

Eine Störung der Analyse ist bisher nur in Gegenwart von Halogenen beobachtet worden. In solchen Fällen muß zwischen Kühler und Trockner eine Vorrichtung eingeschaltet werden, in welcher die vom Gasstrom mitgeführten Halogene zurückgehalten werden; man kann das Gas beispielsweise mit einer Brechweinstein-Lösung waschen oder über schwach erhitztes Silber leiten.

Nebenbei sei erwähnt, daß das Verfahren in einigen Fällen auch auf Stoffe angewendet werden konnte, die, wie z. B. Zellstoff, in Wasser unlöslich sind. Solche Analysen dauern aber recht lange und müssen, um die Zersetzung des Persulfats möglichst hintanzuhalten, sehr vorsichtig geleitet werden.

Schließlich mögen noch einige ausgewählte Beleganalysen wiedergegeben sein, die die außerordentlich starke Oxydationswirkung des Persulfats erkennen lassen und zugleich eine Vorstellung von dem Anwendungsbereich und dem Genauigkeitsgrad des neuen Verfahrens geben sollen.

Natriumacetat. 0.1020, 0.0826 g Sbst.: 0.1091, 0.0881 g CO₂.

C₂H₃O₂Na (82). Ber. C 29.27. Gef. C 29.18, 29.10.

Adipinsäure. 0.0420, 0.0424 g Sbst.: 0.0761, 0.0765 g CO₂.

C₆H₁₀O₄ (146.1). Ber. C 49.30. Gef. C 49.43, 49.22.

Natrium-benzolsulfonat. 0.0472 g Sbst.: 0.0689 g CO₂.

C₆H₅O₃SNa (180.1). Ber. C 39.99. Gef. C 39.82.

Glycerin-Lösung. 0.7316, 0.4843, 0.5436 g Sbst.: 0.0776, 0.0520, 0.0569 g CO₂.

Gef. C 2.89, 2.93, 2.85, im Mittel 2.89, entspr. 7.55 % Glycerin.

Stärke-Lösung. 0.5120, 1.1632 g Sbst.: 0.0368, 0.0836 g CO₂.

Gef. C 1.96, 1.96, entspr. 4.38 % Stärke.

1.66-proz. Gelatine-Lösung. 1.8633, 1.7720 g Sbst.: 0.0570, 0.0539 g CO₂.

Gef. C 0.83, 0.83 bzw. 1.66 % Gelatine, da Gelatine im Mittel 50.0 % C²⁾ enthält.

Wir danken der Leitung des Werkes Premnitz für die Genehmigung der Veröffentlichung dieser Mitteilung und Frl. H. Bollhagen für erfolgreiche Unterstützung bei der Ausführung eines Teiles der Analysen.

151. Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Über das Eichenmoosöl.

[Aus d. Laborat. von Schimmel & Co., Miltitz b. Leipzig.]

(Eingegangen am 26. März 1924.)

Von der chemischen Zusammensetzung der riechenden Bestandteile des Eichenmoos-Extraktes war bisher wenig bekannt¹⁾. In der Literatur findet sich nur eine Mitteilung von E. Deaux²⁾, nach welcher M. Gattefossé gefunden habe, daß die Riechstoffe des Eichenmooses hauptsächlich

²⁾ Abderhalden, Biochem. Handlexikon 1911, Bd. 4, S. 181.

¹⁾ Unsere Untersuchung der in *Evernia prunastri* vorkommenden Riechstoffe war bereits im Dezember 1922 in vorliegender Form zum Abschluß gelangt. Die Veröffentlichung sollte erst nach weiterer Durcharbeitung der Aufgabe stattfinden. Da aber inzwischen auch von anderer Seite, vergl. z. B. A. St. Pfau: Über die Konstitution des Sparassols, B. 57, 468 [1924], eine Untersuchung des Eichenmoos-Extraktes erschienen ist, so sehen wir uns veranlaßt, unsere bisherigen Ergebnisse schon jetzt mitzuteilen.

²⁾ E. Deaux, Chef de Culture à l'École d'Agriculture d'Ecully, La mousse de chène, Parfumerie moderne 4, 6 [1911].

aus einem Phenol bestehen. Dieses soll mit Carvacrol isomer sein und hat den Namen Lichenol erhalten. Da eine Beweisführung für diese Angabe in der genannten Veröffentlichung fehlt, so ließ sich deren Richtigkeit bisher nicht nachprüfen. Es schien aber bei der Bedeutung, die das Extrakt der *Evernia prunastri* Ach. seit einigen Jahren in der Parfümerie erlangt hat, doch wichtig zu wissen, ob die über dessen Riechstoff verbreitete Ansicht richtig ist.

Man kann das ätherische Öl, welches die riechenden Bestandteile enthält, sowohl aus dem Extrakt als auch aus der Flechte direkt durch Destillation mit Wasserdampf gewinnen. Das von uns durch Destillation der Flechte dargestellte Eichenmoosöl war eine bei gewöhnlicher Temperatur ölig-kristallinische Masse von dunkler Farbe und sehr kräftigem, angenehmem Geruch.

Orcin-monomethyläther (I).

Um etwa vorhandene Säuren zu entfernen, wurde das Eichenmoosöl in Äther gelöst, zuerst mit Sodalösung ausgeschüttelt und sodann mit 5-proz. Natronlauge ausgezogen. Das aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure abgeschiedene Phenol, durch Destillation im Vakuum gereinigt, hatte die Konstanten: Sdp. 130° (6.5 mm), 259° (755 mm), d_{15} 1.1106, $\alpha_D \pm 0^{\circ}$, n_D^{20} 1.54734. Es erstarrte nach einiger Zeit und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus 9 Tln. Ligroin und 1 Tl. Benzol den Schmp. $61-62^{\circ}$.

0.2209, 0.2136 g Sbst.: 0.5626, 0.5458 g CO_2 , 0.1428, 0.1402 g H_2O . — 0.1498 g Sbst.: 0.2545 g AgJ.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 69.56, H 7.30, OCH_3 22.46. Gef. C 69.48, 69.71, H 7.23, 7.34, OCH_3 22.45.

Schon aus diesen Ergebnissen — die Methoxylbestimmung weist auf das Vorhandensein von einer OCH_3 -Gruppe im Molekül hin — ließ sich der Schluß ziehen, daß das vorliegende Phenol identisch sein könne mit dem schon mehrfach dargestellten Orcin-monomethyläther, dessen Schmp. von Fr. Henrich und P. Roters³⁾ bei 63° gefunden wurde. Der im Handel befindliche, von uns von C. A. F. Kahlbaum bezogene Orcin-monomethyläther schmolz nach dem Umkrystallisieren ebenfalls bei $61-62^{\circ}$ und gab mit dem aus Eichenmoos erhaltenen Phenol keine Schmelzpunkterniedrigung. Zum weiteren Konstitutionsbeweis wurde durch Methylierung des Phenols aus Eichenmoos der Orcin-dimethyläther hergestellt: Sdp. 102° (8 mm), d_{15} 1.0478, n_D^{20} 1.52342.

0.0533 g Sbst.: 0.1395 g CO_2 , 0.0379 g H_2O .

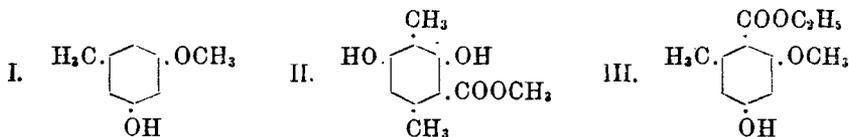
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 71.02, H 7.95. Gef. C 71.40, H 7.96.

Durch Oxydation des Orcin-dimethyläthers mit Kaliumpermanganat entstand eine bei 179° schmelzende Säure, die mit der aus dem im Handel befindlichen Orcin-dimethyläther auf gleiche Weise erhaltenen 3.5-Dimethoxy-benzoesäure identisch war⁴⁾. Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß die Behauptung von M. Gattefossé über die Zusammensetzung des von ihm gefundenen Phenols falsch ist. Es ist weder mit Carvacrol isomer, noch hat es überhaupt die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Der Hauptbestandteil des Eichenmoosöls ist nichts anderes als der schon lange bekannte Orcin-monomethyläther.

³⁾ B. 41, 4212 [1908].

⁴⁾ B. 14, 2003 [1881].

Dieses Phenol hat einen angenehmen, an Kreosol erinnernden Geruch. ist aber, obwohl es unter den Riechstoffen der *Evernia* der Menge nach den ersten Platz einnimmt, doch nicht der wichtigste Geruchsträger dieser Flechte.



β -Orcin-carbonsäuremethylester (II).

Wie schon erwähnt, hat das Eichenmoosöl bei gewöhnlicher Temperatur eine ölig-krystallinische Beschaffenheit. Wenn man seine bei schwacher Erwärmung flüssigen Anteile, Orcin-monomethyläther und andere, noch unbekanntes Stoffe, von den Krystallen absaugt, so erhält man diese nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder Essigsäure in reinem Zustande als geruchlose, prismatische Nadeln vom Schmp. 142°.

0.2014, 0.1506 g Subst.: 0.4532, 0.3392 g CO₂, 0.1107, 0.0814 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.20, H 6.17. Gef. C 61.39, 61.44, H 6.15, 6.01.

Der Ester gibt mit Eisenchlorid in alkohol. Lösung eine tiefdunkelviolette Färbung. Der bei Verseifung des Esters mit wäßrigem Alkali entstehende Methylalkohol wurde sowohl am Geruch als auch an der Reduktion einer oxydierten erhitzten Kupferspirale erkannt.

Diese Ergebnisse ließen vermuten, daß die von dem Eichenmoosöl abgetrennten Krystalle identisch sind mit dem β -Orcin-carbonsäuremethylester, den O. Hesse⁵⁾ in der Flechte *Physcia parietina* Schaer gefunden, und als *Physcianin* beschrieben hat. Das Verhalten gegen Eisenchlorid sowie der Schmelzpunkt stimmen mit den Eigenschaften der von uns isolierten Krystalle überein. Beim Verseifen des Esters mit alkoholischem oder wäßrigem Alkali, Barytwasser, Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure entstand niemals die zugehörige β -Orcin-carbonsäure, sondern unter gleichzeitiger Abspaltung von CO₂ β -Orcin vom Schmp. 158–159°.

0.2479, 0.2423 g Subst.: 0.6341, 0.6200 g CO₂, 0.1600, 0.1535 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.56, H 7.3. Gef. C 69.78, 69.81, H 7.22, 7.09.

In Übereinstimmung mit der Angabe früherer Autoren zeigte das von uns erhaltene β -Orcin mit Ammoniak eine hellrote Färbung und beim Erhitzen mit Natronlauge und Chloroform⁶⁾ eine prächtige, grünrote Fluorescenz.

Der β -Orcin-carbonsäuremethylester⁷⁾ ist für den Geruch des Eichenmoosöls ohne Bedeutung. Die in dieser Hinsicht in Betracht kommenden Verbindungen sind außer dem Orcin-monomethyläther noch andere Bestandteile nicht-phenolischer Natur, die indessen nur einen geringen Teil des Öls ausmachen und noch nicht genauer untersucht werden konnten.

Everninsäure-äthylester (III).

Es ist bekannt⁸⁾, daß in der Flechte *Evernia prunastri* Ach. Everninsäure, C₁₇H₁₆O₇, vorkommt, die beim Kochen mit Barytwasser unter Abspaltung von Kohlensäure in Orcin und Everninsäure zerfällt. Diese Säure steht nun in naher genetischer Beziehung zum Orcin-monomethyläther, da sie durch Verlust von CO₂ in diesen übergehen würde. Für die Entstehung des Hauptbestandteils der Eichenmoos-Riechstoffe

⁵⁾ A. 284, 188 [1894]. ⁶⁾ A. 203, 290 [1880]. ⁷⁾ B. 30, 358 [1897], 31, 661 [1898].

⁸⁾ Stenhouse, A. 68, 83 [1848], 155, 55 [1870]; O. Hesse, J. pr. [2] 57, 253 [1898].

ist daher sicher ein naher Zusammenhang mit den in der Flechte vorkommenden Säuren Evernsäure und Everninsäure anzunehmen. Es gelang uns auch, die Everninsäure, welche man vielleicht als die Muttersubstanz des Orcin-monomethyläthers ansehen kann, in veresterter Form in den in Alkohol schwerlöslichen Teilen des Eichenmoos-Extraktes nachzuweisen. Die aus der alkohol. Lösung des Extrakts sich mit der Zeit wieder absetzenden harzigen Massen hatten sich beim Eintrocknen mit einem Pelz von weißen Krystallen bedeckt, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 76° schmolzen⁹⁾.

0.1771 g Sbst.: 0.4061 g CO₂, 0.1058 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₄. Ber. C 62.83, H 6.71. Gef. C 62.60, H 6.70.

Durch Verseifung der Verbindung erhielten wir die bei 158—160° schmelzende Everninsäure, die mit Eisenchlorid in alkohol. Lösung eine auch von E. Fischer und Hoesch¹⁰⁾ beobachtete Violettfärbung zeigte.

Es ist wohl anzunehmen, daß der von uns gefundene Everninsäure-äthylester erst beim Ausziehen der Flechte mit Äthylalkohol durch Veresterung der im Ausgangsmaterial in freiem Zustande vorkommenden Everninsäure entstanden ist.

152. Karl Kindler:

Über elektrochemische Reduktionen in saurer Lösung.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 28. März 1924.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Reduktion von Amididen zu Aminen¹⁾ konnte ich einen Zusammenhang zwischen Reduktionsgeschwindigkeit und Natur der am Stickstoff von Amididen haftenden Liganden feststellen: Je mehr Methylgruppen nämlich am Stickstoff vom Phenyl-acetamid oder Phenyl-thioacetamid haften, desto rascher erfolgt die elektrochemische Reduktion und desto langsamer die mittels Al-Amalgams (siehe hierzu die Tabellen im experimentellen Teil).

Dieses gegensätzliche Verhalten der beiden Methoden spricht für einen verschiedenen Reaktionsmechanismus, zumal bei der Einwirkung elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs keine α -Amino-alkohole oder α -Amino-thio-alkohole als Zwischenprodukte nachzuweisen waren, während diese bekanntlich¹⁾ bei der Reduktion des Phenyl-thioacetamids mittels Al-Amalgams auftreten.

Man kann nun annehmen, daß im Falle der elektrochemischen Reduktion in der stark salzsauren Lösung primär durch Anlagerung von HCl an die Amide Oniumsalze entstehen, daß sodann die Kationen dieser Oniumsalze bei der Entladung in Radikale übergehen, und daß endlich diese Radikale infolge ihres stark ungesättigten Charakters leicht der kathodischen Reduktion verfallen. Dabei lasse ich es zunächst unentschieden, ob jene Oniumsalze der Ammonium- oder der Oxonium-Reihe oder beiden Reihen

⁹⁾ Der Schmelzpunkt des Esters wird von andern Forschern bei 72° oder 72—75° angegeben.

¹⁰⁾ A. 391, 370 [1912].

¹⁾ siehe hierzu: »Reduktion von Amididen und Oxydation von Aminen«, A. 431, 187 [1922].