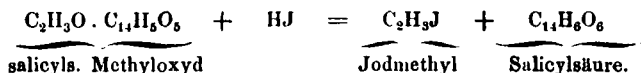


absorbirt. Nach kurzem Stehen erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Trennt man die Krystalle von dem flüssig gebliebenen Theil und krystallisirt aus Wasser um, so überzeugt man sich leicht, dafs sie nichts als Salicylsäure sind.

0,363 Grm. gaben nach der Verbrennung 0,8083 Grm. Kohlensäure und 0,1450 Grm. Wasser; hieraus berechnen sich 60,7 pC. Kohlenstoff und 4,4 pC. Wasserstoff

Die Salicylsäure enthält 60,8 pC. Kohlenstoff und 4,3 pC. Wasserstoff. — Erwärmt man die von der Salicylsäure abgossene Flüssigkeit im Wasserbad, so destillirt eine farblose Flüssigkeit über, welche in allen Eigenschaften mit dem Jodmethyl übereinstimmt.

Das Gaultheriaöl wird also in folgender Weise durch Jodwasserstoffsäure zerlegt :



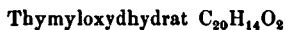
Dieselbe Zerlegung erfährt benzoësaures Methyloxyd. Dem valeriansauren Aethyloxyd konnten nach der Behandlung mit Jodwasserstoff bedeutende Quantitäten Valeriansäure durch Schütteln mit Alkali entzogen werden.

XXVII. Ueber *Eugetinsäure*, eine neue aus dem Nelkenöl dargestellte Säure;

von Dr. *H. Scheuch*.

Die auffallende Aehnlichkeit, welche die *Eugensäure*, der Hauptbestandtheil des ätherischen Nelkenöls, in ihren Eigenschaften und chemischem Verhalten mit dem Thymyloxydhydrat (Thymol), sowie mit dem homologen Kresyl- und Phenyl oxydhydrat besitzt, läfst erwarten, dafs sie bei Behandlung mit Natrium in einer Kohlensäureatmosphäre sich ähn-

lich verhalten werde, wie Kolbe und Lautemann *) von jenen anderen Verbindungen unlängst nachgewiesen haben. Faßt man rein empirisch das Zusammensetzungsverhältniß ins Auge, in welchem das Thymyloxydhydrat zu der Eugensäure steht, so erkennt man, daß die Eugensäure bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen 2 Atome Wasserstoff weniger und 2 Atome Sauerstoff mehr enthält, als das Thymyloxydhydrat :



Da die aus dem Thymyloxydhydrat durch Behandlung mit Natrium im Kohlensäurestrom hervorgehende Thymotinsäure nach der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_6$ zusammengesetzt ist, so müßte aus der Eugensäure bei gleicher Behandlung eine Säure von der Zusammensetzung : $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_8$ hervorgehen. Ich habe es auf den Rath des Herrn Professor Kolbe unternommen, die Eugensäure in dieser Richtung zu untersuchen.

Im Verlaufe dieser Untersuchung überzeugte ich mich, daß die nach dem gewöhnlichen Verfahren (nämlich durch Kochen des Nelkenöls mit überschüssiger Natronlauge zur Vertreibung des darin vorhandenen Kohlenwasserstoffs, Fällen mit Salzsäure und Rectification des ausgeschiedenen, wiederholt mit Wasser geschüttelten Oeles) gereinigte Eugensäure noch nicht ganz rein ist, sondern noch Salicylsäure aufgelöst enthält. Ihre Anwesenheit in dem rohen Nelkenöl läßt sich leicht nachweisen, wenn man dasselbe mit einer wässerigen, ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak schüttelt, die wässerige Salzlösung von dem Oel möglichst gut trennt und hernach, unter öfterer Erneuerung des verdampfenden kohlensauren Ammoniaks durch Eintragen von kleinen Stückchen des Salzes, durch Erhitzen concentrirt, und die von noch ausgeschiedenem Oel schließlic abfiltrirte klare

*) Diese Annalen CXV, 201 ff.

Flüssigkeit mit Salzsäure genau neutralisirt. Bei hinreichender Concentration sieht man sofort Salicylsäurekrystalle sich ausscheiden; bei größserer Verdünnung erkennt man die Anwesenheit dieser Säure leicht aus der tiefvioletten Farbe, welche ein Tropfen Eisenchloridlösung darin hervorbringt.

Da ich vermuthete, dafs die Salicylsäure theilweise in Form eines Aethers in dem Nelkenöl vorhanden sei, so habe ich die durch anhaltendes Kochen des Nelkenöls mit Natronlauge von dem Kohlenwasserstoff befreite, und hernach durch verdünnte Salzsäure gefällte rohe Eugensäure, worin nun die vorher ätherificirte Salicylsäure aufgelöst enthalten war, wiederholt und so oft mit neuen Mengen kohlen-saurer Ammoniaklösung geschüttelt, bis zuletzt keine Salicylsäure mehr davon ausgezogen wird, wovon man sich auf die vorhin angegebene Weise mittelst Eisenchlorid leicht überzeugt.

Um die Trennung der wässerigen Salzlösung von dem damit geschüttelten Oel möglichst gut und ohne zu grofsen Zeitverlust zu bewirken, stellt man den die trübe Mischung enthaltenden Cylinder in ein hohes Gefäfs mit kaltem Wasser, und erhitzt dieses dann bis nahe zum Sieden. Hierbei trennen sich die beiden Flüssigkeiten, und die untere klare wässerige Schicht läfst sich durch einen Heber oder durch Aufsaugen leicht von dem obenauf schwimmenden Oel trennen. Ich habe aus dieser alkalischen, durch Eindampfen concentrirten Salzlösung durch Fällern mit Salzsäure, Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Substanz aus wenig siedendem Wasser eine hinreichende Menge reiner Salicylsäure erhalten, um die Identität auch durch die Analyse festzustellen.

0,355 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom, 0,7915 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C ₁₄	84	60,9	60,9
H ₆	6	4,3	4,5
O ₆	48	34,8	—
	138	100,0.	

Die von der Salicylsäure so befreite dunkel gefärbte Eugensäure wird zunächst wiederholt mit reinem Wasser geschüttelt, darauf mechanisch so viel wie möglich vom Wasser befreit und destillirt. Zuerst geht unter einigem Stossen Wasser über, worauf die Siedetemperatur rasch steigt. Wenn dieselbe nahezu 250° C. erreicht hat und die Siedetemperatur anfängt constant zu bleiben, wird die Vorlage gewechselt. Was nun übergeht, ist reine Eugensäure. Mit diesem Producte sind die nachfolgenden Versuche angestellt.

In etwa 50 Grm. dieses Oeles, welche sich in einer geräumigen mit Kühlapparat verbundenen tubulirten Retorte befanden, habe ich in kleinen Antheilen nach und nach 3 Grm. Natrium unter beständigem Durchleiten eines raschen Stroms trockener Kohlensäure eingetragen. Die letzten Stücke Natrium lösen sich langsam und schwieriger, und es muß daher das Oel zuletzt erwärmt werden. Das Erwärmen muß jedoch mit einiger Vorsicht geschehen, weil, wenn die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade mit Natrium gesättigt ist, sie durch zu starkes Erwärmen leicht eine weitergehende Zersetzung erfährt. Aus diesem Grunde ist es auch nicht rathlich, eine relativ gröfsere Menge Natrium als angegeben anzuwenden.

Das Product erstarrt beim nachherigen Erkalten zu einer festen Masse, welche, aufser unzersetzter freier Eugensäure, eugenoxyd Kohlensaures Natron : $\begin{matrix} \text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_3 \\ \text{NaO} \end{matrix} \cdot \text{C}_2\text{O}_4$ und das isomere Natronsalz der gebildeten neuen Säure enthält, welche ich *Eugetinsäure* nenne, nämlich : $\text{NaO} \cdot (\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_4) [\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{O}$.

Um hieraus die Eugetinsäure abzuscheiden, wird der erkaltete Retorteninhalte mit Wasser übergossen, durch Ein-

tauchen der Retorte in heiss'es Wasser erhitzt und in kleinen Antheilen mit Salzsäure versetzt, bis Alles flüssig geworden ist und die Masse deutlich sauer reagirt. Durch die Salzsäure wird das eugenox ydkohlensaure Natron unter Kohlensäureentbindung in Chlornatrium und Eugensäure zersetzt, welche sich in grosser Menge als Oel abscheidet. Dieselbe hält zugleich die aus dem eugetinsäure Natron abgeschiedene Eugetinsäure in Lösung.

Die Trennung dieser Säure von dem Oel geschieht gerade so, wie vorhin von der Salicylsäure angegeben ist, durch wiederholtes Schütteln mit wässrigem kohlensaurem Ammoniak, Eindampfen dieser wässrigen Lösung unter öfterem Zusatz von festem kohlensaurem Ammoniak, Ansäuern der concentrirten klar filtrirten Flüssigkeit mit Salzsäure, Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren der nach Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibenden krystallinischen Substanz aus siedendem Wasser, wenn es nöthig ist mit Zusatz von etwas eisenfreier gereinigter Thierkohle.

Die Eugetinsäure krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in langen dünnen farblosen Prismen aus. Sie schmilzt bei 124° C., ist in kaltem Wasser sehr wenig, viel leichter in heissem Wasser löslich; von Alkohol und Aether wird sie reichlich aufgenommen. Ihre Lösungen reagieren schwach sauer.

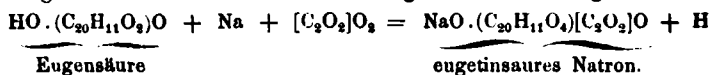
Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gab folgendes Resultat.

0,2065 Grm. mit Kupferoxyd; zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,4805 Grm. Kohensäure und 0,110 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C ₂₂	132	63,5	63,4
H ₁₂	12	5,8	5,9
O ₄	64	30,7	—
	208	100,0	

Die Eugetinsäure hat demnach ganz die erwartete Zusammensetzung. — Offenbar ist die Eugensäure die Oxyverbindung des noch unbekannten, zwei Atome Wasserstoff weniger als das Thymol enthaltenden Oxydhydrats : $\text{HO} \cdot (\text{C}_{20}\text{H}_{11})\text{O}$, und steht zu diesem in gleicher Beziehung wie Oxyphensäure zur Phenylsäure. Betrachtet man sie in diesem Sinne nach der Formel : $\text{HO} \cdot (\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2)\text{O}$ zusammengesetzt, so erklärt sich die Bildung der Eugetinsäure unter obigen Verhältnissen leicht aus folgender Gleichung :



Die Eugetinsäure stimmt auch darin mit der Thymotinsäure und den dieser homologen Säuren überein, daß sie beim Erhitzen wieder in die beiden Verbindungen zerfällt, aus denen sie entstanden ist, nämlich in Kohlensäure und Eugensäure. — Wie jene wird sie in wässriger Lösung durch Eisenchlorid intensiv, und zwar fast genau wie die Thymotinsäure tief königsblau gefärbt. Durch diese Färbung lassen sich die kleinsten Quantitäten davon entdecken, und leicht auch der Zeitpunkt bestimmen, wo die mit Natrium und Kohlensäure behandelt gewesene Eugensäure durch Schütteln mit kohlensaurem Ammoniak von Eugetinsäure ganz befreit ist.

Die Ausbeute von Eugetinsäure ist immer sehr gering, und ich habe defshalb Salze derselben nicht untersucht.

XXVIII. Ueber Umwandlung der Schleimsäure in Adipinsäure. Vorläufige Notiz;

von *Alexander Crum-Brown*.

Der grofse Sauerstoffgehalt der Schleimsäure läfst vermuthen, daß diese Säure zur Classe der Oxysäuren gehört,