

616. H. Rupe und H. Altenburg: Über β -Cinensäure.

(Eingegangen am 2. November 1908.)

Wird Cinensäure oder direkt Cineolsäure mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck bei 150—160° erhitzt, so entsteht eine der gewöhnlichen festen α -Cinensäure isomere flüssige β -Cinensäure¹⁾. Rupe und Ronus hielten diese für ein Stereoisomeres der α -Säure in der Weise, daß in den beiden Säuren die Carboxylgruppe und die Alkylgruppen verschieden gestellt sind in Beziehung auf die Ebene des Ringes, der durch das Oxydsauerstoffatom geschlossen wird. Denn die β -Säure gab beim Behandeln mit Bromwasserstoff dasselbe Bromid wie die α -Säure und daraus entstand mit Wasser die gleiche Dioxyssäure (Cinogensäure) wie aus der α -Säure. Doch waren damals die Ausbeuten an dem Bromid sehr geringe, auch konnte es nur schwierig zum Krystallisieren gebracht werden. Es kamen uns deshalb Zweifel, ob damals die β -Säure wirklich frei von dem andern Isomeren gewesen sei. Das letztere hätte ja das Bromderivat liefern können, und in diesem Falle wäre natürlich der ganze Beweis der Konfiguration der β -Säure unrichtig gewesen. Da aber die Frage nach der Stereoisomerie der beiden Cinensäuren ein gewisses Interesse beansprucht, so hat Hr. Dr. Altenburg die Untersuchung der β -Cinensäure wieder aufgenommen.

Es zeigte sich, daß die Annahme von Rupe und Ronus richtig gewesen war, doch lernte man die charakteristischen Eigenschaften der β -Säure erst jetzt kennen.

Es wurde zunächst eine viel bequemere Darstellungsweise für die β -Säure gefunden (Kochen von Cineolsäure mit 30-prozentiger Schwefelsäure). Zur Trennung von α -Säure kann man, wie Rupe und Ronus, das Calciumsalz fraktioniert krystallisieren. Viel zweckmäßiger aber benützt man die Eigenschaft der β -Säure, bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure in der Kälte nicht chloriert zu werden, während die α -Säure bei dieser Behandlung, wenn man sie lange genug fortsetzt, zu dem Ester einer chlorhaltigen Säure aufgespalten wird²⁾. Da dieser 30—35° höher siedet als der chlorfreie Ester der β -Säure, so ist durch Destillation eine genaue Scheidung zu erreichen. Wird die reine β -Säure (1) mit Bromwasserstoff bei höherer Temperatur behandelt, so wird sie fast quantitativ in die α -Oxy-

¹⁾ Rupe und Ronus, diese Berichte **34**, 2191 [1901].

²⁾ Rupe, diese Berichte **33**, 1136 [1900].

bei 12 mm Druck. Sie stellt eine wasserklare, geruchlose, schwer flüssige Substanz dar.

Zur näheren Charakterisierung wurde ihr Silbersalz dargestellt. Es ist in vollkommen trockenem Zustande lichtbeständig im Gegensatz zu dem der α -Cinensäure (das sehr lichtempfindlich ist). Es ist unlöslich in kaltem und wenig löslich in heißem Wasser.

0.1898 g Sbst.: 0.0736 g Ag — 0.1464 g Sbst.: 0.0567 g Ag.

$C_9H_{15}O_3$ Ag. Ber. Ag 38.71. Gef. Ag 38.77, 38.73.

Die Bestimmung der Molekularrefraktion ergab:

$$n_D^{20} = 1.45083,$$

$$d^{20} = 1.0385.$$

Mol.-Ref. Ber. 44.89¹⁾. Gef. 44.61.

Es wurden ferner noch verschiedene Salze dargestellt, von denen sich besonders Blei-, Uran-, Kupfer- und Calciumsalz²⁾ durch prächtiges Krystallisationsvermögen auszeichneten, außerdem der Äthylester, Sdp. 92—93° bei 12 mm Druck.

Es gelang nicht, die Säure fest zu erhalten; ebenso schlugen sämtliche Versuche fehl, sie mit Hydroxylamin und Semicarbazid in Reaktion zu bringen.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf β -Cinensäure.

Zunächst wurde ein Teil der Säure in Eisessig gelöst, unter guter Kühlung mit Bromwasserstoffgas gesättigt und an einem kühlen Ort 48 Stunden sich selbst überlassen, während ein anderer Teil in Eisessig-Bromwasserstoff mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen wurde. In beiden Fällen war kaum eine Bromierung eingetreten.

Deshalb wurde jetzt 1 g Säure mit 5 ccm bei 0° gesättigtem, wäßrigem Bromwasserstoff im Rohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter starkem Druck, und die Masse war fast vollständig verharzt. Als die Säure nun mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff im Rohr unter häufigem Schütteln mehrere Tage stehen gelassen wurde, konnte man keinen Druck beim Öffnen beobachten und erhielt beim Versetzen mit Eiswasser ein schweres Öl, das nach kurzer Zeit fest wurde. Aus Ligroin umkrystallisiert, zeigte der Körper den Schmp. 96°.

Doch war die Ausbeute nur minimal. Sie wurde indessen sehr gut, als 5 g Säure mit 15 ccm gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr im Wasserbade auf 56° ca. 2 Stunden lang erwärmt wurden. Nach dem Erkalten ließ man noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, bis die ganze Masse im Rohr festgeworden war. Um das auf Eis gegossene Produkt von den öligen Bestandteilen zu befreien, haben wir es auf Ton gepreßt und dann aus Ligroin umkrystallisiert. Ganz rein erhält man den Körper durch Lösen in Äther und Versetzen mit

¹⁾ Es wurde die Atomrefraktion für Äther-Sauerstoff benutzt.

²⁾ Diese Berichte 33, 1133 [1900].

Ligroin bis zur eben beginnenden Trübung. Schmp. 96° (Rupe und Ronus hatten seinerzeit denselben Schmelzpunkt gefunden)

Das Bromid wurde mit Magnesiumcarbonat und Wasser etwa 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, sodann die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Essigester extrahiert und das Lösungsmittel verdunstet. Nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator schieden sich hübsche Krystalle der Dioxysäure (Cinogensäure) aus. Man erhält das Produkt sofort krystallisiert, wenn man es mit etwas Dioxysäure animpft. Die Krystalle wurden in Wasser aufgenommen, um sie von den öligen Beimengungen zu befreien. Später wurden sie dann aus Chloroform umkrystallisiert; prächtige weiße Nadelchen¹⁾. Schmp. 106—107°. Der Schmelzpunkt eines Gemisches dieser Säure mit einer Probe, die von Rupe und Ronus aus Cineolsäure dargestellt worden war, war der gleiche.

2 g β -Cinensäure wurden mit Acetylchlorid am Rückflußkühler solange gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Das überschüssige Acetylchlorid wurde alsdann auf dem Wasserbade vorsichtig verjagt und die zurückbleibende Masse im Vakuumexsiccator getrocknet. Das vollständig trockne Produkt, ein dickflüssiges Öl, wurde mit Soda etwa 2 Stunden gekocht, von den verharzten Bestandteilen abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine zähflüssige Masse, die im Vakuumexsiccator getrocknet, nicht fest wurde. Deshalb wurde der Methylester daraus dargestellt, der sich mit dem der β -Cinensäure identisch erwies.

a) 5 g Cineolsäure wurden mit 75 ccm konzentrierter Ameisensäure (spez. Gewicht 1.22) am Rückflußkühler 5 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten versetzte man die Flüssigkeit mit Wasser und extrahierte mit Äther. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Verjagen der Ameisensäure durch Erwärmen mit Wasser wurde wieder in Äther aufgenommen und dieser verdunstet. Es schieden sich Krystalle von α -Cinensäure in der öligen Masse aus; nach dem Abpressen auf Ton und dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Ligroin zeigten sie den Schmp. 76° und nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator den Schmp. 83—84°. Ausbente gering, etwa 40%.

b) 5 g Cineolsäure wurden mit 150 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure 5—6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit ausgeäthert, der Äther abdestilliert, der Rückstand in heißem Wasser gelöst und durch Kochen mit Kreide in das Calciumsalz verwandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde dieses mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Masse mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers schieden sich Krystalle der α -Cinensäure in langen Nadeln aus, die aus verdünntem

¹⁾ Vergl. Rupe und Ronus, diese Berichte **34**, 2198 [1901].

Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 83—84°. Diese Säuren waren vollkommen identisch mit einer von Rupe¹⁾ aus Cineolsäure durch Erhitzen mit Wasser oder von Rupe und Schlochoff²⁾ synthetisch dargestellten α -Cinensäure.

Endlich wurde noch etwas α -Cinensäure mit 30-prozentiger Schwefelsäure etwa 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dadurch gezeigt, daß sie sich auf diese Weise auch in die β -Cinensäure überführen läßt.

Krystallisiert man α -Cinensäure aus verdünntem Alkohol um, so erhält man beim ganz langsamen Verdunsten schöne, gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 76°. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, dieses entweicht langsam im Vakuum über Schwefelsäure, doch findet dabei schon beträchtliche Sublimation der Säure statt.

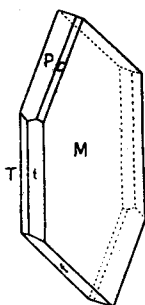
0.1212 g Sbst.: 0.2524 g CO₂, 0.1089 g H₂O.

C₉H₁₆O₃ + H₂O. Ber. C 56.80, H 9.54.

Gef. » 56.80, » 10.05.

Die Cinensäure-Krystalle sind im Mineralogischen Institut der Universität Basel von Hrn. stud. phil. F. Zündel gemessen worden; wir sprechen ihm hier nochmals unseren besten Dank aus.

Die untersuchten Krystalle gehören dem triklinen System an. An einem etwa 1 cm großen Krystall wurden folgende Flächen bestimmt: P {001}, M {010}, t {110}, T { $\bar{1}\bar{1}0$ }, e {011}, f {10 $\bar{1}$ }. Die Fläche f konnte nicht sicher bestimmt werden, da ihre Reflexe schwach sind. Gut reflektiert M; die Reflexe auf allen anderen Flächen sind schwach und zum Teil verschwommen. Es stand mir nur ein einziger meßbarer Krystall zur Verfügung. Davon wurden immer Kante und Gegenkante gemessen. Die Mittel aus beiden Werten wurden dann bei der Berechnung verwendet.



$$\{010\} : \{001\} = 105^\circ 15'$$

$$\{010\} : \{110\} = 123^\circ 27'$$

$$\{010\} : \{101\} = 103^\circ 22'$$

$$\{010\} : \{1\bar{1}0\} = 121^\circ 27'$$

$$\{001\} : \{011\} = 151^\circ 58\frac{1}{3}'$$

$$\{001\} : \{101\} = 120^\circ 06'$$

$$\{001\} : \{110\} = 127^\circ 25'$$

Die Berechnung der Elemente ergab folgende Werte:

$$a : b : c = 0.7089 : 1 : 0.783.$$

$$\alpha = 106^\circ 23', \beta = 125^\circ 5', \gamma = 83^\circ 10'.$$

Die beigegebene Figur wurde nach einer kürzlich von Penfield³⁾ angegebenen Methode gezeichnet. Projektionsebene für die Zeichnung ist eine

¹⁾ Diese Berichte **33**, 1134 [1900].

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

³⁾ Ztschr. für Krystallographie und Mineralogie **1**, 1 [1907].

Fläche, die mit der *c*-Achse einen Winkel von 10° , mit der Normalen zu $\{010\}$ in der Ebene senkrecht zur *c*-Achse einen solchen von 20° bildet.

Spaltbarkeit ist vorhanden: sehr gut nach $\{010\}$ und $\{001\}$, weniger gut nach $\{101\}$.

Die Krystalle sind farblos durchsichtig, Licht- und Doppelbrechung stark.

Der Charakter der Doppelbrechung wurde an Spaltblättchen nach $\{010\}$ bestimmt. Der Grad der Symmetrie des darauf sichtbaren Kurvenbildes beweist, daß ein optischer Hauptschnitt senkrecht steht zu $\{010\}$. Die Form der Kurven lehrt, daß es derjenige ist, in dem spitze Bisectrix und optische Normale liegen. Die stumpfe Bisectrix liegt also in $\{010\}$. Sie erweist sich als die Achse kleinerer Elastizität. Mithin ist der Charakter der Doppelbrechung negativ.

Der Winkel zwischen der der größeren Elastizität entsprechenden Auslöschungsrichtung und der Kombinationskante $\{010\} : \{001\}$ beträgt auf $\{010\}$ in weißem Licht 73° .

Die Fläche $\{001\}$ zeigt das Bild der stark schief getroffenen, spitzen, negativen Bisectrix.

Basel. Universitätslaboratorium II.

617. Franz Sachs und Georg Meyerheim: Über Azin-Purine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. November 1908).

Während die Purinverbindungen längst eingehend untersucht sind, sind Verbindungen, die sich von ihnen durch einen Mehrgehalt von einem Atom Kohlenstoff unterscheiden, bisher noch fast unbekannt. Zu solchen Substanzen kann man indessen sehr leicht gelangen, wenn man von den von W. Traube¹⁾ und seinen Schülern dargestellten 4.5-Diamino-pyrimidinen ausgeht und sie mit *o*-Diketonen oder α -Ketonsäuren kombiniert. Es entstehen so den Chinoxalinen Hinsbergs²⁾ analoge Körper, die sich von den Purinen dadurch unterscheiden, daß nicht wie bei ihnen ein Imidazolring mit dem Pyrimidin, also ein Fünf- mit einem Sechsring verbunden ist, sondern ein Pyrazinring, also zwei Sechsringe mit einander vereinigt sind.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3048 und 3053 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. **237**, 327 [1887]; **292**, 245 [1896].