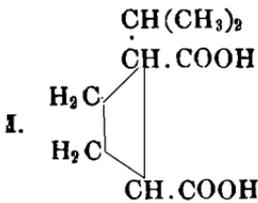
1) Ann. d. Chem. 245, 251 und 253, 251.

2) Journ. für prakt. Chem. [2] 49. 1.

3) Diese Berichte 31, 2026.

Oxydation mittels neutraler Kaliumpermanganatlösung in die zwei-basische Säure  $C_9H_{16}O_4$  übergeführt werden kann. Diese letztgenannte Säure erweist sich als identisch mit der  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure, welche Semmler<sup>1)</sup> durch Oxydation der Tanacetocarbonsäure mittels Brom und Natronlauge erhalten hat. Die  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure entsteht aus dem Sabinol glatt und quantitativ in der Kälte und enthält noch 9 von den 10 Kohlenstoffatomen des Alkohols; es muss also die Formel der Tanacetogendicarbonsäure als die Grundlage für die Formel des Sabinols betrachtet werden.

Für die Formel der  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure sind bisher hauptsächlich maassgebend gewesen ihre Entstehung aus der Tanacetocarbonsäure, ihre Fähigkeit, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein inneres beständiges Anhydrid zu bilden, und endlich ihr Abbau zu Isopropylbernsteinsäure bei der Kalischmelze. Semmler hat dieser Säure<sup>2)</sup> zuerst die Formel I zugeschrieben, später jedoch in Gemeinschaft mit Tiemann<sup>3)</sup> der Formel II den Vorzug gegeben, um in neuester Zeit<sup>4)</sup> eine Tanacetonformel anzustellen, aus welcher sich für die  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure die Formel III ableiten lässt.



Eine Formel IV für diese Säure ergibt sich endlich aus der Ansicht von Georg Wagner und Georg Ertschikowski<sup>5)</sup> über die Formel des Thujons (Tanacetons). Da die Tanacetogendicarbonsäure leicht und reichlich aus Sabinol zu erhalten ist, so haben wir uns grössere

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3348.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3349.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 431.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 277.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 29, 885.

Mengen derselben dargestellt, um durch ein eingehenderes Studium des Abbaues neue Thatsachen beizubringen, welche eine endgültige Entscheidung der Frage nach der Formel der Dicarbonsäure näher rücken sollten. Bei diesem Abbau sind wir von der a. a. O. bereits veröffentlichten Beobachtung ausgegangen, dass die  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure beim Erhitzen über  $200^{\circ}$  Kohlensäure verliert und in die einbasische Säure  $C_8H_{14}O_2$  übergeht. Als wir diese Zersetzung wiederholt vor sich gehen liessen, konnten wir die frühere Beobachtung dahin ergänzen, dass beim Erhitzen der Tanacetogendicarbonsäure auf  $200^{\circ}$  und darüber, ausser der eben erwähnten Säure, auch eine neutrale Substanz, ein Lacton, wie sich später zeigte, von genau derselben Zusammensetzung  $C_8H_{14}O_2$  entsteht. Durch geeignete Behandlung mit Sodalösung und mit Barytwasser wurden die beiden Substanzen von einander getrennt und dann näher untersucht.

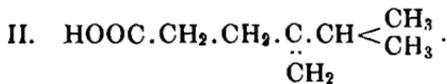
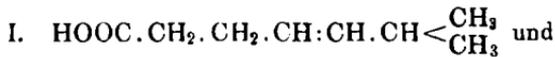
Die Säure  $C_8H_{14}O_2$  konnte aus der  $\alpha$ -Tanacetodicarbonsäure,  $C_9H_{14}O_4$ , durch glatte Abspaltung von Kohlensäure entstanden sein, ohne weitere Aenderung in der Constitution, es konnte aber auch, in Ansehung der hohen Zersetzungstemperatur, eine Verschiebung der Bindung stattgefunden haben. Zwei Versuche zeigten sofort, dass in der That eine solche Bindungsverschiebung stattgehabt hatte. Während die Dicarbonsäure bei der Kalischmelze Pimelinsäure (Isopropylbernsteinsäure) liefert, erhält man bei derselben Reaction mit der Monocarbonsäure keine Spur von Pimelinsäure. Die  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure entsteht ferner in alkalischer 5-procentiger Permanganatlösung und ist gegen diese Lösung in der Kälte beständig, kann demnach eine Aethylenbindung nicht enthalten; die neue, einbasische Säure  $C_8H_{14}O_2$  ist aber gegen kalte, verdünnte Permanganatlösung unbeständig und also ungesättigt.

Fittig und Weil haben<sup>1)</sup> zwei ungesättigte Säuren  $C_8H_{14}O_2$  beschrieben, nämlich die  $\beta\gamma$ -Isoctensäure und die  $\alpha\beta$ -Isoctensäure, deren Erstere bei  $231-233^{\circ}$ , deren Letztere bei  $239-240^{\circ}$  siedet. Da unsere Säure  $C_8H_{14}O_2$  einen Sdp. von  $232^{\circ}$  zeigt, so schien es von Anfang an nicht ganz unwahrscheinlich, dass dieselbe mit der  $\beta\gamma$ -Säure von Fittig identisch sein könne.

Aus der Oxydation unserer ungesättigten Säure ergab sich indessen alsbald, dass derselben keineswegs die Formel einer  $\beta\gamma$ -Isoctensäure,  $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH$ , zukommen könne. Als nämlich eine grössere Menge dieser Säure mit kalter 5-procentiger Permanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der rothen Farbe oxydirt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 283, 279.

wurde, erhielten wir, neben wenig Oxalsäure, flüchtigen Säuren und einer öligen Säure, von der nachher noch die Rede sein wird, in der Hauptsache Bernsteinsäure. Aus dieser Entdeckung ergibt sich natürlich, dass auch die Säure  $C_8H_{14}O_2$  die Kette  $HOOC.CH_2.CH_2.C:$  der Bernsteinsäure enthalten muss. Bedenkt man nun, dass die neue Säure ausserdem eine Aethylenbindung und aus der Tanacetogendicarbonensäure noch die Gruppe  $(CH_3)_2C:$  enthalten muss, so ergeben sich für die Säure  $C_8H_{14}O_2$  nur zwei Formelmöglichkeiten, nämlich:

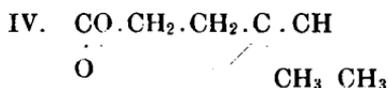
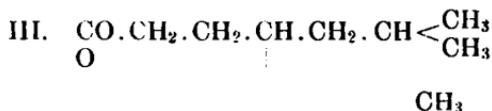


Von der Meinung ausgehend, dass der Formel I die grössere Wahrscheinlichkeit zukäme, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, um die andere Spaltungshälfte dieser Säure zu fassen. Wir haben insbesondere versucht, unter den flüchtigen Säuren des Oxydationsproductes Isobuttersäure nachzuweisen, wir haben ferner versucht, die oben erwähnte, ölige Säure des Oxydationsproductes mit Oxyisobuttersäure zu identificiren. Wir haben endlich auch im Product der Kalischmelze unserer Säure,  $C_8H_{14}O_2$ , nach Isobuttersäure gesucht. Alle diese Versuche konnten indessen nur mit den geringen Mengen der flüchtigen, bezw. öligen Säuren angestellt werden und haben in keinem Falle ein bestimmtes Resultat ergeben. Es ist uns also in keinem dieser Fälle gelungen, die Gegenwart von Isobuttersäure oder Oxyisobuttersäure mit Sicherheit nachzuweisen, wir konnten aber auch keineswegs deren absolute Abwesenheit darthun, sodass durch das Studium der Spaltungsproducte unserer Säure eine endgültige Entscheidung zwischen den Formeln I und II nicht erbracht worden ist.

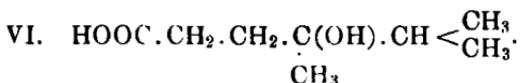
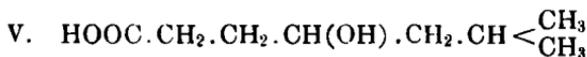
Eine solche Entscheidung ist uns aber auf einem anderen Wege, nämlich durch das Studium der neutralen Substanz  $C_8H_{14}O_2$ , gelungen. Diese neutrale Substanz wurde alsbald als ein Lacton erkannt und zwar dadurch, dass es gelang, dieselbe durch Kochen mit Aetzbaryt in das Baryumsalz der entsprechenden Oxysäure  $C_8H_{16}O_3$  überzuführen. Da nun durch die Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern<sup>1)</sup> hinreichend bekannt ist, dass ungesättigte Säuren, bei denen die Doppelbindung das  $\gamma$ -Kohlenstoffatom berührt, durch Destillation in die isomeren Lactone übergehen, so lag es auf der Hand, dass unser Lacton aus der isomeren ungesättigten Säure ent-

<sup>1)</sup> Vergl. bes. Karl Geisler, Ann. d. Chem. 208, 42.

standen sein musste. Unter der Voraussetzung, dass ein  $\gamma$ -Lacton vorliege, konnten für dasselbe demnach nur die zwei Formeln III und IV von den Formeln I und II der ungesättigten Säure abgeleitet werden:



Diesen Formeln mussten wieder die Oxysäuren V und VI entsprechen:



Ein Lacton der Formel III und das Baryumsalz der zugehörigen Oxysäure V haben Fittig und Schneegans<sup>1)</sup> aus Bromisocetylensäure mit einer verdünnten, wässrigen Lösung von kohlenstoffsaurem Natrium bereits dargestellt. Leider findet sich aber in der eben erwähnten Arbeit von Fittig und Schneegans keine Angabe, welche uns ermöglicht hätte, unser Lacton mit dem synthetisch gewonnenen zu identificiren. Unser Lacton ist allerdings eine farblose, in kaltem Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, liefert auch das Baryumsalz der entsprechenden Oxysäure, welches beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung als gummiartige Masse zurückbleibt und sich aus erkaltendem Alkohol als weisses Pulver abscheidet, und gleicht demnach in allen Punkten dem Isoctolacton von Fittig und Schneegans; alle diese Angaben reichen indessen ohne Zweifel zu einer Identificirung nicht aus, zumal da sogar eine Angabe über den Siedepunkt des synthetischen Lactons fehlt. Unser Lacton siedet bei 228°.

So waren wir zur Bestimmung der Formel des fraglichen Lactons auf den weiteren Abbau desselben angewiesen. Eine Kalischmelze hat greifbare Resultate nicht geliefert, wohl aber konnten wir durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung eine Entscheidung über die Formel des Lactons und somit auch über die der ungesättigten Säuren herbeiführen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 255, 106.

Wir haben zunächst versucht, das Kaliumsalz der unserem Lacton entsprechenden Oxyssäure durch Einwirkung einer berechneten Menge von Oxydationsmittel in das Kaliumsalz der entsprechenden Ketosäure zu verwandeln. Wenn nämlich unsere Oxyssäure der Formel V entspricht, so konnte sie bei diesem Oxydationsverfahren in die Isopropylävalinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , von Fittig und de Vos<sup>1)</sup> übergehen. Es zeigte sich indessen, dass Ferricyanalkalium in alkalischer Lösung kaum auf die Oxyssäure wirkt. Kaliumpermanganat dagegen wirkt zwar schon in verdünnter Lösung auf das Kaliumsalz der Oxyssäure, die Reaction ist indessen nach Verwendung der berechneten Menge des Oxydationsmittels nicht beendet und man erhält bei einem solchen Versuch keine klaren Resultate. Wir haben deshalb unser Lacton in wenig mehr als der berechneten Menge warmer Kalilauge gelöst und nach dem Erkalten unter Wasserkühlung mit 5-procentiger Permanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der rothen Farbe versetzt; als Hauptproduct dieser Oxydation haben wir eine Säure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$  in Form ihres Calciumsalzes isolirt. Eine Säure der Formel  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$  kann aber nicht wohl etwas anderes als eine Oxyssäure sein. Da diese Oxyssäure ferner gegen Permanganat beständig ist, so kann sie nur eine tertiäre Alkoholgruppe enthalten. Solcher Säuren  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$  mit tertiärer Alkoholgruppe sind überhaupt nur zwei denkbar, nämlich, die  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäure,  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ , von Frankland und Duppa<sup>2)</sup> und die  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , von M. und A. Saytzev<sup>3)</sup>. Unsere Säure ist nun in allen Punkten mit der  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure von Saytzev identisch; sie ist flüssig, wie diese, während die Methyl-Oxybuttersäure von Frankland und Duppa bei  $66-68^\circ$  schmilzt. Wie die Säure von Saytzev, liefert auch die unsrige ein schwerlösliches Silbersalz und ein Calciumsalz, das in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist<sup>4)</sup>, beim Eintrocknen der wässrigen Lösung zunächst zu einer wasserhaltigen, gummiartigen Masse erstarrt und bei weiterem Stehen im Exsiccator in ein weisses Pulver zerfällt. Erst bei sehr langem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure oder bei mehrstündigem Trocknen bei  $105^\circ$  wird das Calciumsalz wasserfrei.

So ist also mit Sicherheit erwiesen, dass bei der Oxydation unseres Lactons  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure entsteht. Dieses Ergebniss entscheidet ganz bestimmt für die Formeln V der Oxyssäure, III des Lactons und I der ungesättigten Säure, da aus der Oxyssäure VI niemals eine Oxyisovaleriansäure entstehen konnte. Um die Uebersicht über alle die hier in Betracht kommenden Reactionen zu

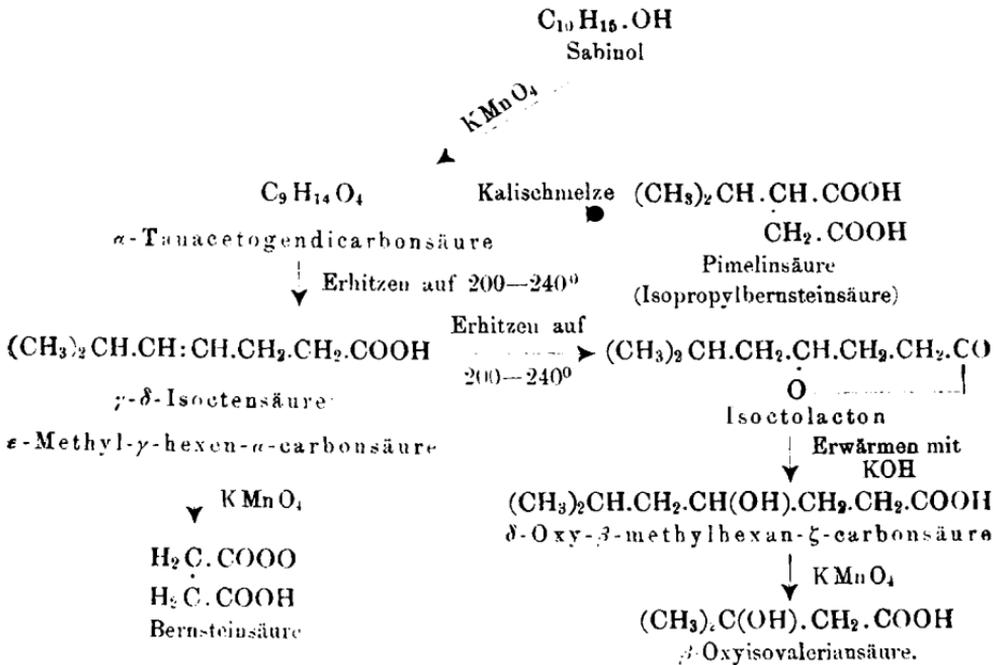
1) Ann. d. Chem. 283, 293.

2) Ann. d. Chem. 135, 37.

3) Ann. d. Chem. 185, 163.

4) l. c. S. 166.

erleichtern. seien dieselben in der folgenden Tabelle mit denjenigen Formeln, die sicher feststehen, zusammengestellt:



Somit sind also die Formeln der Säure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  und des derselben isomeren Lactons mit Sicherheit erwiesen.

Welche Schlüsse aus der Formel der ungesättigten Säure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  auf die Formeln der Tanacetogendicarbonsäure und des Sabinols gezogen werden müssen, soll erst erörtert werden, nachdem noch eine andere Umwandlung des Sabinols in eine Substanz von bekannter Constitution besprochen worden ist.

Schon in der ersten Mittheilung über Sadebaumöl<sup>1)</sup> wurde erwähnt, dass wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink und Essigsäureanhydrid, Sabinol in einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. ca.  $175^\circ$  überführen. Diesen Uebergang in einen aromatischen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung wasserentziehender Mittel hat Sabinol mit Campher und manchen anderen seiner Isomeren gemeinsam. Auffällig ist aber die Leichtigkeit, mit welcher dieser Uebergang beim Sabinol erfolgt; schon kurzes Erhitzen mit 10-procentiger alkoholischer

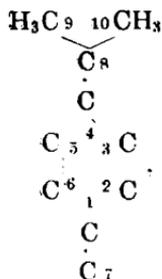
<sup>1)</sup> Diese Berichte 31. 2025.

Salzsäure genügt, um quantitativ Sabinol in den Kohlenwasserstoff überzuführen:



Der Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ , welcher bei dieser auffällig glatten Reaction entsteht, ist aber nichts anderes als *p*-Cymol vom Sdp. 175°. Dass in der That *p*-Cymol vorlag, liess sich auf zwei Wegen erweisen. Einmal haben wir den Kohlenwasserstoff nach der von Wallach<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift in *p*-Oxyisopropylbenzoëssäure vom Schmp. 155—156° übergeführt, und dann hat Hr. Dr. Hildebrandt, welcher seiner Zeit darüber besonders berichten wird, durch Verfütterung des Kohlenwasserstoffs an Kaninchen *p*-Cuminsäure aus dem Harn der Thiere gewonnen<sup>2)</sup>.

Dieser leichte und glatte Uebergang des Sabinols in *p*-Cymol ist für die Formeln des Sabinols sowohl als auch der  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure vom höchsten Interesse. Aus der Bildung von *p*-Cymol geht zunächst hervor, dass das zehnte (exponirte) Kohlenstoffatom des Sabinols, welches bei der Oxydation zu  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure abgespalten wird, sich zur Isopropylgruppe in *p*-Stellung befinden haben muss, oder doch in einer Stellung, welche leicht in die *p*-Stellung übergehen kann. Ferner aber ergibt sich aus der ausserordentlich leichten und glatten Umwandlung, dass im Sabinol das Kohlenstoffskelett des *p*-Cymols,



schon vorgebildet enthalten sein muss, und dieses Kohlenstoffskelett muss endlich nach Abspaltung des einzelnen, in *p*-Stellung geketteten (exponirten) Kohlenstoffatoms in der  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure erhalten geblieben sein.

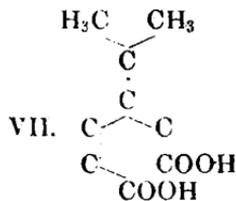
Ein anderes als das einzelne, in *p*-Stellung befindliche Kohlenstoffatom kann bei der Oxydation des Sabinols zur  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure nicht wohl abgespalten werden, da die zwei Methylene

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 264, 10.

<sup>2)</sup> Vgl. Ziegler und Nencki, diese Berichte 5, 749.

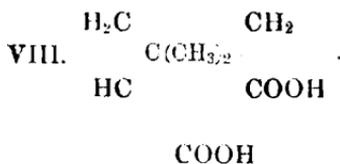
der Isopropylgruppe bei dieser Oxydation und bei allen im Vorhergehenden beschriebenen Umwandlungen bis zur Oxyisovaleriansäure erhalten bleiben und die Bildung einer Dicarbonsäure  $C_9H_{14}O_4$  nur durch Abspaltung des einzelnen *p*-Kohlenstoffatoms und durch Aufspaltung des Ringes erklärt werden kann.

Die Aufspaltung des Ringes wird demnach, nach Abspaltung des Kohlenstoffatoms 7 (obigen Schemas), entweder zwischen den Ringatomen 1 und 2 oder 1 und 6 statthaben müssen. An welcher Stelle diese Aufspaltung auch stattfindet, sie wird immer zu demselben Skelett der Tanacetogendicarbonsäure führen, nämlich zu VII.



Um dieses Skelett zur Formel der Dicarbonsäure zu ergänzen, müssen nun nur noch die Wasserstoffatome eingefügt und eine letzte fehlende Bindung eingezeichnet werden. Für den Ort dieser Bindung finden wir einen Anhaltspunkt in der bereits von Semmler gemachten Beobachtung, dass unsere Dicarbonsäure bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein beständiges, inneres Anhydrid bildet. Demnach muss die unserem Skelett einzuzeichnende Bindung die beiden Carboxyle einander so nahe bringen, wie dies in der Bernsteinsäure oder in der Glutarsäure der Fall ist. Diese Betrachtung allein genügt wohl, um diejenige Formel VIII für die Dicarbonsäure zu verwerfen, welche, wie wir oben erwähnt haben, sich aus der Ansicht von Georg Wagener und Georg Ertschikowski<sup>1)</sup> über die Formel des Tanacetons ableiten lässt.

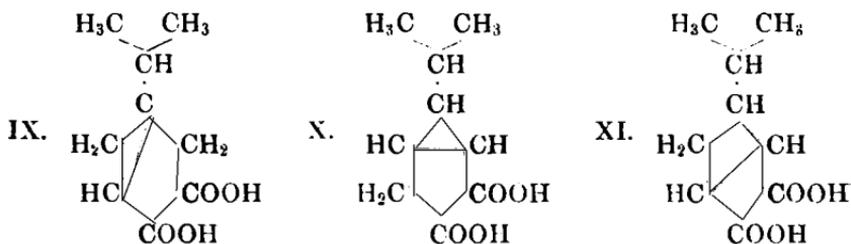
CII



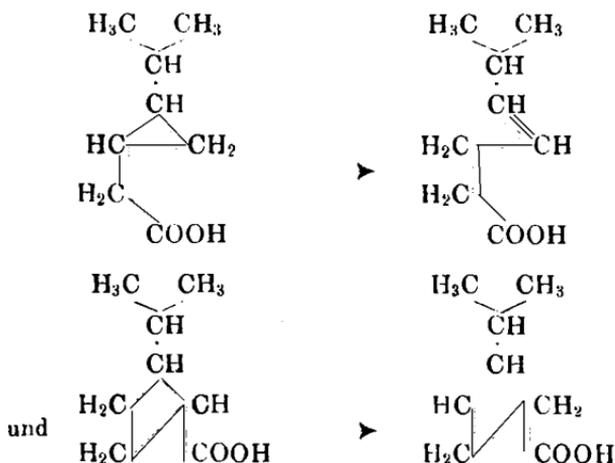
Eine Substanz der Formel VIII dürfte wohl kaum ein beständiges Anhydrid liefern. Dieser Bedingung entsprechen im Ganzen nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 885.

drei Formeln, welche sich von unserem Skelett VII der Dicarbonsäure ableiten lassen, nämlich die Formeln IX, X und XI:



Formel IX ist diejenige, welche der neuesten Tanacetonformel von Semmler<sup>1)</sup> entspricht, muss aber verworfen werden, da sie die Umwandlung der Tanacetogendicarbonsäure in die  $\gamma\delta$ -Isoctylensäure  $C_8H_{14}O_2$  (I.) durchaus nicht erklärt; man kann in der That durch keine Bindungsverschiebung aus Formel IX eine ungesättigte Säure construiren, welche bei der Oxydation Bernsteinsäure und über das entsprechende Lacton Oxyisovaleriansäure liefern könnte. Die Formeln X und XI dagegen lassen sich durch Abspaltung von Kohlensäure und darauffolgende einfache Bindungsverschiebung leicht in  $\gamma\delta$ -Isoctylensäure überführen:

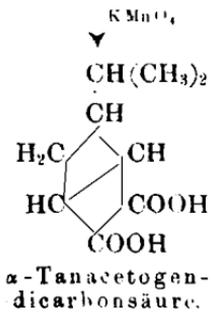
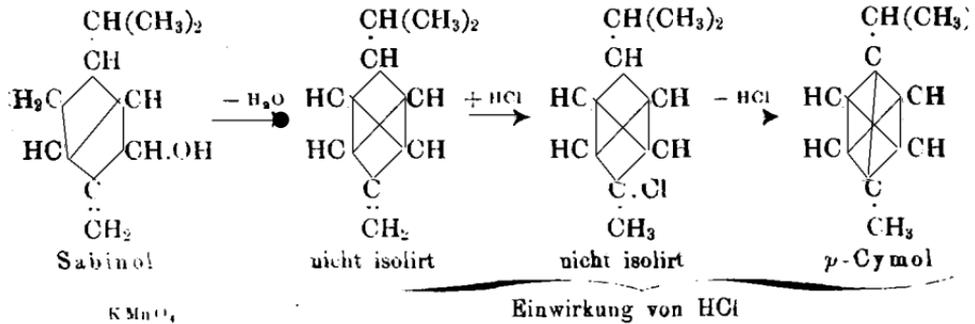


Demnach kommen nur noch allein die Formeln X und XI für die  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure in Betracht, von denen die Letztere identisch ist mit der von Tiemann und Semmler<sup>2)</sup> aufgestellten. Dieser Formel XI möchten wir auch vor der Formel X den Vorzug geben, weil sie eine Construction für die Sabinolformel erlaubt, welche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 277.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 431.

den leichten Uebergang des Sabinols in *p*-Cymol bei der Einwirkung von Salzsäure durchaus erklärt und gleichzeitig die Oxydation zu Tanacetogendicarbonsäure verständlich macht:



### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung von Sabinol und $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure.

Zur Verarbeitung auf Terpene (s. o.) ist vom Dampfdestillat des verseiften Sadebaumöles an der Colonne Alles abdestillirt worden, was unter  $195^\circ$  übergeht. Wenn man nun, wie das wohl früher geschehen ist, direct weiter destillirt, so geschieht es gar leicht, dass ein nicht ganz farbloses Destillat vom Siedepunkt des Sabinols erhalten wird. Dies kommt wohl daher, dass in das erste Dampfdestillat stets geringe Mengen sehr hoch siedender Substanzen mit übergehen, welche sich bei der directen Destillation zersetzen und deren gefärbte Zersetzungsproducte dann die niedriger siedenden Theile verunreinigen. Man kann diesem Uebelstande bequem dadurch aus dem Wege gehen, dass man das über  $195^\circ$  Siedende vor der directen Destillation wiederholt der Destillation mit Wasserdampf unterwirft. Auch bei den höher siedenden Fractionen (Cadinen u. A.) hat sich dies Verfahren bewährt. Wird Sabinol so ganz rein und farblos dargestellt, so zeigt es den Siedepunkt  $208^\circ$  und kann durch Schütteln mit kalter, 5-procentiger, neutraler Kaliumpermanganatlösung fast quantitativ in  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure übergeführt werden. Man setzt die Permanganatlösung in kleinen Portionen

unter Wasserkühlung so lange zu, bis die rothe Farbe bestehen bleibt. Die Aufarbeitung des Oxydationsgemisches geschieht am bequemsten so, dass zunächst der Ueberschuss des Permanganats durch einige Tropfen wässriger, schwefliger Säure entfernt, dann die ganze Flüssigkeit mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und endlich durch Einleiten gasförmigen Schwefligsäureanhydrids aller Braunstein in Lösung gebracht wird. So erhält man eine farblose, klare Flüssigkeit, welche mit grösseren Mengen Aethers bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt wird. Der beim Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand erstarrt nach einigem Stehen. Man presst die Krystalle ab und krystallisirt, eventuell unter Beigabe von Blutkohle, aus der dreifachen Menge siedenden Wassers um. Die so gereinigte Tanacetogendicarbonsäure wird erst im Vacuum über Schwefelsäure und dann bei  $100^{\circ}$  getrocknet; sie schmilzt bei  $141^{\circ}$ .

Darstellung der isomeren Verbindungen  $C_8H_{14}O_2$ , nämlich der  $\gamma$ - $\delta$ -Isooctensäure und des Isoctolactons.

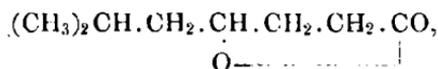
Um die Abspaltung von Kohlensäure aus der  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure zu bewirken, wird dieselbe in einem mit Rückflusskühler und eingesenktem Thermometer versehenen Kölbchen mit kleiner Flamme erhitzt. Die Dicarbonsäure schmilzt dabei zunächst zu einer klaren Flüssigkeit. Erst bei  $200^{\circ}$  beginnt die Kohlensäure zu entweichen, bei  $240^{\circ}$  wird die Gasentwicklung stürmisch. Wenn der Kohleninhalt beim Erkalten nicht mehr erstarrt, was bei einigermaßen grösseren Mengen erst nach mehreren Stunden eintritt, ist die Reaction beendet, und das Reactionsproduct wird nun aus einem Siedekolben direct abdestillirt. Durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung wird dem Destillat die Säure  $C_8H_{14}O_2$  entzogen, welcher, wie oben gezeigt worden ist, die Formel einer  $\gamma$ - $\delta$ -Isooctensäure ( $\epsilon$ -Methyl- $\gamma$ -hexen- $\alpha$ -carbonsäure) zukommt.

Durch Ansäuern der Sodalösung mit verdünnter Salzsäure wird die Isooctensäure abgeschieden und nach dem Abheben und Trocknen destillirt. So erhält man die Säure als eine bei  $231$ – $233^{\circ}$  siedende, farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Die Analysen der  $\gamma$ - $\delta$ -Isooctensäure sind schon früher<sup>1)</sup> mitgetheilt worden.

Der in Soda unlösliche Theil des ursprünglichen Destillates reagirt noch schwach sauer auf Lakmuspapier. Zur Entfernung der letzten Spuren von Säure wird dieser Antheil mehrmals mit verdünnter Aetzbarytlösung geschüttelt, bis die saure Reaction verschwindet. Das übrig bleibende, neutrale Oel wird fractionirt und liefert

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2031.

so eine farblose, bei 227—228° siedende, neutrale Flüssigkeit, welche wie oben gezeigt worden ist, mit dem Isoctolacton,



von Fittig und Schneegans<sup>1)</sup> identisch ist.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 67.61. H 9.86.

Gef. » 68.29, 67.53, » 10.12, 10.85.

Mit der berechneten Menge Aetzbaryt am Rückflusskühler gekocht, löst sich das Lacton zu einer neutralen Flüssigkeit auf, welche beim Eintrocknen das Baryumsalz der  $\delta$ -Oxy- $\beta^2$ -methylhexen- $\xi$ -carbonsäure liefert:

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Ba}$ . Ber. Ba 30.11. Gef. Ba 29.67.

#### Oxydation der $\gamma$ - $\delta$ -Isoctensäure.

Die Oxydation dieser Säure zeigt stets den gleichen Verlauf, gleichviel, ob man die Säure vorher sorgfältig neutralisirt oder nicht. Oxydirt wurde stets mit 5-proc. Kaliumpermaanganatlösung bei Wasserkühlung, wobei das Oxydationsmittel in kleinen Portionen so lange zugegeben wurde, bis die rothe Farbe bestehen blieb.

#### Nachweis der Bernsteinsäure und Oxalsäure.

In einem ersten Versuche wurde auf die Gewinnung der etwaigen flüchtigen Fettsäuren verzichtet und die Oxydationsflüssigkeit nach dem Entfärben mit schwefliger Säure direct mit Schwefelsäure angesäuert und dann, ohne Filtration, mit Aether erschöpft. Nach dem Abdestilliren des Aethers verblieb ein öliger, saurer Rückstand, welcher nach längerem Stehen Krystalle absonderte. Diese Krystalle, durch Absaugen von dem Oel befreit, wurden in Wasser gelöst und mit Natronlauge genau neutralisirt. Beim Versetzen mit Chlorbaryumlösung entstand kein Niederschlag, wohl aber entstand ein solcher beim Aufkochen der Baryum-haltigen Lösung<sup>2)</sup>. In einem Theile dieses Niederschlages wurde das Baryum bestimmt:

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ba}$ . Ber. Ba 54.15. Gef. Ba 54.26.

Ein anderer Theil wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Aether erschöpft. Nun hinterliess der Aether eine gut krystallisirende Substanz, welche den Schmp. 185° der reinen Bernsteinsäure zeigte.

Bei einem zweiten Versuche wurde abermals auf die flüchtigen Säuren verzichtet, das Oxydationsgemisch entfärbt, angesäuert und ausgeäthert und der Aether abdestillirt. In diesem Falle wurde aber

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 255, 106.

<sup>2)</sup> Vergl. Schmitt u. Hiepe, Zeitschr. für analyt. Chem. 21, 536.

der ganze, saure, ölige Aetherrückstand beinahe mit Lauge neutralisirt, sodass die Flüssigkeit noch schwach sauer blieb, und diese saure Lösung mit Chlorcalcium versetzt. Es entstand sofort ein geringer Niederschlag von oxalsaurem Calcium, welches zur Calciumbestimmung bei 205° getrocknet wurde<sup>1)</sup>.

$C_2O_4Ca$ . Ber. CaO 43.75. Gef. CaO 43.65.

Das Filtrat von oxalsaurem Calcium wurde nunmehr genau neutralisirt und dann mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt; nunmehr schieden sich langsam die schönen Nadeln ab, welche für bernsteinsaures Calcium,  $C_4H_4O_4Ca + 3H_2O$ , charakteristisch<sup>2)</sup> sind. Dieses Calciumsalz wurde bei 200° zum constanten Gewicht getrocknet<sup>3)</sup> und verbrannt.

$C_4H_4O_4Ca$ . Ber. C 30.77. H 2.5. Gef. C 30.71.

Die Wasserstoffbestimmung dieser nur mit grossen Mühen erhaltenen Substanz ist leider durch einen Unglücksfall verdorben.

#### Versuch, Oxyisobuttersäure im Oxydationsproduct nachzuweisen.

Das Filtrat vom bernsteinsauren Calcium, welches beim eben beschriebenen Versuche abfiel, wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Aether erschöpft; so erhielt man die ölige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure, frei von Oxalsäure und Bernsteinsäure. Da Isobuttersäure durch Oxydation mit Permanganat nach Richard Meyer<sup>4)</sup> in Oxyisobuttersäure übergehen kann, so war es immerhin möglich, dass die eben erwähnte, ölige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure aus Oxyisobuttersäure bestand, bezw. dieselbe enthielt. Wir haben versucht, diese Säure in Form ihres schwer löslichen Zinksalzes zu gewinnen<sup>5)</sup> und zu diesem Zwecke die ölige Säure mit überschüssigem Zinkcarbonat und wenig Wasser versetzt. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung wurde filtrirt, wobei etwaige leicht lösliche Zinksalze in's Filtrat übergehen, während das oxyisobuttersaure Zink, neben Zinkcarbonat, auf dem Filter verbleibt. Der Filtrerrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung mit Aether erschöpft und der Aether verdunstet. Der Aetherrückstand war leider ziemlich stark gefärbt und erstarrte im Vacuum über Schwefelsäure nur zum Theil krystallinisch. Wir haben deshalb die Säure mit Lauge neutralisirt, mit Zinksulfatlösung versetzt und eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wurde zur Ent-

<sup>1)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. 100, 311 u. Fresenius, Quantitat. Anal. I, 157.

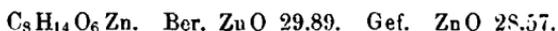
<sup>2)</sup> Vergl. v. Miller u. Kiliani, Lehrb. der analyt. Chem. 3. Aufl. S. 524.

<sup>3)</sup> Vergl. Miczynski, Monatsh. f. Chem. 7, 266.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 219, 240.

<sup>5)</sup> Vergl. Victor Meyer u. Hutzler, diese Berichte 30, 2516.

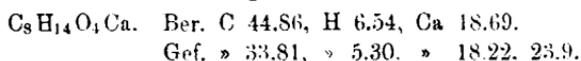
fernung von Zink- und Natrium-Sulfat mit Wasser und zur Entfernung etwaiger anderer Zinksalze mit Alkohol mehrmals ausgekocht. Der nicht sehr grosse Rückstand konnte das gesuchte oxyisobuttersaure Zink sein:



Da diese Bestimmung ziemlich hinter der berechneten Zahl zurückbleibt, ist die Gegenwart von Oxyisobuttersäure in dem Oxydationsproduct der Säure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  nicht mit Sicherheit zu erweisen gewesen.

#### Versuch, Isobuttersäure im Oxydationsproduct nachzuweisen.

Bei einem weiteren Versuche wurde auf die Gewinnung der zweibasischen Säuren verzichtet, das Product der Permanganatoxydation entfärbt und filtrirt. Das alkalische Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und zur Trockne gebracht. Dem Eindampfungsrückstand haben wir mit siedendem Alkohol die fettsauren Salze entzogen und die gesammelten alkoholischen Filtrate abermals eingedampft. Der Rückstand von dieser Eindampfung wurde gewogen, in einem Siedekölbchen mit der für isobuttersaures Kalium berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und die entstehende Lösung abdestillirt. Das saure Destillat wurde mit Kalkmilch genau neutralisirt und eingedampft. Das so gewonnene Calciumsalz, in denkbar wenig kaltem Wasser gelöst, zeigte beim Erhitzen der wässrigen Lösung keine Trübung, ein Beweis für die Abwesenheit von  $\eta$ -buttersaurem Calcium. Abermals abgedampft und bei  $110^\circ$  getrocknet<sup>1)</sup>, lieferte das Salz folgende Zahlen:



Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass wohl ein Gemenge fettsaurer Calciumsalze vorliegt, welches allerdings wohl auch isobuttersaures Calcium enthalten kann.

#### Kalischmelze der $\gamma$ - $\delta$ -Isooctensäure.

In der Hoffnung, auf diesem Wege vielleicht Isobuttersäure mit Sicherheit unter den Spaltungsproducten der Isooctensäure nachweisen zu können, haben wir die Letztere mit Aetzkali im Silbertiegel verschmolzen. Die Schmelze, in Wasser aufgenommen, wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und die Lösung zur Trockne gebracht. Dem Eindampfungsrückstand wurden die Salze organischer Säuren mit starkem Alkohol entzogen, und diese Salze durch Eintrocknen der alkoholischen Lösung gewonnen. Wie im oben beschriebenen

<sup>1)</sup> Grünzweig, Ann. d. Chem. 162, 211.

Versuch, wurden auch diese Salze mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt, die Lösung destillirt und das saure Destillat in das Calciumsalz verwandelt:

Ber. wasserfrei für isobuttersaures Ca 18.69, propionsaures Ca 21.5.  
Gef. Ca 21.89, 21.61.

Nach dem Ergebniss dieser Calciumbestimmung konnte das vorliegende Calciumsalz entweder ein Gemenge fettsaurer Salze sein, welches möglicherweise auch Isobuttersäure enthielt, es konnte das vorliegende Calciumsalz aber auch reines propionsaures Calcium sein. Die Auffindung von Propionsäure als wesentliches Spaltungsproduct wäre aber ohne Zweifel ein wichtiges Moment bei der Bestimmung der Constitution unserer Säuren gewesen, und wir haben in Folge dessen einen besonderen Versuch angestellt, um uns zu überzeugen, ob reines propionsaures Calcium oder ein Gemenge verschiedener Salze vorlag. Zu diesem Ende wurde das gesammte Calciumsalz mit der Hälfte der (für propionsaures Calcium) berechneten Menge Oxalsäure zerlegt und das Reactionsproduct vom oxalsauren Calcium abfiltrirt. Das Filtrat haben wir destillirt und das saure Destillat wieder in das Calciumsalz verwandelt. Hätte nun propionsaures Calcium vorgelegen, so hätten das Calciumsalz des Destillationsrückstandes und das Calciumsalz aus dem Destillat in ihrem Calciumgehalt unter einander und mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmen müssen. Dies war aber nicht der Fall.

Ber. für propionsaures Calcium Ca 21.5.

Gef. im Rückstand: Ca 22.96, 22.73.

in Ca-Salz aus dem Destillat: Ca 20.9.

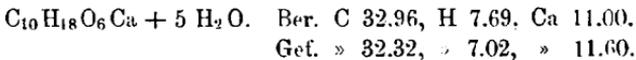
Demnach hat auch die Kalischmelze der Isoctensäure ein Gemenge von flüchtigen Fettsäuren ergeben, unter welchen möglicherweise Isobuttersäure sein kann.

#### Abbau des Isoctolactons.

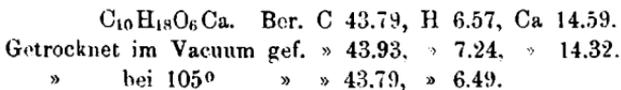
Das Product einer Kalischmelze des Isoctolactons haben wir vergeblich auf Malonsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure untersucht.

Zur Oxydation haben wir unser Lacton stets in das Kaliumsalz der entsprechenden Oxyssäure übergeführt und dasselbe zu diesem Zwecke in wenig mehr als der berechneten Menge warmer Normal-Kalilauge gelöst. Die gut abgekühlte Lösung wurde unter beständiger Wasserkühlung so lange mit 5-procentiger Permanganatlösung versetzt, bis die rothe Farbe bestehen blieb. Das alkalische Oxydationsgemisch haben wir durch Aether von einer kleinen Menge einer neutralen Beimengung befreit, dann dasselbe entfärbt, angesäuert und den Braunstein durch Einleiten von gasförmiger Schwefligsäure zur Lösung gebracht. Dieser klaren und farblosen Lösung wurden mittels Aether die organischen Säuren entzogen, der Aether aus der Lösung ab-

destillirt, der saure Rückstand über Aetzkali im Vacuum getrocknet und so von flüchtigen Säuren befreit. So erhielten wir eine syrupdicke, saure Flüssigkeit, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigte und deshalb mit Kalkmilch neutralisirt wurde. Die Lösung der Calciumsalze wurde durch Filtration von kleinen Verunreinigungen befreit und eingedampft; der Verdampfungsrückstand löst sich in wenig Wasser klar auf, wird aber zum Theil durch Zusatz von starkem Alkohol zu dieser wässrigen Lösung wieder niedergeschlagen. Durch wiederholtes Aufnehmen in Wasser und Fällen mit Alkohol gelingt es, zwei Calciumsalze zu isoliren, eines, welches in Wasser zwar löslich, in Alkohol aber unlöslich ist, 17.43 pCt. Calcium enthält und nur in geringer Menge vorhanden ist, und ein zweites, in Wasser und Alkohol lösliches Calciumsalz, seiner Menge nach das Hauptproduct, welches wie oben erwähnt ist, sich als  $\beta$ -oxyisovaleriansaures Calcium erweist. In Uebereinstimmung mit den Angaben von M. und A. Saytze w<sup>1)</sup> trocknet die wässrige Lösung dieses Salzes zu einer wasserreichen, gummiartigen Masse ein, welche bei längerem Stehen über Schwefelsäure zu einem weissen Pulver zerfällt, das aber immer noch wesentliche Mengen von Wasser enthält:



Durch consequentes Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure oder im Trockenschranke bei 105°, erreicht das Calciumsalz constantes Gewicht und ist nun wasserfrei:



Diese Zahlen lassen keinen Zweifel darüber zu, dass das Salz einer Säure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$  vorliegt. Das Salz  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Ca}$  einer Säure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$  (Ketosäure, Lävulinsäure) würde nur 5.18 pCt. Wasserstoff enthalten, während das Calciumsalz einer Säure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ , welches etwa mit 2 Mol. Wasser krystallisirt ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Ca}$ ), 8 pCt. Wasserstoff beansprucht. Das oxyisovaleriansaure Calcium reagirt übrigens ebenso wie lävulinsäure Salze schon in der Kälte mit Jod und Kalilauge unter Jodoformbildung.

#### Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Sabinol.

Durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel wird Sabinol, wie früher bereits erwähnt worden ist<sup>2)</sup>, in einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 175° umgewandelt. Als wasserentziehende Mittel sind in den erwähnten Fällen Chlorzink und Essigsäureanhydrid in Anwendung gekommen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 185, 163.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2028.

Im letzteren Falle war der Kohlenwasserstoff als ein lästiges Nebenproduct aufgetreten, da bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Sabinol die Darstellung des Essigesters beabsichtigt wurde. Unsere neuen Versuche haben gezeigt, dass die Umwandlung des Sabinols in den Kohlenwasserstoff am bequemsten durch verdünnte alkoholische Salzsäure zu bewirken ist, und dass schon kurzes Erhitzen mit 10-procentiger Salzsäure genügt, um die gewünschte Reaction zu vollziehen. Bei der Destillation eines so behandelten Productes lässt sich, neben geringeren Mengen sehr hoch siedender Producte, unschwer ein Antheil vom Sdp.  $175^{\circ}$  isoliren, welcher die Hauptmenge des Reactionsproductes ausmacht und einem Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{14}$  entspricht.

$C_{10}H_{14}$ . Ber. C 89.55, H 10.45.

Gef. » 89.10, » 10.79.

Dieser Kohlenwasserstoff ist nichts anderes als *p*-Cymol; denn es gelingt, denselben nach der Vorschrift von Wallach<sup>1)</sup> durch Behandlung mit Permanganat auf dem Wasserbade in *p*-Oxyisopropylbenzoësäure vom Schmp.  $155-156^{\circ}$  überzuführen.

Nach Verfütterung von Sabinol an Kaninchen hat Hr. Dr. Hildebrandt, welcher s. Z. darüber ausführlich berichten wird, im Harne der Versuchsthiere Glykuronsäurederivate beobachtet. Bei der Spaltung dieser Verbindungen mittels 10-procentiger Salzsäure resultirte eine mit Wasser destillirbare, aber in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeit, welche der genannte Forscher uns zu weiterer Untersuchung gütigst überlassen hat. Die Destillation dieses Productes ergab gleichfalls, neben geringen Mengen sehr hoch siedender Producte, einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{14}$  vom Sdp.  $175-178^{\circ}$ .

$C_{10}H_{14}$ . Ber. C 89.55, H 10.45.

Gef. » 89.07, » 10.26.

Auch dieser Kohlenwasserstoff ist *p*-Cymol, denn auch diesen Kohlenwasserstoff konnten wir mit Permanganat nach dem Verfahren von Wallach in *p*-Oxyisopropylbenzoësäure vom Schmp.  $155-156^{\circ}$  überführen. Einen weiteren Beweis dafür, dass in diesem Kohlenwasserstoff *p*-Cymol vorliegt, vermochte Hr. Dr. Hildebrandt selber zu erbringen, indem er das Spaltungsproduct abermals an Kaninchen verfütterte und nunmehr im Harne der Thiere *p*-Cuminsäure<sup>2)</sup> beobachtete.

Nach diesen Versuchen will es scheinen, als ob Sabinol selbst, ohne Veränderung zu erleiden, im Thierkörper eine Paarung mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 269, 10.

<sup>2)</sup> Vergl. Ziegler und Nencki; diese Berichte 5, 749.

Glykuronsäure eingeht und als Glykuronsäurepaarling ausgeschieden wird. Bei der Spaltung dieser Verbindung mittels Salzsäure wird dann wohl in erster Phase Sabinol wieder abgeschieden, erleidet aber sofort in zweiter Phase durch die Salzsäure Wasserabspaltung und Umwandlung in Cymol.

### III. Die Säuren.

Die Laugen, welche bei der Verseifung des Sadebaumöles nach dem Abdestilliren der mit Wasserdampf flüchtigen Bestandtheile zurückbleiben, sind noch durch geringe Mengen suspendirter Harze verunreinigt und werden von diesen durch Filtration und Ausäthern befreit. Die so vorbereiteten Lösungen habe ich mit Schwefelsäure stark angesäuert und dann mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine nicht unerhebliche Menge der Säuren des Sadebaumöles. Weitaus der grösste Theil dieser Säuren ist Essigsäure, deren Vorkommen im Sadebaumöl von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> bereits nachgewiesen ist. Um die geringen Mengen höher siedender Säuren, deren Vorkommen auch schon früher erkannt wurde, zu gewinnen, wurde ursprünglich das Säuregemisch mit Wasser behandelt und so die Essigsäure aufgelöst. Später habe ich indessen vorgezogen, die Säuren, statt sie mit Wasser zu behandeln, direct fractionirt zu destilliren, und zwar deshalb, weil sich zeigte, dass die höchst siedende Säure nicht unerheblich in Wasser löslich ist. Bei der geringen Menge, in welcher die hoch siedenden Säuren überhaupt vorhanden sind, wäre mir eine etwas eingehendere Untersuchung derselben nicht möglich geworden, wenn mir nicht Hr. Dr. Helle-Leipzig das aus einem grösseren Quantum von Sadebaumöl gewonnene Säuregemisch in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hätte. Mit dieser Unterstützung war es möglich, neben sehr viel Essigsäure, eine geringe Menge einer bei 255° siedenden, flüssigen und eine ganz kleine Probe einer bei etwa 260° siedenden, festen Säure zu gewinnen. Die flüssige Säure entspricht nach den Ergebnissen der Analyse, der Titration und der Untersuchung des Magnesiumsalzes einer zweibasischen Säure  $C_{20}H_{36}O_5$ .

$C_{20}H_{36}O_5$ . Ber. C 67.41, H 10.11.  
Gef. » 67.47, 67.31, » 10.6, 10.68.

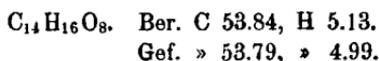
0.1122 g der Säure brauchten 6.48 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge; für eine zweibasische Säure berechnen sich 6.33 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge.

Wird eine Lösung der Säure hergestellt durch genaues Neutralisiren mit Lauge und mit Magnesiumchlorid bis zur bleibenden, starken Trübung versetzt, so krystallisirt bei einigem Stehen ein Magnesium-

<sup>1)</sup> Bericht, October 1895, 40.

salz in schönen Blättchen aus, welches vacuumtrocken 6.65 pCt. Magnesium enthält. Für  $C_{20}H_{34}O_5Mg$  berechnen sich 6.35 pCt. Magnesium. Das Magnesiumsalz dürfte für diese Säure charakteristisch sein. Da eine Analyse der freien Säure Resultate geliefert hat, welche von den obigen etwas abweichen, auch eine vorläufige Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig gegen die Formel  $C_{20}H_{36}O_5$  spricht, so sei diese Formel nur mit äusserstem Vorbehalte gegeben.

Der Nachlauf der Säure  $C_{20}H_{36}O_5$ , insbesondere die über  $260^\circ$  siedenden Antheile, erstarren beim Erkalten zum grösseren Theil. Durch Absaugen, Aufstreichen auf Thonteller und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser kann die feste Säure rein dargestellt werden und zeigt dann den Schmp.  $181^\circ$ . Das geringe Quantum der festen Säure hat nur zu einer Analyse und einer Titration gereicht, nach deren Ergebnissen etwa eine dreibasische Säure  $C_{14}H_{16}O_8$  vorliegen könnte.



0.052 g der Säure brauchten 4.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge; eine dreibasische Säure sollte brauchen 5.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge.

Auch diese Formel wird nur mit Vorbehalt aufgestellt.

Ueber weitere Untersuchungen des Sadebaumöles hoffe ich in einiger Zeit berichten zu können. Insbesondere werde ich mir eine Charakterisirung und Identificirung des Terpens angelegen sein lassen und auch über die eben erwähnten Säuren weitere Daten beizubringen suchen, sobald mir wieder neues Material zu Gebote steht. In ihrem neuesten Bericht erwähnen Schimmel & Co.<sup>1)</sup> einen neuentdeckten Aldehyd- oder Keton-artigen Bestandtheil des Sadebaumöles vom Schmp.  $220\text{--}250^\circ$  Gürtiger Privatmittheilung von Hrn. Dr. Helle-Leipzig verdanke ich ferner die Kenntniss eines niedriger als das Terpen siedenden Bestandtheiles des Sabinaöles. Auch diese Bestandtheile hoffe ich in der nächsten Mittheilung berücksichtigen zu können.

Freiburg i. B., April 1900.

<sup>1)</sup> April 1900, 40.