

343. Bernardo Oddo: Über farblose Additionsprodukte von Chinolin und Pyridin an Fluorescein.

(Eingegangen am 6. Juni 1914.)

In Heft 8 der diesjährigen Berichte¹⁾ beschreiben O. Fischer und W. Hoffmann unter diesem Titel zwei Additionsverbindungen des Fluoresceins: die eine mit drei Molekülen Chinolin, die andre mit drei Molekülen Pyridin.

Die Verfasser zitieren meine Untersuchungen über denselben Gegenstand und bemerken hierbei: »Da von den Körpern (von Oddo) Analysenzahlen nicht mitgeteilt wurden, ist diese Notiz nicht im Zentralblatt erschienen. Wir wurden durch Hrn. Dr. E. Hepp darauf aufmerksam gemacht.«

Diese Bemerkung ist nicht zutreffend. Die Verfasser zitieren nur meine zweite Mitteilung²⁾, in welcher die mit Fluorescein und Pyridin erhaltenen Verbindungen nur erwähnt werden.

Die ausführliche Beschreibung mit den Analysendaten findet sich in meiner früheren Abhandlung³⁾, über welche auch im Zentralblatt⁴⁾ referiert worden ist.

Pavia, Kgl. Universitätsinstitut für allgemeine Chemie, Juni 1914.

344. F. W. Semmler und J. Feldstein: Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle. (Über das Vorkommen einer Säure $C_{15}H_{22}O$, und zweier Lactone $C_{15}H_{22}O$, und $C_{15}H_{30}O$, im Costuswurzelöl.)

(Eingegangen am 13. Juli 1914.)

Das Costuswurzelöl wird aus den Wurzeln von Saussurea Lappa Clarke (Aplotaxis Decaisne) gewonnen. Schon im Altertum wird die Anwendung der Costuswurzel erwähnt. Die Pflanze selbst ist im nördlichsten Teile des Himalajagebirges einheimisch und findet sich in Höhen von 7000–13000 Fuß. Die Wurzel kommt im Herbst zur vollen Entwicklung und wird September und Oktober gesammelt. Besonders in Kaschmir, wo jährlich ca. 2 Millionen Pfund des Costus geerätet werden, findet Verwendung der Wurzel statt, um die dort fabrizierten Shawls vor Insekten zu schützen. In China findet sie Verwendung zu Räucherungen. Auf chemische Bestandteile wurde

¹⁾ B. 47, 1578 [1914]. ²⁾ G. 43, II, 176.

³⁾ G. 42, II, 204 [1912]. ⁴⁾ C. 1912, II, 1557.

das Costuswurzelöl überhaupt noch nicht untersucht. Schimmel & Co.¹⁾ geben nur an, daß das Öl, welches in einer Menge von 1% aus der Wurzel gewonnen wird, ein spezifisches Gewicht von 0.982 besitzt und bei 100 mm Rohrlänge +15° 29' dreht. Der Geruch des Öles erinnert im ersten Moment stark an Alant, was schon im Altertum erkannt wurde. Nach Verflüchtigung des alantartigen Geruches dringt ein veilchenartiger Geruch beim Öl durch. Das Öl beginnt bei gewöhnlichem Druck bei 275° zu sieden; etwa die Hälfte geht bei 315° über; dann tritt vollständige Zersetzung ein unter Entwicklung höchst übel riechender Dämpfe. Bei Behandlung des Öls mit Natronlauge wird ein Teil gebunden und kann durch Säuren wieder abgeschieden werden. Diese Angaben von Schimmel & Co. sind die einzigen, die über Costuswurzelöl bekannt sind.

Eigene Untersuchungen.

Das von der Firma Schimmel & Co. gelieferte Costuswurzelöl zeigte folgende physikalische Konstanten: $Sdp_{11} = 60-215^{\circ}$, $d_{16}^{20} = 0.9851$, $n_D = 1.51264$, $\alpha_D = +15^{\circ} 24'$.

0.1002 g Sbst.: 0.2982 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

Gef. C 81.16, H 10.37.

Da eine chemische Trennung nur unvollständig war, schritten wir zu einer physikalischen Untersuchungsmethode, zur fraktionierten Destillation. Hierbei erhielten wir nach vielen mühevollen Versuchen folgende Fraktionen:

250 g Rohöl lieferten:

	Sdp_{11} .	d_{21}	n_D	α_D	g
1.	60—100°	0.8919	1.48420	+ 2°	2
2.	100—130°	0.9052	1.49523	± 0	8
3.	130—150°	0.8918	1.49267	+ 10°	27
4.	150—160°	0.8965	1.49334	+ 11°	36
5.	160—175°	0.9235	1.49994	+ 14°	30
6.	175—190°	1.0082	1.51962	+ 33°	23
7.	190—200°	1.0501	1.52703	+ 44°	36
8.	200—210°	1.0749	1.53103	+ 38°	36

198

Rückstand: 52

Untersuchung von Fraktion 8. Zuerst wurde eine Analyse dieser Fraktion ausgeführt:

0.1492 g Sbst.: 0.4247 g CO₂, 0.1197 g H₂O.

C₁₅H₂₀O₂. Ber. C 77.58, H 8.62.

Gef. » 77.62, » 8.91.

¹⁾ Schimmel & Co., Ber. April 1892, S. 41.

Da wir in dieser Fraktion ein Lacton $C_{15}H_{20}O_2$ vermuteten, so versuchten wir es über das Silbersalz der entsprechenden Oxysäure zu reinigen. Durch Kochen des Silbersalzes mit Jodmethyl erhielten wir einen Methylester, der bei der Destillation im Vakuum quantitativ Methylalkohol abspaltete, unter Zurückbildung von Lacton.

Das auf diese Weise gereinigte Lacton, das wir als Costuslacton bezeichnen, zeigte folgende Daten: Sdp_{12} . = 205—211°, d_{21} = 1.0891, n_D = 1.53043, α_D = +28°.

Mol.-Ref. $C_{15}H_{20}O_2|\bar{2}$. Ber. 65.91. Gef. 65.85.

0.1814 g Subst.: 0.3732 g CO_2 , 0.1020 g H_2O .

$C_{15}H_{20}O_2$. Ber. C 77.58, H 8.62.

Gef. » 77.46, » 8.64.

Wie die gefundene Molekularrefraktion zeigt, ist das Costuslacton bicyclisch, zweifach ungesättigt.

Untersuchung der Fraktion 7. Durch Behandlung dieser Fraktion mit Sodalösung erhielten wir eine Säure, die nach dem Reinigen über das Silbersalz folgende Daten zeigte: Sdp_{11} . = 200—205°, d_{21} = 1.0508, n_D = 1.51912, α_D = +40°.

Mol.-Ref. $C_{15}H_{22}O_2|\bar{2}$. Ber. 67.85. Gef. 67.78.

0.1153 g Subst.: 0.3267 g CO_2 , 0.0980 g H_2O .

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber. C 76.92, H 9.40.

Gef. » 77.28, » 9.45.

Wie die Molekularrefraktion dieser Säure, die wir Costussäure nennen, zeigt, enthält sie zwei doppelte Bindungen; sie ist also bicyclisch.

Der Methylester der Costussäure, der durch Kochen des Silbersalzes der Costussäure mit Jodmethyl dargestellt wurde, zeigte folgende physikalische Konstanten: Sdp_{21} . 170—175°, d_{21} = 1.0242, n_D = 1.51058, α_D = +36°.

Mol.-Ref. $C_{16}H_{24}O_2|\bar{2}$. Ber. 72.62. Gef. 72.59.

0.1128 g Subst.: 0.3213 g CO_2 , 0.0980 g H_2O .

$C_{16}H_{24}O_2$. Ber. C 77.42, H 9.67.

Gef. » 77.66, » 9.66.

Aus dem Anteil dieser Fraktion, der nicht an Soda ging, erhielten wir einen Körper, der die Eigenschaften eines Lactons besaß; dieses Lacton, welchem wir den Namen Dihydro-costuslacton geben, reinigten wir über das Silbersalz seiner Oxysäure. Beim Destillieren des Methylesters dieser Oxysäure im Vakuum erfolgte eine Abspaltung von Methylalkohol unter Zurückbildung des Lactons. Das auf diese Weise gereinigte Dihydro-costuslacton zeigte folgende Daten: Sdp_{19} . = 210—213°, d_{23} = 1.0776, n_D = 1.52289, α_D = +48°.

Mol.-Ref. $C_{15}H_{22}O_2|\bar{2}$. Ber. 66.31. Gef. 66.31.

0.1125 g Sbst.: 0.3167 g CO₂, 0.0957 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₂. Ber. C 76.92, H 9.40.

Gef. » 76.78, » 9.52.

Das Costuslacton und das Dihydro-costuslacton zeichnen sich durch ihre große Beständigkeit aus. Durch Kochen mit Wasser werden sie kaum hydrolytisch gespalten und bleiben neutral. Durch Alkalicarbonate werden sie in der Kälte gar nicht angegriffen, durch Natronlauge nur teilweise. Erst durch Kochen mit Alkalien werden sie in die entsprechenden Salze der Oxysäuren übergeführt; die Oxysäuren selbst sind sehr unbeständig. Beim vorsichtigen Neutralisieren ihrer alkalischen Lösungen mit Schwefelsäure in der Kälte erhält man sofort die Lactone zurück; die Methylester der Oxysäuren besitzen diese Eigenschaft auch. Wie schon vorher erwähnt, zerfallen sie erst beim Destillieren im Vakuum in Lactone und Methylalkohol.

Da die γ - und δ -Lactone sich in nahem Zusammenhange mit den ungesättigten Säuren, die durch Wasserabspaltung unter Bildung einer doppelten Bindung aus den Oxysäuren entstehen, befinden, so vermuteten wir, daß die Costussäure, C₁₅H₂₂O₂, in naher Beziehung zu dem Dihydro-costuslacton steht. Es gelang uns, durch Erwärmen der Costussäure mit 33-prozentiger Schwefelsäure das Dihydro-costuslacton, C₁₅H₂₂O₂, zu erhalten.

Wie wir schon erwähnt haben, enthält das Costuslacton zwei und das Dihydro-costuslacton eine doppelte Bindung. Um zu prüfen, in welcher Beziehung diese Lactone zueinander stehen, hydrierten wir beide mit Platin und Wasserstoff in ätherischer Lösung; dabei erhielten wir ein und dasselbe Tetrahydro-costuslacton, C₁₅H₂₄O₂, welches folgende Daten besaß: Sdp₁₃. = 198–202°, d₂₀ = 1.0451, n_D = 1.50510, α_D = + 33°.

Mol.-Ref. C₁₅H₂₄O₂. Ber. 66.71. Gef. 66.99.

0.1878 g Sbst.: 0.5263 g CO₂, 0.1716 g H₂O.

C₁₅H₂₄O₂. Ber. C 76.3, H 10.17.

Gef. » 76.43, » 10.15.

Dies war ein Beweis dafür, daß auch das Costuslacton mit der Costussäure in genetischem Zusammenhange steht.

Über die Konstitution des Costuslactons, Dihydro-costuslactons und der Costussäure können wir vorläufig nur sagen, daß alle diese Verbindungen vermutlich zu dem bicyclischen Terpentypus der Sesquiterpenklasse gehören. Für diese Annahme spricht der Vergleich des Costuslactons mit dem schon bekannten Alantolacton, das der Gruppe

der hydrierten Naphthalinkörper angehört; das Costuslacton ist nämlich um ca. 0.02 spezifisch leichter als das ihm isomere Alantolacton.

Costuslacton, $C_{15}H_{20}O_2$: $d_{21} = 1.0895$.

Alantolacton, $C_{15}H_{20}O_2$: $d_{20} = 1.1083^1)$.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

Aus den hochsiedenden Anteilen des Costuswurzelöles lassen sich isolieren:

1. eine Säure $C_{15}H_{22}O_2$ (Costussäure),
2. ein Lacton $C_{15}H_{20}O_2$ (Costuslacton),
3. ein Lacton $C_{15}H_{22}O_2$ (Dihydro-costuslacton).

4. Alle diese Verbindungen stehen in genetischem Zusammenhange, da sich erstens die Costussäure in das Dihydro-costuslacton, zweitens das Costuslacton und das Dihydro-costuslacton in ein und dasselbe Tetrahydro-costuslacton überführen lassen.

Breslau, Techn. Hochschule, Anfang Juli 1914.

346. Adolf Sonn: Über die Darstellung symmetrisch substituierter Harnstoffe.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 1. Juli 1914.)

Nach Cazeneuve und Moreau²⁾ besteht die beste Darstellungsmethode von *symm.* Harnstoffen in der Einwirkung primärer Basen auf Kohlensäureester von Phenolen, besonders Guajacolcarbonat.

In der aromatischen Reihe hat man auch durch Erhitzen von Harnstoff selbst mit primären Aminen *symm.*-disubstituierte Carbamide dargestellt. Unter Ammoniakentwicklung entsteht z. B. aus Anilin und Harnstoff beim Erhitzen auf 150—170° der *symm.*-Diphenylharnstoff.

Es hat sich nun gezeigt, daß diese direkte Substitution des Harnstoffs sich sehr viel leichter und bequemer bewirken läßt durch Erhitzen der beiden Komponenten in Eisessig-Lösung. Dampft man 2 Mol primäres Amin mit 1 Mol Harnstoff und etwas Eisessig ein, so bleibt fast immer ein fast farbloses Öl zurück, das beim Erkalten oder in Berührung mit Wasser sofort erstarrt. Unter Abspaltung von Ammoniak ist Dialkylharnstoff in fast quantitativer Ausbeute entstanden: $2R.NH_2 + H_2N.CO.NH_2 = CO(NH.R)_2 + 2NH_3$.

¹⁾ Semmler und Tobias, unveröffentlichte Arbeit, 1913.

²⁾ C. r. 124, 1102; C. 1897, II, 113.