

8. Cineol (Eucalyptol), welches als Bestandteil schon bekannt war, wurde zu etwa 50% gefunden. Als Analogon zur Phosphorsäure ließ sich konzentrierte Arsensäure als Abscheidungs- und Reinigungsmittel verwenden.

9. In den Fraktionen 212° bis 230° befand sich Geraniol $C_{10}H_{17} \cdot OH$, welches durch das bei 83° schmelzende Diphenylurethan und, nach seiner Oxydation zu Geranial (Citral), durch die α -Geranial (Citral)- β -naphthocinchoninsäure mit dem Schmp. 197° als solches charakterisiert wurde. Ferner ließ sich aus diesen Fraktionen durch Wasserabspaltung Terpinen $C_{10}H_{16}$, und mit verdünnter Schwefelsäure Terpinhydrat erhalten.

10. Die hochsiedenden Anteile sind sauerstoffhaltig, und es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, daß hier neben Sesquiterpen auch Sesquiterpenalkohol vorkommt.

11. Das ursprüngliche Oel sowohl, wie auch besonders die hochsiedenden Fraktionen zeigen in Eisessiglösung, bei Einwirkung von Bromdampf oder sehr wenig Salpetersäure, eine intensive Blaufärbung.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Ueber die Reduktion des Cineols.

Von H. Thoms und B. Molle.

(Eingegangen den 22. I. 1904.)

Das Cineol ist bisher hauptsächlich nach der Richtung seiner Oxydationsprodukte hin untersucht worden. Es schien uns lohnend zu sein, einen Beitrag zur Kenntnis der Reduktionsprodukte zu liefern. Zu diesem Zwecke wurden zunächst Versuche mit Natrium und Alkohol, mit Natriumamalgam, mit Aluminiumamalgam und mit Eisessig und Zinkstaub angestellt. Sie schlugen so gut wie fehl, denn neben harzigen Produkten wurde stets das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Anders gestalteten sich die Verhältnisse, als Jodwasserstoff bei 200° auf Cineol einwirkte.

Es wurden 5,0 g Cineol, 20,0 g Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1,96) und ca. 3,0 g amorpher Phosphor in ein Glasrohr eingeschmolzen. Dieses Gemisch sollte 24 Stunden auf 200° erwärmt werden, jedoch schon nach ungefähr zwölfstündigem Erhitzen erfolgte unter gewaltiger Detonation eine Explosion, und es verbreitete sich ein

petroleumähnlicher Geruch. Hiernach schien die gewählte Temperatur zu hoch zu sein. Wir variierten daher die Temperatur und auch die Dauer des Erhitzens bei gleicher Beschickung, und zwar

6	Stunden	bei	150°
4	„	„	150°
6	„	„	100°
4	„	„	100°
24	„	„	100°
2	„	„	200°
1	„	„	200°.

Es ergab sich, beim Erhitzen auf 100° trat überhaupt keine Reaktion ein, wurde bis 150° erwärmt und 4 Stunden nicht weit überschritten, so war auch hier eine Einwirkung nicht zu erkennen, stieg die Dauer des Erwärmens jedoch auf ca. 6 Stunden, so erfolgte Explosion. Bei zweistündigem sowohl, wie bei nur einstündigem Erwärmen auf 200° hielten nur etwa 20% der Röhren stand, und diese zeigten beim Öffnen, daß ein ganz enormer Druck in ihnen herrschte. Als dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen wurde, entwickelte sich ein intensiver Phosphorwasserstoffgeruch. Das isolierte Produkt zeigte starke Fluoreszenz.

Da wir die Explosionen zunächst der Bildung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zuschrieben, erhitzen wir am Rückflußkühler 24 Stunden im Oelbade auf 200°. Das isolierte Produkt war unverändertes Cineol, demnach scheint also zum Gelingen der Reduktion ein gewisser Druck notwendig zu sein.

Wir wählten nun als jodbindendes Mittel einen geringen Ueberschuß an metallischem Quecksilber und fanden nach vielen Versuchen, daß ein einstündiges Erhitzen auf eine Temperatur von ca. 220° bis 225°, dem ein allmähliches Anwärmen voranging und ein ebenso allmähliches Abwärmen folgte, die günstigsten Reaktionsbedingungen waren. Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsprodukt, welches mit schön ausgebildeten Quecksilberjodidkrystallen durchsetzt war, hatte die Dünflüssigkeit des Ausgangsmaterials verloren, war gelb gefärbt und zeigte deutlich bläuliche Fluoreszenz. Der Geruch erinnerte an Petroleum. Bei obiger Arbeitsweise wurden immerhin noch über 20% der Röhren zertrümmert. Der Druck beim Öffnen der kalten Gläser war noch ein sehr erheblicher.

Das bei der Reduktion von Cineol gebildete Gas.

Um das gasförmige Reaktionsprodukt zu gewinnen, wurden acht Röhren, die mit besonders engen Kapillaren versehen worden waren und nach dem Erkalten noch 24 Stunden gelegen hatten, unter Be-

obachtung aller Vorsichtsmaßregeln, in einer großen pneumatischen Wanne unter Wasser geöffnet, und das ausströmende Gas in einem völlig mit Wasser angefüllten, mit Hahnrohr versehenen Zylinder aufgefangen. Diese acht Röhren lieferten etwas über 5000 ccm Gas; daraus erklärt sich zur Genüge der starke Druck und die enorme Wirkung bei den Explosionen.

Das Gas ist farblos, brennt mit nichtleuchtender, bläulicher Flamme, die auch beim Hineinhalten einer kalten Porzellanschale nicht rußt, und gibt, mit Luft oder Sauerstoff gemischt, explosive Gemenge. Beim Durchleiten durch Kalk- oder Barytwasser läßt es einen Gehalt an CO_2 und beim Ueberleiten über glühendes Kupferoxyd Halogen erkennen.

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß das Gas aus Wasserstoff und kleinen Mengen Kohlendioxyd, verunreinigt mit etwas Jodwasserstoff, besteht, niedere gasförmige Kohlenwasserstoffe jedoch fehlen.

Verarbeitung des flüssigen Röhreninhaltes.

Lange Zeit wollte es uns nicht gelingen, das Reaktionsprodukt von Quecksilber und Halogen zu befreien, bis schließlich folgende Methode zum gewünschten Ziele führte.

Der Inhalt von je fünfzig Röhren — im ganzen gelangten 125, die unversehrt geblieben waren, zur Verarbeitung — wurde in einem Gefäße vereinigt, die Röhren gut auslaufen lassen und mit etwas Wasser ausgespült. Hierauf wurde die ölige und die wässrige Flüssigkeit möglichst von den festen Anteilen und dem unveränderten Quecksilber durch Dekantieren getrennt und in einen Scheidetrichter gebracht. Zum Rückstande wurde nochmals etwas Wasser gegeben, ungerührt und abermals dekantiert. Nachdem im Scheidetrichter sich die Flüssigkeiten getrennt hatten, wurde die saure wässrige Schicht abgelassen, das zurückgebliebene Oel zweimal mit Wasser gewaschen und zur Destillation mit Wasserdampf durch etwas Watte in einen Kolben filtriert.

Bei der nun folgenden Wasserdampfdestillation ging sehr leicht und schnell ein farbloses, dünnflüssiges Oel mit eigenartigem, kratzendem, an Petroleum erinnerndem Geruche, über; gleichzeitig schieden sich im Kühler und in dem wässrigen Destillate rote Krystalle von Quecksilberjodid aus. Im Destillationskolben verblieb eine, in der Kälte zähe, gelbe, ebenfalls mit Quecksilberjodidkrystallen durchsetzte, salbenartige Masse zurück, die ziemlich stark fluoreszierte.

Die vorher getrennten Anteile wurden versuchsweise ebenfalls einer Wasserdampfdestillation unterworfen, da jedoch kein Oel oder nur sehr geringe Mengen von Oel übergingen, wurden sie im weiteren Verlaufe der Untersuchung nicht mehr berücksichtigt.

Das mit Wasserdämpfen flüchtige Reduktionsprodukt des Cineols.

Da die mit Wasserdämpfen übergebenen Anteile des bei der Reduktion entstandenen Oeles sich als in Wasser unlöslich erwiesen, wurde das Destillat in einen Scheidetrichter gebracht und vom Wasser getrennt. Nach zweimaligem Filtrieren durch ein getrocknetes Filter war das Oel wasserfrei. Bei einer sorgfältigen Prüfung stellte sich heraus, daß das Oel noch Quecksilberjodid gelöst enthielt. Zur Abscheidung desselben wurde in dem Oel eine reduzierte Kupferspirale einige Zeit belassen, wodurch sowohl das Jod wie auch das Quecksilber abgeschieden wurden.

Das so von Quecksilber und Halogen befreite Oel wurde bei gewöhnlichem Drucke (753,4 mm) fraktioniert und dabei in drei Fraktionen zerlegt.

- I. 156° bis 162°
- II. 162° bis 168° (165° bis 167° die Hauptmenge)
- III. 168° bis 175°
- Rückstand.

Fraktion II stellte die Hauptmenge dar, 125,0 g aus 200,0 g Rohöl. Sie wurde zu den weiteren Versuchen verwendet.

Physikalische Konstanten der Fraktion 162° bis 168°.

Das spezifische Gewicht beträgt 0,8240 bei 18° und 0,8227 bei 20,5°. Der Körper ist optisch inaktiv.

Bei der Bestimmung des Brechungsindex wurde eine Ablenkung von 44° 47' abgelesen, entsprechend n_D 1,45993.

Berechnet man hieraus unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes und dem später noch anzugebenden Molekulargewicht die Molekularrefraktion nach der Formel

$$M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot P, \text{ so erhält man: } M_{nD} = 45,98.$$

Legt man die Formel $M = \frac{n-1}{d} \cdot P$ zu Grunde, so erhält man: $M_{nD} = 77,23.$

Die mit dem Körper ausgeführten Analysen gaben auf die Formel $C_{10}H_{18}$ stimmende Werte.

- | | | | | | | | | |
|----|--------|----------|-----------|--------|-----------------|-----|--------|-------------------|
| a) | 0,2012 | Substanz | lieferten | 0,6397 | CO ₂ | und | 0,2312 | H ₂ O. |
| b) | 0,1831 | " | " | 0,5832 | " | " | 0,2115 | " |
| c) | 0,1670 | " | " | 0,5313 | " | " | 0,1929 | " |
| d) | 0,2018 | " | " | 0,6428 | " | " | 0,2336 | " |

Berechnet für $C_{10}H_{18}$:

C 86,87
H 13,13

Gefunden:

a) 86,71, b) 86,87, c) 86,77, d) 86,87
a) 12,85, b) 12,92, c) 12,92, d) 12,95.

Molekulargewichtsbestimmung.

Sie wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann'schen Apparate mit Eisessig vorgenommen und bestätigte obige Formel.

0,1844 g Substanz, in 26,8656 g Eisessig gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,2005°. $M = 132,6$.

0,2008 g Substanz, in 28,1008 g Eisessig gelöst, gaben eine Erniedrigung von 0,203°. $M = 136,3$.

0,2384 g Substanz, in 27,9250 g Eisessig gelöst, gaben eine Erniedrigung von 0,241°. $M = 136,9$.

Das Molekulargewicht beträgt für die Formel:

$$C_{10}H_{18} = 138,137$$

$$C_{10}H_{16} = 136,122$$

$$C_{10}H_{20} = 140,152.$$

Es ergibt sich bei Berücksichtigung der gefundenen Analysenzahlen und der Molekularrefraktion, die eine doppelte Bindung anzeigt, mit Sicherheit, daß hier nur die eine Formel $C_{10}H_{18}$ in Betracht kommen kann.

Berechnet man die Molekularrefraktion für $C_{10}H_{18}$, so findet man

ohne Doppelbindung	43,928	73,56
mit zwei Doppelbindungen	47,348	78,84
mit einer Doppelbindung	46,638	76,20
Gefunden wurde	45,98	77,23.

Es kann also in der Formel $C_{10}H_{18}$ nur eine doppelte Bindung vorkommen.

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$.

Es sind in der Literatur verschiedentlich Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{18}$ erwähnt, jedoch von denen, die hier in Erwägung gezogen werden können, mit genaueren Angaben versehen, nur wenige, so das Carvomenthen, das Menthen und das Linaloolen (Cyclolinaloolen). Das Dihydrocamphen, welches als die Stammsubstanz von Pinen, Camphen und Kampher angesprochen wird, kann für den Vergleich kaum in Betracht kommen, da es fest ist. Unser Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ zeigt gegenüber den bekannten Kohlenwasserstoffen dieser Zusammensetzung mehr oder weniger große Differenzen, betreffs des Siedepunktes, des spezifischen Gewichtes und auch in seinem sonstigen Verhalten, besonders Brom gegenüber.

Vergleicht man die in der Tabelle zusammengestellten Daten miteinander, so muß man zu dem Schlusse kommen, besonders des spezifischen Gewichtes und des Verhaltens gegen Brom wegen, daß hier ein anderer, neuer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ vorliegt. Wir bezeichnen ihn als „Cineolen“.

Zur Stütze dieser Ansicht wurden nachfolgend beschriebene Versuche angestellt.

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$.

	Gefundener Kohlenwasserstoff	Dihydrocamphen	Carvomenthen	Menthen	Aus Menthonylamin	Linaloolen	Cyclo-linaloolen
Schmelzpunkt		155,3°					
Siedepunkt	165° bis 167°	159,5°	175° bis 176° korrig.	167° bis 168°	153° bis 166°	165° bis 168°	165° bis 167°
Spezifisches Gewicht	0,8240 (18°) 0,8229 (20°) 0,8227 (20,5°)			0,814 (20°) Sicker und Kremers 0,8064 (20°) Brühl	0,7545 (15°)	0,7882 (20°)	0,8112 (17°)
Drehung α_D	inaktiv			$[\alpha]_D + 32,77°$			
Brechungsindex n_D	1,45993			1,44813	1,4345	1,455	1,4602
Molekularrefraktion	45,98			45,62			
Verhalten gegen Brom	spaltet Bromwasserstoff ab	gesättigt	addiert 2 Atome	addiert 2 Atome			
Verhalten gegen Bromwasserstoff	Ein Anlagerungsprodukt konnten nicht isoliert werden	gesättigt	addiert 1 Molekül	addiert 1 Molekül			

Verhalten gegen Brom.

1,0 g Kohlenwasserstoff wurde in ca. 10 ccm Chloroform gelöst und in Eis gekühlt, andererseits wurden 2,45 g Brom zu 73,2 g Chloroform gegeben, so daß ihr Volumen 50 ccm ausmachte, hiervon ließen wir Tropfen für Tropfen zu der kalten Lösung des Kohlenwasserstoffs fließen. Schon nach Zusatz der ersten Tropfen färbte sich die Mischung anfangs rosa, dann dunkler rot, bordeauxrot, bis zuletzt violett und gleichzeitig traten saure Nebel von entweichendem Bromwasserstoff auf.

Es wurde versucht, durch Absaugen des Chloroforms im Vakuum das etwa entstandene Produkt zu fassen. Es gelang indessen nicht, da sich alles, bis auf einen geringen, etwas klebenden Beschlag verflüchtigte.

Versuche, Jodwasserstoff anzulagern.

Der Kohlenwasserstoff wurde in Eisessig gelöst und mit einer Eisessigjodwasserstofflösung, welche die auf ein Molekül berechnete Menge Jodwasserstoff enthielt, in der Kälte vereinigt. Nach mehreren Stunden wurde zerlegt, mit Aether aufgenommen, entsäuert, getrocknet und bei Anwendung von Vakuum fraktioniert. Bei etwa 50° trat Zersetzung, erkenntlich am freien Jod, ein.

Wir variierten den Versuch nun in der Weise, daß wir absoluten Eisessig verwendeten, diesen mit trockenem Jodwasserstoff — getrocknet mit Phosphorsäureanhydrid — sättigten und die absolute Eisessiglösung des Körpers langsam, so daß die Temperatur niemals über 0° stieg, mit diesem Eisessigjodwasserstoff in geringem Ueberschuß versetzten. Diese Mischung blieb zwei Tage in Eis stehen und wurde darauf allmählich mit einem Ueberschuß von Silberacetat umgesetzt, wiederum mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht über 0° hinausging. Das gebildete Silberjodid wurde durch Abnutschen entfernt, die Eisessiglösung in Wasser gegossen, das Reaktionsprodukt im Scheidetrichter getrennt, mit verdünnter Sodalösung und darauf mit Wasser gewaschen. Beim Fraktionieren des mit entwässertem Magnesiumsulfat getrockneten Oeles erhielten wir bei 10 mm Vakuum zwei Fraktionen.

I. 52° bis 62°

II. 62° „ ca. 100°.

Beide Fraktionen erwiesen sich als völlig inaktiv und halogenfrei. Sie gaben bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1160 Substanz lieferten 0,3628 CO₂ und 0,1308 H₂O.

II. 0,1796 „ „ 0,5036 „ „ 0,1814 „

		Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₀ H ₁₈ :	C ₁₀ H ₁₉ O · CO · CH ₃ :	C ₁₀ H ₁₇ O · CO · CH ₃ :	I.	II.	
C 86,87	72,67	73,41	85,30	76,47	
H 13,13	11,19	10,27	12,61	11,30.	

Demnach wäre Fraktion I unverändertes oder wieder zurückgebildetes Ausgangsmaterial, nach v. Baeyer¹⁾ eine regelmäßige Erscheinung bei der Bildung derartiger Acetate, und Fraktion II enthielte den Ester $C_{10}H_{19}O \cdot CO \cdot CH_3$, noch verunreinigt mit Kohlenwasserstoff.

Diese Fraktion, von der wir etwa 6,5 g besaßen, verseiften wir mit alkoholischem Kali und versuchten von ihr, nach dem Wiedergewinnen und Reinigen, den Siedepunkt bei 10 mm Druck zu bestimmen. Das war aber bei der geringen Menge nicht möglich, vielmehr stieg das Thermometer permanent bis zum letzten Tropfen. Von den zwischen 70° und 80° übergegangenen Anteilen wurde eine Elementaranalyse ausgeführt, deren Zahlen annähernd auf $C_{10}H_{19} \cdot OH$ stimmen. Mit dem Rest versuchten wir ein Phenylurethan zu erhalten. Die Mischung mit Phenylisocyanat blieb indes bis zum Abschlusse dieser Arbeit flüssig.

0,1308 Substanz lieferten 0,3708 CO_2 und 0,1585 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{19} \cdot OH$:	Gefunden:
C	76,85	77,31
H	12,90	13,56.

Versuch, Salzsäure anzulagern.

Zu dem Zwecke wurden 10,0 g Kohlenwasserstoff in möglichst niedrig siedendem Petroläther gelöst und unter Abkühlung mit Eis mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Hierbei wiederholten sich dieselben Erscheinungen, wie bei der Einwirkung von Bromchloroformlösung, die Flüssigkeit färbte sich anfangs rosa, dann rot und nahm schließlich eine dunkelviolette Farbe an. Bei einem Vorversuch durch Abdunsten des Petroläthers zum Salzsäureprodukt zu gelangen, spaltete sich Salzsäure ab und hinterließ ein dunkles schmieriges Oel; wir schüttelten deshalb die Petrolätherlösung gleich mit überschüssigem feuchten Silberoxyd. Das isolierte Reaktionsprodukt, das eine bräunliche Farbe besaß, war nicht in eine analysenreine Form zu bringen.

Versuche, ein festes Nitrosat oder Nitrosit von dem Kohlenwasserstoff zu erhalten, schlugen fehl, ebenso konnte auch kein krystallisierendes Nitrosochlorid dargestellt werden. Bei letzterem Versuch, der verschiedentlich mit wechselnden Bedingungen wiederholt wurde, machten wir die Beobachtung, daß, wenn die ersten Tropfen des Salzsäureeisessiggemisches zu dem mit Amyl- (oder Aethyl-) nitrit und Eisessig gemengten Oele gelangten, eine himmelblaue Färbung auftrat. Noch deutlicher trat diese Färbung hervor, wenn nach der von Thiele²⁾ gegebenen Vorschrift gearbeitet wurde. Das Oel wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst und ganz wenig einer gesättigten Natrium-

¹⁾ v. Baeyer, Ber. 26, S. 2270.

²⁾ Thiele, Ber. 27, S. 455.

nitritlösung hinzugegeben. Immer jedoch, wenn etwas mehr von dem einen oder dem anderen Reagens hinzugefügt wurde, ging die blaue Farbe in ein schönes Grün über; eine feste Abscheidung konnte niemals, auch wenn der Versuch beim Eintritt der blauen Farbe durch Ausfällen mit Eis unterbrochen wurde, erhalten werden.

Diese Beobachtung erscheint deswegen von Bedeutung, weil v. Baeyer¹⁾ gezeigt hat, daß nur Körper mit tertiär = tertiär gebundenen Kohlenstoffatomen blaue Nitroschloride liefern.

Um ganz sicher zu gehen, daß der zur Untersuchung stehende Kohlenwasserstoff nicht mit Menthen identisch ist, wofür anfänglich einige Beobachtungen sprachen, stellten wir uns dieses aus käuflichem Menthol dar; wir benutzten dazu die von Wallach²⁾ zur Darstellung von Camphen aus Borneol gegebene Vorschrift.

Das so erhaltene Menthen wurde zur Darstellung von Menthen-nitroschlorid verwendet. Dabei wurden genau dieselben Bedingungen, wie bei den oben angegebenen, negativ verlaufenen Versuchen beobachtet. Wir erhielten auf diese Weise sehr leicht Krystalle, die nach dem Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol den Schmp. 113° zeigten und die Polarisationssebene nach rechts drehen.

Weiterhin wurde mit der von Bertram und Walbaum³⁾ beschriebenen interessanten Methode der Umwandlung eines Kohlenwasserstoffes in einen Alkohol mit Hilfe von Eisessig und ganz geringen Mengen von Mineralsäuren ein Versuch angestellt. Das erhaltene Produkt hatte beim Fraktionieren die Sdp. 167° bis 172° und 172° bis 175°, also den ungefähren Siedepunkt des Ausgangsmaterials. Mit Phenylisocyanat ein festes Urethan darzustellen, gelang nicht.

Da eine Reduktion zu C₁₀H₂₀ auf einfachem Wege nicht zu erreichen war, griffen wir zur Oxydation, um dadurch eventuell einen Einblick in die Konstitution zu erhalten.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die Versuchsbedingungen wurden verschiedentlich geändert, es wurde mit genau berechneten, mit unzureichenden und überschießenden Mengen an Kaliumpermanganat in neutraler wässriger, wie auch in Acetonlösung gearbeitet, aber stets ohne nennenswerten Erfolg. Neben unverändertem Kohlenwasserstoff und minimalen Mengen riechender Substanzen konnten immer nur flüssige, nach Fettsäuren riechende Säuregemische isoliert werden, welche selbst bei -21° noch nicht fest

1) v. Baeyer, Ber. 27, S. 443.

2) Wallach, Annal. 230, S. 233; 269, S. 349; 197, S. 96.

3) Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 49, S. 1.

wurden und in Anbetracht der geringen Ausbeuten eine systematische Trennung ausschlossen.

Trotz dieser wenig befriedigenden Resultate ergeben die Versuche aber doch soviel, daß die in dem Molekül befindliche doppelte Bindung so gelagert sein muß, daß ein derartiger Zerfall bedingt erscheint.

Oxydation mit Quecksilberoxyd.

Rotes Quecksilberoxyd wurde mit Wasser angeschüttelt, der Kohlenwasserstoff und verdünnte Schwefelsäure (20% ige) zugegeben und nun auf der Schüttelmaschine 50—60 Stunden kräftig geschüttelt, bis ein eigentümlicher, an Kümmel erinnernder Geruch auftrat. Die Mengenverhältnisse von Wasser und verdünnter Schwefelsäure wurden mehrfach geändert, aber ohne besonderen Erfolg. Ueberließ man die emulsionsartige Masse längere Zeit sich selbst, so trennte sich ein heller oder dunkler gelb gefärbtes Oel ab. Um dieses zu gewinnen, brachten wir die ganze Masse in einen geräumigen Kolben und trieben mit Wasserdämpfen über (Ausäthern oder Absaugen hatten sich als unbrauchbar erwiesen). Dabei destillierten neben einem schwach gelb gefärbten Oele auch kleine Mengen von metallischem Quecksilber mit hinüber.

Zur weiteren Untersuchung nahmen wir jetzt das Oel mit Aether auf, schüttelten es mit konzentrierter Natriumbisulfidlösung, um etwa entstandene Aldehyde und Ketone zu binden, wuschen es mit Sodaauslösung und Wasser, trockneten mit entwässertem Magnesiumsulfat und zerlegten es, nachdem der Aether verdunstet worden war, bei 10 mm Druck in vier Teile.

- I. 55° bis 65°
- II. 65° „ 92°
- III. 92° „ ca. 100°
- IV. Rückstand.

Fraktion I., etwa 90% der angewendeten Menge, gab sich durch Geruch und Siedepunkt als unverändertes Ausgangsmaterial zu erkennen. Fraktion II und III sind, wie die Analysenzahlen erkennen lassen, sauerstoffhaltig, auch der Geruch ist vom Ausgangsmaterial verschieden, aber nicht mehr ausgesprochen kümmelartig, vielmehr erinnert er jetzt auch noch an Menthol. Auf die Haut gebracht, erzeugt III zunächst ein leichtes Brennen, dann aber ein kühlendes Gefühl, der Geschmack ist scharf brennend. Ein festes Phenylurethan wurde nicht erhalten. Das spezifische Gewicht ist von II 0,8835 bei 11,5°, von III 0,9543 bei 11°.

II. 0,2434 Substanz lieferten 0,7392 CO₂ und 0,2428 H₂O.
 III. 0,1896 „ „ 0,5284 „ „ 0,1810 „

	Berechnet für				Gefunden:	
	$C_{10}H_{20}O$:	$C_{12}H_{18}O$:	$C_{10}H_{16}O$:	$C_{10}H_{14}O$:	II.	III.
C	76,85	77,85	78,88	79,94	82,83	76,01
H	12,90	11,77	10,60	9,40	11,16	10,68.

Beim Zerlegen der oben genannten Natriumbisulfidlösung, Ausäthern und Verdunsten des Aethers blieben einige Tropfen eines stark nach Cuminaldehyd riechenden Oeles zurück. Nach mehrtägigem Stehen war der Geruch verschwunden und hatten sich kleine mikroskopische Nadelchen gebildet. Wir brachten sie auf Fließpapier und versuchten einen Schmelzpunkt davon zu nehmen, den wir jedoch mit jedem Vorbehalt angeben, da an ein Umkrystallisieren oder Reinigen nicht zu denken war. Er lag gegen 104° . Wir vermuteten Cuminsäure, Schmp. 117° , entstanden aus dem Aldehyd durch Luftsauerstoff. Als wir bei einem zweiten Versuch diesen Körper wieder unter den Händen hatten, versuchten wir ein Oxim zu erhalten; das dabei gewonnene Produkt erwies sich bei der Prüfung als stickstoffhaltig, wollte aber nicht fest werden.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Cineolen.

Da eine kleine Probe des Cineolens, mit konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt, Entwicklung von schwefliger Säure zeigte und beim Absättigen mit Baryumkarbonat ein krystallisierendes Produkt gab, stellten wir eine größere Menge des Baryumsalzes dar. Zu diesem Zwecke erwärmten wir 15,0 g des Kohlenwasserstoffes mit 40,0 g konzentrierter Schwefelsäure ungefähr drei Stunden lang auf dem Wasserbade. Nachdem die Mischung abgekühlt war, sättigten wir sie mit einer Anreicherung von Baryumkarbonat mit Wasser ab, trennten das gebildete Sulfat und überschüssige Karbonat durch Absaugen von der Flüssigkeit, kochten den Rückstand mehrere Male mit Wasser aus und dampften die vereinigten, filtrierten wässerigen Lösungen ein. Zuvor wurde jedoch das unverändert gebliebene Oel möglichst vollständig im Scheidetrichter getrennt. Aus der ziemlich weit eingedampften Flüssigkeit schied sich das Baryumsalz der entstandenen Sulfosäure in schönen Blättchen ab; es wurde auf Ton gebracht und dreimal aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Das Baryumsalz der Sulfosäure.

Das lufttrockene Salz erwärmten wir 24 Stunden im Trockenschrank auf 125° . Es verlor dabei 8,581% Wasser. Dieses so entwässerte Salz gab Analysenzahlen, die auf das Baryumsalz der α -2-Cymolsulfonsäure stimmten. Dadurch wird zur Evidenz bewiesen,

daß in der Strukturformel des Cineolens das Kohlenstoffgerüst des p-Methylisopropylbenzols sich wiederfinden muß.

0,1664 Substanz lieferten 0,2584 CO₂ und 0,0711 H₂O.

0,1538 „ „ 0,0640 SO₄Ba, entsprechend 24,49 % Ba.

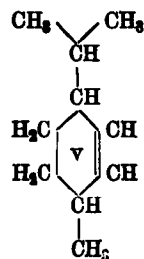
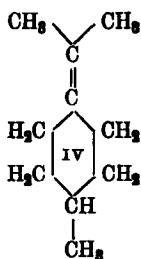
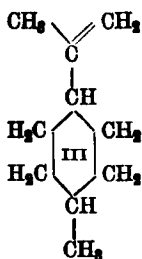
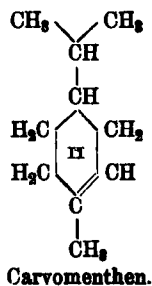
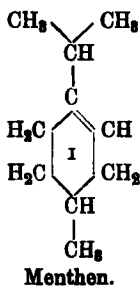
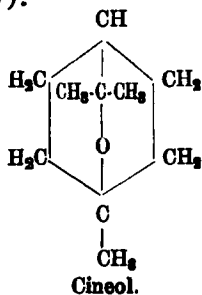
Berechnet für (C₁₀H₁₈SO₂)₂Ba (ohne Krystallw.): $\frac{2}{3}$ Gefunden:

C	42,57	42,35
H	4,65	4,78
Ba	24,38	24,49.

Krystallwasserbestimmung: Für (C₁₀H₁₈SO₂)₂Ba + 3 H₂O:
Berechnet H₂O 8,748. Gefunden H₂O 8,581.]

Die Konstitution des Cineolens.

Versucht man für das Cineolen eine Konstitutionsformel aufzustellen, so können deren drei diskutiert werden. (Formeln III, IV und V):



I und II scheiden aus, da die für diese beiden Kohlenwasserstoffe bekannten Daten, betreffend Siedepunkt, spezifisches Gewicht, optisches Verhalten und die Einwirkung von Brom sich mit den für das Cineolen erhaltenen nicht in Einklang bringen lassen. Auch Formel III entspricht den Verhältnissen nicht, denn ein Körper dieser Konstitution, mit der doppelten Bindung in der Seitenkette, müßte mit Leichtigkeit Brom aufnehmen und ebenso leicht auch Halogenwasserstoffe addieren. Es bleiben daher nur noch Formel IV und V übrig.

Für IV spricht nur das Auftreten der himmelblauen Farbe bei dem Versuche, ein Nitrosochlorid darzustellen, welche dann eine Folge der tertiär-tertiären Bindung wäre. Dagegen ist aber das Verhalten zu Halogen und Halogenwasserstoff anzuführen. Diese müßten verhältnismäßig leicht reagieren. Eine Abspaltung von Bromwasserstoff bei der Einwirkung von einem Molekül Brom läßt sich nicht ohne weiteres erklären, und ebenso auch nicht der Umstand, daß es nicht gelang, bei Anwendung von vermindertem Drucke, tertiäres Menthylchlorid zu isolieren, das hier entstehen müßte nach dem von v. Baeyer aufgestellten Satze¹⁾, nach welchem bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an die Doppelbindung $\Delta 4$ (8) das Halogen an den im Ringe befindlichen Kohlenstoff 4 tritt. Ferner sind mit dieser Formel die Bildung von Cuminaldehyd und α -2-Cymolsulfonsäure gezwungener zu deuten, als mit Formel V.

Daher glauben wir dem Cineolen diese letztere Konstitution (V) erteilen zu dürfen. Einer späteren Untersuchung mit größeren Materialmengen muß es überlassen bleiben, diese Ansicht noch weiter zu stützen.

Das Nebenprodukt bei der Cineolendarstellung.

Bei der Darstellung des Cineolens hatte sich als Nebenprodukt ein gelber, fluoreszierender, vaselineähnlicher Körper gebildet. Dieser wurde, mit Aether verdünnt, in gleicher Weise wie das Cineolen mit Kupferspiralen vom Quecksilber und vom Jod befreit und hierauf, da sein Siedepunkt sehr hoch lag, unter vermindertem Drucke bei 22 mm über Natrium destilliert. Er siedete so zwischen 200° und 245°.

Die Analysen ergaben, daß ein polymerisierter Kohlenwasserstoff vorlag. Aus den angestellten Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode konnte kein Schluß auf die Größe des Moleküls gezogen werden, da sie untereinander, sowohl bei Anwendung von Benzol, wie von Eisessig, zu große Schwankungen aufwiesen.

- a) 0,1917 Substanz lieferten 0,6184 CO₂ und 0,1976 H₂O,
 b) 0,2573 " " 0,8312 " " 0,2674 "

Berechnet für (C₁₀H₁₆)_x:

Gefunden:

C 88,16%

a) 87,98, b) 88,10

H 11,84 "

a) 11,53, b) 11,63.

Es ist somit bei der Reduktion des Cineols neben dem Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₈ noch ein zweiter von der allgemeinen Formel (C₁₀H₁₆)_x entstanden.

¹⁾ v. Baeyer, Ber. 27, S. 445.

Ergebnisse der vorstehenden Arbeit.

Es ist gelungen, Cineol mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von Quecksilber zu reduzieren. Dabei gelangten wir zu einem neuen, als „Cineolen“ bezeichneten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und zu einem polymerisierten Kohlenwasserstoff der Formel $(C_{10}H_{16})_x$. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ siedet bei 165° bis 167° , ist optisch inaktiv und hat das spez. Gew. 0,8240 bei 18° . Er addiert kein Brom, sondern spaltet, bei dem Versuche solches anzulagern, Bromwasserstoff ab. Unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln gelingt es, Jodwasserstoff anzulagern und auf diesem Umwege zum Alkohol $C_{10}H_{19}\cdot OH$ zu gelangen. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure wird α -2-Cymolsulfosäure gebildet, welche durch das Baryumsalz charakterisiert wurde.

Aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg.

Borsäure in Nahrungsmitteln.¹⁾

Von Dr. Johannes Prescher.

(Eingegangen den 19. II. 1904.)

Bei dem Verbot von Fleischkonservierungsmitteln ist laut Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 18. Februar 1902 an erster Stelle auf Borsäure und deren Salze hingewiesen, deren Verwendung ohne Rücksicht auf eine schädigende Wirkung des Konservierungsmittels seitens der inländischen Fleischindustrie sowohl wie auch für importierte Sendungen, wie z. B. amerikanisches Pökelfleisch mit dem 1. Oktober 1902 gesetzlich verboten worden ist.

Borsäurezusätze finden sich zuweilen in der Butter, der Margarine, im Fett, im Bier, Honig, Fruchtsäften, Marmeladen, Gewürzen, Kaffee, Kaviar, kurz den verschiedensten Nahrungs- und Genußmitteln.

Das natürliche Vorkommen der Borsäure in Früchten (Zitronen) und Fruchtsäften, im Hopfen und Bier, im Wein usw. ist belanglos, denn die der Natur entstammenden Mengen Bor sind äußerst gering.

Borsäure aus ihrer wässerigen Lösung quantitativ auszufällen ist des äußerst schwachen Säurecharakters zufolge nicht möglich.

Die bekannten Gruppenreagentien für Säurefällung, Silbernitrat und Baryumchlorid erzeugen in konzentrierten Boraxlösungen zwar Niederschläge, neben dem betr. Borat enthält die Lösung hydrolytischer

¹⁾ Inaug.-Dissertation, Dezember 1903.