

650. Hans Rupe und Walther Lotz: Ueber Cineolsäure¹⁾.

V. Cineolsäure-Anhydrid und Brom.

(Eingegangen am 16. November 1906.)

Uebergiesst man gepulverte Cineolsäure mit Brom, so löst sie sich darin auf und krystallisirt nach dem Verdunsten des Halogens unverändert aus. Ganz anders verbält sich das Cineolsäure-Anhydrid. Brom wirkt darauf mit explosionsartiger Heftigkeit ein, sodass es nöthig ist, mit einem indifferenten Lösungsmittel zu verdünnen. Es entstehen dabei zwei feste, krystallisirende Bromderivate und ein öliges, von welchem, da es nicht genau untersucht werden konnte, nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob es einen einheitlichen Körper vorstellt.

10 g Cineolsäure-Anhydrid, in 50–60 g Chloroform gelöst, werden tropfenweise, unter Eiskühlung, mit Brom versetzt, bis die rothe Farbe des Letzteren nach längerem Stehen nicht mehr verschwindet. Dazu sind 6.4 ccm Brom erforderlich, also ziemlich genau 5 Atome. Da es anfangs oft sehr lange Zeit dauert (Bromiren im Sonnenlichte ändert hieran nichts), bis die Reaction einsetzt, so thut man gut, zuerst einige Tropfen Brom zuzufügen und dann die Reaction durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade einzuleiten; dann wird gekühlt u. s. w. Die Lösung bleibt über Nacht stehen. Man verfährt nun entweder so, dass man in eine flache Schale giesst, und, unter Benützung eines Windflügels, das Chloroform rasch verdunstet und dann den halbfesten Rückstand aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt, oder aber, dass man dem Chloroform schon vor dem Verdunsten Methylalkohol zufügt, wodurch ein Theil der festen Bromide gleich ausgeschieden wird, filtrirt und das Filtrat verdunstet. Man erhält durchschnittlich 7–8 g rohes, festes Bromid-Gemisch, daneben aber eine weit grössere Menge eines schweren, hellgelben, bald tief braun werdenden Oeles. Wird dieses mit Methylalkohol nochmals versetzt, so kann man nach einigem Stehen noch einige Krystalle erhalten.

Wie schon erwähnt, besteht das feste Reactionsproduct aus zwei Körpern, die durch langwieriges fractionirtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol getrennt werden können. Der Schmelzpunkt des Rohproductes liegt zwischen 125–150°, die beiden reinen Verbindungen zeigen die Schmelzpunkte 156–157° und 129°. Da die Constitution der beiden Verbindungen nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte, so bezeichnen wir den hoch schmelzende Körper mit A, den niedrig schmelzenden mit B. Bei manchen Bromirungen entstand allerdings nur der Körper A, wie er überhaupt sich immer in grösserer Menge

¹⁾ Die in dieser und der folgenden Abhandlung beschriebenen Untersuchungen sind grösstentheils schon im Jahre 1904 ausgeführt worden; da der Eine von uns in die Technik übertrat, erlitt die Vollendung der Arbeiten eine Verzögerung.

bildet. Der höher schmelzende ist auch der schwerer lösliche, doch ist der Unterschied in der Löslichkeit nicht sehr bedeutend. Wie die Analyse ergab, haben beide Körper die gleiche Zusammensetzung: $C_9H_{11}O_3Br_3$.

Bromid A. Bildet aus Methylalkohol umkrystallisirt je nach den Versuchsbedingungen weisse Nadeln, ein körniges Krystallpulver oder glänzende Krystalle; letztere sind jedoch nie so gross, wie die des Körpers B.

Der Schmelzpunkt liegt bei 156—157°.

0.1859 g Sbst.: 0.1840 g CO_2 , 0.0473 g H_2O . — 0.1892 g Sbst.: 0.2616 g AgBr. — 0.1921 g Sbst.: 0.2658 g AgBr.

$C_9H_{11}O_3Br_3$. Ber. C 26.54, H 2.72, Br 58.94.
Gef. » 26.99, » 2.81, » 58.84, 58.88.

Die Verbindung ist in kalten Alkali- und Alkalicarbonat-Lösungen vollkommen unlöslich; erst beim Kochen tritt ganz langsam, unter starker Verschmierung, Lösung ein. Nach dem Ansäuern und Ausäthern werden minimale Spuren einer festen Säure erhalten, deren Schmelzpunkt ungefähr bei 172—174° liegt. Diese Säure ist beständig gegen Permanganat. Derselbe Körper entsteht anscheinend auch bei längerem Kochen mit Barytwasser. Indessen waren die Ausbeuten bei all' diesen Verfahren so geringe, dass auf eine nähere Untersuchung der Säure verzichtet werden musste.

Bromid B. Diese zweite Verbindung ist schwerer zugänglich als die erste, die, wie schon erwähnt, oft allein entsteht. Beim Umkrystallisiren eines Rohproductes vom Schmp. 125—150°, wobei man in so viel Alkohol löst, dass beim Erkalten sich zuerst nichts ausscheidet, erhält man während längerer Zeit Gemenge filziger Nadeln, woraus allmählich die grossen Krystalle des Körpers B sich ausscheiden beginnen; man kann sie dann mit der Pincette aussuchen.

Die reine Substanz schmilzt bei 129°.

0.1476 g Sbst.: 0.1456 g CO_2 , 0.0376 g H_2O . — 0.2050 g Sbst.: 0.2837 g AgBr.

$C_9H_{11}O_3Br_3$. Ber. C 26.54, H 2.72, Br 58.94.
Gef. » 26.90, » 2.85, » 58.89.

Der Körper bildet, aus Holzgeist umkrystallisirt, prachtvolle, grosse, tafelförmige Krystalle. Hr. cand. phil. W. Hotz hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Messung beider Bromide (im mineralogischen Institut der Universität Basel) auszuführen, wofür ihm hier nochmals bestens gedankt sei.

Die beiden Bromide krystallisiren im rhombischen System, sie unterscheiden sich aber von einander durch ihr Axenverhältniss und ihre Ausbildung.

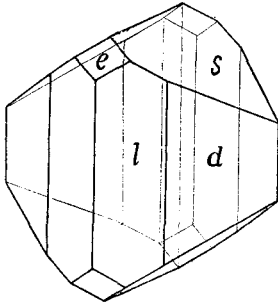
1. Die Krystalle des Bromides B besitzen prismatischen Habitus und sind nach den drei Dimensionen fast gleichmässig ausgebildet (je ca. 3 mm), die b-Axe erscheint meist etwas länger.

Es wurden folgende Flächen bestimmt:

$$\{(110)l\}, \{(120)d\}, \{(011)s\}, \{(101)e\}, \{(102)\}.$$

Die drei ersten Formen herrschen vor, (101) tritt nur als kleine Fläche auf, (102) wurde bloss an wenigen Individuen beobachtet (vergl. Fig., auf welcher (102) fehlt).

Die Winkelmessungen der einzelnen Krystallflächen ergaben folgende Werthe:



$$(110):(110) = 111^{\circ} 22' *$$

$$(110):(110) = 68^{\circ} 37'$$

$$(120):(\bar{1}20) = 72^{\circ} 16'$$

$$(120):(\bar{1}20) = 107^{\circ} 50'$$

$$(011):(0\bar{1}1) = 113^{\circ} 11' *$$

$$(101):(\bar{1}01) = 128^{\circ} 56'$$

$$(102):(101) = 162^{\circ} 20'.$$

Bromid B.

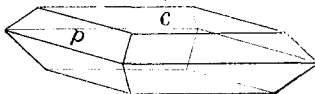
Aus den Winkeln $(110):(\bar{1}10)$ und $(011):(0\bar{1}1)$ wurde das Axenverhältniss berechnet, dasselbe lautet:

$$a:b:c = 0.68256:1:0.65989.$$

Spaltbarkeit fehlt gänzlich.

2. Die Krystalle des Bromides A sind kleine Täfelchen nach der Basis, welche nur die beiden Formen $\{(001)c\}$ und $\{(111)p\}$ zeigen (vergl. Fig.). Sie sind kleiner als die Krystalle von Bromid B; b-Axe = 2 mm, a-Axe = 1 mm, c-Axe = 0.5 mm.

Da die Pyramidenflächen häufig gebrochen und gekrümmt erscheinen, sind die Lichtreflexe sehr schlecht. Die zur Bestimmung des Axenverhältnisses nöthigen Messungen wurden mehrfach ausgeführt, die Mittelwerthe dreier annähernd gleicher Winkel wurden zur Berechnung des Axenverhältnisses benutzt:



$$(111):(\bar{1}11) = 100^{\circ} 37'$$

$$(111):(1\bar{1}1) = 105^{\circ} 00'.$$

$$a:b:c = 0.7341:1:0.7686.$$

Bromid A.

Ziemlich gute Spaltbarkeit nach (010) ist vorhanden, nach welcher die Krystalle oft schön halbt sind.

Bei beiden Bromiden liegt die optische Axenebene in (100): die c-Axe ist die spitze Bisectrix, $c = c$, optischer Charakter also +. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, werden aber nach einiger Zeit an der Luft trübe.

Bromid A ist ziemlich stark doppelbrechend, der spitze Axenwinkel beträgt ca. 75° . Dispersion der optischen Axen vorhanden: roth $>$ blau.

Bromid B ist weniger stark doppelbrechend, dagegen erscheint der spitze Axenwinkel etwas grösser. Dispersion der optischen Axen: blau $>$ roth.

Gegenüber Alkalien u. s. w. verhält sich das Bromid B wie A; ebenso wird es, wie jenes, durch Kochen mit Kalium- oder Silberacetat nicht verändert. Was nun die Constitution dieser beiden Bromide betrifft, so gelang es uns nicht, sie vollkommen aufzuklären, wenigstens nicht in Bezug auf die Stellung der Bromatome. Die Formel des Cineolsäureanhydrids ist: $C_{10}H_{14}O_4$, die der Bromide: $C_9H_{11}O_3Br_3$, demnach verlor jenes 1 Mol. Kohlenoxyd und 3 Wasserstoffatome wurden durch 3 Bromatome ersetzt. Es musste deshalb zunächst nachgewiesen werden, dass bei der Bromirung Kohlenoxyd abgespalten wurde.

Der Kolben, in welchem die Chloroformlösung des Cineolsäureanhydrids sich befand, war mit Tropftrichter (zur Aufnahme des Broms) und mit 2 Gasleitungsröhren versehen. Die entstehenden Gase passirten zuerst 2 mit Eiswasser beschickte Waschflaschen zur Absorption des Bromwasserstoffes, dann eine Flasche mit Barytwasser und schliesslich eine solche, die mit Palladiumchlorid-Chlorkalium-Lösung getränkte Filtrirpapierstreifen enthielt. Während der Bromirung wurde ein Strom reiner Luft durch den Apparat gesaugt. Das Barytwasser blieb vollkommen klar (Abwesenheit von Kohlensäure, der Bromwasserstoff wurde schon in der ersten Waschflasche zurückgehalten), das Palladiumpapier schwärzte sich intensiv nach kurzer Zeit.

Man hat es hier also mit einer durch Brom bewirkten Kohlenoxydspaltung zu thun.

Die Bromide haben den Charakter von Lactonen, da sie mit Alkalien in Säuren übergehen (Kochen mit Alkohol und Salzsäure verändert sie nicht). Die oben schon genannte Säure vom Schmp. $172-174^{\circ}$ wurde analysirt, die Analysen stimmen auf eine Säure $C_9H_{12}O_4$ oder $C_9H_{14}O_4$.

Um die Constitution der Bromide zu ermitteln, haben wir einerseits versucht, sie unter Abspaltung von Bromwasserstoff abzubauen, andererseits das Brom ganz oder theilweise mittelst Reduction durch Wasserstoff zu ersetzen.

Zur Halogenwasserstoffabspaltung wurde eine ganze Reihe der hierfür gebräuchlichen Mittel benutzt: Alkalien, tertiäre Basen, basisches Bleinitrat u. s. w. Meistens wurde die Substanz hierbei vollkommen verschmiert; hin und wieder entstanden sehr kleine Mengen von fassbaren Körpern, sie wurden gelegentlich auch analysirt, doch erlaubten sie nicht, irgend welche Schlüsse auf die Constitution der Ausgangsmaterialien zu ziehen. Dasselbe gilt für die Reductionsversuche; auch hier wurden mit den verschiedenen Reagentien Substanzen in kleiner Menge erhalten, doch soll hier nicht weiter auf diese eingegangen

werden¹⁾. Indessen führte endlich die Reduction vermittelt Zinkstaub und Alkohol zu einem greifbaren Ergebnisse.

Die Versuche wurden meistens mit dem leichter zugänglichen Bromide A ausgeführt, doch giebt auch Bromid B das gleiche Reductionsproduct.

10 g Bromid werden in 100 ccm Aethylalkohol gelöst (in Methylalkohol tritt keine Reduction ein), zu der auf dem Wasserbade kochenden Lösung wird Zinkstaub in kleinen Portionen gegeben. Es wird 3—4 Stunden gekocht, dabei tritt deutlich Geruch nach Acetaldehyd auf. Der Alkohol wird dann grösstentheils unter vermindertem Druck abdestillirt, der Rückstand mit etwas Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (Zersetzung von gelösten Zinksalzen) versetzt und erschöpfend ausgeäthert. Die Aetherlösung wird mit etwas Kaliumbicarbonat gewaschen über Glaubersalz getrocknet und zu $\frac{2}{3}$ abdestillirt, der Rest wird über Schwefelsäure verdunstet. Es scheiden sich grosse, schöne Krystalle ab. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt ca. 1 g, dies entspricht 25 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wird der Körper in Ligroin gelöst und mit etwas Thierkohle gekocht; aus dem Ligroin krystallisirt er in schönen, weissen, rautenförmigen, durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 50—51° (bei langsamem Erwärmen¹⁾).

Wenn nach dem Verdunsten des Aethers das Rohproduct nicht krystallisirt, so reinigt man es durch Destillation unter vermindertem Druck. Der Körper geht unter 14 mm Druck bei 117—118.5° über, unter 20 mm bei 126—128°, als wasserhelles Oel, beim Animpfen bald ganz erstarrend.

0.1860 g Sbst.: 0.4321 g CO₂, 0.1340 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 0.3821 g CO₂, 0.1192 g H₂O. — 0.1415 g Sbst.: 0.3290 g CO₂, 0.0951 g H₂O.

C₉H₁₄O₂. Ber. C 63.49, H 8.29.

Gef. » 63.34, 63.53, 63.42, » 8.06, 8.11, 8.13.

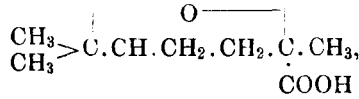
Der Körper ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht wird er von Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester gelöst, nur in Ligroin ist er verhältnissmässig schwer löslich. Der Geschmack ist schwach bitter.

Diese Verbindung hat die Eigenschaften eines δ -Lactones; sie kann aus der ätherischen Lösung mit Kaliumbicarbonat nicht ausgezogen werden, wohl aber, wenn auch sehr langsam, mit Soda. Eine wässrige Lösung wird durch Lackmus roth gefärbt.

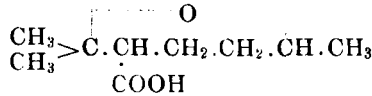
Calciumsalz der Oxyssäure C₉H₁₆O₄. Durch Kochen der wässrigen Lösung mit Kreide dargestellt. Weisse Krystallwarzen.

¹⁾ Es sei nur erwähnt, dass beim Arbeiten mit Zinkstaub und Eisessig immer etwas Methylheptanon entstand (identificirt durch sein Semicarbazon). Wahrscheinlich bildete sich zuerst das unten beschriebene Lacton, das dann weiter gespalten wurde.

dung II sich bilden würde. Dass dies thatsächlich der Fall ist, w durch die in der folgenden Abhandlung beschriebene Umwandlung Dimethylbenzoësäure sicher bewiesen. Der hier entstande Körper ist also das Lacton einer Oxycineensäure, jedoch nicht (von Rupe¹⁾ aus Cineolsäure und von Rupe und Schlochoff²⁾ : Methylheptenon synthetisch dargestellten Cineensäure:

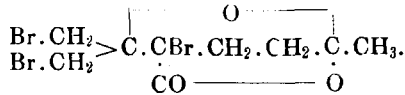


sondern einer, die sich von der noch unbekanntem Säure:



ableitet.

Da nun bei der Darstellung dieses Lactones die 3 Brom- und 3 Wasserstoff-Atome ersetzt wurden, so müssen jene in den beiden Bromiden in leicht reducirbarer Stellung sich befinden. Als wahrscheinlichste Formel für eines dieser Bromderivate ergibt sich desha



Ob die beiden Bromderivate structur- oder stereo-isomer sind, kann vorläufig noch nicht festgestellt werden³⁾.

Wie oben erwähnt, entsteht bei der Bromirung des Cineolsäureanhydrides eine erhebliche Menge einer öligen, gelben bis braunen, harzartig werdenden Substanz. Es gelang uns nicht, daraus irgend einen krystallisirenden Körper darzustellen; Destillation unter stark vermindertem Drucke führte zur völligen Zersetzung. Bei der Behandlung mit Halogenwasserstoff abspaltenden sowie mit reducirenden Mitteln wurden zum Theil, auch in sehr geringer Menge die gleichen Producte erhalten, wie aus den festen Bromiden. Als eine grössere Menge der öligen Substanz mit Alkohol, Zinnchlorür und Salzsäure gekocht wurde, entstand ein Ester, der bei der Verseifung Cineolsäure

¹⁾ Rupe, diese Berichte 33, 1129 [1900].

²⁾ Rupe und Schlochoff, diese Berichte 38, 1502 [1905].

³⁾ Es soll jetzt das Verhalten des Lactons gegenüber Brom mit Bromwasserstoff untersucht werden.

