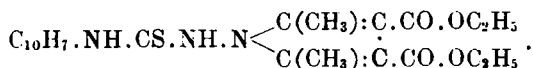


*N*- $\alpha$ -Naphthylthioharnstoff-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester],



Das zu diesem Versuch benutzte Naphthylsenföl wurde nach A. W. v. Hofmanns Methode aus  $\alpha$ -Naphthylamin und Schwefelkohlenstoff dargestellt. Dabei zeigte sich, daß das Senföl, welches aus dem zunächst gebildeten Naphthylthioharnstoff durch Einwirkung von Phosphorsäure gebildet worden war, am vorteilhaftesten durch überhitzten Wasserdampf abgeblasen wird.

Erhitzt man molekulare Mengen Naphthylsenföl (8.3 g) und *N*-Amidodimethylpyrroldicarbonensäureester (3.2 g) mit absolutem Alkohol (65 ccm) 9 Stunden lang am Rückflußkühler, so scheiden sich aus dem Reaktionsgemisch innerhalb 24 Stunden 2.9 g des Thioharnstoffderivates ab. Verwendet man dagegen, unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen, das Doppelte des Senföls, so steigt die Ausbeute an unserem Additionsprodukt auf 70 % der Theorie.

Der ausgeschiedene *N*- $\alpha$ -Naphthylthioharnstoff-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester] ist leicht löslich in Äthyl-, Methylalkohol und in Eisessig, weit schwerer in Äther und Benzol und schwierig in Ligroin. Zur Analyse wurde das Präparat aus Benzol, dem eine geringe Menge absoluten Alkohols zugesetzt worden war, umkrystallisiert. Die reine Verbindung schmilzt unter Gelbfärbung bei 183°.

0.1299 g Subst.: 0.2973 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O. — 0.2210 g Subst.: 18.8 ccm N (15°, 739 mm). — 0.1911 g Subst.: 0.0994 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 62.8, H 5.7, N 9.6, S 7.3.

Gef. » 62.4, » 6.1, » 9.8, » 7.1.

#### 684. Hans und Astrid Euler: Alkohole und Harzsäuren im Blattfirnis von *Alnus glutinosa*.

[Aus dem Laboratorium für Allgemeine und Organische Chemie der Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 21. November 1907.)

Die Blattwache oder nicht benutzbaren Bestandteile der Blattcuticula sind im allgemeinen ihrer chemischen Natur nach wenig erforscht. Étard isolierte zwar aus Blattwachsen zahlreiche, von ihm als Phytosterine bezeichnete Stoffe<sup>1)</sup>, welche indessen meist alipha-

<sup>1)</sup> Compt. rend. **114**, 231 und 364 und: La Biochimie et les Chlorophylles, Paris.

tische Wachsalkohole zu sein scheinen, soweit man nach seinen analytischen Resultaten urteilen darf.

Besonders um die gegenseitige Stellung der echten aliphatischen Wachsalkohole und der zweifellos cyclisch gebauten Stoffe mit Cholesterinreaktionen in Blattüberzügen zu ermitteln, wurde eine Untersuchung der wachsartigen Cuticulasekrete unserer Laubblätter und zwar zunächst der Erle in Angriff genommen.

Im Folgenden soll das Ausgangsmaterial beschrieben werden.

Die in jungem Zustande klebrigen Blätter von *Alnus glutinosa* fühlen sich im Herbst ziemlich trocken an; der dünne Firnis, welcher sie bedeckt, läßt sich durch rasches Behandeln der frischen Blätter mit lauwarmem Benzol-Toluol leicht abwaschen, wobei Stoffe aus dem Blattinnern, Chlorophyll usw., höchstens spurenweise mitfolgen.

Der mit Natriumsulfat getrocknete Extrakt von etwa 10 kg im September geernteter Blättern lieferte 40 g eines harten, dunkel grünlichgrauen Lackes, welcher fast keine mit Wasserdampf übergehenden Stoffe enthielt. In warmem Benzol ist das Harz sehr leicht löslich; aus dieser konzentrierten Lösung fällte Äther einmal den unten als Glutinol beschriebenen, schwerer löslichen Alkohol sandig-krystallinisch aus; bei allen anderen Darstellungen war jedoch dieser Körper nicht in nennenswerter Menge vorhanden, und Äther erzeugte keinen Niederschlag, ebensowenig Alkohol. Das Rohharz wurde nun durch Auskochen mit Petroläther in zwei Fraktionen zerlegt: 1. eine unlösliche, deren Menge etwa ein Drittel des ganzen betrug und die aus einer, vorläufig als Glutinsäure bezeichneten amorphen Harzsäure (oder Mischung isomerer Säuren),  $(C_{28}H_{44}O_7)_x$ , bestand; 2. eine lösliche Fraktion, welche neben einem gut krystallisierenden Wachsalkohol, dem Glutinol,  $C_{14}H_{28}O$  (das Rohprodukt enthält 10% desselben in freiem Zustande), als Hauptbestandteil eine amorphe, mit dem eben erwähnten Alkohol teilweise veresterte Harzsäure,  $(C_{28}H_{48}O_5)_x$ , enthielt, die vorläufig Glutinolsäure genannt werden mag. Daß der Glutinolester neben der freien Säure in der erwähnten Rohfraktion vorliegt, wird dadurch wahrscheinlich, daß letztere, welche amorph ist und sich in wäßrigem Ammoniak leicht löst, nach dem Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure und Lösen in Alkohol schnell zu einem Krystallbrei erstarrt, woraus sich noch (3 g) Glutinol gewinnen läßt; nach Entfernen des letzteren blieb die Säure völlig amorph.

Die Eigenschaften der isolierten Harzbestandteile sind folgende:

Glutinol,  $C_{14}H_{28}O$ , ist ein farbloser, gesättigter, in Alkohol, Äther und zumal in Benzol leicht löslicher Alkohol. Sehr konzentrierte Benzollösung erstarrte fast kolloidal. Aus Alkohol scheiden sich voluminöse, feinblättrige Krystallflocken breiförmig ab. Am besten

wird der Körper durch Krystallisation aus Petroläther, worin er etwas weniger leicht löslich ist, gereinigt und von den klebrig-harzigen Beimengungen befreit. Schmp. 70—71°.

0.1539 g Sbst.: 0.4460 g CO<sub>2</sub>, 0.1737 g H<sub>2</sub>O. — 0.1466 g Sbst.: 0.4250 g CO<sub>2</sub>, 0.1701 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O. Ber. C 79.12, H 13.13.  
Gef. » 79.03, 79.07, » 12.65, 13.01.

Der Wasserstoffgehalt wurde etwas niedriger gefunden, als die Formel verlangt; es ist dies wohl durch geringe Beimengungen ungesättigter Körper bedingt, worauf auch die Bestimmung der Jodzahl schließen ließ. Das analysierte Präparat verbrauchte nämlich nur 5% seines Gewichtes an Jod, und der reine Alkohol muß demnach gesättigt sein. Er gibt nicht Salkowskis Cholesterinreaktion. Wenn sich der ermittelte Wasserstoffgehalt bestätigt, muß Glutanol entweder cyclisch gebaut sein oder die Formel ist zu verdoppeln. Die Versuche, eine Entscheidung über die Molekulargröße zu bringen, durch Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol, sowie der Siedepunkterhöhung in Benzol und in Alkohol, lieferten wegen Assoziationserscheinungen keine eindeutigen Resultate. Bei den Versuchen mit Alkohol stört auch die Absorption der gelösten Wasserspuren durch das Glutanol.

Glutanol, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>(?). Es wurde oben erwähnt, daß ein Präparat des Blattlacks von Alnus einen in Äther schwer löslichen, gut krystallisierenden Körper enthielt. Im allgemeinen verhielt sich diese Verbindung dem Glutanol ähnlich, unterschied sich aber davon durch geringere Löslichkeit und höheren Schmelzpunkt, 76°. Die Analyse führte zur Formel C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, jedoch ist eine Bestätigung durch weitere Analysen, wozu gegenwärtig das Material fehlt, wünschenswert. Wie Glutanol ist Glutanol ein gesättigter Alkohol und gibt nicht die Cholesterinreaktion.

0.1023 g Sbst.: 0.2798 g CO<sub>2</sub>, 0.1017 g H<sub>2</sub>O. — 0.1007 g Sbst.: 0.2746 g CO<sub>2</sub>, 0.0948 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.23, H 11.60.  
Gef. » 74.58, 74.37, » 11.14, 10.56.

Die Wasserstoffwerte wie das Verhalten gegen Jodlösung lassen wie beim Glutanol auf geringe Mengen ungesättigter Beimengungen schließen.

Glutinolsäure, (C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>)<sub>x</sub>, wurde nur amorph erhalten und schmilzt zu einem bräunlichen, durchsichtigen Glas. Verschiedene Fraktionen zeigten dieselbe Zusammensetzung. Die Säure erweichte über 80° und zeigte keinen bestimmten Schmelzpunkt; es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, daß eine Mischung von Isomeren vorliegt. Die Säure gibt intensiv Salkowskis Cholesterinreaktion, ebenso ihre Dijodverbindung (vergl. unten).

0.1985 g Sbst.: 0.5258 g CO<sub>2</sub>, 0.1887 g H<sub>2</sub>O. — 0.1916 g Sbst.: 0.5080 g CO<sub>2</sub>, 0.1750 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 72.33, H 10.44.  
Gef. > 72.25, 72.32, > 10.66, 10.24.

Durch Titrieren der in Amylalkohol gelösten Säure mit 0.12-*n*. Barytlösung ergab sich das Säureäquivalent zu 1150. Da die einfachste Molekularformel 464.5 ist, muß sie wenigstens verdoppelt werden. Die Säure nahm 49.7 Gewichtsprozent Jod auf, entsprechend 231 g pro C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> = 464.5; der für eine Äthylenbindung berechnete Wert ist 254 g Jod.

Glutinsäure, (C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub>), ist wie die vorige amorph und verhält sich beim Erhitzen völlig ähnlich. Dieser wasserstoffreichste Bestandteil des Alnus-Lackes zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit in Petroläther aus und läßt sich dadurch von dem vorher erwähnten und ihrem Ester trennen. Die Säure wurde nicht esterifiziert.

Bezüglich der Einheitlichkeit dieser Säure gilt das unter der vorigen Gesagte. Die Salkowskische Reaktion wird gleichfalls sehr schön erhalten.

0.0764 g Sbst.: 0.1915 g CO<sub>2</sub>, 0.0625 g H<sub>2</sub>O. — 0.1464 g Sbst.: 0.3636 g CO<sub>2</sub>, 0.1159 g H<sub>2</sub>O. — 0.1835 g Sbst.: 0.4571 g CO<sub>2</sub>, 0.1484 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 68.24, H 9.02.  
Gef. > 68.36, 67.73, 67.94, > 9.17, 8.88, 9.07.

Die beiden ersten Analysen beziehen sich auf verschiedene Fraktionen des unverseiften, nur mit Petroläther ausgekochten Harzes, die letzte auf ein als weiße Flocken durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung erhaltenes Präparat. Die Aciditätsbestimmung in alkoholischer Lösung ergab als Säureäquivalentzahl 667, die rund nur die Hälfte der für Glutinsäure ermittelten beträgt. Eine Bestimmung der Hüblschen Jodzahl ergab, daß Glutinsäure 52.5% ihres Gewichtes an Jod absorbierte, oder 258 g Jod pro Gramm. C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub> = 492.4, in naher Übereinstimmung mit dem für J<sub>2</sub>, also eine Äthylenbindung, berechneten Wert 254.

#### Zusammenfassung.

Im Blattfirnis alter Alnus-Blätter finden sich zwei krystallisierende, gesättigte Alkohole, welche die Cholesterinreaktion nicht geben, ferner in größerer Menge zwei amorphe, ungesättigte Harzsäuren (oder Gruppen isomerer Säuren), welche Cholesterinreaktionen sehr ausgeprägt aufweisen.

Ein Vergleich der analytisch ermittelten Atomverhältnisse:

Alkohole { C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, Säuren { C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>, C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub>.

läßt die Regelmäßigkeit erkennen, daß beide Alkohole sowie beide Säuren unter sich in völlig analoger Weise abweichen; die Säuren sind indessen verhältnismäßig wasserstoffärmer als die Alkohole und zwar um 2 Wasserstoff- auf 28 Kohlenstoffatome. In Übereinstimmung hiermit zeigt das Absorptionsvermögen der Säuren gegenüber Jod, daß sie eine Doppelbindung auf 28 Kohlenstoffatome enthalten.

Von allgemeinem Interesse scheint uns die Beziehung, welche zwischen diesen aller Wahrscheinlichkeit nach cyclischen Stoffen des Blattüberzuges und den in gleicher Weise auftretenden, sicher aliphatischen Wachsalkoholen besteht. Man dürfte berechtigt sein, hier Übergänge anzunehmen, welche mit denjenigen zwischen aliphatischen Terpenalkoholen und cyclischen Terpenen vergleichbar sind.

Frl. stud. phil. S. Montelius danken wir für die Hilfe bei der Darstellung des Materials.

### 685. H. Rupe und E. Hinterlach: Über die Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte Verbindungen.

[Zweite Mitteilung.]

(Eingegangen am 21. November 1907.)

Von Rupe in Gemeinschaft mit Lotz<sup>1)</sup> und mit Schlochoff<sup>2)</sup> ist gezeigt worden, daß Semicarbazid sich an die in der  $\alpha$ ,  $\beta$ -Stellung befindliche Kohlenstoffdoppelbindung ungesättigter Ketone anlagern kann; indem gleichzeitig ein zweites Semicarbazidmolekül sich in gewohnter Weise mit der Carbonylgruppe vereinigt, entstehen die von uns Semicarbazid-Semicarbazone genannten Verbindungen<sup>3)</sup>. In der vorliegenden Arbeit sollten die Grenzen dieser Reaktion festgestellt werden. Es hat sich ergeben, daß diese sehr eng gezogen sind, und daß die Additionsfähigkeit des Semicarbazides bei weitem nicht an jene des Hydroxylamins heranreicht. Denn das Hydroxylamin ist bei seinen Anlagerungen, wie dies in der letzten Zeit beson-

<sup>1)</sup> Rupe und Lotz, diese Berichte **36**, 2802 [1903].

<sup>2)</sup> Rupe und Schlochoff, diese Berichte **36**, 4377 [1903].

<sup>3)</sup> Kurze Zeit darauf haben O. Wallach und Fr. Collmann (Ann. d. Chem. **331**, 327 [1904]) das Semicarbazid-Semicarbazon des Campherphorons beschrieben. Dieser Befund ist interessant, weil es sich hier um ein cyclisches Keton handelt, allerdings mit der doppelten Bindung in der Seitenkette, wie im Pulegon. Rupe und Schlochoff haben seinerzeit schon gefunden, daß Pulegon nur ein Monosemicarbazon liefert.