

Der Diäthylester dieser Säure stellt eine bewegliche, in Alkohol und Äther leicht lösliche, bei 132° (14 mm) siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. $d_4^{20} = 1.0353$ und $n_D^{20} = 1.4360$ vor.

0.1586 g Sbst.: 0.3227 g CO₂, 0.1254 g H₂O.

C₁₀H₁₉N O₄. Ber. C 55.25, H 8.83.

Gef. » 55.50, » 8.84.

Die Eigenschaften der beiden Äthylester dieser Iminosäuren sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

	Ester der Äthylimino- diessigsäure	Ester der β -Butterimino- essigsäure
Sdp.	132° (14 mm)	139° (14 mm)
d_4^{20}	1.0353	1.0340
n_D^{20}	1.4360	1.4370

Die Eigenschaften dieser Ester, ebenso wie diejenigen der ihnen entsprechenden Iminosäuren zeigen unter einander einen so großen Unterschied, daß kein Zweifel in der verschiedenen Konstitution dieser Iminosäuren bestehen kann; es entstehen also bei der Einwirkung von Salzen der α -Aminosäuren auf das Salz einer α, β -ungesättigten Säure die α, β -Iminodicarbonsäuren.

6. F. W. Semmler und B. Zaar:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

(Konstitution des Perilla-Aldehyds, C₁₀H₁₄O.)

(Eingegangen am 19. Dezember 1910.)

Die HHrn. Schimmel & Co. in Leipzig¹⁾ beschreiben ein ätherisches Öl, das aus der in Japan vorkommenden Perilla nankinensis Decne. (Perilla arguta Benth.; Ocimum crispum Thunb., Labiatae) durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wurde. Es gelang ihnen, aus dem Öle einen Aldehyd C₁₀H₁₄O zu isolieren, der folgende Daten zeigte:

Sdp_{4.5} = 91°, Sdp₉ = 104°, Sdp₇₅₀ = 237°, $d_{20} = 0.9645$, $d_{15} = 0.9685$, $[\alpha]_D = -146^\circ$, $[\alpha]_D = -150.7^\circ$, $n_D^{20} = 1.50693$.

Es wurde ein Oxim vom Schmp. 102°, ein Phenylhydrazon vom Schmp. 107.5°, durch Oxydation mit aufgeschlämmtem Silberoxyd oder

¹⁾ Berichte Schimmel & Co., Oktober 1910, S. 136.

mit Beckmannscher Chromsäurelösung wurde eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$ vom Schmp. 130° gewonnen. »Versuche, die chemische Konstitution des Aldehyds aufzuklären, haben noch zu keinem Resultate geführt.«

Der Liebenswürdigkeit genannter Herren verdanken wir die Überlassung des ätherischen Öles von *Perilla nankinensis*; es lag uns zunächst daran, die Konstitution des Aldehyds, den wir »*Perilla-Aldehyd*« nennen wollen, aufzuklären. Wir isolierten den Aldehyd aus dem Rohöle auf folgende Weise.

Perilla-Aldehyd, $C_{10}H_{14}O^1$).

50 g des Rohöles wurden mit 400 g 40-prozentiger Natriumsulfatlösung gut durchgeschüttelt; hierbei schied sich allmählich durch Reaktion des Sulfits mit dem Aldehyd freie Natronlauge ab, die unter Hinzufügen von Phenolphthalein durch verdünnte Essigsäure abgestumpft wurde, so daß man soviel als möglich in neutraler Lösung arbeitet; die Reaktion ist nach ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden beendet. Man äthert nun wiederholt aus und treibt den Aldehyd aus der wäßrigen Sulfatlösung mit Wasserdampf unter Hinzufügung von überschüssiger Natronlauge über. Der mit dem Wasserdampf übergehende Aldehyd wird unter Aussalzen ausgeäthert, der Äther abgedunstet und im Vakuum isoliert. Der in einer Ausbeute von 50% erhaltene Aldehyd zeigt folgende Eigenschaften:

$Sdp_{10} = 104 - 105^\circ$, $d_{18} = 0.9617$, $n_D = 1.50746$, $[\alpha]_D (100\text{mm}) = -146^\circ$.
Mol.-Ref. Gef. 46.40. Ber. f. Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ \bar{M} 45.52.

0.1478 g Sbst.: 0.4303 g CO_2 , 0.1300 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 79.40, H 9.77.

Gef. » 80.00, » 9.33.

Semicarbazon des Aldehyds, $C_{10}H_{14}:N.NH.CO.NH_2$, in der üblichen Weise dargestellt: Schmp. $199 - 200^\circ$ (aus Alkohol).

Es sind nicht sehr viele Aldehyde der Formel $C_{10}H_{14}O$ bekannt, wie ja überhaupt die hydriert-cyclischen Aldehyde in ätherischen Ölen außerordentlich selten vorkommen. Wir kennen z. B. das Phellandral $C_{10}H_{16}O$, ferner einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus dem Gingergras-Öl. Mit diesen Aldehyden ist aber im großen und ganzen das Vorkommen erschöpft.

Was nun die Konstitution des vorliegenden Aldehyds $C_{10}H_{14}O$ anlangt, so muß er nach der Molekular-Refraktion zwei doppelte Bindungen enthalten. Wenn also dieser Aldehyd nun dasselbe Skelett enthält, wie der Cuminaldehyd, so könnte in ihm der Zusammensetzung nach ein Dihydrocuminaldehyd vorliegen. Obgleich nun die

¹⁾ Formeln vergl. man am Schlusse der Abhandlung.

optische Aktivität des Perilla-Aldehyds die Konstitutions-Möglichkeiten eines derartigen Cuminaldehyds einschränkt, so mußte dennoch auf recht schwierigen Wegen der Nachweis und die Zugehörigkeit zu irgend einem bekannten Körper erstrebt werden. Durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde kein Resultat erzielt, das einen Einblick in die Konstitution gestattete. Dieser Umstand legte es nahe, daß die doppelte Bindung in der Seitenkette liegt, wie die Erfahrungen in der Terpenchemie bisher ergeben haben. Deshalb versuchten wir, auf anderem Wege die Konstitution des Perilla-Aldehyds aufzuklären; es gelang auf folgende Weise, das Skelett desselben festzulegen.

Perilla-Alkohol, $C_{10}H_{16}O$.

Wollte man den zu dem Perilla-Aldehyd gehörigen zweifach ungesättigten Alkohol gewinnen, so war von vornherein die Anwendung von Natrium und Alkoholen ausgeschlossen; denn es war, da, wie oben bereits erwähnt, die Molekular-Refraktion ein starkes Inkrement ergeben hatte, unter allen Umständen vorauszusehen, daß neben der Aldehydgruppe gleichzeitig das auf die eine oder andere Weise vorhandene konjugierte System mit reduziert werden mußte. Aus diesem Grunde verfahren wir folgendermaßen:

10 g Perilla-Aldehyd wurden mit Eisessig und Zinkstaub in der gewöhnlichen Weise auf dem Wasserbade reduziert. Nach vollendeter Reaktion wurde das Ganze in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Äther wurde mit Soda gewaschen und abgesiedet; es hinterblieb der Ester des Perilla-Alkohols, $C_{12}H_{18}O_2$, der im Vakuum destilliert wurde und folgende Eigenschaften zeigte:

$Sdp_{13} = 123-126^{\circ}$, $d_{20} = 0.9785$, $n_D = 1.48142$, $[\alpha]_D (100\text{mm}) = -48^{\circ}$.
Mol.-Ref. Gef. 56.41. Ber. f. Ester $C_{12}H_{18}O_2\sqrt{2}$ 56.24.

Aus diesem Ester wurde durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge der Perilla-Alkohol gewonnen, der nunmehr folgende Eigenschaften besaß:

$Sdp_{11} = 119-121^{\circ}$, $d_{20} = 0.9640$, $n_D = 1.49964$, $[\alpha]_D (100\text{mm}) = -68.5^{\circ}$.

Chlorid, $C_{10}H_{15}Cl$.

4 g des Alkohols wurden in Petroläther zu 6 g Phosphorpentachlorid, die mit Petroläther überschichtet waren, allmählich hinzugegeben. Nach vollendeter Reaktion wurde das Ganze in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Soda gewaschen und abgesiedet. Das zurückbleibende Chlorid wurde im Vakuum destilliert und zeigte:

$Sdp_{12} = 99-101^{\circ}$, $d_{20} = 0.9861$, $n_D = 1.49728$, $[\alpha]_D (100\text{mm}) = -60^{\circ}$.

l-Limonen, $C_{10}H_{16}$.

Das Chlorid, $C_{10}H_{15}Cl$, des Perilla-Alkohols wurde mit Natrium und Alkohol reduziert, indem man die alkoholische Lösung von 2 g Chlorid zu 5 g gut vorgewärmten, fein geschnittenen, metallischen Natriums auf dem Wasserbade hinzuließ. Nach dem vollständigen Verbrauch des metallischen Natriums wurde das Ganze in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther wiederholt mit Wasser gewaschen und schließlich abdestilliert. Es hinterblieb der Kohlenwasserstoff, der, im Vakuum über Natrium destilliert, folgende Eigenschaften zeigte:

$Sdp_{13} = 60-65^{\circ}$, $d_{20} = 0.8483$, $n_D = 1.47359$, $[\alpha]_D (100mm) = -51.5^{\circ}$.

Diese Daten stimmen vollständig mit denen eines aktiven Limonens überein, so daß demnach in dem Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ das Chlor durch Wasserstoff ersetzt und das Limonen, $C_{10}H_{16}$, gebildet wurde. Daß aber wirklich das Limonen vorlag und zwar die linksdrehende Modifikation, geht aus dem Verhalten gegen Brom hervor.

Limonen-tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$. 0.6 g Kohlenwasserstoff werden in Amylalkohol und Äther gelöst und zu einer Lösung von 0.4 ccm Brom in Äther allmählich hinzugesetzt (4 Atome Brom); stellt man das Einwirkungsprodukt in die Kälte, so fängt es alsbald an zu kristallisieren. Der ganz erstarrte Rückstand wird aus Essigäther umkristallisiert: Schmelzpunkt der Krystalle $104-105^{\circ}$. Vermischt man dieses *l*-Tetrabromid mit Limonen-*d*-tetrabromid, so erhält man ein Ansteigen bis zum Schmelzpunkt des Dipententetrabromids. Es liegt demnach zweifellos in dem durch Reduktion erhaltenen Kohlenwasserstoff Limonen vor.

Perilla-Oxim, $C_{10}H_{14}:NOH$, Perilla-Nitril, $C_{10}H_{13}N$
und Perillasäure, $C_{10}H_{14}O_2$.

Der Perilla-Aldehyd, $C_{10}H_{14}O$, geht quantitativ mit Hydroxylamin in das bei 102° schmelzende Oxim über: $Sdp_{13} = 147-148^{\circ}$. 10.5 g Oxim wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat am Rückflußkühler 1 Stunde gekocht. Hierbei resultiert das Nitril ($8\frac{1}{4}$ g) von folgenden Eigenschaften:

$Sdp_{11} = 116-118^{\circ}$, $d_{20} = 0.9439$, $n_D = 1.49775$, $[\alpha]_D (100mm) = -115^{\circ}$.

Mol.-Ref. Gef. 45.65. Ber. f. Nitril $C_{10}H_{13}N$ $\sqrt{2}$ 45.14.

Perillasäure. Dieses Nitril wird mit alkoholischem Kalium am Rückflußkühler verseift. Die Verseifung geht sehr glatt vor sich, ohne daß wesentliche Mengen von Amid erhalten werden. Die Säure zeigt folgende Eigenschaften: $Sdp_{10} = 164-165^{\circ}$.

0.1128 g Subst.: 0.2971 g CO_2 , 0.0896 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 71.83, H 8.83.

Gef. $\gg 72.29$, $\gg 8.43$.

Schmelzpunkt der aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Säure 130—131°, $[\alpha]_D$ (in 25-prozentiger Lösung in Alkohol, 100-mm-Rohr) = -20°. Die Säure addiert in Chloroform Brom (Seitenkette) und bildet ein Dibromid, $C_{10}H_{14}O_2Br_2$, vom Schmp. 166—167°.

Dihydrosäure, $C_{10}H_{16}O_2$, und ihre Derivate.

Nachdem bewiesen war, daß dem Perilla-Aldehyd das Skelett des Limonens zugrunde liegt, also eine doppelte Bildung der Aldehydgruppe benachbart steht, war Aussicht vorhanden, diese doppelte Bindung des Ringes zu reduzieren. Zu diesem Zwecke wurden 10.5 g Säure in der hundertfachen Menge Amylalkohol gelöst, dazu ca. 50 g Natrium allmählich hinzugesetzt, indem die amyalkoholische Lösung im Sieden erhalten wurde. Die große Menge Amylalkohol war nötig, um eine Ausscheidung des Alkalisalzes der Säure zu verhindern. Nach vollendeter Reaktion wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben, die wäßrige, alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert und die Säure im Vakuum destilliert; sie zeigt folgende Eigenschaften:

$Sd_{p_{10.5}}$ = 152—153°, Schmelzpunkt der aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Säure = 107—109°, $[\alpha]_D$ (100 mm, in 25-prozentiger, alkoholischer Lösung) = ± 0°.

0.1292 g Sbst.: 0.3387 g CO_2 , 0.1126 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.52.

Gef. > 71.50, > 9.68.

Die Säure nahm in Chloroformlösung 2 Atome Brom auf; das Dibromid schmolz, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 116—117°.

Methylester der Dihydrosäure, $C_{11}H_{18}O_2$. $9\frac{1}{4}$ g Säure werden neutralisiert und mit 18 g Silbernitrat gefällt; das Silbersalz wird abgesaugt, auf Tonteller gestrichen und im Vakuum gut getrocknet; alsdann wird das getrocknete Silbersalz mit Jodmethyl angesetzt; es resultiert der Methylester, der folgende Eigenschaften hat:

$Sd_{p_{11}}$ = 105—106°, (7.5 g) d_{18} = 0.9732, n_D = 1.46768, $[\alpha]_D$ (100 mm) = ± 0°. Mol.-Ref. Gef. 52.00. Ber. für Ester $C_{10}H_{18}O_2$ | = 51.94.

Aus diesem Ester wurde dargestellt der

Dihydroalkohol, $C_{10}H_{18}O$.

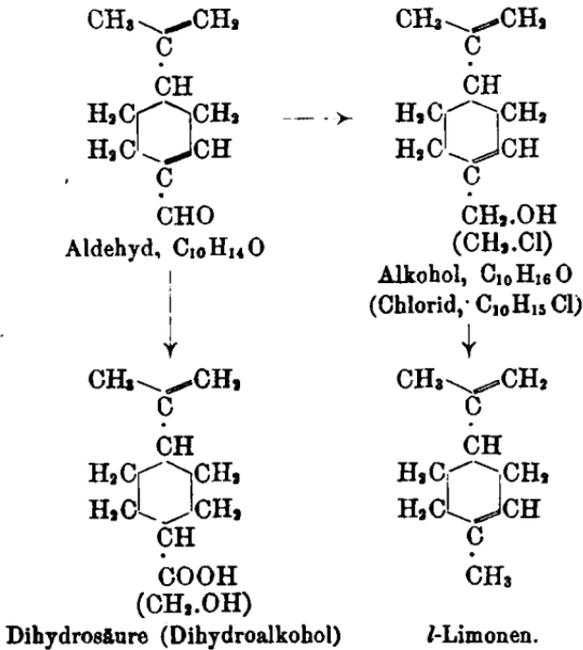
$7\frac{1}{4}$ g Ester werden mit 15 g Natrium in der üblichen Weise reduziert; der Alkohol $C_{10}H_{18}O$ zeigte folgende Konstanten:

$Sd_{p_{10}}$ = 114—115°, d_{19} = 0.9284, n_D = 1.48191. Mol.-Ref. Gef. 47.30. Ber. für Alkohol $C_{10}H_{18}O$ | = 47.16. $[\alpha]_D$ = ± 0°.

Die hydrierten Verbindungen sind also, wie durch Eintritt von Symmetrie nach Aufhebung der doppelten Bindung im Ringe zu erwarten war, inaktiv. Der Geruch des Alkohols ist angenehm rosenartig.

Aus vorstehender Untersuchung ist zu entnehmen, daß der Perilla-Aldehyd anzusprechen ist als ein 1-Methyl-4-isopropenyl-hexen-1-al-1¹.

Der Perilla-Aldehyd ist also kein wahrer Dihydrocumin-Aldehyd, sondern die eine doppelte Bindung liegt in der Seitenkette. Zur Übersicht der einzelnen Reaktionen fügen wir folgende Formeln bei:



7. S. Gabriel: Zur Kenntnis der α -Aminoketone.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingeg. am 9. Dez. 1910; vorgetr. i. d. Sitzung am 28. Nov. vom Verfasser.)

α -Aminoketone, $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, lassen sich bekanntlich aus ihren Salzen nicht rein gewinnen, weil die durch Alkali freigemachten Basen mehr oder minder leicht durch Kondensation und Oxydation in disubstituierte Pyrazine übergehen:

