

67. Ernst Erdmann: Ueber einige Ester und einen krystallisirten Pseudoester des Rhodinols.

[Aus dem Erdmann'schen Privatlaboratorium in Halle a. S.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Als Rhodinol bezeichne ich den Alkohol $C_{10}H_{18}O$, welcher im Rosenöl zuerst in Th. Poleck's Laboratorium von Eckart¹⁾ aufgefunden und in neuerer Zeit durch einige von meinem Bruder²⁾ dargestellte Derivate scharf charakterisirt worden ist, insonderheit durch das für die Identificirung dieses Alkohols vorzüglich geeignete Rhodinoldiphenylurethan vom Schmp. 82°.

Wie wenig förderlich für wissenschaftliche Erkenntniss mir die Controverse um einen Namen auch erscheint, zweifellos hat doch die Bezeichnung »Rhodinol« für den Hauptbestandtheil des Rosenöles nach der neuerlichen Erklärung Poleck's³⁾ und der ausführlichen Darlegung meines Bruders⁴⁾ am meisten Anspruch auf die allgemeine Anerkennung der Wissenschaft, selbst gegen den Einspruch der durch Bertram und Gildemeister⁵⁾ vertretenen Industrie.

Die Ester, welche Rhodinol mit den Säuren der Fettreihe bildet, sind, soweit bekannt, flüchtig. Ich habe eine Anzahl solcher Ester dargestellt.

Ausser dem bereits beschriebenen Rhodinolacetat⁶⁾ erhielt ich das Butyrat vom Siedepunkt 142—143° bei 13 mm, das Isobutyrat vom Siedepunkt 135—137° bei 13 mm, das Isovalerianat vom Siedepunkt 135—138° bei 7 mm und als Ester einer höheren Fettsäure das Palmitat vom Siedepunkt ca. 260° bei 12 mm. Zur Darstellung dieser Ester diente mir die von meinem Bruder⁷⁾ beschriebene empfehlenswerthe Methode, nach der man das betreffende Säurechlorid auf Rhodinol bei Gegenwart von wasserfreiem Pyridin einwirken lässt. Der Mechanismus dieser Reaction verläuft so, dass sich bei dem Eintröpfeln des Säurechlorids in die abgekühlte Mischung von Rhodinol und Pyridin ein Additionsproduct von Säurechlorid und Pyridin⁸⁾ bildet. Dieses scheidet sich als krystallinische, weisse, bei höherer Temperatur sich röthende Masse aus, sodass die Flüssigkeit

1) Arch. Pharm. 229, 355.

2) H. Erdmann, Journ. für prakt. Chem. 56, 8.

3) Journ. für prakt. Chem. 56 (1897), 515; diese Berichte 31, 29.

4) Journ. für prakt. Chem. 53 (1896), 42; 56, 44.

5) Journ. für prakt. Chem. 53, 235; 56, 506.

6) Monnet & Barbier, Compt. rend. 117, 1092; Fr. Heusler. Die Terpene, Braunschweig 1896.

7) Journ. für prakt. Chem. 56, 14.

8) Vgl. M. Dennstedt & Zimmermann, diese Berichte 19, 75.

meist breiartig erstarrt. Beim Erwärmen findet dann die Umsetzung mit dem Rhodinol in Ester und salzsaures Pyridin statt. Hierzu genügt bei den Chloriden der niederen Fettsäuren 1—2-stündiges Erwärmen im kochenden Wasserbade, während die Bildung des Palmitates zur Vervollständigung der Reaction eine etwas höhere Temperatur erfordert.

Die Esterificirung nach dieser Methode verläuft sehr vollständig; das Product muß aber sorgfältig gewaschen und fractionirt werden, damit es nicht Spuren von Chlor enthält, welche das gegen Chlor so empfindliche (Rhodinol¹⁾) auch bei dieser Reaction leicht aufnimmt.

Als Beispiel diene die Darstellung des Isovalerianates und des Palmitates.

24 g Isovalerylchlorid wurden in eine mit Eis abgekühlte Mischung aus 22.5 g Rhodinol und 18 g getrocknetem Pyridin eingetropt. Eine weiße, theilweise röthlich gefärbte Krystallmasse schied sich aus. In einem mit Stopfen und Glasrohr versehenen Kölbchen wurde 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, dann wurde Wasser zu der Schmelze gegeben und das Oel mit etwas Aether extrahirt; die ätherische Lösung wurde nach einander mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, der Aether abdestillirt und das rückständige Oel im Vacuum fractionirt. Nach wenigen Tropfen Vorlauf blieb das Thermometer constant; bei 7 mm Druck und 137—138° ging der Valeriansäurerhodinolester über, welcher durch nochmalige Fractionirung völlig rein erhalten wird. —

Behufs Darstellung des Palmitates wurden zu 2 Gewichtstheilen Pyridin und 3 Gewichtstheilen Rhodinol allmählich 5 Gewichtstheile Palmitylchlorid gegeben, und diese Mischung 1/4 Stunde lang im Oelbade auf 130—140° erhitzt. Der geringe Ueberschuss von Rhodinol wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben, aus dem Destillationsrückstand das Oel mit Aether extrahirt und in gleicher Weise wie oben gereinigt. Der Palmitinsäureester des Rhodinols ist ein dickflüssiges, helles, fast geruchloses Oel, welches im Vacuum (12 mm) erst bei ca. 260° überdestillirt, sich aber trotz der hohen Temperatur dabei nicht zersetzt, wie folgende Analyse zeigt:

0.3509 g Sbst.: 1.0202 CO₂, 0.3777 H₂O.

C₂₆H₄₈O₂. Ber. C 79.53, H 12.32.

Gef. » 79.34, » 12.04.

Die genannten Rhodinolester haben kein erhebliches Interesse, da sie flüssig sind und auch bei directer Abkühlung nicht erstarren; die wohlriechenden Eigenschaften dieser Ester schwinden mehr und mehr mit steigendem Molekulargewichte der Säuren. Beim Erwärmen mit Pyridin und Diphenylharnstoffchlorid geben sie keine krystallisirte

¹⁾ Vgl. Journ. für prakt. Chem. 56, 4: 56, 36.

Verbindung; zur Bildung des Rhodinoldiphenylurethans ist freies Rhodinol erforderlich. — Auch der schon beschriebene¹⁾ Benzoëssäureester, der sich nach gleicher Methode leicht darstellen lässt, ist flüssig.

Indessen giebt es eine Säure der aromatischen Reihe, welche mit Rhodinol einen festen Ester von grosser Krystallisationsfähigkeit liefert; durch diese Eigenschaft, sowie durch die Leichtigkeit, mit welcher der Ester sich bildet und auch wieder in seine Componenten spalten lässt, kann er für die Chemie des Rhodinols ein weit grösseres Interesse beanspruchen. Es ist dies der Rhinolester der Opian-säure.

Darstellung des Opiansäurerhinolesters.

Erhitzt man 20 g Opiansäure²⁾ mit dem gleichen Gewichte Rhodinol im Oelbade unter Umrühren mit einem Thermometer über 100°, so verflüssigt sich der Inhalt. Bei 120° ist eine klare Schmelze entstanden, welche bei 130° Gasblasen zu entwickeln anfängt; erhält man die Temperatur auf 130—135°, so wird die Reaction bald lebhaft, man erkennt an gelegentlichem Spratzen, dass sich Wasser abspaltet. Nach 20 Minuten ist die Hauptreaction vorüber; man erhitzt unter beständigem Rühren noch 10 Minuten lang und nimmt die Schmelze dann heraus, da bei längerem Erhitzen Nebenreactionen eintreten. Der entstandene, dicke, helle Syrup wird nach dem Erkalten in 100 ccm 5-procentige Sodalösung eingetragen. Nach einigem Rühren erstarrt die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei.

Diese Krystallmasse wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, auf Thon getrocknet und aus Ligroïn umkrystallisirt. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man dann noch aus Alkohol um.

Die neue Substanz ist in Benzol und Aether sehr leicht löslich, ebenso löst sie sich leicht in der gleichen Gewichtsmenge heissen Alkohols; in kaltem Alkohol ist sie indessen nur mässig löslich, sodass auch eine 6-procentige alkoholische Lösung beim Erkalten noch krystallisirt. Am schwersten löst sie sich in kaltem Ligroïn; dieses Lösungsmittel ist zum Umkrystallisiren sehr geeignet. Aus der achtfachen Menge heissen Ligroïns erhält man den Körper in centrisch angeordneten weissen Krystallen von Silberglanz, die unter dem Mikroskop als Prismen von rechteckigem Querschnitt erscheinen, während aus Alkohol lange, feine und spitz zulaufende Nadeln in Büscheln anschliessen, etwas verschieden von den breiteren und oblongen Krystallen aus Ligroïn.

¹⁾ H. Erdmann, Journ. für prakt. Chem. 56, 14.

²⁾ Ich benutzte die käufliche Opiansäure, sowohl solche, welche aus Nareotin hergestellt war, als auch die billigere aus Hydrastin gewonnene.

Der Schmelzpunkt liegt bei 48.5°.

Die Zusammensetzung ist C₂₀H₂₆O₅.

0.2067 g Subst.: 0.5259 CO₂, 0.1424 H₂O.

Ber. C 69.34, H 7.56.

Gef. » 69.30, » 7.71.

Dass wirklich ein Opiansäureester des Rhodinols vorliegt, ergab die Verseifung. 7.5 g der Krystalle wurden in der 4-fachen Menge lauwarmen Alkohols gelöst und eine Lösung von 4 g Aetzkali in 4 ccm Wasser hinzugefügt. Unter spontaner Erwärmung findet augenblicklich Verseifung statt.

Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein leichtes Oel ab, welches mit Hilfe von Aether isolirt wurde.

Sein Siedepunkt war der des reinen Rhodinols, nämlich 110.5 — 111° bei 10 mm Druck¹⁾. Identificirt wurde es noch durch Darstellung des Rhodinoldiphenylurethans²⁾, welches in guter Ausbeute und sofort in reinem Zustande erhalten wurde (Schmp. 82°). Das andere Spaltungsproduct des Opiansäureesters wurde durch Ansäuern der alkalischen Lösung erhalten: 3.77 g Opiansäure vom Schmp. 146° wurden zurückgewonnen. Der Opiansäurerhodinolester war also glatt in seine Componenten zerfallen.

Nach Bildungsweise und Eigenschaften ist der neue Körper ein Pseudoester. Die Untersuchungen von Wegscheider³⁾, dem wir die nähere Kenntniss dieser interessanten Körpergruppe verdanken, machen es sehr wahrscheinlich, dass dem Rhodinolester die Formel

(CH₃O)₂C₆H₂ $\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ zukommt. Es stimmt hiermit die

Beobachtung überein, dass der Ester bereits beim Kochen mit Wasser gespalten wird, wenn auch seine Beständigkeit gegen kochendes Wasser grösser ist als die des Opiansäuremethyl- und Opiansäureäthyl- ψ -esters⁴⁾.

1 g reiner Opiansäurerhodinolester wurde mit 30 ccm Wasser am Rückflusskühler gekocht. Nach einer Stunde war die Reaction des Wassers stark sauer gegen Lakmus, ein intensiver Geruch nach Rhodinol machte sich bemerkbar. Nach dem Erkalten wurde mit Sodalösung behandelt; während sich aus der alkalischen Lösung etwas Opiansäure ausfällen liess, wurden 0.7 g des unveränderten ψ -Esters als harte Krystallmasse zurückgewonnen. Aus diesem Versuche folgt,

¹⁾ Durch ein Versehen in der Druckerei steht im Journ. f. prakt. Chem. 56, S. 3 »bei 16 mm Druck« anstatt »bei 10 mm Druck«, was ich hiermit berichtige.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 56, 8.

³⁾ Monatsh. für Chem. 13, 252, 702.

⁴⁾ Liebermann und Kleemann, diese Berichte 20, 881; Wegscheider, Monatsh. für Chem. 13, 261.

dass der Rhodinol- ψ -ester der Opiansäure sich zwar beim Kochen mit Wasser in seine Componenten zersetzt, dass diese Zersetzung aber nur langsam stattfindet. Eine Reinigung des ψ -Esters von beigemengtem Rhodinol, von Kohlenwasserstoffen und anderen flüchtigen Verbindungen kann daher durch Abtreiben mit Wasserdampf ohne sehr bedeutende Einbusse erfolgen. — Erhitzt man den Rhodinol- ψ -ester stundenlang für sich, ohne Anwesenheit von Wasser, so findet schon bei 90° eine sehr allmähliche Abnahme des Gewichtes statt; die Krystalle gehen dabei in ein nicht mehr erstarrendes Oel über. Infolgedessen wird die Ausbeute an dem krystallisirten Ester verringert, wenn man die Schmelze von Opiansäure und Rhodinol zu lange erhitzt.

Der beschriebene Opiansäurerhodinol- ψ -ester wird sich weniger zur Abscheidung kleiner Mengen Rhodinol aus ätherischen Oelen eignen, — dafür ist das Rhodinoldiphenylurethan geeigneter; er bietet aber ein bequemes und einfaches Mittel dar, um reines Rhodinol für wissenschaftliche Zwecke darzustellen.

Ich bemerke noch, dass Linalool mit Opiansäure ebenfalls einen Ester bildet; derselbe konnte indessen nicht in fester Form erhalten werden.

68. L. Tehúgaeff: Untersuchungen über optische Activität.

(Aus dem chemischen Laboratorium des bacteriologischen Instituts zu Moskau.)

[Erste Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 18. Februar.)

I.

Bekanntlich hat zuerst Ph. G^uye die Aufmerksamkeit der Chemiker auf quantitative Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen und der Zusammensetzung der betreffenden asymmetrischen Moleküle gelenkt. Dieser Forscher äusserte die Vermuthung, dass das Drehungsvermögen jeder activen Substanz, welches, wie es selbstverständlich erscheint, ihrem Asymmetriegrade proportional sein soll, nur durch die Masse der Radicale, welche mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatome verbunden sind, bedingt sei.

Diese Vermuthung suchte er zu rechtfertigen, indem er den Asymmetriegrad des Moleküls durch eine besondere Massenfunction, das sogen. Asymmetrieproduct, ausdrückte und die parallel verlaufende Veränderung der berechneten Werthe dieser Function und der beob-

¹⁾ Zuerst in der Sitzung der Chem. Abth. der Moskauer Naturforscher-Gesellschaft im Februar 1897 mitgetheilt, später ausführlicher im October 1897.