

Die Acetylverbindung bezw. ihr Anhydrid kristallisiert aus Essigsäure-anhydrid in farblosen, feinen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 213—214°, die in Soda unlöslich sind.

0.2126 g Subst.: 0.2125 g CO<sub>2</sub>, 0.0095 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (388). Ber. C 27.83, H 0.77.

Gef. » 27.26, » 0.5.

Die Säure läßt sich nicht mehr diazotieren.

Techn.-Chem. Laborat. der Techn. Hochschule Charlottenburg.

## 500. H. Thoms und R. Beckstroem: Über die Bestandteile des Kalmus-Öls.

(Eingegangen am 8. Dezember 1913.)

F. W. Semmler und K. E. Spornitz<sup>1)</sup> haben über die Bestandteile des Kalmus-Öls kürzlich eine Mitteilung veröffentlicht und in dieser auch unserer Arbeiten<sup>2)</sup> über den gleichen Gegenstand aus den Jahren 1901 und 1902 gedacht. Die von unseren Befunden zum Teil abweichenden Ergebnisse der Semmler-Spornitzschen Arbeit sind zweifellos auf die verschiedene Provenienz der Öle zurückzuführen. Während die genannten Forscher ein Öl von russischen Kalmus-Wurzeln aus den Ostsee-Provinzen untersuchten, wurde unsere Arbeit mit einer terpenfreien Fraktion japanischen Kalmus-Öls ausgeführt. Sie war von Schimmel & Co. dadurch erhalten worden, daß bei der Rektifikation des Öls die zuletzt destillierenden Anteile, welche schwerer als Wasser waren, gesammelt wurden.

Der Unterschied in der Zusammensetzung unseres Öls und desjenigen der genannten Forscher geht schon daraus hervor, daß diese weder Calameon noch Asaron aus ihrem Öl isolieren konnten, während wir nach längerem Fraktionieren eine Ausscheidung von 1.25 % Calameon und 6.6 % Asaron erhielten, durch Einwirkung konzentrierter Arseensäure-Lösung auf die Fraktionen noch weit größere Mengen Asaron als Parasaron abschieden und durch die Methoxyl-Bestimmung des Öls auf einen Gehalt von ca. 38 % Asaron schließen mußten.

Wie Semmler und Spornitz, erhielten auch wir eine Fraktion, deren Analyse eine Verbindung C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O erwarten ließ, doch erwies sich unsere Fraktion bei der Untersuchung als asaron-haltig. Mit Hilfe

<sup>1)</sup> 46, 3700 [1913].

<sup>2)</sup> B. 34, 1021 [1901]; 35, 3187—3195 [1902]; 35, 3195—3200 [1902].

von Arsensäure schieden wir das Asaron als Parasaron ab und konnten hierauf einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{15}H_{22}$  isolieren.

Ber. C 89.04, H 10.96.

Gef. » 88.88, » 10.90.

Konstanten:  $d_{18}^{20} = 0.9330$ ,  $\alpha_D^{20} = +6.5$  bei  $18^\circ$  im 2-cm-Rohr.

Semmler und Spornitz sind der Ansicht, daß dieser Kohlenwasserstoff nicht natürlich im Kalmus-Öl vorkomme, sondern aus einem von ihnen beobachteten Alkohol  $C_{15}H_{24}O$  durch Wasserabspaltung zufolge unserer Arbeitsweise gebildet sei.

Da letztere aus unserer Publikation <sup>1)</sup> nicht hinlänglich ersichtlich ist, sei der betreffende Passus aus der Dissertation des einen von uns (Beckstroem) nachträglich wiedergegeben.

Es heißt darin:

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß noch ein Alkohol  $C_{15}H_{24}O$  zugegen war, der durch die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in den Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{22}$  übergeführt wurde, war es meine Aufgabe, das Asaron ohne Einwirkung von Schwefelsäure vollständig zu entfernen. Ich erzielte dies, indem ich 90-prozentige Arsensäure-Lösung längere Zeit auf die Fraktionen einwirken ließ.

Zunächst ließ ich ein unter starker Abkühlung bereitetes Gemisch von gleichen Teilen der Fraktion und Arsensäure-Lösung drei Stunden stehen. Darauf wusch ich mit Wasser aus und extrahierte mit Petroläther. Nach dem Verdunsten des letzteren destillierte ich zunächst mit Wasserdämpfen, dann im Vakuum. Die Hauptmenge siedete bei  $146^\circ$  unter 18 mm.

Die Analyse ergab nunmehr einen bedeutend höheren Kohlenstoffgehalt, als der Alkohol  $C_{15}H_{24}O$  aufweist, jedoch war noch kein reiner Kohlenwasserstoff erhalten.

Nach 6-tägiger Einwirkung von Arsensäure und der gleichen Behandlung erhielt ich schließlich ein grün gefärbtes Öl, das in der Hauptmenge bei  $146^\circ$  unter 19 mm siedete. Durch 5-maliges Fraktionieren, wobei stets nur die bei  $146^\circ$  und 19 mm übergehenden Anteile aufgefangen wurden, konnte der Kohlenwasserstoff rein erhalten werden. Er war nunmehr vollständig farblos.

Analyse und Konstanten siehe oben.

Es lagen keine Beobachtungen vor, daß kalte Einwirkung von Arsensäure einen Alkohol in den entsprechenden Kohlenwasserstoff überführt, und so nahmen wir an, daß der Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{22}$  als solcher in der uns übergebenen Kalmus-Fraktion enthalten ist und nicht erst infolge unserer Arbeitsweise durch Wasserabspaltung aus  $C_{15}H_{24}O$  gebildet wird. Semmler und Spornitz sind anderer Ansicht. Die Möglichkeit einer solchen Wasserabspaltung wollen wir zwar nicht von der Hand weisen, doch vermessen wir in der zitierten

<sup>1)</sup> B. 35, 3195 [1902].

Arbeit, in welcher die meisten Versuche zur Charakterisierung der Hydroxyl-Gruppe der Verbindung  $C_{15}H_{24}O$  scheiterten, gerade den Beweis, daß Arsensäure unter den von uns angegebenen Bedingungen aus der von Semmler und Spornitz als Alkohol angesprochenen Verbindung  $C_{15}H_{24}O$  Wasser abspaltet. Wir dürfen vielleicht eine Mitteilung über die nachträgliche Ausführung der Reaktion noch erwarten. Im übrigen aber schreiben wir die abweichenden Resultate beider Arbeiten der verschiedenen Provenienz der Öle zu.

**501. Wilhelm Wislicenus und Otto Bilfinger: Über die Bildung von Methenyl-bis-[phenyl-methyl-pyrazolon] aus Phenyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäure.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1913.)

Kürzlich ist mitgeteilt worden<sup>1)</sup>, daß die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure beim Erhitzen in alkoholischer Lösung auf 160–180° neben andren Substanzen ein schön krystallisierendes, orange-gelbes Produkt liefert, welches mit dem von Pellizzari<sup>2)</sup> beschriebenen, auf andrem Wege erhaltenen 1-Phenyl-3-methyl-4-methylen-5-pyrazolon identifiziert wurde. Es war uns aber entgangen, daß diese Substanz inzwischen von Fr. Stolz<sup>3)</sup> als das (prozentisch ähnlich zusammengesetzte) Methenyl-bis-[phenyl-methyl]-pyrazolon erkannt worden war.

Wir sind Hrn. F. Stolz für den Hinweis auf diese Sachlage zu Dank verpflichtet und haben die Untersuchung des gelben Produktes wiederholt. Da die Analyse zwischen den beiden Formeln  $C_{11}H_{10}ON_2$  (Mol.-Gew. 186) und  $C_{21}H_{18}O_2N_4$  (Mol.-Gew. 358) keine sichere Entscheidung gestattet, haben wir die Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege<sup>4)</sup> durchgeführt und Werte erhalten, die auch für unsere Substanz die zweite Formel ergeben:

0.2033 g Sbst. in 11.2 g Benzol: Depression 0.262°. — 0.3007 g Sbst. in 11.2 g Benzol: Depression 0.369°.

Mol.-Gew. Ber. 358. Gef. 346 bzw. 363.

Die Bildungsweise des Methenylderivates aus der Phenyl-methyl-pyrazolon-glyoxylsäure ist einfach zu erklären. Es kondensieren sich

<sup>1)</sup> W. Wislicenus, Elvert, Kurtz, B. **46**, 3402 [1913].

<sup>2)</sup> A. **255**, 230 [1889].

<sup>3)</sup> J. pr. **55**, 145 [1913].

<sup>4)</sup> Fr. Stolz hat bei seiner Substanz die ebullioskopische Methode gewählt. Die Löslichkeit des Körpers in Benzol ist aber groß genug für die Gefriermethode.