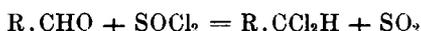


Zuhilfenahme der Vakuumdestillation bei der Isolierung ($K_{p_{13}} = 163^{\circ}$) leicht gelang. Wir haben uns davon überzeugt, daß auch direkt aus dem Piperonal unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregel die beiden Verbindungen mittels Phosphorpentachlorid in sehr guter Ausbeute erhalten werden können.

Wir hatten unsere Versuche dann noch in in der Richtung fortgesetzt, zu prüfen, ob die Reaktion



verallgemeinerungsfähig und vorteilhaft sei. Die Erwartung, in solchen Fällen, wo die entsprechenden Dichloride infolge geringer Beständigkeit schwer zugänglich sind, dieselben so leichter zu gewinnen, hat sich bisher nicht erfüllt.

Benzaldehyd lieferte in fast quantitativer Ausbeute Benzylchlorid, aus Salicylaldehyd entstand, wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Disalicylid.

Das Anisalchlorid erwies sich als sehr unbeständig; es konnte eine ihm entsprechende Verbindung vom $K_{p_{14}} 125-130^{\circ}$ erhalten werden, aber nicht analysenrein. Sehr häufig wurde bei der Reinigung durch Vakuumdestillation der größere Teil oder fast alles in weitgehender Weise unter Abspaltungsercheinungen in hochkomplexe Verbindungen verwandelt.

Auch die Einwirkung auf Acetaldehyd, Paraldehyd und Aceton verlief nicht in der erwarteten Weise. Die beiden ersten lieferten statt des Äthylenchlorids ($K_p 59^{\circ}$) ein von Thionylechlorid schwer zu trennendes Gemenge, dessen K_p bei $118-125^{\circ}$ lag.

Aus Aceton, das lebhaft reagierte, entstand auch keine Spur Dichlorpropan; bei der Destillation erfolgte tiefgreifende Zersetzung.

Berlin, 25. Mai 1908.

327. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle. (Über Elemicin und Iso-elemicin.)

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1908.)

I. Elemicin.

In einer Mitteilung über die hochsiedenden, spezifisch schweren Anteile des Elemiöls¹⁾ konnte gezeigt werden, daß der Hauptbestandteil der in Wasser untersinkenden Anteile dieses Öls ein ätherartiges Benzolderivat ist, das sich von der Gallussäure ableitet. Dieser Hauptbestandteil wurde Elemicin genannt; letzteres enthält also einen

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1768 [1908].

Benzolkern, in dem in Nachbarstellung drei Wasserstoffatome durch Methoxygruppen ersetzt sind und in der *p*-Stellung zu der mittelständigen Methoxygruppe eine ungesättigte Seitenkette vorhanden ist. Über letztere konnte damals nichts Näheres angegeben und nur die Vermutung ausgesprochen werden, daß in ihr vielleicht eine Allylgruppe vorhanden ist; unbestimmt blieb demnach sowohl die Lage der doppelten Bindung, als auch die Anzahl der Kohlenstoffatome in dieser ungesättigten Seitenkette. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde sowohl aus dem Elemicin, als auch aus dem mit Natrium behandelten Elemicin, das ich von nun ab mit Iso-elemicin bezeichnen will, schließlich dieselbe Säure $C_{10}H_{12}O_5$ vom Schmp. 169° , die identisch ist mit der Trimethylgallussäure, erhalten. Jedoch auch Safrol und Isosafrol liefern dieselbe Piperonylsäure, so daß aus obigem Oxydationsbefunde immerhin nicht gegen eine Verschiebung der doppelten Bindung bei der Einwirkung von Natrium geschlossen werden kann.

Um die Frage zu entscheiden, ob bei der Behandlung mit Natrium aus dem Elemicin eine Verbindung entsteht, die sich nur durch Verschiebung der doppelten Bindung unterscheidet, wurden sowohl das Elemicin, als auch Isoelemicin der Oxydation mit Ozon unterworfen.

Trimethyl-homogallusaldehyd, $C_{11}H_{14}O_4$, und
Trimethyl-homogallussäure, $C_{11}H_{14}O_5$.

10 g Elemicin werden in Benzol gelöst, etwas Wasser hinzugesetzt und alsdann ein lebhafter Strom von Ozon 4 Stunden lang hindurchgeleitet. Alsdann werden die entstandenen Ozonide durch Wasserdampf zersetzt, wobei teilweise ein Aldehyd, teilweise die zugehörige Säure entsteht. Man schüttelt den wäßrigen Rückstand mit Äther aus und entzieht dem Äther durch Sodalösung die Säure. Der Äther hinterläßt nach dem Absieden ein indifferentes Öl, das zur weiteren Reinigung mit Bisulfit geschüttelt wurde. Die sich ausscheidende feste Bisulfitverbindung wurde mit Soda zersetzt und mit Wasserdampf behandelt. Der Siedepunkt des in Freiheit gesetzten Aldehyds liegt bei $Sdp_{10} = 162-165^\circ$ (der Schmelzpunkt des Semicarbazons wurde bei 188° gefunden); jedoch entsteht dieser Aldehyd nur in sehr geringer Menge, er stellt den Trimethyl-homogallusaldehyd dar; in besserer Ausbeute entsteht die

Trimethyl-homogallussäure, $C_{11}H_{14}O_5$,

die in obiger alkalisch-wäßriger Lösung enthalten ist. Zu ihrer Reinigung wird die in Freiheit gesetzte Säure in Methylalkohol gelöst und verestert. Der Ester zeigt den $Sdp_{10} = 172-182^\circ$, $d_{20} = 1.153$. Verseift gibt der Ester die freie Säure vom Schmp. $119-120^\circ$.

0.1126 g Sbst.: 0.2396 g CO₂, 0.0667 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₅. Ber. C 58.41, H 6.20.

Gef. » 58.03, » 6.58.

Aus diesem Oxydationsergebnis ist zu schließen, daß sich die doppelte Bindung in der ungesättigten Seitenkette des Elemicins in der β, γ -Stellung befindet, ein Umstand, der für eine Allylgruppe spricht, jedoch kann die Seitenkette noch länger sein und eventuell eine Butenylgruppe vorliegen. Weitere Versuche müssen hierüber entscheiden.

II. Iso-elemicin.

Versucht man, das Elemicin über metallischem Natrium zu destillieren, so steigt der Siedepunkt, ebenso nimmt der Brechungs exponent zu, eine Erscheinung, wie wir sie z. B. beobachten bei der Destillation von Myristicin über Natrium, wobei Isomyristicin gebildet wird, sich also die doppelte Bindung aus der β, γ - in die α, β -Stellung verschiebt. Schon früher wurde erwähnt, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sowohl aus dem Elemicin wie aus dem Isoelemicin schließlich dieselbe Trimethylgallussäure entsteht. Oxydiert man jedoch das Isoelemicin mit Ozon, wie oben für das Elemicin angegeben wurde, so erhält man das Rohozonid, das wiederum mit Wasserdampf zersetzt wurde. Hierbei erhält man nun im Gegensatz zum Elemicin aus dem Isoelemicin in sehr guter Ausbeute den

Trimethyl-gallusaldehyd, C₁₀H₁₂O₄.

Die mit Wasserdampf zersetzten Ozonide werden ausgeäthert und mit Soda gewaschen. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert, Sdp₁₀. = 163—165°, erstarrt sofort, Schmp. 75° (in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt¹⁾).

0.1160 g Sbst.: 0.2618 g CO₂, 0.0692 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.23, H 6.10.

Gef. » 61.55, » 6.63.

Aus diesem Aldehyd wurde in üblicher Weise das Semicarbazon, C₁₁H₁₅O₄N₃, dargestellt; Schmp. 218°.

0.1158 g Sbst.: 0.2196 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₁₁H₁₅O₄N₃. Ber. C 52.20, H 5.90.

Gef. » 51.72, » 6.43.

0.1158 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 745 mm).

C₁₁H₁₅O₄N₃. Ber. N 16.67. Gef. N 16.81.

¹⁾ Vergl. Mauthner, diese Berichte **41**, 920 [1908].

Trimethyl-gallusaldoxim, $C_{10}H_{12}O_3 : N.OH$.

4 g Aldehyd wurden mit 6 g Hydroxylamin und 7.2 g Natriumbicarbonat 3 Stunden in alkoholischer Lösung auf ca. 50° erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert; $Sdp_{10} = 198-200^\circ$, Schmp. $82-84^\circ$.

Trimethyl-gallussäurenitril, $C_{10}H_{11}O_3N$. Das Oxim wurde mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht: $Sdp_{10} = 180-185^\circ$, fest, Schmp. 93° . Durch Verseifung dieses Nitrils wurde Trimethylgallussäure erhalten.

Diese Oxydationsprodukte des Isoelemicins bezw. ihre Derivate zeigen, daß im Isoelemicin die ungesättigte Seitenkette die doppelte Bindung in der α, β -Stellung haben muß. Hieraus ergibt sich aber, daß bei der Destillation des Elemicins über metallischem Natrium eine Verschiebung der doppelten Bindung aus der β, γ - in die α, β -Stellung stattgefunden haben muß.

Berlin, Ende Mai 1908.

328. G. Schroeter und Walter Sondag: Neue Methoden zur Darstellung von Diamyläther und Äthern höher molekularer Alkohole.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Mai 1908.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von G. Schroeter und seinen Schülern über die Methionsäure und deren Abkömmlinge¹⁾ haben wir die Einwirkung dieser Säure auf Alkohole geprüft. Wir erwarteten, hierbei Estersäuren der Methionsäure fassen zu können, solche entstehen jedoch anscheinend nicht, sind wenigstens nicht nachweisbar, vielmehr hat sich die Methionsäure als ein vorzügliches Mittel zur Ätherifizierung der Alkohole erwiesen.

Erhitzt man Methionsäure mit Methylalkohol in Druckapparaten auf 120° , so entstehen große Mengen Dimethyläther. Läßt man zu einem auf 140° erhitzten Gemisch von Äthylalkohol und Methionsäure kontinuierlich Äthylalkohol fließen, so destilliert andauernd Diäthyläther und Wasser ab; die Methionsäure bleibt in beiden Fällen, wie durch Titerproben und Wägungen von Bariummethionat-Niederschlägen nachgewiesen wurde, unverändert.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 2180 [1898]. Ann. d. Chem. **303**, 114 [1898]. Diese Berichte **38**, 3389 [1905].