

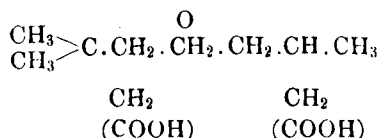
die entstandenen Producte zu reinigen und zur Analyse zu bringen. Eine qualitative Probe auf Halogen ergab ein negatives Resultat. Es scheint also in der That Verknüpfung der beiden Benzolreste unter Abspaltung des Halogens und Bildung von Floorenabkömmlingen eingetreten zu sein.

260. Hans Rupe und Paul Schlochoff:

Ueber Oxyde aus Methyl-heptenon.

(Eingegangen am 29. März 1905.)

Die Versuche, das erste Abbau-Product der Cineolsäure, die Cinensäure, synthetisch darzustellen, (siehe die folgende Abhandlung). liessen es wünschenswerth erscheinen, auch die einfachste, aliphatische Stammsubstanz des Cineols und der Cineolsäure kennen zu lernen. Als diese kann man die Verbindung:



auffassen (durch die punktirten Linien sind die beiden  $\text{CH}_2$ - und die beiden Carboxyl-Gruppen wiedergegeben, durch welche daraus Cineol bzw. Cineolsäure wird). Dieses Oxyd ist bereits von Wallach<sup>1)</sup> dargestellt worden, er erhielt es durch mehrstündiges Kochen von Methyl-heptenol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$ , mit verdünnter Schwefelsäure. Wir bereiteten es aus dem noch unbekanntem Glykol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$ , durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure im Dampfstrom. Das Oxyd giebt, mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt, ein Additionsproduct (Oxoniumverbindung), das jedoch nur bei Gegenwart von überschüssigem Bromwasserstoff beständig ist, an der Luft sofort sich zersetzt und deswegen leider nicht analysirt werden konnte. Wir stellten deshalb ein höheres Homologes dieses Oxydes dar, ausgehend von dem schon von Barbier<sup>2)</sup> beschriebenen Dimethyl-heptenol:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , das wir in das entsprechende Glykol verwandelten:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ . Das daraus mit Schwefelsäure erhaltene Oxyd liefert mit Eisessig-Bromwasserstoff ein weit beständigeres Additionsproduct, das

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 275, 171.

<sup>2)</sup> Barbier, Bull. soc. chim. [3] 21, 348 [1899].

gut analysirt werden konnte. Es ist das insofern bemerkenswerth, als Cineol durch dieses Reagens aufgespalten wird zu Dipentendihydrobromid; es ist hier zur Gewinnung des Additionsproductes Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung in trockenem Petroläther nöthig<sup>1)</sup>. Beide Oxyde geben mit Ferricyanwasserstoff (nach Baeyer und Villiger<sup>2)</sup>) krystallinische Additionsproducte.

Methyl-heptenol wurde dargestellt durch Eintragen von 20 g Natrium in eine Lösung von 24 g Methylheptenon in 150 g Alkohol, wobei zum Schlusse etwas Wasser zugesetzt wurde. Ausbeute: 20 g, Sdp. 74—75° bei 10 mm Druck.

Glykol: 2-Methyl-heptau-2,6-diol.

25 g des Alkohols wurden 16—20 Stunden mit 250 g Schwefelsäure von 25 pCt. geschüttelt. Die Flüssigkeit bleibt farblos, fast alles Oel geht in Lösung, und zwar in Form einer Sulfosäure. Man lässt stehen, bis vollständige Klärung eingetreten ist, filtrirt durch ein feuchtes Filter von ungelöstem Oel ab, kühlt durch ein Kältegemisch stark ab und macht durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge alkalisch. Das Glykol scheidet sich zum Theil als dickes Oel ab; es wird ausgeäthert, der Aether mit Pottasche getrocknet und destillirt. Wasserhelles, dickes, zähflüssiges Oel, kocht unter 13 mm Druck bei 122—123°, unter 14 mm bei 124°. 48 g Keton liefern 24 g Glykol.

0.2854 g Sbst.: 0.6892 g CO<sub>2</sub>, 0.3210 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.71, H 12.41.

Gef. » 65.84, » 12.49.

Oxyd (Cinen). Das Glykol wurde in 25-procentiger Schwefelsäure gelöst; diese Lösung liessen wir in einen Kolben hineintropfen, in welchem sich ebenfalls 25-procentige Säure befand, und durch welche ein Wasserdampf-Strom geleitet wurde. Die Zersetzung und das Abdestilliren des gebildeten Productes erfolgen fast augenblicklich. Das übergetriebene Product (etwa die Hälfte des Gewichtes vom angewandten Glykol) wurde ausgeäthert u. s. w. Der Körper wurde durch mehrfaches Destilliren unter gew. Drucke gereinigt; er zeigte schliesslich den Sdp. 127—128° (Wallach giebt 127—129° an). Leicht bewegliches, farbloses Oel von sehr angenehmem, etwas an Cineol erinnerndem Geruch.

0.2300 g Sbst.: 0.6322 g CO<sub>2</sub>, 0.2618 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 74.94, H 12.59.

Gef. » 74.96, » 12.73.

<sup>1)</sup> Wallach und Brass, Ann. d. Chem. 225, 291.

<sup>2)</sup> Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 2690 [1901].

Schüttelt man dieses Oxyd in einem verschlossenen Reagensglase mit wenig Eisessig-Bromwasserstoff, so scheiden sich sofort weisse Nadeln oder Prismen ab; doch zerfliessen diese Krystalle beim Versuche, sie abzufiltriren, momentan. Schüttelt man das Oxyd mit einer Lösung von Ferricyankalium in Wasser und einigen Tropfen 20-procentiger Salzsäure, so bildet sich sogleich ein Niederschlag eines Additionsproductes: feine, gelbe Nadeln.

Dimethyl-heptenol. Aus 20 g Magnesium, in 150 g Aether, und 113 g Jodmethyl wurde Grignard'sches Salz dargestellt; nach 10-stündigem Stehen wurden 100 g Methylheptenon<sup>1)</sup> langsam dazu getropft, und nach Beendigung der Addition wurde mit Eiswasser und Schwefelsäure zersetzt. Ausbeute 90 g. Kochte unter 12 mm Druck bei 76—78°. (Barbier: 12 mm, 79°.)

Glykol: 2.6-Dimethyl-heptan-2.6-diol.

Dimethylheptenol wird mit 25-procentiger Schwefelsäure 20 Stunden lang geschüttelt, der Alkohol ist dann zum grössten Theile gelöst. Vom Ungelösten wird durch Filtration getrennt, aus dem Filtrate wird die Hauptmenge des Glykols durch Ammoniumsulfat in Form feiner, weisser Nadeln ausgesalzen; man saugt ab und gewinnt den in Lösung verbliebenen Rest durch Ausäthern. 100 g Dimethylheptenol lieferten 90 g rohes Glykol, 8 g des Alkohols blieben ungelöst. Das rohe, noch etwas bräunliche Product wird aus Ligroïn, zuerst unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt; die Verbindung wird auf diese Weise in weissen Nadeln erhalten. Durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung bekommt man grosse, glasklare, flächenreiche Krystalle. Schmp. 62°.

0.1518 g Sbst.: 0.3758 g CO<sub>2</sub>, 0.1693 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.45, H 12.59.

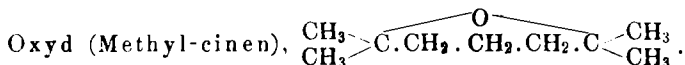
Gef. » 67.52, » 12.51.

Das Glykol ist in kaltem Wasser leicht löslich, kann aber, wie oben gezeigt, leicht ausgesalzen werden, ebenso ist es leicht in Alkohol löslich, nicht leicht in Aether und ziemlich schwer in Ligroïn.

Diacetylverbindung. Das Glykol wurde einige Stunden mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat gekocht. Nach dem Zersetzen des unveränderten Anhydrides durch Wasser wurde ausgeäthert. Farbloses, zähflüssiges Oel, siedet unter 14 mm Druck bei 135.5—136°.

<sup>1)</sup> Technisches, von Schimmel & Co. bezogenes.

0.1761 g Sbst.: 0.4098 g CO<sub>2</sub>, 0.1516 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.93, H 9.53.  
 Gef. » 63.66, » 9.61.



Wurde dieses Glykol, wie oben beschrieben, mit 25-proc. Schwefelsäure und Dampf behandelt, so wurden nur schlechte Ausbeuten erzielt. Besser geht die Anhydridbildung, wenn man das fein gepulverte Glykol allmählich in eisgekühlte, 70-procentige Schwefelsäure einträgt; die Lösung färbt sich nur wenig gelb und bleibt vollkommen klar. Nach 4 Stunden wird auf viel Eis gegossen und das gebildete Oxyd mit Wasserdampf übergetrieben.

Das durch Ausäthern u. s. w. gewonnene Product destillirte unter gewöhnlichem Drucke bei 142—145°, war aber, wie die Analyse zeigte, noch nicht ganz rein (es enthielt zuviel Kohlenstoff, war also wahrscheinlich noch mit einem Kohlenwasserstoff verunreinigt). Es wurde mit Bromwasserstoff-Eisessig in das Hydrobromid (siehe unten) verwandelt, worauf dieses sogleich mit Wasser zersetzt wurde. Da das so erhaltene Oel noch bromhaltig war, wurde es mit kleinen Stückchen Natrium so lange gekocht, bis das Metall blank blieb, dann wurde über Natrium abdestillirt. Das auf diese Weise bromfrei erhaltene Oxyd zeigt den Sdp. 142—142.5° (Barometer 744 mm) und hat den gleichen, angenehmen Geruch wie das niedrigere Homologe

0.2374 g Sbst.: 0.6618 g CO<sub>2</sub>, 0.2702 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 75.90, H 12.75.  
 Gef. » 76.03, » 12.73.

Bromwasserstoff-Additionsproduct. Bringt man dieses Oxyd in einem verschlossenen Gefässe mit Eisessig-Bromwasserstoff zusammen, so scheidet sich fast momentan ein in schönen, weissen Nadeln krystallisirender Körper aus. Nach kurzem Stehen wurde scharf abgesaugt, mit einigen Tropfen Eisessig nachgewaschen, auf Thon gestrichen und in einem evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet. Da nach etwa 4 Stunden die beginnende Zersetzung durch Auftreten rother Pünktchen sich bemerkbar machte, wurde die Verbindung, deren Schmp. bei 63—64° liegt, analysirt. (Zersetzen mit Wasser, Erwärmen mit Silbernitratlösung auf dem Wasserbade.)

0.3655 g Sbst.: 0.3093 g AgBr.  
 C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>OBr. Ber. Br 35.84. Gef. Br 36.01.

Dieses Bromwasserstoff-Additionsproduct wird durch Wasser augenblicklich zersetzt (beim Darüberhauchen entwickeln sich Wolken

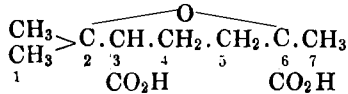
von Bromwasserstoff), indem sich das Oxyd — allerdings etwas bromhaltig — als leichtes Oel abscheidet.

Mit Ferricyanwasserstoff-Reagens geschüttelt, bildet das Oxyd rasch ein Additionsproduct<sup>1)</sup>.

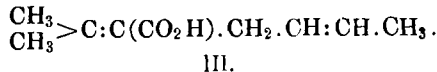
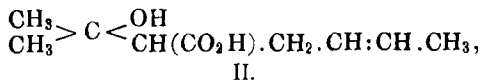
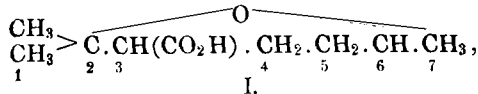
261. Hans Rupe und Paul Schlochoff: Ueber Cineolsäure.  
IV. Synthese und Constitution der Cinensäure.

(Eingegangen am 29. März 1905.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte der Eine von uns, zum Theil in Gemeinschaft mit Ronus<sup>2)</sup>, Untersuchungen über die Constitution der Cineolsäure und ihrer Spaltungsproducte. Das wichtigste Abbauprodukt der Cineolsäure:



war die durch Erhitzen mit Wasser unter Druck entstandene Cinen-säure, für welche wir die Formel I für sehr wahrscheinlich hielten. Denn bei weiterer Aufspaltung mit Wasser bildete sich aus ihr eine ungesättigte Monooxysäure, von der wir annahmen, sie sei eine  $\beta$ -Oxy-säure II, da sie beim Destilliren unter gewöhnlichem Drucke ein Mol. Wasser verlor und in eine zweifach ungesättigte Säure III, übergieng während eine andere Stellung der Carboxylgruppe die Bildung einer solchen Oxysäure auszuschliessen schien.



<sup>1)</sup> Es würde diese Ferricyanwasserstoff-Verbindung wohl bequemer zur Reinigung des Oxydes sich eignen als das Hydrobromid; da wir sie aber erst später auffanden, so haben wir sie hier nicht mehr zu diesem Zwecke benutzt.

<sup>2)</sup> Rupe, diese Berichte 33, 1129 [1900]; Rupe und Ronus, diese Berichte 33, 3541 [1900]; 34, 2191 [1901].