

Einwirkung von Wasser und Pyridin auf das Dioxybenzylchlorid-carbonat.

3.226 g Chlorid wurden in 2.8 g (2 Mol.-Gew.) wasserfreiem Pyridin gelöst. Auf Zusatz der nötigen Menge Wasser erfolgte unter Erwärmung Verseifung.

Gewicht der abgespaltenen Kohlensäure: 0.7478 g; ber. 23.8, gef. 23.2.

Die gelb gefärbte Flüssigkeit schied nach dem im Vakuum erfolgten Einengen einen krystallinischen Rückstand ab, der zur Entfernung des salzsauren Pyridins mehrere Male mit Chloroform ausgekocht wurde. Die Verbindung krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen prismatischen Täfelchen, die bei 170—171° (corr.) schmelzen. Sie sind unlöslich oder schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther, Äther, Aceton, sehr leicht löslich in Wasser. Die Verbindung gibt die bekannten Brenzcatechin-Reaktionen, löst sich in Natronlauge gelb und läßt mit Silbernitrat sofort Chlorsilber fallen. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich kein Geruch nach Pyridin, wohl aber mit heißer Natronlauge.

0.2046 g Subst.: 0.4566 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.2908 g Subst.: 15 ccm N (20°, 750 mm). — 0.2908 g Subst.: 0.1954 g AgCl.

C₁₂H₁₂NO₂Cl (237.5). Ber. C 60.76, H 5.06, N 5.89, Cl 14.95.
Gef. » 60.85, » 4.89, » 5.83, » 14.93.

347. F. W. Semmler und Edmund Ascher:
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.
(Über Carlinaoxyd und über einige synthetische Versuche.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

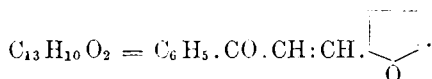
(Eingegangen am 14. Juni 1909.)

Seit langer Zeit mit der Untersuchung des ätherischen Öls aus der Wurzel von *Carlina acaulis* beschäftigt, konnte der eine von uns¹⁾ feststellen, daß außer einem Sesquiterpen C₁₅H₂₄ und geringen Mengen von Palmitinsäure als Hauptbestandteil ein Oxyd C₁₃H₁₀O in diesem Öl vorhanden ist. Es konnte ferner festgestellt werden, daß dieses Oxyd, das als Carlinaoxyd bezeichnet wurde, einen Benzolkern und einen Furanring enthält; diese beiden Ringe sind wahrscheinlich derartig durch 3 Kohlenstoffatome mit einander ver-

¹⁾ F. W. Semmler, diese Berichte **39**, 726 [1906]; daselbst vergl. auch die weitere Literatur.

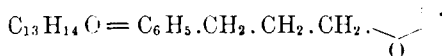
kuppelt, daß in dem Carlinaoxyd ein 1-Phenyl-3- α -furyl-allen vorliegt. Für diese Annahme sprach die Oxydierbarkeit des Carlinaoxyds zu Benzoesäure, ferner die Reduktion des Carlinaoxyds zum Tetrahydrocarlinaoxyd, das als 1-Phenyl-3- α -furyl-propan erkannt und synthetisiert wurde. Es stand nun noch die Frage offen, ob die Verkuppelungs-Kohlenstoffatome zwischen den beiden Ringen unter sich durch 2 doppelte Bindungen oder durch eine einfache und eine dreifache verkettet sind. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir mehrere Versuche ausgeführt, die darauf ausgingen, das Carlinaoxyd zu synthetisieren. Wenn nun auch diese Synthese nicht vollständig gelang, so konnte doch außer anderen neuen Verbindungen das Dihydrocarlinaoxyd gewonnen werden, so daß nunmehr außer dem Carlinaoxyd, $C_{13}H_{10}O$, das Dihydrocarlinaoxyd, $C_{13}H_{12}O$, und das Tetrahydrocarlinaoxyd, $C_{13}H_{14}O$, bekannt sind. Letztere beiden Verbindungen wurden durch vollständige Synthese gewonnen, das Tetrahydrocarlinaoxyd außerdem durch Reduktion des Carlinaoxyds.

Fural-acetophenon, Phenyl-1- α -furyl-propen-2-on-1,



Dieses ungesättigte Keton wurde, wie früher angegeben, in fast quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man Natriumäthylat in verdünnter absolut-alkoholischer Lösung als Kondensationsmittel anwendet¹⁾. Aus 20 g Acetophenon und 16 g Furfurol wurden 30–34 g Furalacetophenon gewonnen: Sdp₉. = 181–182°, $D_4^{17} = 1.15$.

1-Phenyl-3- α -furyl-propan = Tetrahydro-carlinaoxyd,



Mit Natrium und Alkohol läßt sich das eben erwähnte Keton zu etwa 10% hydrieren, indem 4 Wasserstoffatome aufgenommen werden, dagegen das Ketosauerstoffatom eliminiert wird. Diese Tetrahydroverbindung zeigt Sdp₁₀. = 135°, $D_4^{20} = 1.007$, $n_D = 1.530$.

Diese synthetische Verbindung ist identisch mit der durch Reduktion des Carlinaoxyds erhaltenen $C_{13}H_{14}O$.

¹⁾ Vergl. F. W. Semmler, Kondensation von Tanacetone mit Benzaldehyd. Diese Berichte **36**, 4367 [1903].

Phenyl-1- α -furyl-3-propanol-1, $C_{13}H_{14}O_2$ ¹⁾ =
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O$.

Als Hauptprodukt der eben beschriebenen Reduktion entsteht neben dem erwähnten Tetrahydrocarlinaoxyd ein Alkohol von folgenden Eigenschaften: $Sdp_{12} = 168-170^\circ$, $D_4^{20} = 1.10$, $n_D = 1.55$, woraus sich die Mol.-Refr. = 58.89 ergibt, während sich für Oxydalkohol $C_{13}H_{14}O_2 \frac{1}{5} = 58.97$ berechnet.

0.1531 g Sbst.: 0.4313 g CO_2 , 0.0984 g H_2O .
 $C_{13}H_{14}O_2$. Ber. C 77.20, H 6.90.
 Gef. » 76.83, » 7.14.

Derselbe Alkohol wird gewonnen, und zwar frei von dem Tetrahydrocarlinaoxyd und in besserer Ausbeute, wenn man überschüssiges Natriumamalgam als Reduktionsmittel in essigsaurer Lösung verwendet. Das Reduktionsprodukt zeigt alsdann folgende Eigenschaften: $Sdp_s = 166-167^\circ$, $D_4^{20} = 1.10$, $n_D = 1.553$.

0.1448 g Sbst.: 0.4078 g CO_2 , 0.0885 g H_2O .
 $C_{13}H_{14}O_2$. Ber. C 77.20, H 6.90.
 Gef. » 76.81, » 6.79.

Das Phenylurethan dieses Oxydalkohols, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O$, wurde dargestellt:

2 g Phenylfurylpropanol (1 Mol.) werden mit 1.19 g Phenylisocyanat (1 Mol.) auf dem Sandbade bis gegen 300° erhitzt, kurze Zeit unter Schütteln erwärmt, alsdann erkalten gelassen, wobei das Reaktionsprodukt krystallinisch erstarrt. Letzteres wird in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das so bereitete Produkt zeigt den Schmp. $95.5-96^\circ$.

0.1768 g Sbst.: 0.4866 g CO_2 , 0.1005 g H_2O .
 $C_{26}H_{19}O_3N$. Ber. C 74.76, H 5.90.
 Gef. » 75.06, » 6.31.

Essigsäureester des Phenyl-1- α -furyl-3-propanol-1,
 $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O$.

10 g Phenylfurylpropanol werden mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid (ca. 40 g) und ca. 1 g geschmolzenem Natriumacetat ca. $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Ganze wird sodann in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther wiederholt mit Sodalösung gewaschen. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt ein Öl, das, im Vakuum destilliert, folgende Eigenschaften zeigt: $Sdp_{11} = 171-172^\circ$, $D_4^{20} = 1.09$, $n_D = 1.526$.

0.1578 g Sbst.: 0.4286 g CO_2 , 0.0968 g H_2O .
 $C_{15}H_{16}O_3$. Ber. C 73.77, H 6.56.
 Gef. » 74.07, » 6.81.

¹⁾ Die genauere Angabe über alle diese Versuche vergl. bei E. Ascher (Inaug.-Dissertation, Berlin 1909).

Chlorid des Phenyl-1- α -furyl-3-propanol-1 (Phenyl-1- α -furyl-3-chlor-1-propan), $C_6H_5.CHCl.CH_2.CH_2.C_4H_3O$.

10 g Phenylfurylpropanol werden in viel getrocknetem, niedrig siedendem Petroläther gelöst und aus einem Tropftrichter zu ca. 11.5 g Phosphorpentachlorid, das mit Petroläther überschichtet ist, allmählich zutropfen gelassen. Zum Schluß der Reaktion wird auf dem Wasserbade etwas erwärmt. Man gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, äthert aus und wäscht den Äther mit Sodalösung. Der Äther hinterläßt nach dem Absieden ein Produkt, das, im Vakuum destilliert, folgende Eigenschaften zeigt: $Sdp_{10} = 154^\circ$, $D_4^{18} = 1.13$, $n_D = 1.552$.

0.1908 g Subst.: 0.1235 g AgCl.

$C_{13}H_{13}OCl$. Ber. Cl 16.10. Gef. Cl 16.02.

Äthyläther des Phenyl-1- α -furyl-3-propanols-1,

$C_6H_5.CH.(OC_2H_5).CH_2.CH_2.C_4H_3O$.

Um aus dem eben erwähnten Chlorid event. Salzsäure abzuspalten, haben wir alkoholische Kalilösung verwendet; hierbei stellte sich jedoch heraus, daß anstatt Salzsäure-Abspaltung das Chloratom durch die Oxäthylgruppe ersetzt wird.

4 g Chlorid werden mit der Lösung von 4 g KOH in ca. 70 g Äthylalkohol $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert usw. Zur weiteren Reinigung wurde das im Vakuum destillierte Produkt verschiedentlich über metallischem Natrium destilliert. $Sdp_{11} = 145-147^\circ$, $D_4^{20} = 1.055$, $n_D = 1.545$.

0.1527 g Subst.: 0.4414 g CO_2 , 0.0976 g H_2O .

$C_{15}H_{18}O_2$. Ber. C 78.30, H 7.50.

Gef. » 78.83, » 7.10.

Phenyl-1- α -furyl-3-propen-1 = **Dihydro-carlinaoxyd**,

$C_6H_5.CH:CH.CH_2.C_4H_3O$.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang schließlich die Salzsäure-Abspaltung auf folgende Weise: 5 g Chlorid werden mit dem gleichen Gewicht geschmolzenen Natriumacetats und 10 g Eisessig im Rohr 3—5 Stunden auf $170-180^\circ$ erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, von der Essigsäure befreit, ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Die weitere Reinigung erfolgt durch Destillation über metallischem Natrium. Schließlich zeigte das Produkt folgende Eigenschaften: $Sdp_{13} = 146.5-147^\circ$, $D_4^{20} = 1.029$, $n_D = 1.552$.

0.1781 g Subst.: 0.5519 g CO_2 , 0.1028 g H_2O .

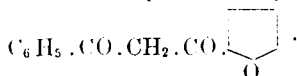
$C_{13}H_{12}O$. Ber. C 84.78, H 6.52.

Gef. » 84.51, » 6.41.

Dieses Oxyd, das demnach als Dihydrocarlinaoxyd zu bezeichnen ist, liegt in allen seinen physikalischen Eigenschaften in der Mitte zwischen dem Carlinaoxyd und dem Tetrahydrocarlinaoxyd.

Es wurde versucht, aus diesem Dihydrocarlinaoxyd durch Chlor- oder Bromanlagerung ein Dichlorid resp. Dibromid zu erhalten; aus diesen Produkten wollten wir alsdann Halogenwasserstoff abspalten, um zum Carlinaoxyd zu gelangen. Aber es wurden bisher Produkte gewonnen, die sich nur sehr schwer reinigen lassen, weil das zweifellos hierbei entstehende Carlinaoxyd außerordentlich zur Verharzung, wie ja auch an dem natürlichen Carlinaoxyd festgestellt wurde, neigt. Die Versuche werden fortgesetzt.

Benzoyl-furoyl-methan (Phenyl-1- α -furyl-3-propandion-1,3),



Es wurde ein zweiter Weg zur Synthese des Carlinaoxyds beschritten. Zur Synthese des in der Überschrift erwähnten 1,3-Diketons wurde nach Claisen¹⁾ verfahren. Das auf diese Weise gewonnene Diketone zeigte Schmp. = 69°, Sdp₁₁ = 194–196°. Gibt mit Eisenchlorid blutrote Färbung.

0.1411 g Subst.: 0.3798 g CO₂, 0.0635 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃. Ber. C 72.89, H 4.67.

Gef. » 72.94, » 5.00.

Monoxim des Benzoyl-furoyl-methans, C₁₃H₁₁O₃N,
und Dioxim, C₁₃H₁₂O₃N₂.

Eine alkoholische Lösung des Diketons wird mit 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat 1½ Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches scheiden sich Krystalle ab, die abgeseugt wurden. Diese Krystalle sind ein Gemenge von Monoxim und Dioxim und lassen sich durch Auskochen mit Benzol, das nur das Monoxim aufnimmt, trennen.

Das Monoxim zeigt Schmp. 137°.

0.1486 g Subst.: 0.3690 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1963 g Subst.: 9.8 ccm N (12°, 768 mm).

C₁₃H₁₁O₃N. Ber. C 68.01, H 4.80, N 6.10.

Gef. » 67.72, » 4.48, » 5.99.

Das Dioxim zeigt Schmp. 168°.

0.1408 g Subst.: 13.8 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₃H₁₂O₃N₂. Ber. N 11.5. Gef. N 11.2.

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. **291**, 52; Darstellung des Benzoylacetophenons.

Das oben erwähnte Diketon konnte bisher nicht reduziert werden; aus dem bei der Reduktion eventuell entstandenen Glykol sollte durch Wasserabspaltung das Carlinaoxyd direkt erhalten werden. Aber bei der Reduktion des Benzoylfuroylmethans mit Natriumamalgam bei Gegenwart von verdünnter Essigsäure wurde ein Diacetat vom Schmp. 149° gewonnen.

0.1299 g Subst.: 0.3200 g CO₂, 0.0684 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₃(CH₃CO)₂. Ber. C 67.55, H 5.96.

Gef. » 67.85, » 5.85.

Wenn nach vorstehenden Versuchen auch nicht das Carlinaoxyd selbst rein dargestellt wurde, so haben wir doch in dem synthetisierten Dihydrocarlinaoxyd einen neuen Körper dieser Reihe, der abermals die angenommene Konstitution des Carlinaoxyds bestätigt.

Berlin, Anfang Juni 1909.

348. K. Langheld: Über das Verhalten von α -Aminosäuren gegen Natriumhypochlorit.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 7. Juni 1909.)

Es ist bereits seit einer langen Reihe von Jahren bekannt, daß gewisse organische Abkömmlinge des Ammoniak durch Lösungen von unterhalogenigsauren Salzen in die entsprechenden *N*-Halogen-Derivate übergeführt werden können. Ich erinnere an die monobromierten Säureamide ¹⁾, mit deren Bildung die Hofmannsche Reaktion einsetzt, und an die *N*-halogenierten primären und sekundären Amine. Ich verweise außerdem auf das jüngst entdeckte Chloramin ²⁾ von Raschig. Nach meinen Untersuchungen reagieren die α -Aminosäuren mit den Salzen der unterchlorigen Säure analog den einfachen Aminen. Sie bilden je nach der Menge des angewandten Hypochlorits und der Zahl der direkt am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome mono- bezüglich dichlorierte Derivate. Die Chlorierung kann auch mittels Chloramin und Diäthylchloramin erfolgen. Die Substitution scheint zu unterbleiben oder wesentlich schwieriger einzutreten, wenn am Stickstoff Säurereste haften. Der Prozeß verläuft äußerst schnell und quantitativ. Er ist von der Kon-

¹⁾ Nähere Angaben und Literatur siehe Victor Meyer und Paul Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie 2. Aufl. I 1, S. 351, 362, 478.

²⁾ Diese Berichte 40, 4580 [1907].