

wässerigen Lösungen gemischt, oder gepulverter schwarzer Senf mit Eiswasser zum Brei angerührt, so trat nach kurzer Zeit der intensive Geruch nach Senföl auf, es war somit documentirt, dass also auch bei 0° die Zerlegung der Myronsäure sich unter Bildung von Allylsenföl vollzieht.

Es zeigte sich jedoch bei einer weiteren Untersuchung, dass das so gebildete und durch Ausschütteln mit Aether aus der wässerigen Lösung erhaltene Senföl kleine Quantitäten des isomeren Rhodanallyls beigemischt enthält. Wurde nämlich der nach dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Senföllösung bleibende Rückstand zunächst in der Kälte, dann unter Anwendung von Wärme mit alkoholischer Kalilösung behandelt, so gab die Flüssigkeit nach dem Eindampfen und Ansäuern intensive Rhodanreaction auf Zusatz von Eisenchlorid. Da das Allylsenföl unter diesen Verhältnissen eine derartige Reaction bekanntlich nicht liefert, so war somit gezeigt, dass bei der Zerlegung der Myronsäure bei niedriger Temperatur gleichzeitig Senföl und das ihm isomere Rhodanallyl auftreten.

Ob nun bei einer noch unter 0° liegenden Temperatur gleichzeitig auch beide Körper entstehen, oder nur Rhodanallyl — vorausgesetzt, dass das Myrosin hier noch seine fermentartige Wirkung ausübt — habe ich vorläufig nicht entscheiden können. Es scheint mir jedoch das letztere zweifelhaft, da nach den Angaben von Gerlich bei 0° noch keine Umlagerung des Rhodanallyls eintritt, somit also das durch Zerfallen der Myronsäure bei jener Temperatur gebildete Senföl wohl nicht erst als ein Umwandlungsprodukt des zunächst entstandenen isomeren Rhodanallyls zu betrachten ist.

52. Ernst Schmidt: Ueber einige Bestandtheile der Cubeben.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Vor längerer Zeit habe ich mich mit einer Untersuchung der Bestandtheile der Cubeben beschäftigt, deren Resultate im Auszuge sich im Archiv der Pharmacie B. 191, S. 1 vorfinden. Unter diesen habe ich auch das Cubebenstereopten, eine campherartige Verbindung, welche sich aus altem ätherischem Oel abscheidet, näher untersucht, und ihm, gestützt auf mehrere Analysen, die Formel $C_{15}H_{24}O = C_{15}H_{24} + H_2O$ zuertheilt, dasselbe also so als ein Hydrat des Cubebenöls characterisirt.

Obschon meine damaligen Angaben von Schaer und Wyss¹⁾ später vollkommen bestätigt worden sind, so scheint es doch, als ob noch nicht alle Zweifel über die Natur jenes Körpers geschwunden

¹⁾ Archiv d. Pharm. B. 206, S. 316.

sind, wenigstens glauben Jobst und Hesse¹⁾ bei Besprechung einer Anzahl von Verbindungen, welche dann von ihnen aus der Ditarinde isolirten Echicerin isomer sind, auch in dem Cubebenecampher einen derartigen Körper zu erkennen und ertheilen ihm so die Formel $C_{15}H_{24}O$, welche die eines Oxydationsproduktes des Cubebenöls sein würde.

Um diesen Zweifeln zu begegnen habe ich diesen Körper, den ich in letzterer Zeit in grösseren Mengen unter den Händen hatte, einer erneuten Untersuchung unterworfen und kann nur meine früheren Angaben, auch in Betreff des Schmelzpunktes bestätigen. Letzterer wurde von Schaer und Wyss bei 67° gefunden, nach meinen Angaben bei 65° .

Die mehrfach von meinem Materiale, welches ebenso rein war, wie das zu meinen früheren Versuchen verwandte, ausgeführten Analysen führen ebenfalls wie die vor circa zehn Jahren ausgeführten zu der Formel: $C_{15}H_{26}O = C_{15}H_{24} + H_2O$.

Als ein weiteres Argument für die Hydratnatur des Cubebenstereoptens ist bereits von Schaer und Wyss angeführt worden, dass bei der Destillation von ganz entwässertem Cubebenöls stets eine Bildung von Wasser auftritt, welche wohl nur auf eine theilweise Spaltung des darin gelösten Hydrats zurückzuführen ist. Dass in der That aus diesem Körper Wasser abzuspalten ist, ergibt sich, wenn man denselben im zugeschmolzenen Rohr auf eine Temperatur von 200 bis 250° erhitzt; ja sogar schon bei der einfachen Destillation dieses Camphers tritt eine theilweise Spaltung ein, indem in beiden Fällen Wassertropfen zu beobachten sind.

Weiter habe ich die Beobachtung gemacht, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur dieser Stereopten in Cubebenöl und Wasser zerlegt wird. Bewahrt man nämlich dasselbe längere Zeit über Schwefelsäure auf, so fängt es allmählig an zu schmelzen und verwandelt sich schliesslich in eine vollständig durchsichtige, ölige Flüssigkeit, welche entsprechend dem höher siedenden Cubebenöl bei 250 — 260° siedete. Ich habe dieses Oel analysirt und gefunden, dass es mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff und Sauerstoff enthält, als das Cubebenstereopten, aus dem es entstanden ist. Für Cubebenecampher wurden im Mittel gefunden 80.90 pCt. C, — 11.75 pCt. H, berechnet für $C_{15}H_{26}O$ 81.08 pCt. C, 11.71 pCt. H; — für $C_{15}H_{14}O$ 81.82 pCt. C, 10.91 pCt. H. — Für das längere Zeit über Schwefelsäure aufbewahrte Stereopten wurden dagegen ermittelt C 83.52 pCt., H 10.73 . Wenn auch diese Daten mit der Formel des einen Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{24}$ (C 88.26 pCt. — H 11.74 pCt.) bei weitem noch nicht übereinstimmen, so ist doch die Vermehrung des Kohlenstoff-

¹⁾ Repert. d. Pharm: B. 25, S. 105.

gehalts um nahezu 3 pCt. schon ein entschiedener weiterer Beweis für die Hydratnatur des Cubebensteroptens, da wohl nur bei einem solchen unter jenen Versuchsbedingungen durch Wasserabgabe eine solche bewirkt werden kann. Ein Oxydationsprodukt von der Formel $C_{15}H_{24}O$ würde seine Zusammensetzung in jener Weise nicht haben ändern können.

Dass nun die von dem umgewandelten Stereopten ermittelten Zahlen nicht besser mit dem reinen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ übereinstimmen kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass einerseits, jenes aus dem Hydrat allmählig abgeschiedene Oel jedenfalls trotz seiner vollständig flüssigen, homogenen Beschaffenheit immer noch reichliche Mengen davon aufgelöst enthält, anderentheils es auch wohl in dem Abscheidungsmomenten noch mehr zu einer partiellen Oxydation neigt, als dies an und für sich bei dem gewöhnlichen Cubebenöle der Fall ist.

Dem ätherischen Cubebenöle kommt wie ich früher aus dessen Verbindung mit Salzsäure ableitete als einfachster Ausdruck die Formel $C_{15}H_{24}$ zu. Bezüglich des Schmelzpunktes jener salzsauren Verbindung, deren Zusammensetzung ich als $C_{15}H_{24}(HCl)_2$ ermittelte und die durch die Untersuchungen von Oglialore¹⁾, dem die meinigen ganz unbekannt zu sein gewesen scheinen, bestätigt worden ist, möchte ich nur bemerken, dass derselbe 118° und nicht bei 120 — 125° liegt.

Die Untersuchungen von Oglialore scheinen mit einem ätherischen Oele sehr alter Cubeben ausgeführt zu sein, indem dasselbe, abgesehen von ganz kleinen Mengen eines bei 158 — 163° siedendem Kohlenwasserstoffes über 260° überdestillirte, wogegen in ganz frischen Cubeben, wie ich früher gezeigt habe, ein specifisch leichter, gegen 210° siedender Antheil und ein specifisch schwererer, gegen 280° siedender vorhanden ist und erst in dem Maasse wie die Cubeben älter werden verschwindet jenes erstere Oel, indem es sich in ein specifisch schwereres und entsprechend höher siedendes verwandelte, welches dann nach den Untersuchungen von Schaer und Wyss und wie ich mich selbst in letzterer Zeit zu überzeugen Gelegenheit hatte sich kaum noch durch Fractionirung in jene beiden Bestandtheile zerlegen lässt, indem der Siedepunkt ganz allmählig von 160 — 260° steigt.

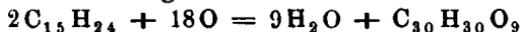
Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen habe ich auch das Cubebin, welches ich früher als ein krystallisirbares Harz charakterisirte und ihm die Formel $C_{33}H_{34}O_{10}$ zuertheilte, nochmals analysirt, einestheils weil in den Daten von Soubeiran und Capitaine²⁾ C 66.7—67 pCt., H 5.48—5.8 pCt., denen von Heldt³⁾, welche sich

1) Diese Ber. VIII, S. 1857.

2) Ann. d. Ch. 31, S. 190.

3) Archiv d. Pharm. 191, S. 32.

der Formel $C_{30}H_{30}O_9$ (C 67.41 pCt., H 5.61 pCt.) anpassen und den meinigen (C 66.85 pCt., H 5.75 pCt.) Differenzen obwalten, anderentheils ich mich überzeuge, dass das früher von mir zu jenen Analysen verwendete Material trotz mehrfacher Umkrystallisation noch eine kleine Menge anorganischer Bestandtheile zurückgehalten hatte, was mir damals entgangen war. Meine neueren Analysen haben daher im Durchschnitt 0.5 pCt. C mehr ergeben als die früheren und stehe ich daher nicht an, die von Heldt vorgeschlagene Formel $C_{30}H_{30}O_9$, welche nach der Gleichung



sich als ein einfaches Oxydationsprodukt vom Cubebenöl ableitet, zu acceptiren.

53. Ernst Schmidt. Ueber Einwirkung von CO_2 auf wässrige Ammoniakflüssigkeit.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Beschäftigt in letzterer Zeit mit Versuchen, denen der Harnstoff als Ausgangsmaterial diente, habe ich versucht diesen Körper auf einem schnelleren Wege zu gewinnen, als es nach der bisherigen Methode aus cyansaurem Ammoniak der Fall ist. Ich benutzte hierzu das von Berthelot¹⁾ entdeckte und nach dem Verfahren von Kretschmar²⁾ durch Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf alkoholisches Ammoniak mit Leichtigkeit in beliebigen Mengen zu erhaltende oxysulfocarbaminsaure Ammoniak, welches, wie Berthelot und später Kretschmar und Fleischer³⁾ zeigen, leicht in Harnstoff und Schwefelwasserstoff zerfällt. Am meisten scheint sich das schon von Berthelot angewendete Bleiweiss zu dieser Entschwefelung zu empfehlen, denn löst man das oxysulfocarbaminsaure Ammoniak in kaltem Wasser und versetzt die Lösung ohngefähr mit dem dreifachen Gewicht von mit Wasser angeschütteltem Bleiweiss, so macht sich die Einwirkung durch einer intensiven Schwärzung bemerkbar und ist bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit — sobald die Entwicklung von Kohlensäure beim Umschütteln aufhört — beendet. Nach dem Filtriren und Eindampfen der Flüssigkeit bleiben reichliche Mengen reinen Harnstoffs zurück.

Bei dieser Gelegenheit habe ich Kohlenoxysulfid auch auf eine concentrirte wässrige Lösung von Ammoniak einwirken lassen, um zu sehen, ob auch hier eine der alkoholischen Flüssigkeit entsprechende Reaction stattfindet, oder ob, wie es nach den Angaben von Flei-

¹⁾ Annal. d. Chem. 148, S. 266.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 7, 474.

³⁾ Diese Ber. IX, 436.