

**181. Edmund O. von Lippmann: Zur Kenntniss der *d*-Trioxyglutarsäure.**

(Eingegangen am 20. April.)

Betreff der unlängst <sup>1)</sup> von Hrn. Ruff in seiner schönen Arbeit über *d*- und *r*-Arabinose beschriebenen *d*-Trioxyglutarsäure, möchte ich bemerken, dass diese Säure offenbar identisch mit jener Substanz ist, die ich vor einer Reihe von Jahren <sup>2)</sup> unter den Zersetzungsproducten concentrirter, ganz schwach saurer Zuckerlösungen beim längeren Stehen in heissen Räumen auffand. Es entwickeln sich hierbei, wie ich damals angab (s. auch meine »Chemie der Zuckerarten« 1895, S. 38 und 704), Stoffe, die sonst nur als Producte tiefgreifender Oxydation und Zersetzung anzusehen sind, darunter fruchtähnlich riechende Aether, Dimethylfurfuran, Trioxybuttersäure, Brenzcatechin, Protocatechusäure u. s. f., »sowie eine Trioxyglutarsäure,  $C_5H_8O_7$ , vermuthlich *d*-Trioxyglutarsäure, die bei 125° schmilzt, ungefähr  $\alpha_D^{18} = + 20.8$  zeigt, weisse Krystalle bildet, und ein Baryumsalz der Formel  $C_5H_6BaO_7$  liefert (bei 100° getrocknet).« Nach Hrn. Ruff liegt der Schmelzpunkt bei 128°, und das Drehungsvermögen beträgt für  $c = 5.127$   $\alpha_D^{20} = + 22.88^\circ$ ; die Differenzen erklären sich wohl genügend daraus, dass mir nur eine sehr kleine Menge Substanz zur Verfügung stand, deren Reinigung zudem eine äusserst schwierige gewesen war.

**182. Ernst Erdmann und Hugo Erdmann: Zur Kenntniss des Neroli-Oeles.**

(Mittheilung aus dem Erdmann'schen Privatlaboratorium in Halle a. S.)

[Eingegangen am 20. April.]

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung des ätherischen Oeles der Orangenblüthen (*Citrus aurantium amara* L., *Citrus Bigaradia* Dich.) fanden wir, dass die über 115° bei 10 mm Druck siedenden Bestandtheile beim Verseifen mit alkoholischem Kali unter anderen Producten eine krystallisirte Säure lieferten, deren Geschmack süss und dabei kratzend war, und deren Schmelzpunkt (in noch nicht völlig reinem Zustande) bei 140° lag. Als diese Säure mit concentrirter Salzsäure im Rohr 1 Stunde lang auf 200° erhitzt wurde, erhielten wir als Spaltungsproduct neben Kohlensäure zu unserer Ueber-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 550.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 3060; daselbst auch die analytischen Daten.

raschung Anilin. Es war hiernach leicht, die fragliche Substanz mit *o*-Amidobenzoëssäure zu identificiren. In der That stimmte die Säure, nachdem sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und aus Lignoïn weiter gereinigt war, mit Anthranilsäure im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit und Krystallform durchaus überein. Wie diese sublimirte sie, über 100° erhitzt, in langen, weissen Nadeln; wie diese war sie ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in verdünnten Mineralsäuren; die Lösung liess sich diazotiren und lieferte, mit Naphtoldisulfosäure R gekuppelt, einen gelbrothen, aus heissem Wasser in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirenden Farbstoff.

Es fragte sich nun, in welcher Form die Anthranilsäure im Orangenblüthen-Oel enthalten ist. Die Erkenntniss der basischen Eigenschaften der Verbindung zeigte den Weg an zu ihrer Isolirung. Der qualitative Nachweis einer Base im Neroli-Oele gelingt ohne Weiteres, wenn man letzteres mit verdünnter Salzsäure schüttelt, die saure Lösung nach Entfernung des Oeles diazotirt und mit einem Phenol zu Azofarbstoff combinirt. Auch lässt sich durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Neroli-Oeles direct ein salzsaures Salz in fester Form gewinnen; da dieses aber ziemlich unrein ausfällt, ist es besser, in folgender Weise zu verfahren:

Ein halbes Kilo Orangenblüthen-Oel (wir haben verschiedene südfranzösische Destillate untersucht, hauptsächlich »Neroli Bigarade« von Schmoller & Bompard in Grasse, »Essence de Néroli Pétales extra« von Tombarel frères in Grasse, »Néroli Bigarade« von derselben Firma, auch »Essence de Néroli bigarade« von Bélivier frères in Marseille) wird bei 12 mm Druck abdestillirt, bis die übergehenden Dämpfe 115° zeigen. Der 15—18 pCt. betragende Rückstand scheidet beim Erkalten, in noch reichlicherer Menge bei künstlicher Abkühlung, weiche, paraffinartige Krystallblättchen ab. Es ist dies ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines höheren Paraffins<sup>1)</sup>. Ohne Rücksicht auf diese Ausscheidung wird der Destillationsrückstand, welcher nun von allen niedrig siedenden Bestandtheilen des Neroli-Oeles, wie Limonen, Linalool, Linalylacetat und Rhodinol befreit ist, mit Wasserdampf behandelt. Es werden 2 Liter Destillat aufgefangen und mit Aether extrahirt. In die mit Chlorkalcium getrocknete ätherische Lösung wird trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit weisslich, und bald scheiden sich an den Wandungen des Gefässes und in der Flüssig-

<sup>1)</sup> Der Kohlenwasserstoff ist in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 54—56°. Die Analyse ergab 84.92 pCt. C und 14.85 pCt. H, Zahlen, die auf die Formel eines Paraffins mit etwa 27 Kohlenstoffatomen stimmen.

keit Krystallnadeln ab, welche noch etwas bräunlich gefärbt sind. Dieselben werden abfiltrirt und mit Aether gewaschen, dann in Wasser gelöst und unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium destillirt. Ein Oel geht mit den Wasserdämpfen über von specifischem Neroligeruch, in viel Wasser löslich. Beim Abkühlen erstarrt dasselbe zu weissen Krystallen, welche über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurden.

$C_8H_9NO_2$  (M = 150.1). Ber. C 63.55, H 6.00.

Gef. » 63.95, » 6.22.

Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei  $23-24^\circ$ . Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch die Substanz intensiv orange gefärbt, ihre ätherische Lösung zeigt starke blaue Fluorescenz und lässt beim Einleiten von Salzsäuregas das salzsaure Salz in rein weissen Krystallnadeln fallen. Dieses Salz schmilzt bei  $178^\circ$  unter Zersetzung, löst sich in wenig Wasser klar, durch viel Wasser wird es unter Abscheidung der freien Base theilweise zersetzt. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure fällt Platinchloridlösung ein in gelben Nadeln krystallisirendes, in Wasser schwerlösliches Platindoppelsalz, welches ebenfalls analysirt wurde.

$C_{16}H_{20}N_2O_4PtCl_6$  (M = 706.6). Ber. C 27.0, H 2.8, Pt 27.4.

Gef. » 27.4, » 3.1, » 28.0<sup>1)</sup>.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf Anthranilsäuremethylester, bzw. das Platindoppelsalz dieser Verbindung.

Im Verlauf einer ganz andere Ziele verfolgenden Untersuchung hatten wir schon vor fünf Jahren eine grosse Anzahl von Amidosäureestern dargestellt, darunter auch den bis dahin nicht im reinen Zustand bekannten<sup>2)</sup> Anthranilsäuremethylester. Dieser lässt sich z. B. leicht erhalten, wenn man eine Lösung von Anthranilsäure in Methylalkohol mit Salzsäuregas sättigt, eine Stunde lang am Rückflusskühler kocht, das entstandene Estersalz mit Soda zersetzt und den freien Ester mit Wasserdampf abtreibt. Dieses Verfahren eignet sich zur technischen Darstellung dieser Substanz<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Als Rückstand der Elementaranalyse im Schiffchen gewogen; das Platin enthielt Spuren von Kupfer.

<sup>2)</sup> Schmidt (Journ. f. prakt. Chem. (2) 36, 374) hat aus Isatosäure ein gelbes Oel erhalten, welches er als Anthranilsäuremethylester anspricht, ohne den charakteristischen Geruch zu erwähnen.

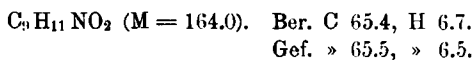
<sup>3)</sup> Deutsche Patentanmeldung E. 5945 IV/12b vom 21. Mai 1898. Nach einer Notiz in der Chemikerzeitung (1899, S. 330) ist aus Anlass der Auslegung dieser Patentanmeldung auch von anderer Seite eine wissenschaftliche Veröffentlichung über das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester im Orangenblüthen-Oele zu erwarten. Wir bemerken zu jener Notiz, dass unseres Erachtens auf eine wissenschaftliche Priorität derjenige keinen Anspruch hat, der seine Untersuchung nicht veröffentlicht, sondern zu besserer wirtschaftlicher Ausnutzung geheim hält.

Reiner Anthranilsäuremethylester krystallisirt in grossen, flächenreichen Krystallen vom Schmp.  $24.5^{\circ}$ , dem Sdp.  $127^{\circ}$  bei 11 mm Druck ( $130-131^{\circ}$  bei  $12\frac{1}{2}$  mm). Das spezifische Gewicht beträgt 1.163 bei  $26^{\circ}$ . Der Ester ist leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkohol, Aether und anderen organischen Lösungsmitteln, er löst sich auch in Wasser nicht unbeträchtlich. Aus seiner ätherischen Lösung fällt trocknes Salzsäuregas weisse Krystallnadeln des bei  $178^{\circ}$  schmelzenden Hydrochlorates. Die Krystalle des freien Esters fluoresciren blau, am stärksten zeigen diese Erscheinung die Lösungen in Aethyläther oder in Oelen. Es ist kein Zweifel, dass die blaue Fluorescenz des Orangenblüthen-Oeles hiervon herrührt.

Das Neroli-Oel, für den Riechstoffchemiker eine wahre Fundgrube interessanter chemischer Verbindungen, ist ein Beispiel für die Thatsache, dass der Geruch eines Oeles durch geringe Beimengung einer selbst hochsiedenden Substanz in sehr bestimmter Weise beeinflusst werden kann. Denn der Gehalt des Orangenblüthen-Oeles an Anthranilsäuremethylester ist nur gering; nach obigem Verfahren wurden etwa 2 g salzsaures Salz aus 1 kg ätherischem Oel gewonnen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass diese Bestimmung eine untere Grenze darstellt, und der wirkliche Gehalt jedenfalls etwas höher ist. Abgesehen davon, dass das salzsaure Salz in verhältnissmässig grossen Mengen Oel und Aether wohl nicht absolut unlöslich ist, kommt auch der Umstand in Betracht, dass die aldehydischen Bestandtheile des Neroli-Oeles — namentlich beim Erwärmen — auf den Anthranilsäuremethylester einwirken und einen Theil desselben der Isolirung entziehen.

Ein zur Charakterisirung des Anthranilsäuremethylesters geeignetes Derivat ist die Benzoylverbindung, welche durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Ester in glatter Reaction erhalten wird, in kaltem Alkohol schwer löslich ist und daraus in langen, weissen Nadeln vom Schmp.  $99-100^{\circ}$  krystallisirt.

Es sei hier bemerkt, dass dem Aethylester der Anthranilsäure als Riechstoff keine hervorragenden Eigenschaften zukommen. Wir haben ihn analog dargestellt wie den Methylester. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt aber in einer Kältemischung zu einer harten Krystallmasse, welche bei  $+13^{\circ}$  schmilzt. Der Siedepunkt ist  $136-137^{\circ}$  bei 13.5 mm.



Der Geruch des Anthranilsäureäthylesters ist schwach und an Fülle und Feinheit mit dem des Methylesters nicht zu vergleichen. Ein ganz ähnlicher Unterschied besteht hinsichtlich des Geruches zwischen

dem Salicylsäuremethylester (»synthetischem Wintergrünöl«) und dem Salicylsäureäthylester.

Die durch die vorliegende Untersuchung festgestellte Thatsache, dass der Stickstoff für die Zusammensetzung feinerer Riechstoffe der ätherischen Oele wesentlich in Betracht komme, war bisher nicht bekannt. Soweit wir wissen, ist Stickstoff in ätherischen Oelen bisher nur in der Form von Trimethylamin<sup>1)</sup>, von Nitrilen<sup>2)</sup> (als Blausäure, Benzylcyanid, Nitril der Phenylpropionsäure und der Mandelsäure) oder als Senföl<sup>3)</sup> nachgewiesen. Gewiss ist es nicht ohne Interesse, dass er von der Pflanze auch zur Erzeugung eines charakteristischen Riechstoffes in Form einer primären aromatischen Base benutzt wird.

Wir haben den Stickstoff indessen noch in einer Verbindung ganz anderer Art in ätherischem Oel gefunden, nämlich als Pyrrol-derivat.

Bei einem der untersuchten Neroli-Oele erhielten wir mit der niedrigst siedenden Fraction eine schwache Pyrrolreaction. Da aber bei anderen Handelssorten und zwar gerade solchen, welche uns als die besten und am sorgfältigsten hergestellten bezeichnet wurden, diese Reaction ausblieb, so können wir einen Gehalt an Pyrrolderivat in dem reinen Orangenblüthen-Oel als regelmässigen Bestandtheil nicht feststellen. Mit Sicherheit dagegen lässt diese eigenthümliche Verbindung sich nachweisen in einem dem Neroli verwandten Oele, dem »Pommeranzen-Oel aus unreifen Früchten«, welches in Deutschland von der Firma Heinr. Haensel (Pirna) in den Handel gebracht wird. Dies Oel enthält genügende Mengen der Pyrrolverbindung, dass, auch ohne Fractionirung, ein in die Dämpfe getauchter, mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn sich blauroth färbt.

Wir haben uns bemüht, die Zusammensetzung dieser Verbindung aufzuklären, ohne dabei indessen zu einem abschliessenden Resultate zu gelangen.

Die Pyrrolverbindung ist, obwohl ihr Siedepunkt nicht ganz niedrig liegt, sehr leicht flüchtig, sie geht daher beim Destilliren mit den ersten Antheilen des Oeles über. Schon mit Alkoholdämpfen

<sup>1)</sup> Dessaignes, Jahresbericht 1851, 481; Wicke, Annalen 91, 121 (die Base, welche die Verfasser für Propylamin hielten, ist, worauf A. W. Hofmann zuerst hinwies, sehr wahrscheinlich Trimethylamin).

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte 7, 518, 520 und 1293.

<sup>3)</sup> Hubatka, Ann. d. Chem. 47, 153; Werthheim, Ann. d. Chem. 52, 52; Pless, Ann. d. Chem. 58, 36; Körner, Ann. d. Chem. 125, 257; Vollrath, Arch. Pharm. (2) 148, 156.

ist sie erheblich flüchtig<sup>1)</sup>. Wir versuchten sie durch fractionirte Destillation zu isoliren. Bei mehrfach wiederholtem Aussieden mit Colonnenaufsatz erhielten wir eine Fraction, welche bei gewöhnlichem Druck zwischen 166—169°, oder wenn bei 9 mm Druck destillirt wurde, zwischen 53—55° übergang und reich an Pyrrolverbindung war. Diese Fraction, welche sich beim Aufbewahren bald braun färbte wie Pyrrol, gab folgende Reactionen:

1. Ein mit Salzsäure benetzter Fichtenspahn wurde bei gewöhnlicher Temperatur in den Dämpfen dieser Flüssigkeit augenblicklich intensiv blauroth gefärbt<sup>2)</sup>.

2. Wurden einige Tropfen der niedrig siedenden Pommeranzen-Oel-Fraction mit 2 Tropfen Benzaldehyd versetzt und 1 Tropfen concentrirte Salzsäure hinzugefügt, so entstand eine blauviolette Farbe, die in Alkohol löslich ist<sup>3)</sup>. Eine gleiche Farbreaction erhält man mit *N*-Aethylpyrrol oder *N*-Allylpyrrol, welche zum Vergleiche hergestellt wurden.

3. Beim Schütteln mit wässriger Chinonlösung und Ueberschichten mit Aether wurde ein blauvioletter Farbstoff erhalten. Pyrrol<sup>3)</sup> giebt mit Benzochinon einen rothvioletten, bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure einen grünen, *N*-Aethylpyrrol einen blauvioletten Farbstoff. Bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde aus Pommeranzenöl kein grüner, sondern ebenfalls ein violetter Farbstoff erhalten.

---

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass die Untersuchung ätherischer Oele uns bei Handelsproducten wiederholt geringe Mengen von Aethylalkohol ergab. In diesen Fällen wurde jedoch festgestellt, dass der Alkohol keineswegs den ätherischen Oelen eigenthümlich, sondern dass er zufällig hineingelangt war. Es ist bei den Fabricanten ätherischer Oele üblich, die zur Aufnahme der letzteren bestimmten Flaschen mit Alkohol auszuspülen. Nicht immer lässt man die Flaschen vollkommen austrocknen. Es scheint uns nicht überflüssig, auf diesen Umstand aufmerksam zu machen, da sich Literaturangaben über einen Alkoholgehalt ätherischer Oele finden (cf. Eckart, Arch. f. Pharm. 229, 359), die vielleicht auf jenen Umstand zurückzuführen sein möchten.

<sup>2)</sup> Die Fichtenspahnreactionen beruhen zweifellos auf der Aldehyd-Natur des Lignins; solche Substanzen, welche auf Fichtenholz reagiren, liefern gewöhnlich auch sehr schöne Farbreactionen mit anderen Aldehyden, wenn ein Tropfen Salzsäure zugesetzt wird. Ein schönes Beispiel hierfür ist ausser den Pyrrolverbindungen das Methylheptenon, welches einen in Salzsäure getauchten Fichtenspahn purpurroth färbt, ebenso aber bei Gegenwart von Salzsäure mit vielen Aldehyden Farbreactionen liefert, mit Furfurol oder Anisaldehyd eine intensiv rothe, mit Salicylaldehyd eine blaurothe, mit Vanillin eine gelbrothe mit grüner Fluorescenz u. s. w.

<sup>3)</sup> cf. V. Meyer und O. Stadler, diese Berichte 17, 1035.

4. Als das Oel in Toluol gelöst und mit metallischem Kalium gekocht wurde, schied sich keine feste Kaliumverbindung ab, das Pyrrolderivat blieb vielmehr in Lösung.

5. Beim Schütteln mit gesättigter Sublimatlösung wurde eine reichliche Menge weissen Niederschlags erhalten. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Mit Salzsäure übergossen, giebt dieser Niederschlag starke Fichtenspahnreaction. Die über Schwefelsäure getrocknete Quecksilberverbindung röthet sich leicht am Lichte. Eine Stickstoffbestimmung ergab 0.712 pCt. N, während für die entsprechend dargestellte Quecksilberverbindung des Pyrrols einmal 1.62 pCt., ein anderes Mal 1.77 pCt. N gefunden wurden.

Aus diesem Verhalten, mit welchem in Uebereinstimmung steht, dass bei Oxydation der niedrig siedenden Antheile des Pommeranzenöles aus unreifen Früchten mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure Ammoniak erhalten wurde, ziehen wir den Schluss, dass in diesem ätherischen Oel ein *N*-alkyliertes Pyrrolderivat enthalten ist, wofür auch der Geruch spricht. Eine nähere Erkenntniss der Constitution haben wir selbst mit Hülfe der Quecksilberverbindung bisher nicht gewonnen, weil sich herausstellte, dass das untersuchte Pommeranzen-Oel noch andere niedrig siedende Bestandtheile enthält, welche mit Sublimatlösung einen Niederschlag geben, und weil es uns nicht gelang, aus der Quecksilberverbindung das leicht zersetzliche Pyrrolderivat in reiner Form abzuscheiden.

Dieses Auffinden eines Pyrrolderivates in ätherischem Oele bildet ein Analogon zu dem Vorkommen von Furfurol, welches von dem Einen von uns im Nelken-Oele<sup>1)</sup> nachgewiesen worden ist.

---

### 183. Otto Diels: Nachtrag zur Kenntniss der Cyanurverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. April.)

Vor Kurzem habe ich den Diaminocyanurwasserstoff<sup>2)</sup> beschrieben, welcher durch Reduction des schon von Liebig dargestellten Chlorocyanurdiamins entsteht. Unmittelbar nach dieser Publication sprach Hr. Dr. M. M. Richter in Karlsruhe in einem an Hrn. Professor Emil Fischer gerichteten Schreiben die Vermuthung aus, dass diese Verbindung vielleicht mit dem Formoguanamin identisch sei. Dem

---

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 56, 155.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 691.