

# Über das Urson

von

stud. phil. **Wilhelm Heinr. Gintl.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1893.)

Trommsdorff hat<sup>1</sup> in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*) neben Arbutin einen indifferenten Pflanzenstoff nachgewiesen, den er als Urson bezeichnete. Er erhielt diesen Körper, indem er den in Wasser unlöslichen, durch Chlorophyll grün gefärbten Rückstand des alkoholischen Extractes der Blätter wiederholt mit Äther behandelte, hierauf in kochendem Alkohol löste, siedend heiss filtrirte und die Lösung erkalten liess, wobei er feine Krystalle erhielt, die durch neuerliches Waschen mit Äther und Umkrystallisiren aus Alkohol unter Entfärbung mit Thierkohle gereinigt wurden.

Er erhielt denselben Körper auch directe, indem er die grob gepulverten Blätter im Mohr'schen Extractionsapparate mit dem gleichen Gewicht Äther extrahirte. Der dunkelgrüne Auszug schied reichliche Mengen eines krystallinischen Pulvers ab, welches durch wiederholtes Waschen mit Äther und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Das in solcher Weise erhaltene Urson beschreibt Trommsdorff als farblose seiden-glänzende, feine Nadelchen, geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und Äther. In der Hitze schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen, rissigen Masse erstarrt. Bei höherer Temperatur siedet es und sublimirt scheinbar unzersetzt. Das Urson wird,

---

<sup>1</sup> Archiv der Pharmacie, LXXX, S. 273.

nach Trommsdorff, von Kalilauge weder in der Kälte, noch bei Siedhitze angegriffen. Es färbt concentrirte Schwefelsäure orangegelb, ohne sich vollständig darin zu lösen und wird von rauchender Salpetersäure zu einer klaren gelben Flüssigkeit gelöst, aus der Wasser einen weissen Körper ausscheidet.

Hlasiwetz, welcher das Urson einer Untersuchung unterzogen hat, gibt<sup>1</sup> für die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Präparates die Formel  $C_{20}H_{17}O_2$ , und führt an, dass dasselbe zwischen 198—200° C. schmelze und krystallinisch erstarre; derselbe macht zugleich aufmerksam, dass das Urson nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem von Schrötter<sup>2</sup> aus der Braunkohle vom Hart dargestellten, Hartin genannten, harzartigen Körper sehr nahe übereinstimme.

Endlich haben Rochleder und Tonner<sup>3</sup> aus den Blättern einer neuholländischen *Epacris*-Art einen Körper isolirt, welchen sie als mit dem Urson identisch ansehen und für denselben die Formel  $C_{20}H_{16}O_2$  (Äquivalentformel), das ist also  $C_{10}H_{16}O$  aufstellen.

Bei dieser verhältnissmässig mangelhaften Kenntniss des ziemlich leicht zugänglichen Körpers schien es von Interesse, eine neuerliche Untersuchung des Ursons in Angriff zu nehmen. Das Material wurde von E. Merk in Darmstadt bezogen. Dasselbe war als Urson puriss. bezeichnet. Der Schmelzpunkt zeigte eine auffällige Abweichung gegenüber der Angabe Hlasiwetz, indem derselbe bei 264—266° C. gefunden wurde (Hlasiwetz 198—200° C.). Wiederholte Krystallisation aus kochendem Alkohol bewirkte keine wesentliche Änderung des Schmelzpunktes.

Verschiedene nacheinander ausfallende Fractionen verflüssigten sich bei 264—265° C., 265—266° C., 263—264° C. Immer ist vor dem Schmelzen deutliche Sinterung und zugleich starke Braunfärbung zu beobachten.

Diese auffällige Abweichung gegenüber der Angabe von Hlasiwetz liess es zweckmässig erscheinen, Materiale von

<sup>1</sup> Sitzungsber. der k. k. Akademie der Wiss. in Wien, Bd. XVI, 293.

<sup>2</sup> Poggendorff's Annalen, LIX, 46.

<sup>3</sup> Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. in Wien, LIII, II. Abth. 519.

anderer Provenienz ebenfalls zu untersuchen und ich habe deshalb auch Urson von Trommsdorff in Erfurt auf seinen Schmelzpunkt geprüft, wobei sich vollständige Übereinstimmung mit dem vorbeschriebenen ergab. Auf meine Anfrage theilte mir Herr E. Merk das Verfahren, nach dem er das mir übersandte Urson aus den Blättern von *Arbutus uva ursi* dargestellt hatte, mit. Es stimmt dasselbe im Wesentlichen mit dem von Trommsdorff beschriebenen überein. Auch Herr Merk hat den Schmelzpunkt  $263^{\circ}$  C. beobachtet und bemerkt ausdrücklich, dass er aus dem ihm zur Verfügung stehenden Rohmaterial keinen Körper von niedrigerem Schmelzpunkt gewinnen konnte.

Zur Analyse wurde die Substanz noch wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt:

- I. 0·2454 g Substanz bei  $110^{\circ}$  C. bis zum constanten Gewichte getrocknet gaben 0·7079 g Kohlensäure und 0·2404 g Wasser.
- II. 0·21375 g Substanz bei  $110^{\circ}$  C. bis zum constanten Gewichte getrocknet gaben 0·61825 g Kohlensäure und 0·21075 g Wasser.
- III. 0·2750 g Substanz bei  $110^{\circ}$  C. bis zum constanten Gewichte getrocknet gaben 0·7931 g Kohlensäure und 0·2687 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{10}H_{16}O$
C . . . . .	78·67	78·88	78·65	78·94
H . . . . .	10·88	10·95	10·80	10·52

Wie aus obigen Zahlen hervorgeht, berechnet sich daher für Urson die empyrische Formel  $C_{10}H_{16}O$ . Die Bestimmung des Moleculargewichtes wurde auf kryoskopischem Wege im Eymann'schen Depressimeter ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde Phenol verwendet.

Gewicht		Con- centration	Depression	Gefundenes Molecul.-Gew. für die Con- stante $T = 70$
des Lösungs- mittels	der Substanz			
12·72 g	0·0844 g	0·663	0°09	515
12·72	0·211	1·658	0·25	463
12·72	0·3775	2·967	0·465	446·6
12·72	0·6216	4·886	0·766	446·5

Es ergibt sich sonach für Urson eine Molecularformel, die dreimal so gross ist, als die aus den Analysen berechnete. Demnach die Formel  $C_{30}H_{48}O_3$  (Moleculargewicht = 456). Das aus Weingeist ausgeschiedene Urson verwittert an der Luft. Es wurde daher der Verlust beim Trocknen bei  $110^\circ$  C. ermittelt.

- I. 0·2254 g Substanz, bald nach dem Entfernen aus der Mutterlauge gewogen, verloren bei  $110^\circ$  C. 0·0177 g.  
 II. 0·2946 g Substanz des käuflichen Präparates verloren bei  $110^\circ$  C. 0·0196 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden		berechnet für:
	I.	II.	$C_{30}H_{48}O_3 + 2H_2O$
Wasser . . .	7·84	6·65	9·18

Es scheint demnach der Körper mit zwei Molekülen Krystallwasser anzuschliessen.

Um jeden Irrthum auszuschliessen und festzustellen, ob der Gewichtsverlust wirklich auf Wasserabgabe, und nicht etwa auf Alkohol zurückzuführen ist, wurde die Substanz im lufttrockenen Zustande verbrannt; die Analyse führte in Folge des Umstandes, dass der Körper offenbar sehr rasch einen Theil seines Wassers verliert, nicht zu Zahlen, die scharf zur Formel des Ursons +  $2H_2O$  stimmen, doch ist durch dieselbe die Gegenwart von Krystallalkohol ausgeschlossen.

0·2634 g Substanz gaben 0·7149 g Kohlensäure und 0·2405 g Wasser.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{18}O_3 + 2H_2O$
C . . . . .	74·03	73·17
H . . . . .	10·14	10·57

Die Substanz ist, wie schon ihr Verhalten bei der Schmelzpunktbestimmung zeigt, in der Hitze relativ leicht zersetzbar, nicht unzersetzt flüchtig und auch nicht sublimirbar. In Bezug auf das Verhalten gegen Lösungsmittel ergab sich Folgendes:

Alkohol löst in der Kälte kaum, merklich leichter bei Kochhitze. Die siedendheisse Lösung scheidet beim Erkalten einen Theil des gelösten Ursons in Form einer gelatinösen Masse aus. Wird diese mit der Lösung abermals gelinde erwärmt, so löst sie sich vollständig und die eben nur bis zur wiedererfolgten Lösung erwärmte Flüssigkeit scheidet nunmehr das Urson in Form von feinen, nadelförmigen Krystallen aus.

Aceton löst sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme schwer. Die Substanz quillt in der Flüssigkeit auf. Beim Erkalten der heiss bereiteten Acetonlösung fällt das Urson krystallinisch aus.

Essigäther und Eisessig lösen Urson auf, beim Erkalten der heissbereiteten Lösung erstarrt dieselbe gelatinös.

In Chloroform ist es schwer unter vorausgehender geringer Quellung löslich.

Benzol und Petroläther lösen schwer ohne Quellung.

Toluol, Xylol und Cumol lösen es in der Wärme leicht, die heiss bereiteten Lösungen erstarren beim Erkalten gelatinös.

Ähnlich verhält sich Naphtalin. Die Lösung gelatinirt bereits vor dem Erstarren des Lösungsmittels.

Warmes Phenol und Pyridin, letzteres schon in der Kälte, nehmen viel von der Substanz auf.

In Wasser ist das Urson vollständig unlöslich, ebenso in wässerigen Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst mit orangegeletter Färbung, die allmählig dunkelbraun wird. Concen-

trirte Salpetersäure löst in der Wärme unter Entwicklung von geringen Mengen von braunen Dämpfen. Aus der Lösung fällt durch Wasser ein weisser, amorpher Körper, der stickstofffrei ist.

Das Urson zeigt eine charakteristische Reaction. Wird dasselbe in Essigsäureanhydrid gelöst und nach dem Erkalten mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so tritt eine schön rothe Färbung ein, welche rasch in violett, dann durch blau in grün übergeht. Setzt man nach dem Zusatz der Schwefelsäure einen Tropfen Wasser zu, so schlägt die rothe Färbung sofort in grün um. Nach längerem Stehen wird die Lösung missfärbig. Die gleiche Reaction zeigt das von Goldschmiedt und Jahoda dargestellte Gentiol,<sup>1</sup> von dem mir Herr Prof. Goldschmiedt eine kleine Probe zur Verfügung gestellt hat. Dieser Körper scheint dem Urson, mit dem es die gleiche Molecularformel hat, sehr nahe zu stehen.

Ohne Zweifel ist die Reaction des Cholesterins von Salkowsky und die von Vesterberg<sup>2</sup> für das Amyrin, sowie endlich die von Likiernik<sup>3</sup> für das Lupeol angegebene Farbenreaction, welche in Chloroformlösung auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht, mit der beschriebenen Ursonreaction übereinstimmend. Thatsächlich gibt das Cholesterin auch bei Abwesenheit von Chloroform mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die gleiche Reaction.

Dieselbe Reaction kommt, wie L. Storch<sup>4</sup> nachgewiesen hat, verschiedenen Harzsäuren zu. Eine weitere charakteristische Farbenreaction zeigt das Urson gleichfalls übereinstimmend mit dem Cholesterin, dem Gentiol und der Abietinsäure<sup>5</sup> beim Verdampfen mit Eisenchlorid und Salzsäure, wobei der ungelöst bleibende Antheil sich intensiv blau färbt.

Um einen Einblick in die chemische Natur des Ursons und zunächst Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Function der

<sup>1</sup> Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. in Wien B. C, Abth. II.

<sup>2</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XX, S. 1242.

<sup>3</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XXIV, S. 183.

<sup>4</sup> Berichte der österr. Gesellschaft zur Förderung der chem. Industrie, B. IX, 1887, S. 93.

<sup>5</sup> Nach mündlicher Mittheilung meines Collegen H. Mach.

Sauerstoffatome zu gewinnen, wurde versucht, ein Oxim herzustellen, jedoch trotz wiederholter Versuche mit negativem Resultate.

Ebensowenig gelang die gleichfalls wiederholt versuchte Darstellung eines Phenylhydrazons. Die Prüfung im Zeisel'schen Apparate ergab ferner die Abwesenheit von Methoxylgruppen.

Behufs Nachweisung von Hydroxylgruppen wurden 2 g Urson mit 2 g geschmolzenem Natriumacetat und einem Überschuße von Essigsäureanhydrid durch zehn Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, sorgfältig gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Product wurde aus Alkohol krystallisirt und in Form von zarten, weissen Nadeln erhalten, die sich in Äther und kaltem Alkohol leicht löslich erwiesen. Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 264° C.

Bei einem zweiten Versuche wurden gleichfalls 2 g Urson in derselben Weise, jedoch durch 30 Stunden am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid gekocht und hiebei ein Product erhalten, das sich mit dem vorbeschriebenen in jeder Beziehung gleichartig erwies.

Die Elementaranalyse dieser beiden Producte führte zu folgenden Zahlen:

- I. 0·1997 g Substanz bei 110° C. getrocknet gaben 0·5652 g Kohlensäure und 0·1823 g Wasser.  
 II. 0·2138 g Substanz bei 110° getrocknet gaben 0·6025 g Kohlensäure und 0·1936 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{30}H_{47}O_3 (C_2H_5O)$	$C_{30}H_{46}O_3 (C_2H_5O)_2$
C . . . . .	77·18	76·85	77·10	75·55
H . . . . .	10·04	10·06	10·04	9·63

Es liegt nach obigen Zahlen daher unbedingt ein Monoacetylproduct vor.

- I. 0·2347 g Substanz verloren bei 110° C. getrocknet 0·0350 g an Gewicht.  
 II. 0·2502 g Substanz verloren bei 110° C. getrocknet 0·0364 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{30}H_{47}O_3(C_2H_3O) + 5H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	15·5      14·5	15·30

Es wurde weiters die Einführung von Benzoylgruppen versucht. Zu diesem Zwecke wurde 1 g Urson mit 7·4 g Benzoesäureanhydrid und benzoesaurem Natrium durch mehrere Stunden im Ölbad auf 250° C. erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser behandelt und nach sorgfältigem Waschen der in Wasser unlösliche Theil in Äther gelöst. Die ätherische Lösung liefert auf Zusatz von Wasser und Alkohol einen flockigen, schwachgelb gefärbten Niederschlag, der vollständig amorph war und nach dem Trocknen ein gelblich gefärbtes Pulver darstellte. Krystallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln blieben erfolglos. Der Schmelzpunkt des Körpers wurde bei 214° C. gefunden. Die Elementaranalyse des bei 110° C. getrockneten Productes ergab:

0·2367 g Substanz gaben 0·6885 g Kohlensäure und 0·2029 g Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
C . . . . .	H . . . . .	$C_{30}H_{47}O_3(C_7H_5O)$
79·32	9·52	79·28 9·52

Das Urson enthält demnach eine Hydroxylgruppe und die Formel kann  $C_{30}H_{47}O_2(OH)$  geschrieben werden.

Mit Phosphorpentachlorid reagirt das Urson schon in der Kälte ziemlich energisch, doch resultiren hiebei schmierige

Producte. Ebensovienig konnte bei dem Versuche der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Lösung von Urson in Phosphoroxychlorid, wobei gleichfalls schon in der Kälte eine heftige Reaction auftritt, ein brauchbares Reactionsproduct erhalten werden.

Brom wirkt in Schwefelkohlenstofflösung auf Urson ziemlich energisch unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Da der Versuch der Herstellung eines Bromproductes auf diesem Wege eine sehr weitgehende Aufnahmefähigkeit des Ursons für Brom erkennen liess, wurde ein Versuch der directen Einwirkung von Brom auf Urson ausgeführt. Hiebei resultirt unter starker Bromwasserstoffentwicklung ein braungelb gefärbter, amorpher Körper, der im Vacuum bei  $56^{\circ}$  C. getrocknet, der Analyse zugeführt wurde.

0·4350 g Substanz lieferten 0·6160 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden
	~~~~~
Br . . . . .	60·26

### Oxydationsversuche.

0·5 g Urson wurden in Wasser suspendirt und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat oxydirt. Nach Verbrauch von  $25\text{ cm}^3$  einer  $6\%$  Permanganatlösung wurde die Oxydation unterbrochen, der ausgeschiedene Braunstein abfiltrirt, gewaschen, in schweflicher Säure gelöst, wobei ein weisser Körper zurückblieb, der sich als unverändertes Urson erwies. Die von Braunstein befreite Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther liess jedoch beim Verdunsten keinen Rückstand.

Besser lässt sich Urson, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure oxydiren und resultiren hiebei Körper von ausgesprochen saurer Natur, welche freilich leider auch keine Neigung zur Krystallisation zeigten. Nach Verbrauch von zwei Theilen Chromsäure auf einen Theil Urson erfolgte bei Wasserbadtemperatur weitere Reduction der Chromsäure nur mehr sehr träge. Es wurde daher der Versuch unterbrochen, der grösste Theil

des Eisessigs abdestillirt und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Hierbei schied sich eine flockige, amorphe Masse aus, die abfiltrirt und gewaschen wurde. In Natriumcarbonatlösung löst sie sich grösstentheils auf. Aus der erhaltenen alkalischen Lösung wurde die Substanz durch Zusatz von Salzsäure wieder gefällt, der Niederschlag durch mehrmaliges Auflösen in Sodaauslösung und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt und schliesslich gründlich gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Substanz bildet ein schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Äther und Chloroform löslich ist.

Die Schmelzpunkte von Präparaten verschiedener Darstellung variirten zwischen  $178^{\circ}$  und  $210^{\circ}$  C. Die Analysen schwankten zwischen  $69\cdot76\%$  und  $70\cdot86\%$  im Kohlenstoff-,  $8\cdot33\%$  und  $8\cdot25\%$  im Wasserstoffgehalt. Die Substanz ist daher gewiss nicht ganz rein. Die Analysen lassen aber vermuthen, dass vier Sauerstoffatome eingetreten sind, indem sich für die Formel  $C_{30}H_{40}O_7$  berechnen:  $70\cdot31\%$  Kohlenstoff und  $7\cdot81\%$  Wasserstoff; für  $C_{30}H_{42}O_7$ :  $70\cdot03\%$  Kohlenstoff und  $8\cdot17\%$  Wasserstoff. Brauchbare Salze konnten nicht erhalten werden.

Von schmelzendem Ätzkali wird das Urson wohl zersetzt, jedoch erst bei sehr hoher Temperatur. Aus der angesäuerten Lösung nimmt Äther eine geringe Menge eines Körpers auf, der nach dem Verdunsten des Äthers als amorphe Masse zurückbleibt. Das Reactionsproduct entsteht in sehr geringer Menge und ist zur Untersuchung nicht einladend.

### Reductionsversuche.

Zunächst wurde die Einwirkung von metallischem Natrium auf Urson in Xylollösung versucht. Es wurden  $0\cdot5$  g Urson in Xylol gelöst und mit Natriumdraht in der Hitze behandelt. Hierbei wurde jedoch keinerlei Reaction wahrgenommen. Auch auf in Amylalkohol gelöstes Urson wirkt Natrium in der Kochhitze nicht ein.

Nach dem Abtreiben des Amylalkohols mit Wasserdampf bleibt ein Rückstand, welcher nach mehrmaligem Umkrystalli-

siren aus Alkohol nur unverändertes Urson lieferte. Natrium-amalgam ergab auch nach mehrtägigem Kochen alkoholischer Ursonlösung mit demselben kein Reductionsproduct. Das ganze Urson konnte aus der Lösung wiedergewonnen werden.

Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von amorphem Phosphor erwies sich etwas reactionsfähiger. Es wurde 1 g Urson mit 15  $cm^3$  concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von circa 1 g amorphen Phosphors im zugeschmolzenen Rohre durch sechs Stunden auf 180° C. erhitzt. Hierbei hatte sich an der Röhrenwand eine braune, harzige Masse abgelagert. Dieselbe wurde mit Wasser gewaschen, dann in Äther gelöst und die ätherische Flüssigkeit zur Entfernung des freien Jods mit wässriger schwefliger Säure geschüttelt. Die Ätherlösung hinterlässt ein anfangs klebrig zähes, später erhärtendes, braun gefärbtes Harz. Es wurde daher die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure noch ein zweites Mal in gleicher Weise, jedoch bei höherer Temperatur vorgenommen.

1 g Urson wurde unter Zusatz von circa 1 g amorphen Phosphor und 15  $cm^3$  Jodwasserstoffsäure eingeschmolzen und durch 20 Stunden auf 360° C. erhitzt. Nach dem Eröffnen des Rohres, in dem ein sehr hoher Druck herrschte, zeigte sich die feste Substanz vollständig verschwunden und auf der wässrigen Jodwasserstoffsäure war eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit. Dieselbe wurde nach dem Verdünnen des Röhreninhalts mit Wasser und Entfernen des freien Jods mittelst wässriger schwefliger Säure durch Ausschütteln in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbgefärbtes, petroleumartig riechendes Öl, das zum Zwecke der Reinigung mit Wasserdämpfen abgetrieben und aus dem Destillate mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde nach dem theilweisen Verdunsten des Äthers über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, hierauf der Äther abdestillirt. Das so gewonnene Öl erscheint gelb gefärbt und hat einen specifischen Petroleumgeruch. Es siedet bei circa 247° C. Die Bestimmung des Siedepunktes wurde in einem Glasröhrchen vorgenommen. Zur Vermeidung eines Siedeverzuges wurde ein feiner Platindraht in die Flüssigkeit getaucht. Die Erwärmung geschah im Schwefelsäurebade.

Versuche, von dem Öle auf diesem Wege grössere Mengen zu erhalten, scheiterten leider daran, dass mehrfach mit dem Reactionsgemisch beschickte Röhren trotz wiederholten Öffnens dem enormen Druck nicht Stand hielten.

Bei der Destillation des Ursons mit Zinkstaub scheint dasselbe ölige Reductionsproduct wie bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure im Rohre zu entstehen. Zur Gewinnung grösserer Mengen wurden successive 90 g Urson in Antheilen zu je 5 g im Wasserstoffstrom über Zinkstaub destillirt. Bei Einhaltung relativ niedriger Temperaturen und langsamem Gange des Wasserstoffstromes destillirte ohne beträchtliche Schwärzung des Röhreninhaltes ein ziemlich dünnflüssiges Öl von petroleumartigem Geruche über, welches eine lichtgelbe Färbung und eine grünliche Fluorescenz zeigt.

Die Ausbeute an diesem Öl ist indessen ziemlich gering. Zur Reinigung wurde das Öl mit Wasserdampf abgetrieben und dem Destillate mit Äther entzogen; die ätherische Lösung nach dem Abdunsten der Hauptmasse des Äthers mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert. Nach dem vollständigen Abdestilliren des Äthers wurde das Öl durch längere Zeit in der aufsteigenden Retorte mit Natrium erhitzt und endlich im Vacuum abdestillirt, wo es bei 20 mm Druck zwischen 180—190° C. vollständig überdestillirte. Beim Erhitzen unter normalem Atmosphärendruck beginnt das Öl bei 194° C. zu sieden, wobei ein geringer Theil unter fortwährend raschem Ansteigen des Thermometers abdestillirt. Der Siedepunkt steigt bis 256° C. und innerhalb der Temperaturgrenzen von 256—267° C. destillirt die Hauptmasse des Öls ab. Das so gewonnene Öl ist aussser in Äther leicht in Benzol und Chloroform, dagegen etwas schwerer in Alkohol löslich.

Die mit demselben ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Resultate.

- I. 0·2119 g Substanz gaben 0·6795 g Kohlensäure und 0·2059 g Wasser.
- II. 0·2153 g Substanz gaben 0·6917 g Kohlensäure und 0·2148 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C . . . . .	87·45	87·61
H . . . . .	10·79	11·08

Nach nochmaligem Kochen des Öles mit Natrium und abermaligem Destilliren ergab die Analyse:

0·2308 g Substanz gaben 0·7433 g Kohlensäure und 0·235 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C . . . . .	87·83
H . . . . .	11·33

Nach abermaligem Kochen mit Natrium und Abdestilliren des Öles ergab die Analyse:

0·1803 g Substanz gaben 0·5815 g Kohlensäure und 0·1857 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8$
C . . . . .	87·95	88·23
H . . . . .	11·45	11·76

Der letzte Rest von Sauerstoff scheint schwer aus der Verbindung abscheidbar zu sein.

Eine Moleculargewichtsbestimmung des Öles, welche nach der kryoskopischen Methode im Beckmann'schen Apparate unter Verwendung von Krystallbenzol als Lösungsmittel ausgeführt wurde, lieferte folgende Resultate.

	Gewicht		Concentration	Depression	Gefundenes Mol.-Gew. für die Constante $T = 49$
	des Lösungsmittels	der Substanz			
1	13·43g	0·1605g	1·19	0·301	194·8
2	13·43	0·442	3·29	0·79	204
3	13·43	0·687	5·11	1·194	209

Es lässt sich aus diesen Zahlen daher der Schluss ziehen, dass das Moleculargewicht dem dreifachen der obigen einfachsten Formel, d. i.  $C_{15}H_{24}$  (Moleculargewicht = 204) gleich zu setzen ist und dass demnach das untersuchte Öl die Zusammensetzung eines Sesquiterpens hat.

Von bemerkenswerthen Eigenschaften dieses Öles wäre anzuführen, dass dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure versetzt eine schön rothe Färbung zeigt. Löst man das Öl in Essigsäureanhydrid und setzt zu dieser Lösung einen Tropfen Schwefelsäure, so tritt sofort eine dunkelbraune Färbung ein.

Das Öl dreht die Polarisationsebene schwach nach rechts. Von einer genaueren Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurde abgesehen, da die Substanz nicht genügend rein war.

Es wurde — allerdings nur in sehr kleinem Massstabe — versucht, aus diesem Öle ein Chlorhydrat, ein Bromadditionsproduct und ein Nitrosat darzustellen und hiebei die von Wallach empfohlenen Verfahren eingeschlagen. Ich habe in allen Fällen eine Einwirkung constatiren können, doch waren die Reactionsproducte flüssig, wie dies ja auch bei anderen Sesquiterpenen der Fall ist. Ich betrachte diese Versuche nicht als endgiltige, theile aber meine Beobachtungen mit, weil aus Mangel an Materiale die Versuche mit grösseren Substanzmengen nicht wiederholt werden konnten.

---

Auf Grund der mitgetheilten Versuche dürfte es gestattet sein, über die Constitution des Ursons nachstehende Ansicht vermuthungsweise zum Ausdrucke zu bringen

Das Urson hat die Formel  $C_{30}H_{48}O_3$ . Von den drei Sauerstoffatomen gehört Eines einer Hydroxylgruppe an, die anderen beiden sind weder Aldehyd noch Ketonsauerstoffe, denn es gelingt nicht, ein Oxim oder Hydrazon darzustellen.

Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und mit Zinkstaub erhält man einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines Sesquiterpens, was es wahrscheinlich macht

dass im Urson zwei Moleküle dieses Sesquiterpens durch zwei Sauerstoffatome verknüpft sind, so dass man zu folgender Structurformel des Ursons gelangen würde:

