

Das reine Präparat zeigt die von Betti für das 4-Nitroso-3-methylpyrazolon angegebenen Eigenschaften und schmilzt bei 230—231°.

Eine ziemlich glatte, wenn auch umständlichere Zerlegung erreicht man, wenn man 1 g des Hydrazons in 10 g konzentrierter Schwefelsäure auflöst und die citronengelbe Lösung 8 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Dabei geht die Färbung langsam in orange über. Gießt man dann alles auf 100 g Eis, so scheiden sich nach und nach weiße Krystalle aus der klaren Lösung ab, die bei 120° schmelzen. Schüttelt man sie mehrmals mit Chloroform aus, so hinterläßt der Auszug nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen bei 117° schmelzenden Rückstand, den man durch Sublimation reinigt. Man gewinnt dadurch Benzoesäure vom Schmp. 121°.

Der gelbe, verdünnt, schwefelsaure Teil wird 30-mal mit Äther extrahiert. Verjagt man dann das getrocknete Solvens und kristallisiert den Rest aus Wasser um, so erhält man wiederum reines, bei 230—231° schmelzendes Nitrosomethylpyrazolon.

Selbst wenn man das Hydrazon lange genug (71 Stunden) mit Alkohol am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt, so zerlegt sich der größte Teil des Ausgangsmaterials (75 %) in die beiden leicht zu charakterisierenden Verbindungen.

0.1215 g Sbst.: 0.1690 g CO₂, 0.0469 g H₂O. — 0.0548 g Sbst.: 16.0 cem N (20°, 741 mm).

C₄H₅O₂N₃. Ber. C 37.75, H 3.97, N 33.12.

Gef. » 37.93, » 4.28, » 33.17.

373. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle (Feststellung der Konstitutionsformel des Elemicins und Iso-elemicins, C₁₂H₁₆O₃).

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

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

Zwei Mitteilungen¹⁾ an diese Gesellschaft beschäftigten sich mit einem Bestandteil des Elemiöls, der sich durch hohes Molekulargewicht und hohen Siedepunkt auszeichnete. Derartig spezifisch schwere Verbindungen in ätherischen Ölen pflegen zu den Benzolderivaten zu gehören — es sei an das Anethol, Eugenol, Safrol, Asaron, Myristicin, Apiol usw. erinnert —; allen diesen Molekülen ist gemeinsam,

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1768, 1918 [1908].

daß sie Methoxy- oder Methylendioxy-verbindungen des Benzols sind; gleichzeitig enthalten sie als eine weitere Seitenkette des Benzolkerns in den meisten Fällen eine Propenylgruppe, sehr selten ein Allylradikal, wie im Anethol und Asaron. Neben dem großen wissenschaftlichen Interesse, das diese Moleküle hervorrufen, haben sie auch großes technisches Interesse, da sie als Muttersubstanzen vieler Riechstoffe anzusehen sind: so läßt sich aus dem Eugenol das Vanillin, aus dem Safrol das Heliotropin (Piperonal) gewinnen.

Enthalten erwähnte Moleküle die Propenylgruppe, so ist es möglich, durch Behandlung mit Alkalien resp. durch Kochen über metallischem Natrium diese Propenylgruppe in die Allylgruppe umzuwandeln; die hierbei nunmehr resultierenden Verbindungen werden als Isoverbindungen bezeichnet: so lassen sich das Eugenol in Isoeugenol, das Safrol in Isosafrol, das Myristicin in Isomyristicin, das Apiol in Isapiol usw. überführen; die umgekehrte Umwandlung, z. B. jene des Isosafrols in Safrol, dürfte mit ungleich größeren Schwierigkeiten verknüpft sein. Die Propenylderivate unterscheiden sich von den Isoderivaten, also von den Allylverbindungen, unter anderem auch dadurch, daß letztere besonders gut krystallisierende Dibromide liefern; aus diesen läßt sich die Molekulargröße bestimmen.

Wenn es auch bisher gelungen ist, bereits eine große Anzahl derartiger spezifisch schwerer Bestandteile, die zu den Benzolderivaten gehören, in den ätherischen Ölen aufzufinden, so dürfte ihr Vorkommen doch noch lange nicht erschöpfend festgestellt sein. In oben erwähnten Abhandlungen konnte ich nachweisen, daß sich im Elemiöl ein bisher unbekannter Körper findet, der zweifellos in naher Beziehung zu den oben angeführten Propenyl- bzw. Allylderivaten steht. Jedoch war es immerhin noch möglich, daß die Seitenkette eine andere ist; die Bestimmung der übrigen Substituenten sowohl, als auch jene der relativen Stellung hatte ein eindeutiges Resultat geliefert, indem bei der Oxydation des Elemicins, wie dieser spezifisch schwere Bestandteil genannt wurde, Trimethylgallusaldehyd bzw. -säure gewonnen wurden.

Die Feststellung des Radikals, welches bei der Oxydation die Aldehyd- bzw. Carboxylgruppe liefert, war im vorliegenden Falle deswegen mit so großen Schwierigkeiten verknüpft, weil dem Elemicin ein Bestandteil beigemischt ist, der ungefähr gleichen Siedepunkt hat, und der sich trotz der mannigfaltigsten Versuche außerordentlich schwer abtrennen läßt, da ja außerdem im Auge behalten werden mußte, das Elemicin bei diesen Reaktionen nicht zu verändern bzw. zu zerstören. Dieser hartnäckig anhaftende Bestandteil mußte sich durch ein leichteres Volumgewicht vom Elemicin unterscheiden. Denn wenn letzterem Molekül die von mir vermutete Konstitution eines

Trimethoxy-propenylbenzols zukam, so mußte sein Volumgewicht höher liegen als 1.05; letztere Zahl aber ist diejenige, die bisher durch bloße Fraktionierung erhalten werden konnte. Diese Überlegung zeigte mir an, daß trotz des konstanten Siedepunkts und trotz der verschiedenartigsten Behandlung das Elemicin immer noch nicht in reinem Zustande vorhanden sein konnte. Einen weiteren Anhaltspunkt lieferte mir die Analyse dieser durch fraktionierte Destillation gewonnenen Anteile (l. c.); es wurden ca. 3% zuviel Kohlenstoff und ca. 1% zuviel Wasserstoff erhalten, als der von mir vermuteten Verbindung zukommen konnte. Hieraus war aber zu folgern, daß dem beigemengten Bestandteil neben niedrigem Volumgewicht ein höherer Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zukommen mußte. Vor allen Dingen kam es mir jedoch darauf an, festzustellen, ob ein Propenyl- oder Allylderivat im Elemicin vorlag; wir besitzen in den bisherigen Unterscheidungsmerkmalen dieser beiden Körperklassen für vorliegenden Fall nicht ausreichende Merkmale bezw. Trennungsmethoden. Aus diesem Grunde suchte ich nach einem neuen Merkmal bezw. Trennungsmittel dieser isomeren Verbindungsklasse.

Unterscheidung der Propenyl-benzolderivate von Allyl-benzolderivaten.

Da die in α, β -Stellung zum Benzolkern in einer Seitenkette sich befindende doppelte Bindung erfahrungsgemäß leicht zu Kondensationen, also auch zu sog. Verharzungen neigt, so schien mir die konzentrierte Ameisensäure ein Mittel zu sein, um ev. Allylbenzolderivate durch Verharzung zu zerstören, während ev. Propenylderivate unverändert bleiben. Aus diesem Grunde kochte ich gleiche Mengen Anethol und konzentrierte Ameisensäure ca. $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler, wobei vollständige Verharzung eintrat; das Anethol, das eine Allylgruppe enthält, bestätigte demnach meine Auffassung. Als nun Safrol, das eine Propenylgruppe aufweist, in gleicher Weise mit Ameisensäure behandelt wurde, stellte es sich heraus, daß es fast unverändert wiedergewonnen wurde.

Nach diesem Befunde wurden gleiche Mengen hochsiedendes Elemiöl und Ameisensäure $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht; ca. 60% zeigten nunmehr: $\text{Sdp}_{10} = 144\text{--}147^\circ$, $d_{20} = 1.063$, $n_D = 1.52848$.

0.1270 g Sbst.: 0.3246 g CO_2 , 0.0920 g H_2O .

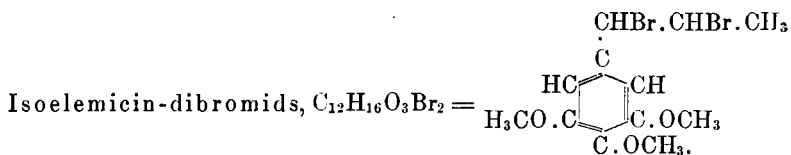
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 69.23, H 7.70.

Gef. » 69.70, » 8.04.

Hieraus konnte gefolgert werden, daß die doppelte Bindung im Elemicin in der β, γ -Stellung steht, also wahrscheinlich ein Propenyl-derivat vorliegt; konnte ferner gefolgert werden, daß durch konzen-

trierte Ameisensäure der dem Elemicin beigemengte Bestandteil, der sich durch niedriges Volumgewicht und höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auszeichnet, entfernt werden konnte. Denn durch die Behandlung mit konzentrierter Ameisensäure resultierte ein Elemicin, das sich durch höheres Volumgewicht auszeichnete, als bisher erhalten war, und Analysenwerte lieferte, die sich fast mit den theoretischen deckten. Jedoch muß zugegeben werden, daß noch eine weitere Reinigung angestrebt wird, um auch die letzten Spuren von Beimengungen zu entfernen.

Das Isoelemicin wurde aus dem auf diese Weise gereinigten Elemicin durch 24-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali bezw. schließlich Destillation über metallischem Natrium gewonnen. Hierbei resultierte ein Isoelemicin von folgenden Eigenschaften: $Sdp_{10} = 153-156^{\circ}$, $d_{20} = 1.073$, $n_D = 1.54679$. Wir erkennen hieraus eine Zunahme sowohl des Siedepunkts, als auch des Volumgewichts, genau so wie beim Übergang des Safrols in Isosafrol. Da jedoch dem Elemicin sowohl, als auch dem Isoelemicin immerhin noch Beimengungen hartnäckig anhaften können, wie ich dies seinerzeit beim Myristicin zeigte, so sollte zu der Entscheidung der Frage, ob eine C_3H_5 -Gruppe vorliegt, weiteres Material geliefert werden. Dagegen hatte bisher mit positiver Gewißheit sowohl die Aboxydation, als auch die Behandlung mit Ameisensäure ergeben, daß die doppelte Bindung sich in der β, γ -Stellung befindet. Eine endgültige Entscheidung der Frage nach der Größe der ungesättigten Seitenkette brachte die Darstellung des



Die seinerzeit für die Darstellung des Isomyristicindibromids ausgearbeitete Methode bewährte sich auch im vorliegenden Falle für das Isoelemicin. 1.2 g Isoelemicin werden in ca. 20 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und dazu eine Auflösung von 1 g Brom in 10 g Tetrachlorkohlenstoff allmählich hinzugesetzt. Sofort nach dem Hinzufügen bringt man das Ganze ins Vakuum und entfernt das Lösungsmittel sowohl wie ev. überschüssigen Bromwasserstoff, indem man auf ca. 50° Außentemperatur erwärmt. Den im Kolben bleibenden Rückstand übergießt man nunmehr mit Petroläther, wobei beim Umrühren das Ganze allmählich erstarrt, nachdem der Petroläther verunreinigende Produkte aufgenommen hat. Der zurückbleibende harte Krystall-

kuchen wird aus siedendem Petroläther umkrystallisiert und ein Dibromid von folgenden Eigenschaft erhalten: Schmp. 89—90°.

0.1203 g Sbst.: 0.1760 g CO₂, 0.0498 g H₂O.

C₁₂H₁₆Br₂O₃. Ber. C 39.12, H 4.35.

Gef. » 39.02, » 4.49.

Brom-Bestimmung: 0.1497 g Sbst. ergaben 0.1523 g AgBr = 0.064835 g Br, entsprechend 43.31 % Br, während C₁₂H₁₆Br₂O₃ 43.48 % Br erfordert.

Hieraus geht eindeutig hervor, daß in der Tat dem Elemicin, dem Hauptbestandteil des hochsiedenden, spezifisch schweren Bestandteils des Elemöls, die Formel C₁₂H₁₆O₃ zukommt. Nunmehr folgt aber aus oben erwähnten Versuchen, daß die doppelte Bindung in der β , γ -Stellung steht, also kann die ungesättigte Seitenkette nur eine Allylgruppe sein. Demnach ist das Elemicin anzusprechen als Allyl-1-trimethoxy-3.4.5-benzol und das Iso-elemicin als die entsprechende Propenylverbindung. Mit dieser Auffassung des Elemicins stimmen alle seine Reaktionen überein. Die weiteren Untersuchungen sollen zur weiteren Bestätigung dieser Auffassung dienen und die wissenschaftlich interessanten Derivate gewinnen lassen.

Berlin, Mitte Juni 1908.

374. C. Harries und Alfred Himmelmann: Zur Kenntnis der Verbindungen der Citronella-Reihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. Juni 1908.)

Die Verbindungen der Citronellareihe sind zwar schon recht ausführlich untersucht worden, indessen sind ihre Konstitutionsverhältnisse immer noch nicht ganz einwandfrei festgelegt.

Tiemann und Schmidt¹⁾ oxydierten das Citronellal mit Permanganat und erhielten dabei 50-proz. Aceton und β -Methyladipinsäure, deren Quantität nicht bestimmt wurde.

Aus diesem Ergebnis leiteten sie für das Citronellal folgende Formel ab: (CH₃)₂C : CH.CH₂.CH₂.CH(CH₃).CH₂.CHO. Da sich Citronellal, wie sie zeigen konnten, in 80-prozentiger Ausbeute zu dem Citronellol reduzieren, Citronellaloxim durch Wasserabspaltung und Verseifung, wie Semmler²⁾ früher gefunden hatte, in Citronella-

¹⁾ Diese Berichte **29**, 903 [1896].

²⁾ Diese Berichte **26**, 2256 [1893]; vergl. auch F. Kremers, Amer. chem. Journ. **14**, 203.