

# Über das Cubebin

(II. Abhandlung)

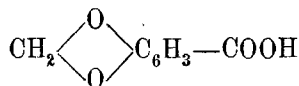
von

Dr. C. Pomeranz.

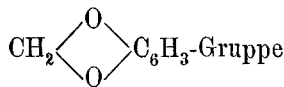
Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben  
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1888.)

In meiner ersten Mittheilung „Über das Cubebin“  $C_{10}H_{10}O_3$   
(Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Bd. XCVI, Abth. II, Juli)  
habe ich gezeigt, dass man bei der Oxydation desselben mit  
alkalischer Permanganatlösung Piperonylsäure



erhält. Diese Thatsache gestattet sofort einen Einblick in den  
Bau des Cubebinmolecils, indem sie zu der Annahme einer



führt, die noch mit einer Seitenkette  $C_3H_5O$  in Verbindung steht.  
Eben diese Seitenkette wird dann bei der Oxydation in Carboxyl  
übergeführt.

Es handelte sich nun vor Allem darum, die Rolle des Sauerstoffatoms in der Seitenkette, wofür zahlreiche Combinationen möglich waren, aufzuklären und es ist mir auch in der That gelungen, den Beweis zu liefern, dass es als Hydroxyl darin enthalten und somit das Cubebin ein einwerthiger Alkohol ist.

Nachdem zahlreiche Versuche, mit Hilfe von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat des Cubebins darzu-

stellen, nicht zu dem erwünschten Ziele geführt hatten — ich erhielt stets amorphe Körper, welche zwar bei der Verseifung Cubebin und Essigsäure lieferten, deren Beschaffenheit aber nicht zur Analyse einlud — fand ich im Benzoylchlorid ein geeignetes Mittel zur Esterificirung desselben.

Das Benzoylderivat, respective den Benzoesäureester des Cubebins habe ich auf folgende Weise dargestellt:

5g Cubebin wurden in 7g Benzoylchlorid aufgelöst und in einem Kölbchen mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis keine Chlorwasserstoffgasentwicklung mehr zu beobachten war. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct in Äther aufgenommen und so lange mit einer 5%-Natriumcarbonatlösung geschüttelt, bis das überschüssige Benzoylchlorid zerlegt war.

Das Benzoylderivat, welches für sich in Äther nur sehr schwer löslich ist und bloss durch das Benzoylchlorid in Lösung erhalten wird, schied sich hiebei in schneeweissen Flocken aus. Es wurde dann von der Flüssigkeit getrennt, mit Natriumcarbonatlösung, Wasser und schliesslich mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man es in feinen weissen, seidenglänzenden Krystallen, welche bei 147·5° schmelzen.

Der Körper löst sich in Äther und kaltem Alkohol nur sehr wenig, etwas leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht dagegen in Benzol.

Die Verbrennungsanalyse ergab folgendes Resultat:

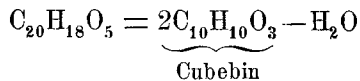
0·2457g Substanz lieferten 0·648g Kohlensäure und 0·113g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$
C.....	71·92%	72·34%
H.....	5·08%	4·96%

Obwohl das Ergebniss der vorstehenden Analyse genügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Natur des erwähnten Cubebinderivates bot, habe ich dennoch eine Verseifung desselben vorgenommen, um die auf diese Weise regenerirte Benzoesäure möglichst quantitativ zu bestimmen.

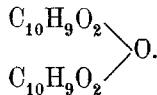
Zu diesem Behufe werden 0·896 g Substanz mit 20 cm<sup>3</sup> einer verdünntalkoholischen Kalilösung 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und hierauf nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Salzsäure titirt. Zur Neutralisation wurden jetzt von der Salzsäure vom Titre 0·039 2·8 cm<sup>3</sup> weniger verwendet als für die ursprüngliche Kalilösung, entsprechend 0·1092 Chlorwasserstoff, während die Rechnung 0·1159 g verlangt. Um nun die Benzoësäure als solche abzusecheiden, wurde das ganze mit Wasser verdünnt, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und nach dem Erkalten der Flüssigkeit das ausgeschiedene Cubebin, welches in Wasser unlöslich ist, abfiltrirt. Das Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingengt und durch Salzsäurezusatz die Benzoësäure ausgefällt, die dann nach dem Trocknen und Sublimiren durch Bestimmung des Schmelzpunktes (121°) identificirt wurde.

Bei einem Versuche, das Cubebin nach der Lieberman'schen Methode zu acetyliren, hatte ich früher einen bei 78° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung

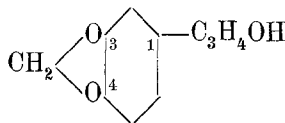


erhalten, den ich jedoch, da die Alkoholnatur des Cubebins noch nicht festgestellt war, keiner weiteren Discussion unterzog.

Diese Verbindung löst sich in Benzoylchlorid ohne eine Spur Chlorwasserstoff zu entwickeln und ist somit nichts anderes als der Cubebinäther.

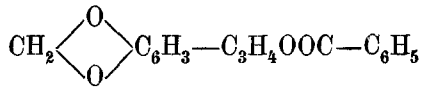


Fasst man nun die Resultate meiner Untersuchung zusammen, so ergeben sich daraus folgende Structurformeln für das Cubebin und seine Derivate

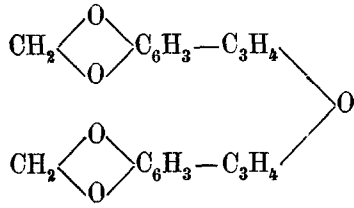


Cubebin,

C. Pomeranz, Cubebin.



Benzoësäureester des Cubebins,



Cubebinäther.