714. Emil Fromm und Konrad van Emster: Ueber Maticoöl.
(Eingegangen am 2. December 1902.)

Unter dem Namen der Maticoblätter und unter dem Namen Maticoöl kommen augenscheinlich sehr verschiedenartige Producte in den Handel, was nicht sehr auffällig ist, da der Name Matico einer ganzen Reihe von Pflanzen beigelegt wird¹⁾. Die zu verschiedenen Zeiten importirten Maticoblätter zeigen, abgesehen von Differenzen im Aussehen und im anatomischen Bau, beträchtliche Unterschiede in Bezug auf ihren Gehalt an ätherischem Oel und dessen Eigenschaften.

Aus den in früheren Zeiten importirten Blättern erhielt man 1—3.5 pCt. eines auf Wasser schwimmenden Oeles vom specifischen Gewicht 0.93—0.99. Dieses Oel stellt eine dickliche, dunkelgefärbte, rechtsdrehende Flüssigkeit dar, deren Geruch an Cubeben und Minze erinnerte. Es war wohl ein dieser Charakteristik entsprechendes Product, aus welchem Flückiger²⁾ den Maticocampher isolirte, indem er die unter 200° siedenden Antheile abdestillirte.

Der Maticocampher krystallisirt aus dem Destillationsrückstand, erweilen auch aus dem Oel selbst, bei starker Abkühlung aus und schmilzt bei 94°. In den neueren Producten ist dieser Campher nicht wieder gefunden worden.

In neuerer Zeit importirte Blätter haben mehr Oel, nämlich 5—6 pCt., geliefert. Dieses neue Oel ist schwerer als Wasser, zeigt specifische Gewichte von 1.06—1.13 und unterscheidet sich auch im Geruch von dem älteren Oele. Ein solches von Schimmel & Co. destillirte Oel vom spec. Gewicht 1.077 war schwach linksdrehend und schied eine feste Substanz aus, die sich nach der Reinigung durch Schmelzpunkt und Reactionen als Asaron erwies³⁾.

Wir verdanken dem freundlichen Entgegenkommen der Firma Schimmel & Co. eine Probe von 500 g Maticoöl, welche die Bezeichnung »schwere Antheile« trug. Diese Probe stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit dar, welche in der Kälte einen schwachen, an Cedernholz erinnernden Geruch besitzt, beim Erwärmen aber das charakteristische Aroma der Maticoblätter liefert. Das untersuchte Oel zeigt bei 15° ein specifisches Gewicht von 1.123 und unterscheidet sich hierin also nicht von den neueren Maticoölen. In seinen chemischen Eigenschaften aber ist unser Oel von allen bisher untersuchten verschieden, denn es enthält weder Maticocampher noch Asaron und schiedet überhaupt unter keinen Bedingungen weder vor noch nach

¹⁾ Gildemeister und Hoffmann: Die ätherischen Oele, Berlin 1899,

²⁾ Pharmacognosie, III. Aufl., S. 747.

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. October 1898, S. 37.

dem Fractioniren, auch nicht bei grösster Winterkälte, irgend einen festen Bestandtheil ab.

Das Ergebniss der fractionirten Destillation unseres Oeles zeigt, dass dasselbe im Wesentlichen aus einer einzigen Substanz besteht, da sich gegen 70 pCt. des Oeles innerhalb von 15 Graden übertreiben lassen. Der relativ geringe Vor- und Nach-Lauf rührt ja gewiss zum Theil von Nebenproducten her, ist aber doch wohl zum grössten Theil dadurch erzeugt, dass sich das Oel während der Destillation vielleicht nicht ohne Mitwirkung des Luftsauerstoffs zersetzt. Dies lässt sich dadurch um so wahrscheinlicher machen, dass es gelingt, bei Destillation im Wasserstoff- oder Kohlensäure-Strom bessere Ausbeuten, hellere Producte und geringere Mengen von Vor- und Nach-Lauf zu gewinnen.

Aus Gründen, die sich aus dem weiteren Verlaufe der Arbeit ergeben, und der Bequemlichkeit halber nennen wir die Hauptsubstanz unseres Maticoöles Maticoäther. Der Maticoäther stellt, frisch destillirt, ein hellgelbes, schwach fluorescirendes, mit Wasserdämpfen schwer übergehendes Oel vom spec. Gewicht 1.136 bei 17° dar. Der Maticoäther siedet bei 282—285°. Aber schon von 279° an bis ungefähr 288° gehen Producte von der gleichen analytischen Zusammensetzung über. Nach den Ergebnissen zahlreicher Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen entspricht der Maticoäther einer Formel $C_{14}H_{18}O_4$.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67.20, H 7.27, Mol. Gew. 250.

Gef. Sdp. 279—282°:	» 67.95, » 7.16,	
» » 282—285° im Mittel:	» 67.22, » 7.05,	» 216.
» » 285—288°:	» 66.65, » 6.81.	

Bei längerem Aufbewahren an einem dunklen Orte erleidet der Maticoäther auch in gut geschlossenen Gefässen eine leichte Braunfärbung, welche merkwürdiger Weise unterbleibt, wenn man das Oel im Sonnenlicht aufbewahrt. Chemisch verhält sich der Maticoäther sehr indifferent. Er ist in starken, wie in schwachen Alkalien absolut unlöslich, ein Beweis dafür, dass weder Carboxyle noch Phenolhydroxyle in seinem Molekül vorhanden sind. Die Verseifungszahl des Maticoäthers ist = 0, denn auch bei stundenlangem Erhitzen mit Normalalkalilaugen wurde Alkali nicht verbraucht. Hieraus geht hervor, dass auch veresterte Carboxylgruppen nicht wohl vorhanden sein können. Da eines oder mehrere der Sauerstoffatome des Maticoäthers in Form von Hydroxylgruppen enthalten sein konnten, haben wir eine kleine Menge des Aethers nach dem Verfahren von Baumann mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt. Das ölige Product dieser Reaction musste ein Benzoat sein, falls das Ausgangsmaterial Hydroxylgruppen enthielt, und in diesem Falle eine beträchtliche Ver-

fungszahl zeigen. Aber auch bei stundenlangem Erhitzen mit Normal-kalilauge wurde Alkali so gut wie nicht verbraucht, woraus wohl ohne Weiteres hervorgeht, dass das Ausgangsmaterial auch freie Hydroxylgruppen irgend welcher Art nicht enthält.

Da endlich der Maticoäther weder ein Oxim, noch ein Hydrazon bildet, noch sich mit Natriumbisulfit verbindet, noch endlich Silberoxyd reducirt, so ist auch wohl die Anwesenheit einer Carbonylgruppe als ausgeschlossen zu betrachten.

Es sind also weder Carboxyl-, noch Carbonyl-, noch Carbinol-Gruppen im Maticoäther nachzuweisen, und es bleibt nichts Anderes übrig, als anzunehmen, dass sämtliche Sauerstoffatome der Verbindung $C_{14}H_{18}O_4$ als Aethersauerstoff gebunden sind. Und in der That ist es gelungen, wenigstens für 2 Sauerstoffatome eine ätherartige Bindung nachzuweisen.

Kocht man nämlich das Ausgangsmaterial mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so wird Jodalkyl abgespalten. Wir haben ein beträchtliches Quantum des Maticoäthers auf diese Weise zersetzt und so eine hinreichende Menge des Jodalkyla gewonnen, um uns durch Siedepunktsbestimmung zu überzeugen, dass unser Spaltungsproduct reines Jodmethyl, frei von Jodäthyl und Methylenjodid, war. Bei dieser und ähnlichen Gelegenheiten wurde auch versucht, aus dem Destillationsrückstand das andere Spaltungsproduct, welches eine hydroxylhaltige Substanz sein musste, zu gewinnen. Leider hatten diese Versuche in Folge der äusseren Beschaffenheit des Rückstandes nicht den gewünschten Erfolg; es gelang nur durch Benzoylirung nach Baumann, eine sehr geringe Menge eines krystallisirenden Benzoats, welche leider zu einer Analyse nicht ausreichte, zu gewinnen.

Quantitative Methoxylbestimmungen nach dem Verfahren von Zeisel ergaben einen Mittelwerth von 24.91 pCt. OCH_3 . Dieser Werth entspricht einem Gehalt von 2 Methoxylgruppen im Maticoäther, denn für einen Körper von der Formel $C_{14}H_{18}O_4$ berechnen sich 2 Methoxylgruppen zu 24.8 pCt.

Den nächsten Fortschritt in der Erkenntniss der Constitution des Maticoäthers brachten Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat. Oxydirt man nämlich Maticoäther bei Zimmertemperatur mit 5-procentiger Kaliumpermanganatlösung und unter Verwendung der 10 Sauerstoffatomen entsprechenden Menge, so erhält man zwei krystallisirende Producte, ein neutrales Product vom Schmp. 88° und ein saures vom Schmp. 138° .

Das neutrale Product vom Schmp. 88° verbindet sich mit Natriumbisulfit, mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin zu schön krystallisirenden Verbindungen und reducirt Silberoxyd in ammoniak-

lischer Lösung unter Spiegelbildung. Dieses Spaltungsproduct ist demnach ein Aldehyd, welcher Maticoaldehyd genannt werden möge. Dem Maticoaldehyd kommt die Formel $C_{10}H_{10}O_5$ zu, was sowohl aus der Analyse desselben, als ganz besonders aus der Stickstoffbestimmung seines Phenylhydrazons hervorgeht. Auch der Maticoaldehyd enthält wie der Maticoäther Methoxylgruppen und zwar deren zwei, was sich aus den Methoxylbestimmungen nach Zeisel ergibt. Demnach kann die Formel des Maticoaldehyds in

aufgelöst werden.

Das saure Product, welches bei 138° schmilzt und bei derselben Oxydation entsteht, löst sich in Sodalösung unter Entwicklung von Kohlensäure und ist demgemäss eine echte Säure, welche Maticosäure genannt werden möge. Die Maticosäure entspricht sowohl nach ihrer Analyse, als ganz besonders nach der Analyse einiger Salze der Formel $C_{10}H_{10}O_6$ und enthält gleichfalls noch die beiden Methoxylgruppen des Ausgangsmaterials. Somit ist die Formel der Maticosäure in $(CH_3O)_2C_7H_3O_2 \cdot CO_2H$ aufzulösen.

Es lag nahe, anzunehmen, dass der Maticoaldehyd und die Maticosäure zu einander in dem Verhältniss eines Reductions- und Oxydations-Productes stünden. Diese Annahme entspricht in der That der Wahrheit, denn es ist uns gelungen, den Maticoaldehyd durch Behandlung mit Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung in die Maticosäure überzuführen.

Beide Verbindungen, sowohl Maticoaldehyd als auch die Maticosäure, enthalten in ihren Formeln:

den gemeinsamen dreiwertigen Rest $C_7H_3O_2$.

Dieser Rest muss als solcher wohl auch im Maticoäther enthalten sein. Die beiden Sauerstoffatome dieses Restes befinden sich, wie oben ausgeführt, in ätherartiger Bindung und zwar in einer solchen, die augenscheinlich durch concentrirte Jodwasserstoffsäure nicht gesprengt wird. Es schien uns in Folge dessen nicht unwahrscheinlich, dass die beiden Sauerstoffatome einer Methylenoxyd- (CH_2O_2) -Gruppe angehören konnten. Scheidet man auch diese aus dem obigen dreiwertigen Rest $C_7H_3O_2$ aus, so resultirt ein fünfwerthiger Rest C_6H , also ein Benzolkern.

Wenn wir nun in Ermangelung eines Stellungsnachweises einstweilen willkürlich die ermittelten und wahrscheinlich gemachten Gruppen um den Benzolkern herum gruppiren, so würden sich für den Maticoaldehyd die Formel I, für die Maticosäure die Formel II

und für den Maticoäther, d. i. das Ausgangsmaterial, die Formel III ergeben:

Wie soeben erwähnt, ist die Stellung der Substituenten am Benzolkern in den obigen Formeln eine durchaus willkürliche. Es ist bis heute nicht gelungen, auch nur einen Anhaltspunkt über diese Stellung, geschweige denn einen Nachweis derselben, zu erhalten.

Hypothetisch sind auch in obigen drei Formeln Benzolkern und Methylenoxydgruppe; wir haben uns mehrfach Mühe gegeben, die Letztere nachzuweisen, bisher jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird jedenfalls die Methylenoxydgruppe nicht abgespalten, denn das Halogenalkyl, welches wir bei dem oben erwähnten Versuche erhalten haben, war reines Jodmethyl, frei von Methylenjodid. Einer Spaltung durch starkes Alkali, bei welcher die Methylenoxydgruppe etwa in Gestalt von Formaldehyd oder Ameisensäure hätte abgesprengt werden können, unterliegt der Maticoäther überhaupt nicht. Der Versuch endlich, Maticoäther durch Phosphorpentachlorid in solche Chlorderivate überzuführen, in denen das Chlor für Methylenwasserstoff eingetreten wäre, hatte gleichfalls nicht den erhofften Erfolg, weil das resultirende Product ein höchst unerquickliches, graues Harz darstellte, an dem alle Reinigungsversuche scheiterten. Zu dem letztgenannten Versuche wurden wir veranlasst durch die Erfolge, welche Fittig¹⁾ und Remsen bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Piperonal gehabt haben. Ist es uns so auch nicht gelungen, irgend einen Beweis für die Existenz einer Methylenoxydgruppe zu erbringen, so spricht doch bis jetzt keine der Beobachtungen gegen die Annahme einer solchen.

In der oben gegebenen Formel III des Maticoäthers ist ferner noch die nicht aufgelöste Gruppe C_5H_9 enthalten, deren letzter Rest in der Carbonylgruppe des Maticoaldehyds und in der Carboxylgruppe der Maticosäure vorliegt. Dieser Rest C_5H_9 muss ungesättigt sein, und es ist uns in der That gelungen, nicht nur eine Doppelbindung nachzuweisen, sondern auch einige Anhaltspunkte über den Sitz derselben zu gewinnen. Dass das Ausgangsmaterial eine ungesättigte Seitenkette besitzt, geht hervor aus den Eigenschaften, alkalische Permanganatlösung sofort zu entfärben und Brom zu addiren.

Da die Oxydation mit 5-procentiger Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur zur vollständigen Abspaltung der Gruppe C_5H_9 auf das letzte Kohlenstoffatom geführt hatte, so lag es nahe, zu

¹⁾ Ann. d. Chem. 159, 144.

versuchen, mit verdünnter Permanganatlösung bei niedriger Temperatur eine minder tief greifende Oxydation zu erzielen. Diese Hoffnung hat sich über Erwarten erfüllt; denn, wenn man den Maticoäther bei Eiswasserkühlung mit 2-procentiger Permanganatlösung oxydirt und das Oxydationsmittel so bemisst, dass auf ein Molekül des Maticoäthers nur vier Atome Sauerstoff zur Verwendung kommen, so erhält man, neben etwas Maticoaldehyd und neben ziemlich viel unoxydirtem Oele eine zweite Säure, welche bei 96° schmilzt und der Formel $C_{11}H_{12}O_6$ entspricht. Diese neue Säure soll Homomaticosäure heissen; ihre Formel ist nicht nur durch Elementaranalysen, sondern auch durch Titration und Metallbestimmung des Baryumsalzes sichergestellt. Auch die Homomaticosäure besitzt wie der Maticoäther die Maticosäure und der Maticoaldehyd noch zwei Methoxygruppen.

Die Homomaticosäure $C_{11}H_{12}O_6$ ist um eine CH_2 -Gruppe reicher als die Maticosäure $C_{10}H_{10}O_6$, und es lag allein deshalb nahe, anzunehmen, dass die Homomaticosäure das nächst höhere Homologe der Maticosäure von der Formel IV sei. War dies der Fall, so konnte sich die Homomaticosäure durch weitere Oxydation mit Permanganat zur Maticosäure oder zum Maticoaldehyd abbauen lassen. Leider stand zu diesem Versuche nur 0.1 g reine Homomaticosäure zur Verfügung. Der Versuch ist indessen in Anbetracht des geringen Quantum denkbar gut verlaufen. Es gelang zwar nicht, aus dem Oxydationsproduct irgend eine krystallisirte Säure zu isoliren, wohl aber wurde eine neutrale Substanz gewonnen, welche aus Wasser in ebensolchen Nadeln krystallisirte wie der Maticoaldehyd und auch ammoniakalische Silberoxydlösung deutlich reducirte. Obwohl dies Product zu weiteren Versuchen oder gar zu einer Analyse nicht mehr reichte, ist wohl kein Zweifel, dass in demselben Maticoaldehyd vorgelegen hat. Somit darf die Formel IV für die Homomaticosäure für bewiesen gelten, natürlich mit denselben Einschränkungen, welche oben für die Maticosäure und den Maticoaldehyd gemacht worden sind.

Da man wohl zu der Annahme berechtigt ist, dass das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe in der Homomaticosäure an den abgespaltenen Rest C_3H_6 durch Doppelbindung gekettet war, so müsste dem Maticoäther eine der aufgelösten Formeln V oder VI zukommen.

Wie schon erwähnt, addirt das untersuchte Oel Brom. Es ist jedoch nicht gelungen, bei Addition von nur 2 Atomen Brom zu einem löslichen Producte zu gelangen. Selbst bei Einwirkung von sehr verdünnten Bromlösungen und bei Temperaturen von -10° bildete das Reactionsproduct grünschwarze Schmierer, die in keiner Weise zu reinigen waren. Ebenso ungünstig verliefen die Versuche, bei niedriger Temperatur Halogenwasserstoff anzulagern. Die entstehenden Producte liessen sich ebenfalls nicht reinigen.

Hingegen ist es gelungen, beim Einwirken von überschüssigem Brom in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur einen schön krystallisirenden Körper vom Schmp. 116° zu gewinnen. Dieser Verbindung kommt die Formel $C_{11}H_{13}O_3Br_3$ zu, was bei einem Ausgangsmaterial $C_{14}H_{18}O_4$ einigermaassen auffällig ist. Es läge wohl näher, dem Bromid die Formel $C_{14}H_{16}O_4Br_4$ zuzulegen. Wenn auch dieser Körper sich in seinem Brom- und Kohlenstoff-Gehalt nicht wesentlich von einer Verbindung $C_{11}H_{13}O_3Br_3$ unterscheidet, so zeigen sämmtliche nicht über 55.3 pCt. Brom hinauskommenden Brombestimmungen, sowie die Molekulargewichtsbestimmungen Werthe, die nur einem Körper von der Formel $C_{11}H_{13}O_3Br_3$ zukommen können.

$C_{14}H_{16}O_4Br_4$. Ber. C 29.57, H 2.81, Br 56.10.

$C_{11}H_{13}O_3Br_3$. » » 30.48, » 3.00, » 55.42.

Gef. im Mittel » 30.09, » 3.13, » 55.10.

Molekulargrösse $C_{14}H_{16}O_4Br_4$. Br 568.

» $C_{11}H_{13}O_3Br_3$. » 433.

» Gef. im Mittel » 439.

Um von einer Verbindung von der Summenformel $C_{14}H_{18}O_4$ zu einer solchen von der Formel $C_{11}H_{13}O_3Br_3$ zu gelangen, müssen von letzterer 3 Kohlenstoffatome und, was auffällig ist, ein Sauerstoffatom abgespalten worden sein. Für den Verlust der Kohlenstoffatome liessen sich zwei Erklärungen finden. Erstens könnte analog der Oxydation des Maticoäthers zur Homomaticosäure die Gruppe C_3H_6 abgespalten worden sein. Zweitens könnten die ätherartig gebundenen beiden Methylgruppen, sowie die Methylengruppen abgespalten sein. Gegen die zweite Annahme spricht der Umstand, dass nach dem Zeisel'schen Verfahren in dem Bromid Methoxylgruppen, und zwar zum mindesten eine nachgewiesen werden konnten. Da man gegen diese Methoxylbestimmungen anführen könnte, dass bei dieser Reaction gewonnene Halogensilber aus Bromsilber bestehe, so wurde das gewonnene Jodsilber in einem Falle quantitativ in Bromsilber übergeführt und aus dem Gewichtsverluste der Gehalt an Jodsilber bestimmt. Der Methoxylgehalt wurde im Durchschnitt 20.1 pCt. gefunden. Da eine Methoxylgruppe für die Verbindung C_3H_6O mit 7.14 pCt. berechnet wird, so werden in dem Brom-

product wahrscheinlich noch die ursprünglich vorhandenen beiden Methoxygruppen erhalten sein, wobei die Annahme nicht fern liegt, dass bei einem Körper von so hohem Bromgehalt eine Abspaltung des Methoxyls gewissen Schwierigkeiten unterliegen muss.

Hiermit würde die zweite Erklärung der Abspaltung von drei Kohlenstoffatomen hinfällig sein, sodass die erste Hypothese an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Grössere und bis jetzt unüberwindliche Schwierigkeiten macht hingegen die Erklärung der Abspaltung des Sauerstoffatoms. Man könnte sich vielleicht vorstellen, dass durch den bei der Bromirung massenweise auftretenden Bromwasserstoff die Oxy-methylengruppe einseitig durch Anlagerung von Wasser aufgespalten würde und dass dann nach anderer Richtung wieder Wasserabspaltung und Ersatz eines Hydroxyls durch Brom eingetreten sei.

Andererseits läge es sehr nahe, anzunehmen, der Maticoäther besitze gar nicht die Formel $C_{14}H_{18}O_4$, sondern die Formel $C_{11}H_{12}O_3$. Auf diesen Körper würden die Elementaranalysen, sowie die Molekulargewichtsbestimmungen, wenn auch nicht einwandfrei, stimmen können. Dagegen müssten die zahlreichen und untereinander übereinstimmenden Methoxylbestimmungen sämmtlich um ca. 8 pCt. zu hoch oder zu niedrig sein. Für einen Körper von der Formel $C_{11}H_{12}O_3$ beansprucht eine Methoxygruppe 16.14 pCt., während alle Methoxybestimmungen einen zwischen 24 und 25 pCt. Methoxyl liegenden Werth aufwiesen.

Gegen die Formel $C_{11}H_{12}O_3$ für den Maticoäther sprechen auch seine Oxydationsproducte, da man in denselben die beiden Methoxygruppen und die beiden nicht reactionsfähigen Sauerstoffatome wieder findet.

Aller Wahrscheinlichkeit nach gehen mit dem Ausgangsmaterial beim Bromiren tiefgreifende Veränderungen vor, für die zur Zeit keine Erklärung gefunden werden kann, deren Eintritt aber wohl kaum wunderlich ist, da ein complicirter Reactionsverlauf bei Einwirkung von concentrirter Bromlösung bei nicht zu niedriger Temperatur und Gegenwart von Luftfeuchtigkeit nicht ausgeschlossen ist.

Experimenteller Theil.

I. Ausgangsmaterial: Maticoäther, $C_{14}H_{18}O_4$.

Das von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellte Maticööl »schwere Antheile« wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

Nach dreimaligem Fractioniren wurden aus 100 g Oel folgende Fractionen einschliesslich der aus den oberhalb 290° siedenden Antheilen durch Vacuumdestillation zurückgewonnenen Mengen ge-

Fraction I.	200—255°	2.5 g	Fraction V.	279—282°	14 g
„ II.	255—265°	6.5 g	„ VI.	282—285°	23 g
„ III.	265—275°	6.0 g	„ VII.	285—288°	15 g
„ IV.	275—279°	10.0 g	Ueber 289° siedende Antheile 4 g.		

Der undestillirbare, verharzte Rückstand betrug 19 g. Durch weiteres Fractioniren der unterhalb 282° und oberhalb 285° siedenden Antheile liess sich die Hauptfraction bis auf ca. 40 pCt. des Ausgangsmaterials anreichern. Da aber hierbei nicht unbedeutende Mengen verharzten, so wurden zur Gewinnung der Oxydationsproducte die nach zweimaligem Fractioniren oberhalb 275° siedenden Antheile, die ungefähr 70—75 pCt. des Ausgangsmaterials betrug, verarbeitet.

Von der Hauptfraction wurden zahlreiche Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen vorgenommen, deren Abweichungen vom Mittelwerth sich einerseits durch die relative Schwerverbrennlichkeit der Substanz, andererseits dadurch erklären lassen, dass Proben von verschiedenen Destillationen analysirt wurden.

$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68.20, H 6.70. Mol.-Gew. 192.

$C_{14}H_{18}O_4$. „ „ 67.20, „ 7.20. „ 250.

Gef. C 67.64, 67.35, 66.61, 66.54, 67.63, 68.19.

„ H 7.09, 7.27, 7.34, 6.80, 7.05, 6.64.

Gef. im Mittel C 67.22, H 7.05. Mol.-Gew. 216.

Fraction 279—282°. Gef. „ 67.95, „ 7.15.

„ 285—288°. „ „ 66.65, „ 6.81.

Prüfung auf Aethersauerstoff.

Beim Erhitzen einer Probe des Maticoäthers mit Jodwasserstoff im Zeisel'schen Apparate wurde constatirt, dass Alkyljodid erhalten wurde.

Zur Gewinnung grösserer Mengen dieses Jodids zwecks Identifizirung wurde folgender Weg eingeschlagen:

10 g Maticoäther wurden mit 40 ccm concentrirter Jodwasserstoffsäure im Oelbade in einem Fractionirkolben am absteigenden Röhren zum Sieden erhitzt und das übergehende Destillat in Eiswasser abgeköhlt. Das gewonnene Product wurde durch Schütteln mit wässriger Natronlauge entfärbt und im Scheidetrichter von wässriger Lauge getrennt. Nach dem Trocknen mit wenig Chlorcalcium blieb ungefähr 2 ccm betragende Flüssigkeit einen Siedepunkt von 180° Da Jodmethyl bei 45°, Jodäthyl bei 72° und Methylenjodid bei 180° siedet, so ergiebt sich aus dem Versuch, dass das Ausgangsmaterial Methoxygruppen besitzt.

Methoxybestimmungen.

2	Methoxylgruppen:	$C_{11}H_{12}O_3$.	Ber.	OCH_3	32.28.
2	"	$C_{14}H_{18}O_4$.	"	"	24.80.
	Fraction	279—282°.	Gef.	"	23.15.
	"	282—285°.	"	"	23.49, 24.87, 24.92.
	"	285—288°.	"	"	24.96.

Durch die Versuche von Fittig und Remsen¹⁾ ist bekannt, dass Piperonal durch Phosphorpentachlorid in Dichlorpiperonaldichlorid verwandelt wird. Hierbei tritt die Hälfte des Chlors für Methylenwasserstoff ein. Dieses Dichlorpiperonaldichlorid lässt sich durch heisses Wasser zum Aldehyd der Protocatechusäure unter Salzsäure- und Kohlensäure-Entwicklung aufspalten.

In der Hoffnung, beim Maticoäther zu ähnlichen Reactionen zu gelangen, wurden 10 g Hauptfraction und 15 g Phosphorpentachlorid in einem weithalsigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben zusammengebracht. Hierbei trat sofort eine ziemlich heftige Reaction ein. Nach ihrer Beendigung wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und das Reactionsproduct mit kaltem Wasser behandelt, wobei es in eine graue, pulvrige Masse zerfiel, die sich trotz zahlreicher Versuche in keiner Weise reinigen liess. Da auch die Behandlung mit heissem Wasser und mit verdünnter und concentrirter Natronlauge zu keinem fassbaren Producte führte, so wurde eine weitere Verarbeitung aufgegeben.

II. Oxydationsproducte.

Als Oxydationsmittel wurden, ausser Kaliumpermanganat in 2- und 5-procentiger, neutraler und alkalischer Lösung, versuchsweise Kaliumbichromat mit verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd in Anwendung gebracht. Die Reactionsproducte mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd eigneten sich nicht zur Weiterverarbeitung. Mit Hülfe der Bichromatoxydation liessen sich nur neutrale Oxydationsproducte gewinnen. Bei der Oxydation mit 2-procentiger Permanganatlösung liess sich die Homomaticosäure $C_{11}H_{12}O_6$ vom Schnp. 96° und der Maticoaldehyd $C_{10}H_{10}O$, vom Schmp. 88° isoliren. Bei Anwendung von 5-procentiger Kaliumpermanganatlösung wurde die Maticosäure $C_{10}H_{10}O_6$ vom Schmp. 130° und der bereits erwähnte Maticoaldehyd gewonnen.

Homomaticosäure, $C_{11}H_{12}O_6$, Schmp. 96° .

Zur Gewinnung dieser Säure wurden 10 g der über 275° siedenden Antheile mit 800 g einer 2-procentigen Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Diese Menge an Oxydationsmittel entspricht ungefähr 2 Mol.

¹⁾ Ann. d. Chem. 159, 144.

Sauerstoff. Die Chamäleoulösung wurde mit Hülfe eines Scheidetrichters tropfenweise zugefügt, während das in wenig Eiswasser suspendirte Oel durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten wurde. Gleichzeitig wurde von aussen gut gekühlt. Nach ungefähr einer Stunde war die Oxydation beendet. Zur Gewinnung unoxydirten Oels, sowie neutraler Oxydationsproducte wurde die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit ohne vorherige Entfernung des Braunsteins bis zur Erschöpfung mit Aether ausgeschüttelt. Hierauf wurde der Braunstein abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Die gesammelten Filtrate wurden auf 300 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit verdünnter überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Das sich ausscheidende gelbe Oel wurde durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Rohsäure wurde in 5-procentiger Sodalösung aufgenommen und durch Ausäthern von nicht sauren Verunreinigungen befreit. Die so gereinigte Salzlösung wurde nun wieder mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und die frei werdende Homomaticosäure in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb nun eine hellbraune, butterartige Masse zurück, die sich in heissem Wasser ziemlich schwer löste und sich nach mehrstündigem Stehen bei nicht zu grosser Concentration in schwach gefärbten, blumenkohlartigen Krystalldrusen abschied. Nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnten schöne, bei 96° schmelzende Nadeln gewonnen werden. In Alkohol, Aether und den übrigen organischen Lösungsmitteln ist die Säure leicht löslich. Sie ist eine ausgesprochene Carbonsäure, die aus Carbonaten Kohlensäure frei macht.

$C_{11}H_{12}O_6$. Ber. C 55.00, H 5.00.
Gef. » 54.86, 55.28, » 5.96, 5.18.

Eine Aciditätsbestimmung ergab:

0.1982 g Säure sättigten 8.71 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-KOH.

$C_{11}H_{12}O_6$. Ber. Säure-Aequivalent 240. Gef. Säure-Aequivalent 228.

Die Methoxylbestimmungen lassen auf zwei Methoxylgruppen schliessen.

Methoxylgruppen: $C_{11}H_{12}O_6$. Ber. OCH_3 25.83. Gef. OCH_3 25.67, 26.34.

Salze der Homomaticosäure.

Zur Darstellung von Salzen wurde die Homomaticosäure mit überschüssiger verdünnter Ammoniaklösung versetzt und die alkalische Lösung im Vacuum zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand gab mit Wasser eine neutrale Lösung.

Beim Versetzen dieser Lösung mit Chlor-Calcium oder -Baryum entstand kein Niederschlag. Kupfersulfat gab eine grüne, mikrokristalline, in Wasser vollkommen unlösliche Fällung. Silbernitrat

gab einen flockigen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag. Nach dem Erkalten schieden sich glänzende, leicht zersetzliche Krystallschuppen aus.

Durch Erhitzen einer wässrigen Säurelösung mit überschüssigem Baryumcarbonat wurde ein analysirbares Baryumsalz gewonnen. Die concentrirte Baryumsalzlösung schied Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6)_2 + \text{H}_2\text{O}$ aus.

$\text{BaC}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 21.64. Gef. Ba 21.45.

Eine Auflösung der Homomatticosäure in Sodalösung entfärbt leicht fünfprocentige Permanganatlösung. Eine Oxydation von 0.1 g der Säure mit diesen Mitteln verlief, wie bereits erwähnt, unter Bildung eines Aldehyds, wahrscheinlich des Maticoaldehyds.

Maticoaldehyd, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Schmp. 88° .

Die bei der Behandlung des Maticoäthers mit 2- und 5-procentiger Permanganatlösung gewonnenen nichtsauren Oxydationsproducte werden zur Isolirung des Maticoaldehyds mit concentrirter Natriumbisulfitlösung mehrere Stunden lang geschüttelt. War das Oxydationsproduct reich an Aldehyd, so schied sich die Bisulfitverbindung krystallinisch ab. Das unoxydirte Oel, das zu späteren Oxydationen verwandt wurde, liess sich durch Ausäthern leicht entfernen. Die Bisulfitlösung wurde dann mit überschüssiger Schwefelsäure (30-proc.) versetzt und durch sorgfältiges Ausäthern der Rohaldehyd gewonnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol schied sich der Maticoaldehyd in weissen, bei 88° schmelzenden Nadeln ab. In Wasser ist der Aldehyd schwer löslich, mit Wasserdämpfen ist er ziemlich leicht flüchtig. Seine Aldehydnatur wurde bewiesen durch die Bildung eines Oxims, eines Phenylhydrazons, einer Bisulfitverbindung sowie durch seine Eigenschaft, ammoniakalische Silberoxydlösung zu reduciren. Dass sich bei dieser Behandlung mit Silberoxyd eine Säure mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen bildet, darf als weiterer Beweis der Aldehydnatur unserer Verbindung betrachtet werden.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 56.90, 57.13, » 5.37, 5.03.

Die Ergebnisse der Methoxylbestimmungen lassen auf einen Gehalt an zwei Methoxylgruppen schliessen:

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. 2OCH_3 29.52. Gef. 2OCH_3 29.83, 28.04.

Condensationsproducte des Maticoaldehyds.

Das aus dem Maticoaldehyd dargestellte Oxim schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 154° . Dasselbe wurde nicht weiter untersucht.

Dagegen wurde der Stickstoffgehalt des Phenylhydrazons bestimmt. Das Hydrazon schied sich beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Aldehyd und Phenylhydrazin in Eisessiglösung sofort in gelben Krystallen aus. Diese zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol einen Schmp. von 161° .

Da der Stickstoffgehalt dieser Krystalle etwas zu hoch war, so wurde das Phenylhydrazon noch mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es in farblosen, bei 163° schmelzenden Tafeln gewonnen wurde.

$C_8H_8O_3N_2C_6H_5$. Ber. N 10.86.

$C_{12}H_{12}O_3N_2C_6H_5$. » » 8.18.

$C_{10}H_{10}O_4N_2C_6H_5$. » » 9.33.

Gef. » 10.05 (Schmp. 161°), 9.72 (Schmp. 163°).

Erst durch das Resultat dieser Stickstoffbestimmungen wurde der Beweis erbracht, dass dem Maticoaldehyd in der That die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ und nicht die eines Polymeren wie $C_8H_8O_4$ oder $C_{12}H_{12}O_6$ zukommt. Auch das Ergebniss der Methoxylbestimmungen sprach für die erste Formel. Da aber diese letzteren Bestimmungen nicht immer hinreichend genau ausfallen, so konnten sie nicht allein als genügend beweiskräftig betrachtet werden.

Oxydation des Maticoaldehyds zur Maticosäure.

0.3 g Aldehyd wurden mit einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd, das aus 2 g Silbernitrat gewonnen war und dessen Menge etwa dem Vierfachen des zur Oxydation erforderlichen Oxyds entsprach, 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Es schied sich hierbei ein schöner Silber Spiegel aus. Nach dem Erkalten wurde die alkalische Silberoxydlösung mehrmals ausgeäthert. Der Aetherrückstand war gering; demnach war nur wenig Aldehyd unoxydirt geblieben.

Die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit wurde hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mehrfach mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand bestand aus etwa 0.2 g einer weissen, krystallinen Masse. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser schmolz die Säure bei 128° . Da in Anbetracht der geringen Menge ein weiteres Umkrystallisiren der Säure zu verlustreich gewesen wäre, so wurde eine kleine Probe des Oxydationsproducts mit ebensoviel reiner Maticosäure (Schmp. 138°) verrieben und der Schmelzpunkt dieser Mischung bestimmt. Derselbe betrug 133° . Durch diesen Befund wurde bewiesen, dass das Oxydationsproduct des Maticoaldehyds mit der Maticosäure, Schmp. 138° , identisch war. Einen weiteren Beweis lieferte das Resultat der Elementaranalyse.

$C_{10}H_{10}O_6$. Ber. C 53.09, H 4.46.

Gef. » 53.11, » 4.82.

Maticosäure, $C_{10}H_{10}O_6$. Schmp. 138° .

Bei Oxydation des Ausgangsmaterials mit 5-procentiger Kaliumpermanganatlösung wurde hauptsächlich die Maticosäure neben mehr oder minder grossen Mengen an Maticoaldehyd und Oxalsäure gewonnen. Beispielsweise wurden 75 g der Hauptfraction oder eines Oels, das bei früherer Oxydation nicht angegriffen und durch Ausäthern zurückgewonnen worden war, mit 6.3 Litern 5-procentiger Chamäleonlösung unter guter Kühlung behandelt. Diese Menge Permanganat entspricht ungefähr 5 Molekülen Sauerstoff. Im Uebrigen wurde das gleiche Verfahren wie bei Gewinnung der Homomaticosäure angewandt. Die Dauer dieser Operation betrug ca. 8 Stunden. Nach Beendigung der Oxydation wurde die Flüssigkeit ohne Entfernung des Braunsteins bis zur Erschöpfung mit Aether behandelt. Durch Ausäthern liessen sich ungefähr 40 g eines öligen Products gewinnen, das weiter auf Maticoaldehyd verarbeitet wurde. In die von neutralem Oel befreite Flüssigkeit wurde unter Eiskühlung so lange schweflige Säure eingeleitet, bis der grösste Theil des Braunsteins sich aufgelöst hatte. Dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die Rohsäure durch Ausäthern gewonnen.

Die so erhaltene Säure wog ca. 5 g. Zur Reinigung wurde sie mit 5-procentiger Sodalösung aufgenommen und die nicht sauren Antheile durch Ausäthern entfernt. Hierauf wurde wieder angesäuert und die nunmehr gereinigte Säure durch Ausäthern gewonnen. Nach ca. fünfmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurden bei 138° schmelzende, weisse Nadeln erzielt.

In kaltem Wasser ist die Maticosäure schwer löslich. Heisses Wasser nimmt dagegen ziemlich beträchtliche Mengen auf. In Alkohol, Aether und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Maticosäure leicht löslich.

$C_{10}H_{10}O_6$. Ber. C 53.09, H 4.46.

Gef. » 53.23, 52.99, 53.42, 53.11, » 4.77, 4.75, 4.96, 4.82.

Säureäquivalent berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$: 226, gefunden: 222, 216.

Die Methoxylbestimmungen gaben im Allgemeinen um ca. 3-4% zu niedrige Werthe:

Zwei Methoxylgruppen ber. für $C_{10}H_{10}O_6$: 27.4, gef. 26.10, 23.71, 24.50, 24.43.

Salze der Maticosäure.

Von Salzen dieser Säure wurden das Kupfer-, Blei- und Baryumsalz dargestellt und die beiden Letzteren analysirt.

Das Kupfersalz scheidet sich beim Versetzen einer neutralen Ammoniumsalzlösung mit Kupfersulfatlösung als prachtvoll dunkelgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus.

Das Bleisalz wurde durch Fällen der neutralen Ammoniumsalzlösung mit Bleinitratlösung dargestellt. Es ist ein weisses, in heissem Wasser etwas lösliches Pulver. Das bei 100° getrocknete Salz ergab folgenden Werth:

$C_{20}H_{18}O_{12}Pb$. Ber. Pb 31.50. Gef. Pb 31.68.

Das Baryumsalz wurde durch Kochen einer Säurelösung mit überschüssigem Baryumcarbonat gewonnen. Aus der concentrirten Salzlösung schied sich die Verbindung in blumenkohlförmigen Krystalldrusen ab. Das bei 100° getrocknete Salz gab folgenden Werth:

$C_{20}H_{18}O_{12}Ba$. Ber. Ba 23.33. Gef. Ba 23.50.

Ausserdem wurde festgestellt, dass die neutrale Ammoniumsalzlösung der Maticosäure mit Chlorcalcium-, Zinksulfat-, Cadmiumchlorid-, Quecksilberchlorid-, Nickelsulfat- und Kobaltnitrat-Lösungen keinen Niederschlag giebt. Mit Eisenchlorid entsteht eine braune, leicht zersetzliche Fällung.

Bromid des Maticoöls, $C_{11}H_{13}O_3Br$. (Schmp. 116°.)

Diese Verbindung kann durch Versetzen einer Lösung der über 275° siedenden Antheile des Maticoöls in Eisessig, Chloroform, Lignoïn oder Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Brom gewonnen werden. Die besten Resultate wurden beim Bromiren in ätherischer Lösung erzielt.

2 g Maticoäther wurden in ca. 30–40 ccm Aether gelöst und aus einem Tropftrichter langsam Brom bis zum Ueberschuss zugefügt. Der stark verdunstende Aether sorgte für die nöthige Kühlung. Beim Zutropfen des Broms entwickelten sich stets grosse Mengen Bromwasserstoffs, während die ätherische Lösung eine dunkelgrüne Färbung annahm. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb, ausser einer kleinen Menge Wasser, eine halberstarzte, krystallinische, grüne Masse zurück, die durch Aufstreichen auf Thonteller und Krystallisiren aus Lignoïn und Alkohol gereinigt wurde.

Der Schmelzpunkt des sorgfältig gereinigten Bromproducts liegt bei 116°. Die schön krystallisirenden Nadeln sind in Alkohol und Lignoïn leicht, in Lignoïn und Petroläther schwer löslich.

$C_{11}H_{13}O_3Br_4$.	Ber. C 29.57,	H 2.81.
$C_{11}H_{13}O_3Br_2$.	» » 30.48,	» 3.00.
	Gef. • 29.85, 29.92, 30.39,	» 3.65, 3.26, 2.49.

$C_{11}H_{13}O_3Br_4$.	Ber. Br 56.10.
$C_{11}H_{13}O_3Br_3$.	» » 55.42. Gef. Br 55.35, 54.7, 55.26, 55.03, 55.16.

Molekulargewichtsbestimmungen:

Bromid, Schmp. 115°, in 10 g Naphtalin, Schmp.	Ern. 0.675° = 461
» » 116°, » 10 g » » »	0.82° = 417

Mol.-Gew. ber. für $C_{14}H_{16}O_4Br_4$: 568.

» » » » $C_{11}H_{13}O_3Br_3$: 433. Gef. 461 (Schmp. 115°), 417 (Schmp. 116°).

Methoxylbestimmungen:

Eine Methoxylgruppe ber. für $C_{14}H_{16}O_4Br_4$: 5.45.

» » » » $C_{11}H_{13}O_3Br_3$: 7.15. Gef. 9.00, 10.09, 10.37, 10.15.

Freiburg i. Brg., December 1902.

715. P. Walden:

Ueber Nitroäpfelsäure- und Nitroweinsäure-Ester.

(Eingez. am 28. Nov. 1902, mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Trotzdem die Aepfelsäure und Weinsäure zu den zugänglichsten und historisch bedeutsamsten Körpern gehören, die daher vielseitig untersucht worden sind, finden sich in Betreff der Nitroverbindungen dieser Säuren nur sehr spärliche, überdies auch zum Theil unrichtige Angaben in der Literatur.

Von der Aepfelsäure ist bisher nur der Nitroäpfelsäurediäthylester, durch Henry (1870)²⁾ dargestellt, bekannt; von der Weinsäure kennen wir durch Dessaigne's³⁾ Versuche die Dinitroweinsäure und durch Henry⁴⁾ den Dinitroweinsäurediäthylester. Hinsichtlich der optischen Activität gilt: 1. die Dinitroweinsäure als ein inactiver⁵⁾ (Racem-)Körper, während 2. der Ester dieser Säure überhaupt nicht gemessen worden ist; dass die Nitroäpfelsäureester optisch activ und nicht racemisirt sind, habe ich⁴⁾ bereits vor einiger Zeit angezeigt. Die vorliegende Arbeit soll in diesen Fragen eine Klärung und neues Material bieten. Meine Untersuchung betrifft:

¹⁾ Bei dieser Analyse wurde der Jodsilbergehalt aus dem Gewichtsverlust, den das Halogensilber bei seiner Ueberführung in Bromsilber erleidet, berechnet.

0.1279 g Bromproduct ergaben nach vierstündigem Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure 0.1141 g Halogensilber.

0.0687 g Halogensilber verloren beim Erhitzen im Bromdampf 0.0118 g.

0.1141 g Halogensilber enthalten demnach

0.0981 g AgJ = 0.01299 g OCH_3 = 10.1 pCt. OCH_3 ,

²⁾ Henry, diese Berichte 3, 532 [1870].

³⁾ Dessaigne, Ann. d. Chem. 82, 362 [1852].

⁴⁾ van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, S. 32 [1894]; Landolt, Optisches Drehungsvermögen, S. 12 [1879].

⁵⁾ Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. 17, 257 [1895]; diese Berichte 32, 1858 [1899].