

Die Unterschiede zwischen beiden Isomeren zeigt folgende Uebersicht:

	Aethylenimin $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$	Vinylamin $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$
Platinsalz	in kaltem Wasser unlöslich;	in kaltem Wasser leicht löslich.
Pikrat	in kaltem Wasser sehr schwer löslich, fällt direct aus;	ist in lauem Wasser leicht löslich; fällt langsam aus.
Jodwismuthsalz	meist quadratische Blättchen,	sechseckige Blättchen.
Chlorhydratlösung	gibt beim Eindampfen das Chlorhydrat als Krystallmasse;	1. gibt beim Eindampfen einen Syrup, welcher eine neue Base enthält. 2. gibt mit überschüssiger Salzsäure eingedampft $[\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2]\text{HCl}$.

Ob die beim Stehen einer wässrigen Lösung von freiem Vinylamin sich bildende, durch ein schwerlösliches Pikrat charakterisirte Base Aethylenimin ist, müssen weitere Versuche zeigen.

185. Andreas S. F. Petersen ¹⁾: Ueber das ätherische Oel von *Asarum europaeum* L.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]
(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den flüchtigen Bestandtheilen des Wurzelstocks und der Wurzel von *Asarum europaeum* L. ist das krystallisirte Asaron mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, während die flüssigen Antheile des ätherischen Oels bis jetzt eine eingehende Bearbeitung nicht gefunden haben. Die Arbeiten von Grenger, Blanchet und Sell, sowie von Zeller geben keine Auskunft über die chemische Natur dieses Oels. Unter solchen Umständen erschien die Ausfüllung dieser Lücke eine dankbare Aufgabe.

¹⁾ Inaug.-Diss., Breslau 1888, mit den analytischen Belägen vollständig abgedruckt im Archiv der Pharmacie 1888.

Das zu dieser Arbeit benutzte Oel war auf Veranlassung des Hrn. Professor Poleck in der Fabrik ätherischer Oele von Schimmel & Co. in Leipzig dargestellt worden.

Dieses Oel bestand aus einer dickflüssigen, stark braun gefärbten, etwas trüben Flüssigkeit von süsslich aromatischem, nicht unangenehmem Geruch und völlig neutraler Reaction. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ätherischer Oele war es vollkommen und leicht löslich. Bei der Abkühlung auf -17° wurde das Rohöl steif und salbenähnlich, ohne jedoch Krystalle abzusetzen, dagegen gab es bei längerem Stehen in der Winterkälte eine ganz bedeutende Ausscheidung von Krystallen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Asarons zeigten. Das spec. Gewicht des Rohöls war 1.046.

Durch eine vorläufige Untersuchung des Oels wurde zunächst die Abwesenheit von Phenolen festgestellt, es verhielt sich gegen eine concentrirte Lösung von Natriumhydroxyd und gegen Eisenchlorid indifferent. Durch alkoholische Kalilauge wurde es nicht verseift und ebenso wenig gab es mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit eine krystallinische Ausscheidung. Die Behandlung mit Phenylhydrazin gab ein negatives Resultat. Aldehyde und Ketone waren daher nicht vorhanden, erstere um so weniger als kein Bestandtheil des Oels beim Erhitzen mit neutraler oder schwach ammoniakalischer Silberlösung eine Reduction der letzteren hervorrief.

Das Oel musste daher lediglich aus neutralen Stoffen ohne stark ausgeprägte chemische Eigenschaften bestehen.

Das Oel besass keinen constanten Siedepunkt, obwohl die grössten Mengen des Destillats bei 170° und zwischen $235-260^{\circ}$ erhalten wurden. Was bei höherer Temperatur übergang, schied nach längerem Stehen immer Asaron aus, besonders rasch, wenn die höher siedenden Fractionen auf flachen Schalen in dünnen Lagen ausgebreitet wurden. Die Fraction von $235-260^{\circ}$ gab keine solche Ausscheidung, in dieser muss daher der Hauptbestandtheil des Asarumöls gesucht werden, um so mehr als bei einer Probeoxydation einer kleinen Menge derselben nicht die Oxydationsproducte des Asarons, sondern eine im unreinen Zustande bei 175° C. schmelzende Säure erhalten wurde.

Da die directe Fractionirung des Oels, wesentlich in Folge der leichten Zersetzbarkeit der höher siedenden Antheile, keine reinen Producte geben konnte, so wurde die Destillation mit Wasserdampf versucht. Auf diese Weise wurden aus 1000 g des Rohöls etwa 160 g eines auf Wasser schwimmenden und eine geringe Menge des schwereren Oels erhalten, während in dem Destillationskolben ein schwer flüssiges, stark dunkel gefärbtes, trübes Oel zurückblieb, welches beim längeren Stehen fortdauernd starke Krusten von dunkel gefärbtem Asaron abschied.

Das leichte Oel hatte auch keinen constanten Siedepunkt, es wurde daher bei gewöhnlichem Druck fractionirt, wobei das Destillat sich besonders reichlich unter 175° C. und zwischen 240—260° ansammelte. Zwischen diesen Temperaturen gingen nur kleinere Mengen, augenscheinlich Gemische über. Der erste Hauptbestandtheil war leichter als Wasser, beinahe ganz farblos, während der andere specifisch schwerer und gelblich war. Auf Filtrirpapier hinterliess nur der letztere Antheil einen bleibenden Fleck.

Terpen des Asarumöls.

Die Fractionen 160—175°, 175—185° und 185—200°, von welchen die erstere 45 g betrug, während die Quantität der anderen viel kleiner war, waren sämmtlich sehr bewegliche, hellgelbe bis farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von scharf aromatischem Geruch. Nach dem Trocknen durch Chlorcalcium wurden sie mit kleinen Scheiben blanken Natriums zusammengebracht. Die erste Fraction veränderte sich dabei nur wenig, während die beiden anderen zu gelbbraunen schmierigen Massen wurden. Nach kurzer Zeit wurde rectificirt und so eine wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit gewonnen von angenehmem lavendel- oder rosmarinähnlichem Geruche und scharf aromatischem Geschmack. Ihr specifisches Gewicht war 0.863 bei 12.5°, ihr Siedepunkt 162—165°, bei welcher Temperatur sie bis zum letzten Tropfen übergang.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für C ₁₀ H ₁₆
	I.	II.	
C	87.96	88.14	88.23 pCt.
H	11.66	12.12	11.76 »

Die Dampfdichte wurde im Victor Meyer'schen Apparat bestimmt; sie wurde gefunden zu 68.3, berechnet 68, woraus die Formel C₁₀H₁₆ für das Terpen folgt.

Die optische Activität wurde mit einem Wild'schen Polaristrobometer bestimmt, als Lichtquelle diente eine Natriumflamme. Die Ablenkung bei 20° C. und 100 mm Säulenlänge beträgt 25.7° links.

Die schönen Resultate der Untersuchungen der Terpene von Wallach¹⁾ wurden benutzt, um die Natur dieses Terpen näher kennen zu lernen.

Nach der Methode von Wallach wurde ein flüssiges Bromid erhalten, welches mit Wasserdampf destillirt, ein schwach gelblich gefärbtes Oel von angenehmem feinem Terpentingeruch darstellte.

0.260 g Substanz gaben 0.217 g Bromsilber = 35.90 pCt. Brom.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 227, 230, 238 und 241.

Die Formel $C_{10}H_{15}Br$ verlangt 37.21 pCt. Brom. Es liegt also ein Monobromsubstitutionsproduct vor, was nach dem Auftreten von Bromwasserstoff bei seiner Entstehung vorauszusetzen war.

Durch Erhitzen des Terpens im zugeschmolzenen Glasrohr bei 250° und nachherige Bromirung des Destillats wurden Krystalle erhalten, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Petroläther den Schmelzpunkt von $122^{\circ}C.$ zeigten, welcher mit dem Schmelzpunkt des Dipententetrabromids von Wallach übereinstimmt.

Mit Chlorwasserstoff gelang es nicht, ein krystallinisches Product zu erhalten, obwohl nach dem Verdunsten ein campherähnlicher Geruch sich bemerkbar machte, und ebensowenig wurde durch längeres Stehenlassen des Oels mit verdünnter Salpetersäure Terpinhydrat erhalten. Die Lösung des Terpens in Eiessig gab mit Natriumnitrit kein krystallinisches Nitrit.

Diese Thatsachen lassen keinen Zweifel an der Identität des Terpens im Asarumöl mit dem Pinen von Wallach.

Der Hauptbestandtheil des Asarumöls.

Die höher siedenden Bestandtheile des Oels waren sowohl in den leichten und in den schweren mit Wasserdampf erhaltenen Destillaten, wie auch in den Rückständen der Wasserdampfdestillation enthalten. Aus den letzten beiden Rohfractionen schied sich beim Stehenlassen in der Winterkälte Asaron in festen krystallinischen, meist dunkel gefärbten Krusten aus. Nach Beseitigung derselben wurde das Oel in einem mit der Wasserluftpumpe verbundenen Apparat bei einem Quecksilberdruck von 300 mm destillirt, wobei sich keine Zersetzung des Oels geltend machte. Nach sehr oft wiederholter und zeitraubender Arbeit wurde aus sämtlichen Rohfractionen dasselbe Oel erhalten, welches schliesslich beinahe vollständig zwischen $247^{\circ} - 253^{\circ}$ überging.

Das innerhalb enger Grenzen um 250° siedende Oel war schwach gelb gefärbt und ziemlich dünnflüssig, es destillirte unverändert. Asaron konnte darin nicht nachgewiesen werden. In einem Kältemischung ging es in eine salbenähnliche Masse über, ohne vollständig zu erstarren. Auf Filtrirpapier gab es einen Fettfleck, welcher nach längerer Zeit nicht vollständig verschwunden war. Das spezifische Gewicht wurde zu 1.055 bei $15^{\circ}C.$ gefunden.

Die Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrom ausgeführt und dabei nachstehende Resultate erhalten:

	Gefunden			Im Mittel	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$
	I.	II.	III.		
C	73.78	73.85	74.27	73.95	74.16 pCt.
H	8.27	8.34	8.10	8.26	7.87 »

Zur Bestimmung der Dampfdichte wurde die Methode von V. Meyer benutzt, wobei zur Erlangung einer constanten Temperatur statt einer constant siedenden Flüssigkeit ein Luftbad zur Verwendung kam, dessen Temperatur auf 280° C. erhalten wurde.

Die gefundene Dampfdichte betrug in zwei Versuchen 87.3 und 93.5, während sich aus der Formel $C_{11}H_{14}O_2$ die Zahl 89 berechnet, womit die gefundenen Zahlen übereinstimmen.

Verhalten dieses Oels gegen Halogene.

Die Halogene wirken energisch auf das Oel ein. Chlor zerstört dasselbe vollständig. Brom wird anfangs lebhaft absorbiert und zwar ohne Auftreten von Bromwasserstoff, dann färbt sich das Oel sehr dunkel und es entwickelt sich Bromwasserstoff. Es gelang nicht, ein krystallisirtes Bromderivat zu erlangen.

Jodwasserstoff spaltet Jodmethyl ab, welches durch die Analyse identificirt und nach der Methode von Zeisel (Wiener Monatshefte VI S. 986) quantitativ bestimmt wurde. Eine gewogene Menge des Oels wurde mit concentrirter überschüssiger Jodwasserstoffsäure im Kohlen säurestrom erhitzt und das entstandene Jodmethyl, von freiem Jod und mitgerissenem Jodwasserstoff durch in Wasser aufgeschlemmten rothen Phosphor befreit, in alkoholischer Silbernitratlösung aufgefangen.

I. 0.264 g Oel gaben 0.604 g Jodsilber = 0.365 g = 138 pCt. Jodmethyl.

II. 0.224 g Oel gaben 0.530 g Jodsilber = 0.323 g = 144 pCt. Jodmethyl.

Wenn die Verbindung $C_{11}H_{14}O_2$ eine OCH_3 -Gruppe enthält, so müsste sie 78.5 pCt. Jodmethyl, bei zwei OCH_3 -Gruppen dagegen 159 pCt. Jodmethyl geben. Vorstehende Analysen sowohl, wie die später erhaltenen Oxydationsproducte bestätigen die Annahme, dass in dieser Fraction des Oels in der That zwei Methoxygruppen vorhanden sind.

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Durch Behandeln einer Lösung des Oels in Eisessig mit Natriumnitrit wurde eine in feinen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche bei 118° schmolz, in Wasser unlöslich war, dagegen aus heissem Eisessig und 50procentigem Alkohol leicht umkrystallisirt werden konnte.

Eine Stickstoffbestimmung nach der Methode von Dumas gab 11.3 pCt. Stickstoff. Die Formel $C_{11}H_{14}O_2N_2O_3$ verlangt 11.03 pCt. Stickstoff.

Oxydationsproducte des bei 250° siedenden Oels.

Concentrirte und rauchende Salpetersäure wirken unter sehr starker Erhitzung, welche sich bis zur Entzündung und Zerschmetterung der Gefäße steigern kann, auf das Oel ein. Salpetersäure von 1.15 spec.

Gewicht gab ein harzartiges Product, Oxalsäure und eine bei 178⁰ schmelzende Säure in geringer Menge. Dabei entwickelten sich reichliche Mengen von Kohlensäure und auch Cyanwasserstoff.

Bei der vorsichtigen Oxydation des Oels mit Kaliumpermanganat wurde unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure, sowie eine bei 180⁰ schmelzende Säure in weissen nadelförmigen Krystallen erhalten. Beim Eindampfen der alkalischen Filtrate vom Manganniederschlag machte sich ein feiner, vanillinähnlicher Geruch bemerkbar, wie bei der Oxydation des Safrols.

Die Analyse der bei 180⁰ schmelzenden Säure führte zu der Formel $C_9H_{10}O_4$, der Zusammensetzung der Veratrumsäure $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	59.84	59.60	59.35 pCt.
H	5.54	5.61	5.49 »

Das Silbersalz gab 37.27 pCt. u. 37.23 pCt. Silber, ber. 37.37 pCt.

Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nach der Zeisel'schen Methode wurden nachstehende Resultate erhalten.

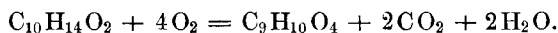
0.333 g der Säure gaben 0.880 g Jodsilber, welches 159 pCt. abgespaltenem Jodmethyl entspricht.

0.192 g der Säure gaben 0.496 g Jodsilber, welches 155 pCt. abgespaltenem Jodmethyl entspricht.

Für die Veratrumsäure berechnet sich die Ausbeute an Jodmethyl zu 156.04 pCt.

Aus der dunkelbraunen Flüssigkeit des Kölbchens, in welchem die Jodmethylabspaltung ausgeführt worden war, krystallisirte eine Säure heraus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren in glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 198⁰ C. erhalten wurde. Ihr Schmelzpunkt und ihr Verhalten gegen Eisenchlorid liessen keinen Zweifel an ihrer Identität mit Protocatechusäure.

Aus den Elementaranalysen und Dampfdichtebestimmungen des Hauptbestandtheils des Asarumöls ergibt sich zweifellos die empirische Formel $C_{11}H_{14}O_2$. Für die chemische Structur des Oels sind die Resultate der Oxydation in erster Linie maassgebend. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde eine wohlbekannt aromatische Säure, die Dimethylprotocatechusäure oder Veratrumsäure erhalten. Diese Oxydation lässt sich am einfachsten durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Aus der Structur der Dimethylprotocatechusäure ist der Schluss zu ziehen, dass das in Rede stehende Oel den Benzolrest C_6H_3 enthält und dass die zwei Methoxygruppen der Veratrumsäure sich schon im Oel vorfinden. Diese letztere Annahme ist durch den Versuch

bestätigt worden. Es bleibt also, wenn das Oel die empirische Formel $C_{11}H_{14}O_2$ besitzt, nur noch die Atomgruppe C_3H_5 übrig, welche dem in Pflanzenstoffen häufig vorkommenden Allyl oder einer isomeren Atomgruppe entspricht. Dafür sprechen noch folgende Umstände: zunächst entsteht bei der Oxydation Essigsäure in grösserer Menge nach der Gleichung:



denn bei Oxydationen findet die Spaltung von Molekeln vorzugsweise da statt, wo eine doppelte Bindung vorhanden ist. Dann spricht die Bildung eines Additionsproducts mit salpetriger Säure für die Anwesenheit der Allylgruppe, denn solche bilden sich vorzugsweise da, wo eine ungesättigte Atomgruppe vorhanden ist, besonders oft bei Allylverbindungen wie Anethol etc. Das Verhalten gegen Brom, welches erst lebhaft addirt wird, spricht für dieselbe Annahme, obgleich es nicht gelang, ein reines Additionsproduct mit einer Molekel Brom zu erhalten. Die Bildung von Oxalsäure ist auf Spaltung des Benzolkerns zurückzuführen.

Die Stellung der Seitenketten in der Molekel des Oels ist durch die Bildung der Veratrumsäure gegeben, die Allylgruppe befindet sich daher in der Stellung 1, die zwei Oxymethylgruppen zu jener in der Para und Metastellung. Da das Asaron dieselben Seitenketten, vielleicht an Stelle von C_3H_5 die Gruppe C_4H_7 enthält und ausserdem noch eine Methoxygruppe, so dürfte es wahrscheinlich sein, dass nur die Stellung der letzteren Gruppe in der Asaronmolekel abweichend ist.

Nach diesen Ausführungen ist die Annahme berechtigt, dass das Asarumöl zum grossen Theil aus der Verbindung $C_6H_3C_3H_5$ (1) OCH_3 (3) OCH_3 (4) besteht, welche mit dem Methyläther des Eugenols identisch ist, eine Verbindung, welche bisher in der Natur nicht aufgefunden, dagegen wiederholt synthetisch dargestellt wurde. Graebe, Bergmann, Ann. Chem. Pharm. 158, 282 und Matsumoto, diese Berichte XI, 123.)

Die über 300^0 siedenden Antheile des Asarumöls.

Bei der Fractionirung des Asarumöls fand stets bei hoher Temperatur — gegen 300^0 — eine bedeutende Zersetzung statt. Es blieb in der Retorte ein stark gefärbtes braunes Oel oder Harz zurück und die übergelassenen Antheile waren intensiv grün bis blau gefärbt. Beim Aufbewahren wurde die Farbe unscheinbar, bei wiederholter Rectification kehrte sie aber mit früherer Stärke zurück. Es erwies sich aber durchaus aussichtslos, aus diesen Producten irgend einen reinen Körper darzustellen. Sehr oft schieden diese stark grünen Oele kleinere oder grössere Mengen Asaron ab.

Das ätherische Oel von *Asarum canadense* L.

Asarum europaeum L. wird in dem nördlichen Amerika durch die nahe verwandte Art *Asarum canadense* L. vertreten, eine Art, welche in der That so nahe mit der unsrigen verwandt ist, dass man darüber in Zweifel gewesen ist, ob hier zwei Arten oder nur zwei Varietäten vorliegen. Nach Power (F. Power. On the constituents of the rhizome of *Asarum canadense* L. Dissertation, Strasbourg, 1880) und Baillon scheinen jedoch beide als gute Arten aufgefasst werden zu müssen.

Power hat das ätherische Oel zum Gegenstand seiner Untersuchung gemacht und zunächst die frühere Angabe von Froster bestätigt, dass das Oel kein Asaron enthalte. Er fand ferner einen monovalenten, dem Borneol isomeren Alkohol in Verbindung mit Essigsäure und wahrscheinlich Baldriansäure, ferner ein Terpen vom Siedepunkt 163—166 und einen bei 249—252^o siedenden Antheil, welcher bei der Oxydation eine bei 172^o schmelzende Säure gab, deren Formel er nach einer Analyse mit einigem Zweifel als $C_9H_{10}O_4$ angiebt. Die Fractionen des Oels über 275^o waren schwere tiefblau gefärbte Flüssigkeiten.

Im Besitz einer kleinen Menge von *Oleum Asari canadensis* aus der Fabrik von Schimmel u. Co. in Leipzig, war mir eine vergleichende Untersuchung beider Oele von grossem Interesse. Es gelang mir, die Identität des Terpens des Oels von *Asarum canadense* mit dem Pinen von Wallach und ebenso den bei 250^o siedenden Antheil als identisch mit dem analogen Antheil aus dem Oel von *Asarum europaeum* nachzuweisen, da ich bei seiner Oxydation ebenfalls Veratrumsäure erhielt. Ebenso wenig wie Power gelang mir der Nachweis von Asaron in dem Oel. Ein anderer wichtiger Unterschied sprach sich darin aus, dass bei der Fractionirung des Oels sich eine sehr reichliche Menge einer flüchtigen Säure abspaltete, deren Identität mit Essigsäure zweifellos festgestellt wurde. Eine solche Abspaltung von Säure wurde in keinem Falle bei dem Oel von *Asarum europaeum* beobachtet.

Die practischen Untersuchungen zu vorstehender Arbeit wurden im Wintersemester 1886/87 und im Sommersemester 1887 in dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Breslau ausgeführt.

Ich ergreife mit Freude die Gelegenheit, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrath Professor Dr. Th. Poleck, für den mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdiger Weise ertheilten Rath meinen ergebensten Dank auszusprechen.