

denen Lösungen verreibt man mit festem, feingepulvertem Natriumdithionat, worauf sie bald zu einem Brei von hellgrauen Blättchen, die silberglänzend sind, erstarren. Sobald sämtliches Natriumdithionat in Lösung gegangen ist, saugt man die abgeschiedenen Salze ab und wäscht sie zunächst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther. Ausbeute = 45 % der Theorie.

Die Analyse und die Bestimmung des Drehungsvermögens wurden mit exsiccatorrocknem Salz durchgeführt.

*d*-Salz: 0.0750 g Sbst.: 0.0303 g CoSO<sub>4</sub>. — *l*-Salz: 0.0977 g Sbst.: 0.0394 g CoSO<sub>4</sub>.

$[\text{Cl}_{\text{Br}} \text{Co en}_2]_2 \text{S}_2\text{O}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 15.37. Gef. *d*-Salz 15.37, *l*-Salz 15.34.

Drehungsvermögen. *d*-Salz: 1/4-prozentige Lösung, *l* = 10 cm,  $\alpha = +0.29^\circ$ ,  $[\alpha]^{20} = +116^\circ$ ,  $\frac{[\text{M}]}{2} = +445^\circ$ . — *l*-Salz: 1/4-prozentige Lösung,

*l* = 10 cm,  $\alpha = -0.30^\circ$ ,  $[\alpha]^{20} = -120^\circ$ ,  $\frac{[\text{M}]}{2} = -460^\circ$ .

Änderung des Drehungsvermögens mit der Zeit.

	Anfangswert	nach 5 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.
<i>d</i> -Salz:	+ 0.29°	+ 0.23°	+ 0.11°	0°	—	—
<i>l</i> -Salz:	- 0.30°	- 0.20°	- 0.08°	0°	—	—

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1912.

### 483. F. W. Semmler und Felix Risse: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle: Über das Sesquiterpen Selinen und seine Derivate.

(Eingegangen am 9. November 1912.)

Die bisherigen Untersuchungen der Sesquiterpene, der Sesquiterpen-alkohole und ihrer Abkömmlinge durch den einen von uns mit seinen Mitarbeitern haben ergeben, daß diese Verbindungen in den meisten Fällen als Derivate der Terpene vom verschiedensten Typus angesehen werden können. Wenn nun auch einige von ihnen einen tieferen Einblick in ihre Konstitution bereits gestatteten, so bleibt doch ein großes Feld der weiteren Aufklärung übrig. Der Grund, warum die Sesquiterpene so schwer in ihrer Konstitution zu erkennen sind, liegt in der kolossalen Umlagerungsfähigkeit bei der Einwirkung der meisten chemischen Reagenzien usw.; diese Umlagerungsfähigkeit ist noch bedeutend größer als jene bei den Terpenen. Aus diesem Grunde kann die Untersuchung in der Sesquiterpen-Reihe nur langsam vorwärts gehen, und jeder weitere Abbau kann nur allmählich erfolgen.

So soll denn auch die nachstehende Untersuchung einen weiteren Beitrag zur Klassifizierung und Aufklärung der Sesquiterpene und ihrer Abkömmlinge bringen.

Gelegentlich einer Untersuchung des Selleriesamen-Öls isolierten Schimmel & Co.<sup>1)</sup> eine Fraktion vom Sdp<sub>9</sub>. 110—130°, welche zum größten Teil aus einem Sesquiterpen bestand. Da dieser Körper sich mit keinem der bekannten Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe als identisch erwies, so nannten ihn die Verfasser »Selinen« (*τὸ σέλινον*, der Sellerie). Ciamician und Silber<sup>2)</sup> hatten schon früher bei der Untersuchung des Nachlaufes des Sellerie-Öls auf einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> vom Sdp. 262—269° aufmerksam gemacht. Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden aus den hochsiedenden Anteilen des Selleriesamen-Öls zwei Fraktionen von folgenden Eigenschaften isoliert: I. Sdp<sub>6</sub>. 120—121°, d<sub>17.5</sub> = 0.9197, α<sub>D</sub> = +35° 11', n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1.49863; II. Sdp<sub>6</sub>. 121—122°, d<sub>18</sub> = 0.9170, α<sub>D</sub> = +38° 12', n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1.4956.

Durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung dieses Kohlenwasserstoffes wurde ein festes Hydrochlorid vom Schmp. 72—74° erhalten, dessen spez. Drehung [α]<sub>D</sub> +18° betrug. Durch Abspalten von Salzsäure mittels Natriumäthylat konnte aus dem Hydrochlorid ein Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften erhalten werden: Sdp. 268—272°, d<sub>15</sub> = 0.9232, d<sub>20</sub> = 0.9196, α<sub>D</sub> = +49° 30'; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.50483, Mol.-Ref. gef. 65.82, ber. für C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>  $\frac{1}{2}$  66.15. Der aus dem Dihydrochlorid erhaltene Kohlenwasserstoff geht durch Einwirkung von Salzsäure in ätherischer Lösung in das Dihydrochlorid vom Schmp. 72—74° über. Eine Analyse des Dihydrochlorids zeigte folgende Resultate:

0.2456 g Sbst.: 0.2510 g AgCl.

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> , HCl.	Ber. Cl 14.76.	} Gef. Cl 25.14.
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> , 2HCl.	» » 25.63.	
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> , 3HCl.	» » 34.63.	

Wie aus der Analyse ersichtlich ist, lagert der Kohlenwasserstoff unter Bildung eines Dihydrochlorids, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>, zwei Moleküle Salzsäure an; diese Tatsache zusammen mit den physikalischen Konstanten deutet zweifellos auf die bicyclische Natur des Kohlenwasserstoffes.

#### Eigene Untersuchungen.

Zur Untersuchung gelangt ein Roh-Selinen der Firma Schimmel & Co. von folgenden Eigenschaften: d<sub>20</sub> = 0.9160, n<sub>D</sub> = 1.50293 α<sub>D</sub> = +30° 24'. Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Firma Schimmel

<sup>1)</sup> Ber. von Schimmel & Co. 1910, April, S. 95. <sup>2)</sup> B. 30, 496 [1897].

& Co., welche einerseits die Untersuchung dieses neuen Kohlenwasserstoffes uns freundlichst überlassen und andererseits uns in freigebigster Weise das nötige Material zur Verfügung gestellt hat, auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Da das rohe Selinen zum größten Teil zwischen 135–140° sott und nur einige Tropfen zurückblieben, die etwas höher übergingen, so wurde später zur weiteren Reinigung des Kohlenwasserstoffes das Ausgangsmaterial sofort über Natrium destilliert. Aus 10 g Roh-Selinen erhielten wir 9 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. 17 mm 136–139°;  $d_{20} = 0.9107$ ,  $n_D = 1.50311$ ,  $\alpha_D = +31^\circ 36'$ . Vergleicht man diese Daten mit den von Schimmel & Co. gefundenen, so ist ersichtlich, daß der hier erhaltene Kohlenwasserstoff noch nicht ganz rein ist. Zur weiteren Reinigung wurde er in das Dihydrochlorid übergeführt und aus diesem wiederum der Kohlenwasserstoff, das Selinen, regeneriert.

#### Darstellung des Selinen-dihydrochlorids.

9 g des obigen, über Natrium destillierten Kohlenwasserstoffs wurden in der vierfachen Menge absoluten Äthers gelöst und ein Gasgemisch von einem Teil Salzsäure und drei Teilen Kohlensäure oder Luft eingeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Äther im Vakuum bei 30° entfernt, die braune sirupartige Masse in absolutem Alkohol aufgenommen und in einer Kältemischung gut abgekühlt. Nach kurzer Zeit erstarrte das Ganze zu einer festen Krystallmasse, welche mit geringen Mengen eines braunen Öles durchsetzt war; es wurde abgesaugt und mit wenig eiskaltem absolutem Alkohol gewaschen. Aus 9 g Selinen wurden  $7\frac{3}{4}$  g Dihydrochlorid vom Schmp. 65° gewonnen. Wurde in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs reines Salzsäuregas eingeleitet, so sank die Ausbeute auf 6 g Selinen-dihydrochlorid. Dieses Dihydrochlorid wurde, wie wir weiter unten sehen werden, in den Kohlenwasserstoff zurückverwandelt und aus diesem wiederum durch Einleiten von Salzsäure unter den oben angeführten Bedingungen das Dihydrochlorid dargestellt. Wiederholte man diese Operation einige Mal, so gelang es in der Tat, ein Selinen-dihydrochlorid von dem von Schimmel & Co. angegebenen Schmelzpunkt von 72–74° zu erhalten.

#### Regenerierung des Selinens, $C_{15}H_{24}$ , aus einem Dihydrochlorid, $C_{15}H_{26}Cl_2$ .

Wie wir weiter oben angeführt haben, stellten Schimmel & Co. das Selinen aus seinem Dihydrochlorid durch Salzsäureabspaltung mittels Natriumäthylat dar. Da es uns nicht ausgeschlossen erschien, daß dieses Reagens auf den Bau des entstehenden Kohlenwasserstoffes Einfluß haben könnte, so benutzten wir zu seiner Regenerierung eine Methode, die schon früher von einem von uns<sup>1)</sup> mit gutem Erfolg

<sup>1)</sup> Semmler und Mayer, B. 43, 3451 [1910].

bei der Regenerierung des Caryophyllens angewendet wurde. 10 g Selinen-dihydrochlorid wurden mit 100 ccm einer gesättigten methylalkoholischen Kalilösung übergossen. Nach  $\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen bei Zimmertemperatur steigerten wir alle 6 Stunden von  $30^\circ$  ausgehend die Temperatur um  $10^\circ$ . Zum Schluß wurde das Reaktionsgemisch auf  $85-90^\circ$  auf dem Wasserbade erhitzt, bei welcher Temperatur die Lösung in lebhaftes Sieden gerät. Nach dem Erkalten wird auf Wasser gegossen, der Kohlenwasserstoff dem Reaktionsgemisch mit Äther entzogen und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum über Natrium destilliert. Wir erhielten ein Selinen von folgenden Eigenschaften:  $\text{Sdp}_{11}$ .  $128-132^\circ$ ,  $d_{20} = 0.9190$ ,  $n_D = 1.50920$ ,  $\alpha_D = +61.36'$ . Mol.-Ref. ( $d = 0.919$ ,  $n = 1.509$ ) gef. 66.28, ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$   $\bar{2}$  66.15. Vergleichen wir die physikalischen Konstanten mit den von Schimmel & Co. gefundenen, so finden wir bei Dichte und Brechungsindex gute Übereinstimmungen, hingegen bei der Drehung eine erhebliche Differenz ( $49^\circ 30'$  gegen  $61^\circ 36'$ ). Es erscheint uns nicht ausgeschlossen, daß durch Anwesenheit eines zweiten Sesquiterpens die Drehung des regenerierten Kohlenwasserstoffs herabgedrückt wurde, während durch das von uns angewendete mildere Reagens (methylalkoholische Kalilauge) der Kohlenwasserstoff nicht merklich verändert worden ist. Beide eventuell durch Natriumäthylat entstehenden Sesquiterpene würden dasselbe Dihydrochlorid liefern.

#### Darstellung des Tetrahydro-selinens, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ .

a) Da das oben beschriebene Selinen-dihydrochlorid leicht Salzsäure abspaltet, so ist ersichtlich, daß die Chloratome an Kohlenstoffatomen stehen, welche sekundärer oder tertiärer Natur sind. Würde es sich um ein primäres Chlorid handeln, so würde sich Salzsäure nur sehr schwer abspalten lassen. Da ferner Halogenatome tertiärer und sekundärer Natur in hydroaromatischen Verbindungen durch Natrium und Alkohol sich glatt gegen Wasserstoff austauschen lassen, während primär stehende Halogenatome z. T. durch den Äthoxyrest ersetzt werden, so durfte man annehmen, daß sich das Selinen-dihydrochlorid bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol glatt in das gesättigte Sesquiterpen,  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ , überführen lassen, und daß dieses Endprodukt frei von störenden Sesquiterpen-Äthoxyverbindungen sein würde, eine Annahme, die wir in der Tat bestätigt gefunden haben.

Eine Lösung von 6 g Selinen-dihydrochlorid in 20 g absolutem Alkohol ließen wir auf 2 g erhitztes Natrium fließen. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf Wasser gegossen, der Kohlenwasserstoff in bekannter Weise isoliert, zur Entfernung ungesättigten Kohlenwasserstoffes mit 1-prozentiger Permanganatlösung geschüttelt und über Natrium destilliert. Das so erhaltene Tetra-

hydro-selinen hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 10 mm, 125–126°,  $d_{20} = 0.8889$ ,  $n_D = 1.48375$ ,  $\alpha_D = +1^\circ 12'$ , Ausbeute 4 g.

0.1053 g Sbst.: 0.3344 g CO<sub>2</sub>, 0.1260 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 86.54, H 13.46.

Gef. » 86.61, » 13.30.

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>. Mol.-Ref ( $d = 0.8889$ ,  $n = 1.484$ ). Ber. 66.94. Gef. 66.93.

b) Ein zweiter viel einfacherer Weg, um zum Tetrahydro-selinen zu gelangen, war die Reduktion des Selinens mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Platin. 5 g über Natrium destilliertes Selinen (Sdp<sub>13</sub>. 137–140°) wurden in absolutem Äther gelöst und bei Gegenwart von fein verteiltem Platin mit Wasserstoff bei 1/2 Atmosphäre Überdruck behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom Platin abfiltriert, der Äther verjagt, zur Entfernung ungesättigter Beimengungen mit 1-prozentiger Permanganatlösung geschüttelt und der Kohlenwasserstoff im Vakuum über Natrium destilliert; er hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 10.5 mm 126–128°,  $d_{20} = 0.8881$ ,  $n_D = 1.48259$ ,  $\alpha_D = +7^\circ$ .

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>. Mol.-Ref. ( $d = 0.8881$ ,  $n = 1.483$ ). Ber. 66.94. Gef. 66.88.

0.1043 g Sbst.: 0.3290 g CO<sub>2</sub>, 0.1251 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 86.54, H 13.46.

Gef. » 86.03, » 13.42.

#### Darstellung des bicyclischen, einfach ungesättigten Alkohols Selinenol, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O.

Da durch Umsetzung von Terpen-hydrochloriden mit Silberacetat tiefgreifende Veränderungen im Molekül stattfinden, wie schon Wallach<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, so benützten wir, um jede Umlagerung zu vermeiden, zur Darstellung des Alkohols die Methode, das Halogen mittels 2-prozentiger Kalkmilch durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. 7 g Selinen-dihydrochlorid wurden mit Kalkmilch (5 g gebranntem Kalk + 250 ccm Wasser) unter guter Rührung 36 Stunden auf 95° erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit Essigsäure angesäuert, ausgeäthert, der Äther mit Soda neutralisiert und verjagt. Das zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Öl, welches sich als halogenfrei erwies, wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die drei aufgefundenen Fraktionen hatten folgende Eigenschaften: I. Sdp<sub>19</sub>. 148–155°, 1.7 g,  $d_{20} = 0.9451$ ,  $n_D = 1.50785$ ,  $\alpha_D = +48^\circ 12'$ . II. Sdp<sub>19</sub>. 155–163°, 3 g,  $d_{20} = 0.9627$ ,  $n_D = 1.50895$ ,  $\alpha_D = +52^\circ 36'$ . III. Sdp<sub>19</sub>. 163–169°, ca. 1/3 g.

<sup>1)</sup> A. 350, 150.

0.0910 g Sbst.: 0.2798 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O. — 0.09540 g Sbst.: 0.2853 g CO<sub>2</sub>, 0.0999 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O. Ber. C 81.10, H 11.7.  
Gef. I. » 83.86, II. 81.56, » 11.6, 11.63.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O. Mol.-Ref. (d = 0.9627, n = 1.509). Ber. 68.07. Gef. 68.85.

Dadurch, daß ein Molekül Dihydrochlorid einmal Salzsäure abspaltet und das andere Chloratom durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, entsteht ein bicyclischer, einfach ungesättigter Alkohol, den wir Selinenol nennen (3 g Alkohol aus 7 g Dihydrochlorid). Ein geringerer Prozentsatz des Dihydrochlorids spaltet jedoch zweimal Salzsäure ab, so daß wenig Selinen regeneriert wird. Es findet sich vermischt mit Selinenol in der Fraktion I (1.7 g). Die letzte Fraktion endlich, Fraktion III scheint das Glykol, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, zu enthalten, das dadurch entstanden ist, daß beide Chloratome des Dihydrochlorids durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden sind.

Darstellung des Dihydro-selinenols, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O,  
vom Schmp. 86—87° durch Reduktion des Selinenols mit  
Platin und Wasserstoff.

Um zu beweisen, daß in dem Selinenol in der Tat ein bicyclischer, einfach ungesättigter Sesquiterpenalkohol vorliegt, wurde versucht, ihn mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Platin zu reduzieren. Die Fraktion II (3 g) wurde in absolutem Äther gelöst und 3 Tage unter Einleitung von Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Platin unter einer halben Atmosphäre Überdruck geschüttelt. Hierauf wurde vom Platin abfiltriert, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp<sub>10</sub>. 156—160°; beim Erkalten erstarrte die Substanz in der Vorlage zu einer asbestartigen weißen Masse. Da die Krystalle jedoch durch eine geringe Menge anhaftenden Öls verunreinigt waren, so wurde die Substanz aus Eisessig und Wasser umkrystallisiert; es schieden sich bei längerem Stehen feine weiße Nadelchen ab, welche sich als rein erwiesen. Die Substanz zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 86—87°.

0.1086 g Sbst.: 0.3206 g CO<sub>2</sub>, 0.1236 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O. Ber. C 80.36, H 12.5.  
Gef. » 80.5, » 12.65.

Weitere Untersuchungen über diesen Alkohol sind im Gange.

#### Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

1. Das Selinen ist ein bicyclischer, zweifach ungesättigter Sesquiterpenkohlenwasserstoff der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>.

2. Aus dem Dihydrochlorid vom Schmp. 72–74° läßt sich ein Kohlenwasserstoff regenerieren, der dann von neuem mit Salzsäure behandelt, das Dihydrochlorid vom Schmp. 72–74° liefert.

3. Das Selinen läßt sich in das gesättigte Tetrahydro-selinen, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>, überführen, a) durch Reduktion seines Dihydrochlorids mit Natrium und Alkohol nach Ladenburg, b) durch Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Platin nach Willstätter.

4. Die Haftfestigkeit der Halogenatome des Dihydrochlorids ist für beide Atome nicht die gleiche, da durch Kalkmilch ein Halogenatom mit einem Wasserstoffatom als Salzsäure abgespalten, während das andere durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

5. Durch Reduktion des ungesättigten Alkohols Selinenol, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O, läßt sich das gesättigte Dihydro-selinenol, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O, vom Schmp. 86–87° darstellen.

6. In der Darstellung dieses Dihydro-selinenols hat man ein vorzügliches Mittel zum Nachweis des Selinens, denn es gelingt, mit geringen Mengen Kohlenwasserstoff (5–8 g) in guter Ausbeute zu diesem Alkohol zu gelangen.

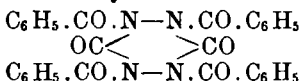
Breslau, Technische Hochschule, im November 1912.

**484. R. Stollé und K. Krauch: Über die Benzoylierung von Amido-urazol.**

(Eingegangen am 11. November 1912.)

Die schon vor längerer Zeit<sup>1)</sup> studierte Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amido-urazol in Gegenwart von Pyridin hatte ein Dibenzoyl-amidourazol, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>(CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, das bei Abspaltung der Benzoylgruppen Amidourazol zurücklieferte, ein nur in geringer Ausbeute entstehendes Tribenzoyl-amidourazol und ein Tetrabenzoylderivat geliefert. Aus dem letzteren konnte auffallenderweise nie Amidourazol zurückgewonnen werden, dagegen bei vorsichtiger Verseifung in saurer Lösung ein Dibenzoylderivat, welches sich als von dem zuerst erwähnten Dibenzoyl-amidourazol durchaus verschiedenen erwies, bei der Benzoylierung aber das Ausgangsprodukt zurücklieferte.

Wir hatten zunächst mit einer Ringerverweiterung gerechnet und dem vermeintlichen Tetrabenzoylderivat die Formel



<sup>1)</sup> Ch. Z. 1911, 1388. Sitzungsber. d. Chem. Gesellsch. zu Heidelberg vom 17. November 1911.