

niakalischem Alkohol. Das Amid fällt in schwach gelblichen Nadeln aus. Sie wurden nach Waschen mit Wasser ohne Umkrystallisieren zur Analyse gebracht, da sie in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind.

1.5-Disulfamid, $C_{14}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Schmp. oberhalb 330° .

0.1806 g Sbst.: 0.3295 g CO_2 , 0.0623 g H_2O . — 0.1987 g Sbst.: 13.8 ccm N (23° , 763.5 mm).

$C_{14}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Ber. C 50.00, H 3.57, N 8.33.

Gef. » 49.76, » 3.83, » 7.87.

1.8-Disulfamid, $C_{14}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Schmp. 333° .

0.1869 g Sbst.: 0.3405 g CO_2 , 0.0656 g H_2O . — 0.1762 g Sbst.: 12.5 ccm N (21° , 762 mm).

$C_{14}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Ber. C 50.00, H 3.57, N 8.33.

Gef. » 49.69, » 3.90, » 8.10.

1.5- und 1.8-Anthracendisulfanilid, $C_{14}H_8(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Erhalten durch Erwärmen des Chlorids mit Anilin und Ausfällen mit Alkohol, worin die Anilide schwer löslich sind.

1.5-Disulfanilid. Aus Benzol, Schmp. 293° .

0.1997 g Sbst.: 0.4655 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — 0.1982 g Sbst.: 10.1 ccm N (22° , 764 mm).

$C_{14}H_8(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Ber. C 63.93, H 4.09, N 5.74.

Gef. » 63.57, » 4.38, » 5.80.

1.8-Disulfanilid. Aus Benzol, Schmp. 224° .

0.1765 g Sbst.: 0.4122 g CO_2 , 0.0687 g H_2O . — 0.1977 g Sbst.: 9.4 ccm N (20° , 769 mm).

$C_{14}H_8(SO_2.NH.C_6H_5)_2$. Ber. C 63.93, H 4.09, N 5.74.

Gef. » 63.70, » 4.33, » 5.50.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

216. Rikō Majima: Über den Hauptbestandteil des Japanlacks. (I. Mitteilung.) Über Urushiol und Urushiol-dimethyläther.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. April 1909.)

Vor einiger Zeit habe ich verschiedene Vorversuche mit der sogenannten »Urushinsäure«, dem Hauptbestandteil des Japanlacks (»Kiurushi« oder »Urushi«) angestellt, und über die Resultate damals vorläufige Mitteilungen in dieser Zeitschrift gemacht¹⁾. Es ist mir

¹⁾ Diese Berichte 40, 4390 [1907]. Vergl. auch Journ. of College of Science, Tokyo, Vol. 25, Art. 6. Ferner für andere, neuere Arbeiten über diesen Körper vergl. Tschirch und Stevens, Archiv d. Pharmazie, 243, 504 [1905]; Miyama, Journ. of College of Engineering, Tokyo, Vol. 4, Nr. 3, 89 [1908], Chem. Zentralbl. 1908, I, 1938.

nun gelungen, sowohl diese »Säure«, wie auch ihr methyliertes Produkt unter hohem Vakuum zu destillieren und sie von den hochmolekularen, wahrscheinlich polymerisierten Beimengungen zu trennen. Da die Destillate schon ziemlich einheitlich zu sein scheinen und die Eigenschaften eines zweiwertigen Phenols resp. seines Dimethyläthers besitzen, nenne ich diese Substanzen Urushiol¹⁾ resp. Urushiol-dimethyläther.

Urushiol.

Der Japanlack (der Milchsaft des »Rhus vernicifera DC.«) wurde durch ein leinenes Tuch gepreßt, das Filtrat mit 10 Teilen absolutem Alkohol versetzt, gut geschüttelt und durch ein Faltenfilter filtriert. Von dem Filtrat wurde der Alkohol erst unter gewöhnlichem und dann unter vermindertem Druck abdestilliert. Der tief braun gefärbte Rückstand betrug ca. 80 % des rohen Lacks und bildete die rohe »Urushinsäure«. Zur weiteren Reinigung wurde er in 2 Teilen Petroläther gelöst, wiederholt mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der filtrierten Lösung wurde nun noch mehr Petroläther zugesetzt. Beträgt die zugesetzte Flüssigkeitsmenge ca. 8 Teile des Lacks, so entsteht eine Trübung, welche bei weiterem Zusatz von Petroläther immer mehr zunimmt. Nach dem Eintragen von ca. 50 Teilen des Lösungsmittels wurde das Gemisch über Nacht ruhig stehen gelassen und dann filtriert. Der unlösliche Teil bildet ungefähr $\frac{1}{8}$ der angewandten »Säure«. Das Filtrat wurde erst aus dem Wasserbade unter gewöhnlichem, dann aus dem Ölbad (bis 150° im Bad) unter vermindertem Druck abgedampft. Es wurde dabei bemerkt, daß das Filtrat sich beim Erwärmen wieder trübte, aber beim Erkalten diese Trübung wieder verschwand.

Es wurde nun gefunden, daß die so weit gereinigte Substanz unter hohem Vakuum teilweise destillierbar ist. Erhitzte man sie im Ölbad unter 0.4—0.6 mm Druck (Badtemperatur bis 270°), so betrug das Destillat (bei 210—222°) ca. 41 % der angewandten Menge, während die übrigen ca. 59 % undestillierbar waren. Da bei der Destillation der im ganzen angewandten 70 g »Urushinsäure« (in drei Operationen mit je $\frac{1}{3}$ Teil dieser Menge ausgeführt) ganz wenig flüchtige Substanz (0.6 g, in der Hauptsache Petroläther) in der hintergeschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensiert wurde,

¹⁾ Dieser Name wurde zuerst von Miyama für den nach seiner Methode gereinigten Hauptbestandteil des Lacks vorgeschlagen (loc. cit.). Er fand für seine Substanz C 78.25, H 9.60 und Mol.-Gew. 509, und daraus berechnete er die Mol.-Formel $C_{34}H_{50}O_4$.

kann man wohl schließen, daß die Destillation ohne Zersetzung stattfand. Die im ganzen erhaltenen 29 g Destillat wurden dann vereinigt und unter demselben Druck fraktioniert, wobei ca. 2 g zwischen 195—200°, 13 g zwischen 200—210° und noch 1.5 g über 210° übergingen; die Temperatur blieb bei 210° ziemlich lange konstant. Die zurückgebliebenen 12 g (ca. 41 %) sind wahrscheinlich polymerisiert und lassen sich nicht mehr destillieren. Der bei weitem größere Rückstand der ersten Destillation spricht dafür, daß die rohe Substanz hochmolekulare, undestillierbare Beimengungen enthält, deren Menge nach dem oben Gesagten sich auf ca. 31 % der rohen Substanz berechnen läßt. Diese Folgerung stimmt gut mit dem Resultat bei der Destillation des rohen methylierten Produkts (s. u.) überein.

Das Hauptdestillat bildet eine schwach braun gefärbte¹⁾, dicke Flüssigkeit vom spez. Gew.^{21.5}₄ 0.9687. Es ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, auch ganz klar löslich in viel Petroläther. Es zeigt dieselben Reaktionen, wie die rohe Substanz vor der Destillation; so reduziert seine alkoholische Lösung ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, gibt mit Bleiessig einen weißen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine schwarz-grüne Färbung, wird durch Alkali schwarz-grün gefärbt und in der alkalischen Lösung an der Luft leicht oxydiert. Es wird durch Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 stark angegriffen und entfärbt große Mengen Brom. Es enthält keinen Stickstoff. Die Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung gaben folgende Resultate.

0.2184 g Sbst.: 0.6358 g CO₂, 0.2022 g H₂O. — 0.1692 g Sbst.: 0.4904 g CO₂, 0.1556 g H₂O.

Gef. C 79.38, 79.07, H 10.36, 10.29.

Mol.-Gew. (nach ebullioskopischer Methode in Acetonlösung): 298, 305.

Daraus kann man für diesen Körper die Mol.-Formel C₂₀H₃₀O₂ berechnen (C 79.43, H 10.00, Mol.-Gew. 302).

Diese Substanz gibt ein Dimethyl- und Diacetylderivat und, wie schon gesagt, die Reaktionen zweiwertiger Phenole, besonders des Brenzcatechins. Es ist also ganz klar, daß sie keine eigentliche Säure mit einer Carbonsäuregruppe ist, sondern zwei phenolische Hydroxylgruppen enthält. So scheint der Name Urushiol mehr geeignet, als der ursprüngliche Name »Urushinsäure«.

¹⁾ Diese Färbung stammt von kleinen Verunreinigungen her. Durch nochmaliges Wiederholen der Destillation erhält man einen vollkommen farblosen Körper.

Das Brechungsvermögen des Urushiols ist folgendes:

$$n_D^{21.5} = 1.52341, \quad n_a^{21.5} = 1.51906, \quad n_\gamma^{21.5} = 1.54301^1).$$

MR_D gef. 95.30.

MR_D berechnet vorläufig als $(OH)_2C_6H_3 \cdot C_{14}H_{25} \cdot 5 = 93.13$.

Wegen der Färbung war die Beobachtung des Drehungsvermögens nicht ausführbar, aber die Verbindung muß inaktiv sein, weil der Dimethyläther inaktiv ist.

Es ist bemerkenswert, daß die rohe Substanz vor der Destillation schon fast dieselbe Zusammensetzung (C 79.65, H 9.75), wie nach der Destillation besitzt. Durch diese Tatsache könnte man wohl vermuten, daß die undestillierbare Beimengung in der rohen Substanz hauptsächlich hochmolekulare Polymere seien.

Urushiol-dimethyläther.

9 g Natrium wurden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und in einer Wasserstoffatmosphäre 50 g des nur durch Petroläther gereinigten, noch nicht destillierten, unreinen Urushiols hinzugegeben. Dann wurden 100 g Methyljodid in diese Lösung eingetragen, welche sich dabei durch die vor sich gehende Reaktion erwärmte. Nach dem Erkalten wurde die Lösung noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann wurden der Alkohol und der Überschuß des Methyljodids abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, erst mit verdünnter Natronlauge²⁾, dann wiederholt mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Wenn der Äther abgedampft ist (zuletzt durch Erhitzen im Vakuum im Ölbad bis 150°), bleibt ein Öl zurück, welches ungefähr gleiche Farbe und Geruch, wie die ursprüngliche »Säure« besitzt, dessen Löslichkeit in kaltem Alkohol aber stark herabgesetzt ist. Dieses methylierte Produkt läßt sich nun weiter reinigen durch die Destillation unter hohem Vakuum. Im Ölbad unter 0.4—0.6 mm Druck destilliert, gab dieses rohe Produkt bei 180—205° ca. 70 % Destillat und ca. 30 % Rückstand. Im ganzen 45 g der Destillate (aus im ganzen 64 g des rohen Produkts in zwei Operationen erhalten) wurden vereinigt und unter demselben Druck fraktioniert, wobei 3 g unter 185°, 38.5 g zwischen 185—200° und 2.5 g über 200° übergingen. Bei dieser Fraktionierung destillierte alles leicht ab, und in dem Destillierkolben blieb nichts übrig. Aus

¹⁾ Wegen der Färbung der Flüssigkeit ist der Wert von n_γ etwas unsicher.

²⁾ Zuweilen wird die Lösung durch Waschen mit Natronlauge wieder schwarz-grün. Es ist dies ein Zeichen der unvollständigen Methylierung, doch kann man sie bei Wiederholung des obigen Verfahrens sicher vervollständigen.

dieser Beobachtung kann man schließen, daß der Rückstand der ersten Destillation des rohen Produkts von hochmolekularen Beimengungen stammt, deren Prozentsatz gut mit der durch die Beobachtung bei dem Urushiol selbst gemachten Folgerung übereinstimmt. Das Hauptdestillat wurde wieder rektifiziert und ca. 30 g zwischen 190—195° gesammelt.

Dieses Destillat ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gew.₄^{21.5} 0.9419, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, auch in kaltem Alkohol. In alkoholischer Lösung wird es durch Eisenchlorid oder Alkali nicht gefärbt, auch beim Kochen mit Alkali zeigt sich keine Veränderung. Es ist viel beständiger als Urushiol, und sogar starke Salpetersäure (spez. Gew. 1.48) oxydiert es nur allmählich. Brom wird in großer Menge entfärbt. Die Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung gab die mit Urushioldimethyläther gut stimmende Zahl. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel stimmt annähernd. Daß in der Urushinsäure selbst keine Methoxylgruppen vorhanden sind, ist durch einen besonderen Versuch konstatiert worden.

0.2422 g Sbst.: 0.7130 g CO₂, 0.2249 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 0.4360 g CO₂, 0.1378 g H₂O.

C₂₂H₃₄O₂. Ber. C 80.00, H 10.38.
Gef. » 80.28, 80.13, » 10.39, 10.39.

Mol.-Gew. (nach ebullioskopischer Methode in Acetonlösung):

Ber. 330. Gef. 323, 332.

Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0.2039 g Sbst.: 0.2465 g AgJ. — 0.1839 g Sbst.: 0.2310 g AgJ.

Prozentsatz der Methylgruppe: Ber. 9.08. Gef. 7.72, 8.02.

Dieser Körper ist inaktiv und hat folgendes Brechungsvermögen:

$$n_D^{21.5} = 1.51400, n_\alpha^{21.5} = 1.51009, n_\gamma^{21.5} = 1.53405.$$

$$MR_D \text{ gef.} = 105.47, \text{ Mol.-Dispers. gef.} = 4.099.$$

Vorläufig als (CH₃O)₂C₆H₃.C₁₄H₂₃ 5 berechnet, MR_D = 102.66, Mol.-Dispers. = 3.256.

Das noch nicht destillierte, rohe, methylierte Produkt zeigte bei- nahe dieselbe Zusammensetzung und denselben Methoxylgehalt (C 79.94, H 9.89, CH₃-Gruppe 7.7), wie die reine Substanz. Dies ist eine weitere Stütze für die Ansicht, daß die hochmolekularen und undestillierbaren Beimengungen hauptsächlich polymer seien.

Es wurde auch versucht, das reine, destillierte Urushiol (10 g) nach derselben Methode zu methylieren. Das methylierte Produkt destilliert unter 0.3—0.4 mm Druck zwischen 180—193° ohne Rückstand (Ausbeute ca. 7 g) und läßt sich in seinen Reaktionen als Urushioldimethyläther identifizieren.

Obwohl es noch nicht fraktioniert war, zeigte es doch auch beinahe dasselbe spez. Gewicht und Brechungsvermögen (spez. Gew.²¹ 0.9358; n_D^{21} 1.50831). Es gibt also keinen Zweifel, daß hier derselbe Dimethyläther vorlag. Aber zur Darstellung dieser Körper ist doch das erstere Verfahren vorzuziehen, weil beim Destillieren des rohen Urushiols große Verluste durch Polymerisieren stattfinden.

Obwohl die bisherigen Beobachtungen über diese beiden Körper mit der Molekularformel $C_{20}H_{30}O_2$ resp. $C_{22}H_{34}O_2$ übereinstimmen, ist es doch noch nicht ganz ausgeschlossen, daß man durch spätere Untersuchungen kleine Modifikationen auszuführen gezwungen sein wird.

Es werden demnächst einige Derivate des Urushiols dargestellt werden und auch zur Konstitutionsbestimmung verschiedene Abbauprozesse versucht werden. Darunter ist die Oxydation des Urushioldimethyläthers nach der Ozonmethode von Harries bereits im Gang. Auch über die Identität des Urushiols in Japanlack von verschiedener Herkunft werden Versuche angestellt.

217. A. Gandurin:

Über die Struktur des Guajols. Berichtigung.

(Eingegangen am 12. Februar 1909.)

In meiner kürzlich in den Berichten (Bd. 41, Heft 18, 4359 [1908]) erschienenen Arbeit habe ich leider den Ausdruck gebraucht: »Nun schreibt Semmler dem Guajol auf Grund der nicht sehr leichten Wasserabspaltung und seiner Fähigkeit, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid einen Ester zu liefern, die Struktur eines sekundären Alkohols zu¹⁾.« Tatsächlich ist Hr. Prof. Dr. Semmler von der kategorischen Behauptung in diesem Sinne weit entfernt.

So schreibt Hr. Prof. Dr. Semmler²⁾: »das chemische Verhalten bei der Wasserabspaltung spricht mehr für die sekundäre Natur des Guajols. Größere Ähnlichkeit zeigt das Guajol in gewisser Beziehung mit dem Atraktol, indem es besonders bei der Wasserabspaltung ein bicyclisch doppelt ungesättigtes Sesquiterpen zu bilden scheint. Für sekundäre Natur, jedenfalls gegen die tertiäre, scheint die Fähigkeit, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetat zu bilden, zu sprechen. Jedoch gestatten die wenigen bisherigen Angaben physikalischen und chemischen Inhalts keinen tieferen Einblick in die Konstitution des Guajols.«

¹⁾ Diese Berichte 41, 4360 [1908].

²⁾ »Die ätherischen Öle« Bd. III, S. 239 [1906].