

Die vorstehend beschriebenen Versuche wollen nicht Anspruch machen auf eine exacte Methode zur quantitativen Bestimmung des Arsens; dazu sind, im Vergleich zu der Schwierigkeit und Umständlichkeit der Ausführung, die Verluste zu gross; wir werden uns aber mit dem Gegenstande weiter beschäftigen und seiner Zeit über weitere Ergebnisse berichten.

Berlin, im Juni 1890. Dr. Kühn's Laboratorium.

Die den vorstehenden Mittheilungen zu Grunde liegenden praktischen Versuche führte Herr O. Saeger aus.

B. Kühn.

277. F. W. Semmler: Chemische Untersuchungen über Muscatnussöl und Muscatblüthenöl (Macisöl). I.

(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Muscatnüsse und der dieselben umgebende Arillus, die sogenannte Muscatblüthe, liefern ätherische Oele, welche am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen aus denselben dargestellt werden. Muscatnüsse geben bis 8 pCt., Muscatblüthe bis 17 pCt. ätherisches Oel. Schon wiederholt sind diese Oele Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Flückiger sagt über das Macisöl (cf. Pharmacognosie des Pflanzenreichs von Flückiger, S. 980): »Eine genaue Vergleichung der Oele beider Drogen fehlt noch; die Untersuchungen von Schacht (1862), Cloez (1864) und Koller (1865) stehen nicht im Einklange. Der Hauptbestandtheil des Macisöls wird ebenfalls von Terpenen gebildet.« Koller sagt unter anderm, dass sich durch Kälte kein fester Bestandtheil heraustrennen lasse. Ferner hat Wallach in jüngster Zeit über Macisöl gearbeitet (cf. Ann. Chem. Pharm. 227, 288 und 252, 105); er hat in dem Macisöl Pinen (bis 165° übergehend) und Dipenten (175—180°) constatirt. Dies ist im Grossen und Ganzen alles, was wir in chemischer Hinsicht über Macisöl wissen.

Etwas besser ist das Muscatnussöl untersucht. Besonders haben sich die beiden Engländer Gladstone und Wright mit der Untersuchung desselben beschäftigt. Die Angaben beider widersprechen sich aber ebenfalls zum Theil; ich führe Flückiger an S. 975: »Das Oel besteht nach Wright (1873) hauptsächlich aus zwei Terpenen $C_{10}H_{16}$ von verschiedenem Siedepunkte, begleitet von sehr wenig

Cymol $C_{10}H_{14}$. Aus dem sauerstoffhaltigen Antheile wollte Gladstone (1872) ein bei 220° siedendes Oel $C_{10}H_{14}O$ erhalten haben, welches Wright für $C_{10}H_{16}O$, zwischen 212 und 218° siedend, erklärt. Letzterer beobachtete ferner in dem Muscatnussöle eine bei 260 bis 290° übergehende Flüssigkeit $C_{10}H_{13}O_2$.[«] Die für $C_{10}H_{14}O$ charakteristische Schwefelwasserstoffverbindung konnte bisher nicht dargestellt werden. Man will ferner ein festes Stearopten Myristicin erhalten haben; Flückiger hat nachgewiesen (cf. Pharm. Journ. V (1874), 136), dass dies Myristinsäure sei.

In Betreff dieses Stearoptens sind noch zwei Angaben zu erwähnen. John will in dem Muscatnussöl ein Stearopten, welches Salzsäure absorbt, beobachtet haben und Mulder im Macisöl (Ann. Chem. Pharm. 31, 67).

Im Muscatnussöl soll ferner nach Wright ein bei 300° nicht flüchtiges Harz $C_{40}H_{56}O_5$ vorhanden sein. Diese Angaben widersprechen sich zum Theil. Besonders sind es die hochsiedenden Antheile, für deren Zusammensetzung Formeln angegeben werden, welche zum Theil schon wegen der ungleichen Anzahl der Wasserstoffatome unrichtig sein müssen. Die Schwierigkeit in der Untersuchung gerade dieser Verbindungen liegt einmal in ihrem sehr hohen Siedepunkt, sodann in der geringen Anzahl von Einwirkungsmitteln, welche wir zu ihrer Trennung besitzen. Eine nochmalige Vergleichung und Untersuchung beider Oele war daher durchaus geboten.

Sämmtliche Oele, welche zu folgenden Untersuchungen zur Anwendung kamen, waren aus der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen worden.

Muscatnussöl. Das Rohöl war durchaus farblos, wasserhell und vom Geruch der Muscatnüsse. Das specifische Gewicht betrug bei $15^{\circ}C$. 0.8611; Verbrennungen:

- I. 0.1084 g gaben 0.3485 g Kohlensäure = 87.68 pCt. Kohlenstoff, 0.1176 g Wasser = 12.05 pCt. Wasserstoff.
 - II. 0.1170 g gaben 0.3792 g Kohlensäure = 87.92 pCt. Kohlenstoff, 0.1244 g Wasser = 11.81 pCt. Wasserstoff.
- $(C_5H_8)_2$ erfordert 88.24 pCt. Kohlenstoff, 11.76 pCt. Wasserstoff.

Die Dampfdichtebestimmung ergab die Moleculargröße 138, erforderlich für $C_{10}H_{16}$ 136. Wir haben es demnach mit einem Terpen zu thun, womit auch der Siedepunkt (bei 8 mm Druck circa 50°) übereinstimmt; es liegen jedoch mehrere Terpene vor; da aber dieselben in vorliegendem Falle von anderer Seite untersucht wurden und noch werden, habe ich ihre nähere Bestimmung unterlassen.

In dem vorliegenden Muscatnussöl waren nur Terpene vorhanden, kein Cymol, kein Myristicol und keine höher siedenden Oele von hohem specifischem Gewicht. Andere Muscatnussöle werden nach dieser Richtung hin noch weiter von mir untersucht; das bisher von

mir untersuchte enthält offenbar die mit Wasserdämpfen zuerst übergehenden Antheile.

Macisöl. Das Macisöl besitzt einen angenehmen, milden Geruch; derselbe kommt einzig und allein den höher siedenden Antheilen zu. Farbe gelb; specifisches Gewicht = 0.9309 bei 14° C.; also ist das Macisöl bedeutend schwerer als das Muscatnussöl. Es war bei gewöhnlicher Temperatur keine Ausscheidung eines festen Körpers wahrzunehmen, noch konnte bei einer Abkühlung auf -10° ein solcher abgeschieden werden. Das Rohöl giebt eine Farbenreaction mit alkoholischem Eisenchlorid, und zwar eine smaragdgrüne. Diese Farbenreaction gehört einem Körper an, welcher sich in den höher siedenden Antheilen findet.

I. 0.1268 g gaben 0.3181 g Kohlensäure = 81.95 pCt. Kohlenstoff, 0.1169 g Wasser = 10.24 pCt. Wasserstoff.

II. 0.0921 g gaben 0.2765 g Kohlensäure = 81.88 pCt. Kohlenstoff, 0.0857 g Wasser = 10.34 pCt. Wasserstoff.

Es liegt ein nicht unbedeutender Sauerstoffgehalt vor. Um die Körper zu trennen, schlug ich den Weg der fractionirten Destillation im Vacuum ein; bei gewöhnlichem Druck mag man noch so vorsichtig erhitzen, es findet immer eine partielle Zersetzung statt, daher auch die verschiedenen Resultate früherer Forscher. Bei 10 mm Druck geht bei circa 35° der erste Tropfen über, das Thermometer steigt schnell bis 48°; von da ab ruhiges Sieden bis 70°; es gehen bis zum Siedepunkt 70° 53 pCt. des Rohöls über; man unterbreche hier die Destillation.

Destillat vollkommen farblos; ohne Farbenreaction, specifisches Gewicht = 0.8601 bei 12° C.; also dasselbe specifische Gewicht wie beim Muscatnussöl; Verbrennung:

0.0927 g gaben 0.2997 g Kohlensäure = 88.18 pCt. Kohlenstoff, 0.1008 g Wasser = 12.08 pCt. Wasserstoff.

Siedepunkt und Dampfdichte (Moleculargrösse = 137, erfordert 136) sprechen für dieselben Terpene wie im Muscatnussöl. Wallach hat in ihnen Pinen und Dipenten festgestellt.

Bei der weiteren Fractionirung wurden alle Antheile, welche bis 114° übergangen, aufgefangen; es waren dies 15 pCt. des ursprünglich angewandten Rohöls. Destillat durchaus farblos; ohne Farbenreaction auf Eisenchlorid. Specifisches Gewicht bei 12° C. = 0.9131, also schwerer als die Terpene.

0.1106 g gaben 0.3293 g Kohlensäure = 81.20 pCt. Kohlenstoff, 0.1090 g Wasser = 10.95 pCt. Wasserstoff, 7.85 pCt. Sauerstoff.

In dieser Fraction muss dem Siedepunkt nach das Myristicol vorhanden sein, dasselbe hat nach Wright die Formel $C_{10}H_{16}O$: 78.95 pCt. Kohlenstoff, 10.525 pCt. Wasserstoff, 10.525 pCt. Sauerstoff.

Es sind dieser Fraction noch geringe Mengen Terpen beigemischt; vergl. Brühl über Myristicol (diese Berichte XXI, 472); die weiteren Untersuchungen über Myristicol habe ich für eine spätere Arbeit zurückbehalten.

Der Rest, welcher im Vacuum bis 114° nicht übergegangen war, betrug 31 pCt.; dunkelgelb, giebt die charakteristische Eisenreaction. In der Kälte war eine geringe Abscheidung von Krystallen wahrzunehmen. Specificisches Gewicht bei 12° C. = 1.0863.

0.1251 g gaben 0.3241 g Kohlensäure = 70.66 pCt. Kohlenstoff, 0.0819 g Wasser = 7.27 pCt. Wasserstoff, 22.07 pCt. Sauerstoff.

Da der Hauptbestandtheil dieser Fraction — geringe Mengen von Myristicol sind noch in ihm enthalten — identisch ist mit dem Hauptbestandtheil eines Oels, welches ich direct unter dem Namen »hochsiedende Antheile des Macisöls« erhielt, so gehe ich sogleich zur Beschreibung des letzteren und seiner Bestandtheile über.

Hochsiedende Antheile des Macisöls. Farbe gelb; bei starker Abkühlung geringe Mengen einer Krystallabscheidung wahrzunehmen. Mit Eisenchlorid tritt smaragdgrüne Färbung auf. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe klar auf; specificisches Gewicht bei 14° C. = 1.1303.

I. 0.2008 g gaben 0.5006 g Kohlensäure = 67.99 pCt. Kohlenstoff, 0.1226 g Wasser = 6.78 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2856 g gaben 0.7061 g Kohlensäure = 67.43 pCt. Kohlenstoff, 0.1734 g Wasser = 6.40 pCt. Wasserstoff.

Aus allen diesen Angaben folgt, dass in den hochsiedenden Antheilen der Körper $(C_{10}H_{13}O_2)_n$ Wright's und das bei 300° nicht übergehende Harz von Schacht $C_{40}H_{56}O_5$ und das von einigen beobachtete feste Stearopten des Muscat- und Macisöls vorhanden sein müssen. Alle angegebenen Formeln können aber wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben, da es keinem gelungen ist, ein fassbares Derivat darzustellen.

Ich unterwarf dieses hochsiedende Macisöl der fractionirten Destillation im Vacuum. Bei 10 mm geht bei 124° corr. der erste Tropfen über; bald jedoch tritt Stossen und Uebersteigen der Flüssigkeit ein. Ausserdem fand fortwährende, wenn auch nur geringe Wasserabspaltung statt. Es war auch hier aus der Destillation zu erkennen, dass, wenn auch die Hauptmenge zwischen 148 und 158° übergang, mindestens 2 Verbindungen vorhanden sein mussten.

Hauptmenge analysirt.

I. 0.2764 g gaben 0.7062 g Kohlensäure = 69.68 pCt. Kohlenstoff, 0.1654 g Wasser = 6.65 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1421 g gaben 0.3624 g Kohlensäure = 69.47 pCt. Kohlenstoff, 0.0891 g Wasser = 6.97 pCt. Wasserstoff.

Die Farbenreaction mit Eisenchlorid leitete mich darauf, dass ein phenolartiger Körper vorliegen könnte. Ich versuchte denselben durch Behandlung des Rohöls mit metallischem Natrium im Vacuum zurückzuhalten; die Einwirkung bei gewöhnlichem Druck führte zu keinem Resultat. Im Vacuum ist die Reaction anfangs eine stürmische, so dass gut gekühlt werden muss. Schliesslich lässt die Reaction jedoch nach, man muss dann erwärmen; fährt man damit allmählich fort, so tritt ein Moment ein, wo Natrium, selbst weit über seinen Schmelzpunkt hinaus, keinerlei Einwirkung mehr ausübt. Man destillirt nunmehr im Vacuum ab: es geht von 142—149° b. 10 mm Druck ein Oel vom ersten bis zum letzten Tropfen vollkommen wasserklar mit stark lichtbrechenden Eigenschaften über.

Farbloses Oel der »hochsiedenden Antheile« des Macisöls; Stearopten. Kühlt man beim Abdestilliren über Natrium den Kühler zu stark ab, so bemerkt man alsbald, dass sich Nadeln in dem Kühlrohr absetzen und dass das übergelassene Oel plötzlich zu einer schneeweissen krystallinischen Masse erstarrt. Schon diese physikalischen Eigenschaften deuten darauf hin, dass nunmehr ein einheitlicher Körper vorliegt, welcher sich auf die angegebene Weise durch metallisches Natrium heraustrennen lässt.

Der Geruch dieses Stearoptens ist derjenige der Muscatblüthen. Mit Eisenchlorid tritt die Farbenreaction nicht ein; daher ist auch Natrium ohne jede Einwirkung. Specifisches Gewicht bei 25° C. = 1.1501; Schmelzpunkt 30.25° C., jedoch kann es geschmolzen weit unter diese Temperatur abgekühlt werden, ohne dass es erstarrt.

- I. 0.1184 g gaben 0.3050 g Kohlensäure = 70.25 pCt. Kohlenstoff, 0.0748 g Wasser = 7.02 pCt. Wasserstoff, 23.21 pCt. Sauerstoff.
- II. 0.1169 g gaben 0.2990 g Kohlensäure = 69.76 pCt. Kohlenstoff, 0.0695 g Wasser = 6.61 pCt. Wasserstoff, 23.21 pCt. Sauerstoff.
- III. 0.0838 g gaben 0.2151 g Kohlensäure = 70.00 pCt. Kohlenstoff, 0.0492 g Wasser = 6.52 pCt. Wasserstoff, 23.21 pCt. Sauerstoff.
- IV. 0.0900 g gaben 0.2312 g Kohlensäure = 70.06 pCt. Kohlenstoff, 0.0562 g Wasser = 6.94 pCt. Wasserstoff, 23.21 pCt. Sauerstoff.

Die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ erfordert 69.9 pCt. Kohlenstoff, 6.8 pCt. Wasserstoff, 23.3 pCt. Sauerstoff.

Die Dampfdichte konnte über die wahre Moleculargrösse entscheiden; da bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck und in Luftatmosphäre stets geringe Zersetzung eintritt, so wurde im Stickstoff die Bestimmung vorgenommen; ich erhielt nach der Methode von Victor Meyer Zahlen, welche die Moleculargrösse 210 und 208 bedingen; da $C_{12}H_{14}O_3$ die Moleculargrösse 206 besitzt, so liegt unzweifelhaft der Körper $C_{12}H_{14}O_3$ vor.

Um die Homogenität des Stearoptens zu beweisen, wurde eine fractionirte Destillation ausgeführt und das Uebergelassene in zwei

Theilen aufgefangen. Aber beide Theile hatten dasselbe specifische Gewicht und dieselbe procentische Zusammensetzung; ebenso zeigte sich das Stearopten verschiedener Bereitung stets gleich zusammengesetzt.

Ich habe diesen Körper $C_{12}H_{14}O_3$ Myristicin genannt, da dieser Name früher bereits Anwendung fand für ein Stearopten im Macis- und Muscatnussöl, andererseits jedoch durch die Arbeit Flückiger's, welcher das Stearopten des Muscatnussöls für Myristinsäure, welche er auffand, erklärt, das Vorkommen eines »eigenthümlichen« Stearoptens im Muscatnussöl vorläufig abgewiesen und obiger Name daher frei geworden ist. Neben Myristinsäure ist also noch Myristicin vorhanden.

Dass das Myristicin ein Benzolabkömmling ist, geht aus dem geringen Wasserstoffgehalt sowie aus der Behandlung mit Zinkstaub, welche direct Benzol ergab, hervor.

Ueber die weitere Natur des Myristicin giebt uns sein Verhalten gegen Natrium Aufschluss. Da dasselbe ohne jede Einwirkung selbst in höherer Temperatur ist, sind gewisse Körperklassen, wie Alkohole, Säuren, Phenole u. s. w. durchaus ausgeschlossen. Es muss vielmehr ein Aether sein, die Sauerstoffatome müssen fest gebunden sein, einmal an den Benzolkern, sodann an ein Radical der Fettreihe.

Einen weiteren Einblick in die Constitution des Myristicins gewährt uns sein Verhalten zu den Elementen der Halogengruppe. Dieselben wirken nämlich in der Weise ein, dass sie anfangs unter bedeutender Wärmeentwicklung absorbirt werden; nach längerer Zeit tritt jedoch Substitution ein. Verfährt man in ganz bestimmter Weise, so bekommt man ein Dibromadditionsproduct; mehr als 2 Atome Brom ist das Myristicin nicht im Stande aufzunehmen. Hieraus folgt, dass das Myristicin als Seitenkette ein Radical mit 2 ungesättigten Valenzen besitzt. Die Oxydation muss entscheiden, welches Radical der Allylreihe dies ist.

Dibrommyristicin.

Lässt man Brom in Tetrachlorkohlenstoff auf ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Myristicin einwirken, so tritt bei Kühlung anfangs immer wieder Entfärbung ein; bleibt die Färbung einige Zeit stehen, so setze man kein Brom weiter hinzu; denn sowie sich Bromwasserstoff entwickelt, entstehen ganz unerquickliche Producte, die sich ähnlich wie beim Safrol, Anethol, Asaron u. s. w. sehr schwer trennen lassen. Im vorliegenden Falle gelang es mir nur, auf folgende Weise zu prachtvollen Krystallen zu gelangen. Nach genügendem Bromzusatz bringt man das Ganze sofort unter die Luftpumpe und entfernt Brom, Bromwasserstoff und Tetrachlorkohlenstoff; es bleibt ein zähflüssiges grünes Oel übrig, welches sich nicht zum Krystallisiren

bringen lässt. Man behandle zunächst mit kaltem Petroläther, welcher die zersetzten Nebenproducte löst und die Luft vollständig abschliesst; sobald alle Verunreinigungen vom Petroläther aufgenommen sind, erstarrt das Ungelöste plötzlich zu weissen Krystallen. Man nehme dieselben mit siedendem Petroläther auf, aus welchem sie in schneeweissen platten Sternen, welche aus Nadeln bestehen, beim Erkalten herauskrystallisiren. Im Vacuum verdampfe man das Lösungsmittel.

Aus Aether umkrystallisirtes Bromproduct:

0.1211 g gaben 0.1732 g Kohlensäure = 39.01 pCt. Kohlenstoff, 0.0422 g Wasser = 3.87 pCt. Wasserstoff.

Aus Petroläther:

0.1970 g gaben 0.2824 g Kohlensäure = 39.09 pCt. Kohlenstoff, 0.0655 g Wasser = 3.69 pCt. Wasserstoff.

Brombestimmung titrimetrisch ergab 43.31 pCt. Brom.

Die Verbindung $C_{12}H_{14}Br_2O_3$ fordert 39.35 pCt. Kohlenstoff, 3.83 pCt. Wasserstoff, 43.72 pCt. Brom, 13.11 pCt. Sauerstoff.

Unzweifelhaft liegt demnach das Dibromadditionsproduct $C_{12}H_{14}Br_2O_3$ = Dibrommyristicin vor; Schmp. 105°.

Analoge, jedoch weit weniger beständige Verbindungen geben Chlor und Jod.

Es ist nun zunächst die Frage, ob das Myristicin als solches in den hochsiedenden Antheilen des Macisöls enthalten ist, oder ob es durch die Behandlung mit Natrium erst aus denselben entstanden ist; sowie ferner, ob neben Myristicin noch andere Körper vorhanden und welches dieselben sind.

Das Myristicin mit seinen angegebenen Eigenschaften könnte ferner als Isomyristicin aufzufassen sein, da durch das Natrium bei der hohen Temperatur eine moleculare Umlagerung ähnlich wie beim Anethol, Safrol, Apiol beim Behandeln mit gewissen Agentien hätte stattfinden können. Es ist aber das Myristicin mit allen seinen angegebenen Eigenschaften bereits im Rohöl vorhanden; denn bei strenger Winterkälte (ca. 17°) lässt sich das Oel im Freien zum theilweisen Erstarren bringen, und die Krystalle könnten durch Filtration und Pressen gereinigt werden. Sie besitzen denselben Schmelzpunkt und Siedepunkt wie das über Natrium destillirte Myristicin.

Neben dem Myristicin ist im Rohöl noch ein phenolartiger Körper in geringen Mengen vorhanden, welcher mit Eisenchlorid die grüne Reaction giebt; ferner erwähne ich noch, dass beim Oeffnen des Vacuumapparats das ganze Oel, soweit die Natriumverbindung das Siedekölbchen bedeckte, prachtvoll dunkelblaugrün durch den Sauerstoff der Luft gefärbt wurde. Die Untersuchungen über diesen Körper sind noch nicht abgeschlossen.

Behandelt man die hochsiedenden Antheile des Macisöls, welche bis 114° nicht destillirten, genau so wie die »hochsiedenden Antheile«,

welche ich direct bekommen hatte, so gelangt man zu demselben Myristicin; man muss nur durch Destillation die zuerst übergehenden Antheile, welche Myristicol enthalten, entfernen. Es sind in Macisöl ungefähr 22 pCt. Myristicin enthalten.

Gladstone untersuchte diese hochsiedenden Antheile, da sie sich zersetzen, nicht weiter. Wright giebt die Formel $C_{10}H_{13}O_2$ an, welche erfordert 72.73 pCt. Kohlenstoff, 7.88 pCt. Wasserstoff, 19.39 pCt. Sauerstoff.

Man erkennt, wie stark dieses Product noch verunreinigt gewesen sein muss und wie weit man hinter der wahren Zusammensetzung zurückblieb.

Unzweifelhaft enthält das Myristicin eine ungesättigte Seitenkette. Oxydationsversuche, welche darauf ausgingen, diese Seitenkette abzuoxydiren, haben vollkommen zu Resultaten geführt. Ueber den erhaltenen neuen Aldehyd und die neue Säure werde ich in der nächsten Mittheilung berichten.

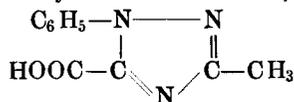
Greifswald, im Juni 1890.

278. J. A. Bladin: Ueber die Oxydation der Phenylmethyltriazolcarbonsäure I. — α -Phenyltriazolcarbonsäure.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Knorr und Laubmann haben gezeigt¹⁾, dass die Pyrrolverbindungen durch Kaliumpermanganat vollständig verbrannt werden, dass aber die von Knorr entdeckten Pyrazolverbindungen gegen dieses Oxydationsmittel beständig sind; der Pyrazolkern wird nämlich dabei nicht gesprengt, sondern nur die an diesen gebundenen, offenen Ketten werden zu Carboxylgruppen oxydirt. Der Pyrazolkern ist mithin in dieser Hinsicht beständiger als der Pyrrolkern, d. h. bei einem fünfgliedrigen Kerne mit 2 Stickstoffatomen ist die Bindung zwischen den Atomen fester als bei einem mit nur einem Stickstoffatom. Aber wie verhält sich der Triazolkern, welcher 3 Stickstoffatome hat, gegen Kaliumpermanganat?

Um diese Frage zu beantworten, habe ich die früher von mir beschriebene Phenylmethyltriazolcarbonsäure²⁾



¹⁾ Diese Berichte XXII, 172.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1547.