

# Untersuchung der Königskerzenblüten (Flores verbasci)

(3. Mitteilung)

Von

LEOPOLD SCHMID und CHARLOTTE KEMENY

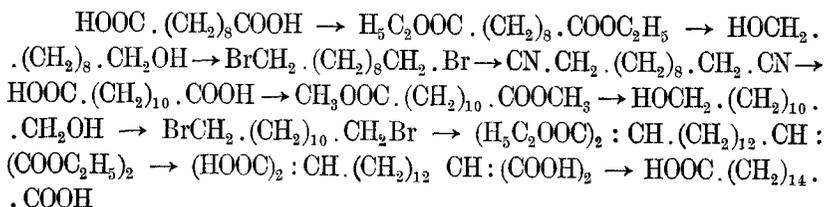
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 28. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1935)

In diesen Blüten wurde von SCHMID und KOTTER<sup>1</sup> als Farbstoff das Krozetin gefunden; es kommt dort als Glykosid vor. Außerdem konnte eine Säure nachgewiesen werden, die auf Grund von Analyse, Schmelzpunkt, Äquivalent- und Molekulargewichtsbestimmung auf *n*-1, 14-Tetradekandikarbonsäure (Thapsiasäure) schließen ließ. Auch Abkömmlinge dieser Verbindung stimmten mit jenen Literaturangaben überein, die für die entsprechenden Thapsiasäurederivate angegeben sind.

Die Bestätigung dieser analytischen Befunde wurde nun durch direkten Vergleich mit synthetischem Material erbracht.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese stand uns Sebazinsäure (*n*-1, 8-Dikarbonsäure) zur Verfügung. Sie wurde nach folgendem Reaktionsschema weiterverarbeitet:



Für Vergleichszwecke stellten wir uns analysenreine Thapsiasäure aus der rohen Säure des Blütenextraktes dar; dies geschah durch Umlösen aus Benzol, Lösen in Lauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Alkohol.

Zuerst wurden die freien Säuren verglichen; sie zeigten gleiche Kristallform, denselben Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 126°.

<sup>1</sup> Mh. Chem. **59** (1932) 341; **60** (1932) 305, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **140** (1931) 769; **141** (1932) 225.

Als zweites Vergleichspräparat wurde der Diäthylester benutzt, der bei 210—215<sup>o</sup>/12 *mm* destillierte und den Schmelzpunkt 37—39<sup>o</sup> aufwies; Mischprobe 37—39<sup>o</sup>.

Auch die beiden Dimethylester besaßen den gleichen Destillationsbereich von 150—160<sup>o</sup>/0·3 *mm* und gleichen Schmelzpunkt 51—52<sup>o</sup>. Mischprobe 51—52<sup>o</sup>. Beide Verbindungen zeigen süßlichen Geruch.

Eine weitere Bestätigung für die Gleichheit beider Säuren ergaben der Schmelz- und Mischschmelzpunkt ihrer Anilide von 163<sup>o</sup>.

Schließlich wurde noch versucht, mittels Essigsäureanhydrid das Säureanhydrid zu bereiten; während das in <sup>1</sup> als Anhydrid beschriebene Präparat vom Schmelzpunkt 70·5<sup>o</sup> nicht zu erhalten war, entstand bei mehreren Versuchen aus der natürlichen wie auch aus der synthetischen Säure eine Verbindung vom Schmelzpunkt 58—59<sup>o</sup>; Mischschmelzpunkt 58—59<sup>o</sup>. Es erfolgt die Umsetzung sicher nicht durch Wasserabspaltung aus den zwei endständigen Karboxylgruppen eines einzelnen Säuremoleküls, sondern in komplizierterer Weise. Dieser Befund, der am synthetischen und am Naturprodukt erbracht wurde, stützt sich auf Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die in den Königskerzenblüten nachgewiesene Säure identisch ist mit *n*-1, 14-Tetradekandikarbonsäure.

### Beschreibung der Versuche.

#### Sebazinsäurediäthylester.

102 *g* Sebazinsäure wurden in 500 *cm*<sup>3</sup> absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas umgesetzt. Bei 181<sup>o</sup>/12 *mm* destillierten 125 *g* Ester.

#### 1, 10-Dekandiol

bereiteten wir durch Reduktion von 60 *g* Sebazinsäurediäthylester nach <sup>2</sup>. Ausbeute 38 *g*.

#### 1, 10-Dibromdekan

stellten wir aus dem Glykol nach <sup>3</sup> dar: bei 171<sup>o</sup>/12 *mm* destillierten 61·2 *g*.

<sup>2</sup> FRANKE und KROUPA, *Mh. Chem.* **56** (1930) 340, bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb)* **139** (1930) 576.

<sup>3</sup> FRANKE und HANKAM, *Mh. Chem.* **31** (1910) 181, bzw. *S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb)* **119** (1910) 181.

Dinitril der Dekamethylen-dikarbonsäure  
erhielten wir in einer Ausbeute von 36.5 g nach <sup>2</sup>.

#### 1, 10-Dekamethylen-dikarbonsäure

wurde aus dem Nitril durch alkalische Verseifung nach <sup>4</sup> bereitet; die Säure gelangte als Rohprodukt zur weiteren Verarbeitung.

#### Dimethylester der 1, 10-Dekamethylen-dikarbonsäure.

Aus 51.8 g Dikarbonsäure, 125 g absolutem Methanol und Chlorwasserstoffgas entstanden 39 g bei 174°/12 mm siedender Ester. Schmelzpunkt 29—31°.

#### 1, 12-Dodekandiol.

Letztgenannter Ester wurde in Alkohol mit Natrium nach <sup>4</sup> und <sup>5</sup> reduziert; aus Benzol umkristallisiert, zeigte das Glykol den Schmelzpunkt 81°. Ausbeute 22.1 g.

#### 1, 12-Dibromdodekan.

21.95 g Glykol wurden wie das 1, 10-Dekandiol mit Bromwasserstoff umgesetzt. Kochpunkt 185—188°/12 mm, Schmelzpunkt 36—38°. Ausbeute 31.9 g.

#### 1, 14-Tetradekandikarbonsäure<sup>6</sup>.

5.35 g Natrium, in 37 g absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 37 g eisgekühltem Malonester versetzt. Nach Zufügen von 31.9 g Dibromdodekan erhitzte man acht Stunden am Wasserbad. Nach Zugabe von 29.5 g Kaliumhydroxyd in 30 cm<sup>3</sup> Wasser wurde weitere drei Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch versetzten wir mit Salzsäure, worauf sich 1, 1-14, 14-Tetradekantetrakarbonsäure in Flocken ausschied. Nach Ausäthern und Abdampfen des Äthers blieb ein Rückstand von 37.9 g, der im Ölbad bis 180° erhitzt wurde; bei 78° begann die Kohlensäureentwicklung. Die dabei entstandene hellbraune Masse wurde in Sodalösung unter Erwärmen aufgenommen, filtriert und mit

<sup>4</sup> FRANKE und KROUPA, Mh. Chem. **56** (1930) 341, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **139** (1930) 577.

<sup>5</sup> CHUIT, Helv. chim. Acta **9** (1926) 268.

<sup>6</sup> CHUIT, Helv. chim. Acta **9** (1926) 274.

Salzsäure gefällt. Der amorphe Niederschlag wurde getrocknet und aus Essigester umgelöst. Schmelzpunkt 126°. Ausbeute 13·5 g.

3·466 mg Substanz gaben 3·255 mg H<sub>2</sub>O und 8·518 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>: C 67·08, H 10·56%.

Gef.: C 67·03, H 10·51%.

Die uns aus den Blüten zur Verfügung stehende rohe Säure wurde nach <sup>1</sup>, S. 312 bzw. S. 232, rein dargestellt. Schmelzpunkt 124 bis 125°.

Die im folgenden beschriebenen Präparate bereiteten wir in gleicher Weise aus der natürlichen und aus der synthetischen Säure.

### Dimethylester.

0·3 g Säure wurden in absolut ätherischer Lösung mit Diazomethan versetzt und über Nacht stehengelassen; die nach dem Verdampfen des Äthers verbliebene schwach gelbe Kristallmasse wurde neuerlich in Äther aufgenommen, mit Soda und Wasser gewaschen und mit Chlorkalzium getrocknet. Der Ätherrückstand destilliert von 150—160°/0·3 mm. Ausbeute 90%.

3·183 mg Substanz gaben 3·102 mg H<sub>2</sub>O und 7·991 mg CO<sub>2</sub>

2·836 mg „ „ verbrauchten 3·21 cm<sup>3</sup> 1/30 n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (VIEBÖCK u. BRECHER)<sup>7</sup>.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>: C 68·73, H 10·90, OCH<sub>3</sub> 19·74%.

Gef. C 68·47, H 10·91, OCH<sub>3</sub> 19·51%.

### Diäthylester.

0·3 g Säure wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit Chlorwasserstoffgas gesättigt; in die siedend heiße Lösung wurde eine Stunde lang Chlorwasserstoff eingeleitet; nach dem Abkühlen versetzten wir mit Eiswasser und nahmen mit Äther auf. Die Ätherlösung wurde mit Soda und Wasser gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers ging der Ester von 160—165°/0·2 mm über. Ausbeute 83%.

4·110 mg Substanz gaben 3·985 mg H<sub>2</sub>O und 10·609 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>: C 70·12, H 11·19%.

Gef.: C 70·40, H 10·85%.

### Anilid<sup>8</sup>.

0·5 g Säure wurden mit 0·65 g frisch destilliertem Anilin im zugeschmolzenen Rohr acht Stunden auf 180° erhitzt. Der Bomben-

<sup>7</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3207.

<sup>8</sup> Gazz. chim. Ital. **13** (1883) 517.

inhalt wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, abgesaugt und getrocknet. Viermaliges Umlösen aus absolutem Alkohol und zweimaliges Kristallisieren aus Methanol führten zu Kristallen vom Schmelzpunkt 163°. Ausbeute 52%.

3·833 mg Substanz gaben 3·166 mg H<sub>2</sub>O und 10·799 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C 77·00, H 9·24%.

Gef.: C 76·84, H 9·24%.

#### Umsetzung der Säure mit Essigsäureanhydrid.

0·5 g Säure wurden mit 6 g Essigsäureanhydrid im Bombenrohr drei Stunden auf 150° erhitzt. Neben einer braunen Flüssigkeit hatten sich Kristalle gebildet, die auf einer Nutsche gesammelt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Schmelzpunkt 54—56°. Ausbeute 0·3 g.

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenfassung der Schmelz- und Mischschmelzpunkte der einzelnen Verbindungen:

	Schmelzpunkt Naturprodukt	Schmelzpunkt Synth. Prod.	Misch- schmelzpunkt
Thapsiasäure . . . . .	124—125	126	125·5—126
Dimethylester . . . . .	51—52	51—52	52—53
Diäthylester . . . . .	37—39	37—39	37—39
Anilid . . . . .	163	163	163
Sogenanntes Anhydrid . . .	58—59	58—59	58—58·5