

violette Farbe, die beim Erwärmen mit steigender Temperatur immer mehr in rotviolett übergeht. Beim Erkalten findet wieder Rückkehr der ursprünglichen Färbung statt. In der Farbe der Lösungen besteht somit ein bemerkenswerter Gegensatz bei hydroxylfreien und bei hydroxylhaltigen Lösungsmitteln.

Das Azin hat einerseits sehr schwach basische Eigenschaften, es bildet mit Säuren blaugefärbte Salze, die leicht wieder hydrolytisch gespalten werden, andererseits ist es auch in Natronlauge mit intensiv dunkelblauer Farbe löslich, die beim Verdünnen mit Wasser in bräunlichgrün übergeht.

In methylalkoholischer Lösung gibt es mit Bleiacetat ein dunkelblaues Bleisalz, unlöslich im Überschuß, mit Kupferacetat entsteht eine dunkle, fast schwarze Fällung.

Das Lupulon, $C_{25}H_{36}O_5$,

der zweite krystallisierte Bitterstoff des Hopfens, wurde bereits von J. Barth und C. J. Lintner (l. c.) in seinen Eigenschaften näher beschrieben.

Bei der Hydrierung verhält es sich ganz ähnlich wie das Humulon, indem auch hier Spaltung stattfindet, doch soll darüber später berichtet werden.

Hrn. Prof. Fr. C. J. Lintner möchte ich für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Arbeit, insbesondere durch Überlassung von Material, meinen besten Dank aussprechen.

76. F. W. Semmler und Futung Liao: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über Elemol, ein in der Natur vorkommender monocyclischer Sesquiterpenalkohol, $C_{15}H_{26}O$.)

(Eingegangen am 13. März 1916.)

Gelegentlich eines Versuches, Elemicin aus Manila-Elemiöl herzustellen, wurde von der Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig, ein festwerdender Körper gewonnen, während das Elemicin selbst flüssig ist. In liebenswürdiger Weise überließen die HHrn. Schimmel & Co. die Untersuchung dieses Körpers, wofür wir auch an dieser Stelle besten Dank aussprechen. Die bisherige Untersuchung ergab Folgendes.

Elemol, $C_{15}H_{26}O$.

Die Analyse des übersandten festen Körpers ergab:

0.1509 g Sbst.: 0.4353 g CO_2 , 0.1502 g H_2O .

$C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.08, H 11.71.

Gef. » 78.68, » 11.14.

Die Analyse ergibt demnach Zahlen, die nicht ganz auf einen Sesquiterpenalkohol, $C_{15}H_{26}O$, stimmen¹⁾, auch nicht auf eine Verbindung $C_{15}H_{24}O$. Da die übersandte Fraktion nur durch fraktionierte Destillation gereinigt war, so kann man wohl von Hause aus auch nicht Anspruch auf Reinheit des Körpers machen, zumal der Siedepunkt des Elemicins²⁾ bei 144—147° (10 mm) liegt und die ganze übersandte Fraktion bei 143—146° (12 mm) siedet. Es dürfte demnach anzunehmen sein, daß einem vorhandenen Sesquiterpenalkohol, $C_{15}H_{26}O$, Elemicin, $C_{12}H_{16}O_3$, beigemengt ist. Das Elemicin verlangt für $C_{12}H_{16}O_3$ theoretisch 69.23 % C und 7.70 % H. Ein etwaiger Gehalt an Elemicin würde also sowohl den Kohlenstoffgehalt, vor allen Dingen aber auch den Wasserstoffgehalt wesentlich herunterdrücken, daher der gefundene geringe Wasserstoffgehalt einem theoretischen Werte von $C_{15}H_{26}O$ gegenüber. — Für die übrigen physikalischen Daten wurden durch Unterkühlung der übersandten Fraktion folgende Werte gefunden: $d_{20} = 0.9638$, $n_D = 1.5037$, α_D schwach rechtsdrehend. Eine Anwesenheit von Elemicin müßte natürlich die physikalischen Daten ebenfalls beeinflussen. Da das Volumgewicht des Elemicins $d_{20} = 1.063$ beträgt, so müßte der Sesquiterpenalkohol ein niedrigeres Volumgewicht haben als 0.96; ebenso müßte der Brechungsexponent niedriger sein, da Elemicin den Brechungsexponenten 1.52848 besitzt. Da nun Derivate, wie z. B. das Acetat, sich in ihrem Siedepunkte vom Elemicin ebenfalls wenig unterscheiden, so wurde der Sesquiterpenalkohol auf folgende Weise rein dargestellt:

10 g der übersandten Rohfraktion wurden in 40 g Pyridin aufgelöst, dazu in der Kälte allmählich 10 g Benzoylchlorid zugetropft, das Ganze 12 Stunden stehen gelassen und darauf 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von 20 g Soda wurde Wasserdampf durch das Ganze hindurchgeleitet, um vor allem das Pyridin zu entfernen. Der Rückstand im Kolben wurde ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Nach Wegnahme eines Vorlaufes, in dem sich das Elemicin bei

¹⁾ Über die Vermutung der Anwesenheit eines Sesquiterpenalkohols vergl. F. W. Semmler, B. 41, 770 [1908].

²⁾ F. W. Semmler, B. 41, 2185 [1908].

gleichem Siedepunkte wie der Sesquiterpenalkohol befand, wurde schließlich eine Fraktion vom Sdp₁₀. 214—218° erhalten.

Die physikalischen Daten waren: $d_{20} = 1.0287$, $n = 1.5378$, $\alpha_D = -6^\circ$.

0.1210 g Sbst.: 0.3580 g CO₂, 0.0965 g H₂O.

C₂₂H₃₀O₂. Ber. C 80.98, H 9.20.

Gef. » 80.69, » 8.93.

Mol.-Ref. Ber. für Benzoat C₂₂H₃₀O₂ 98.99. Gef. 98.97.

Es kann also nur das Benzoat eines Sesquiterpenalkohols C₁₅H₂₆O vorliegen, eine Annahme, die durch die Verseifung bestätigt wurde. Es wurde nämlich nach der Verseifung des Benzoates mit alkoholischer Kalilauge ein Körper erhalten, der unter 17 mm Druck bei ungefähr 152—156° siedete.

0.1211 g Sbst.: 0.3604 g CO₂, 0.1254 g H₂O.

C₁₅H₂₆O. Ber. C 81.08, H 11.71.

Gef. » 81.16, » 11.59.

Die physikalischen Daten waren: $d_{20} = 0.9411$, $n_D = 1.5030$, $\alpha_D = -5^\circ$ (100 mm).

Mol.-Ref. Ber. für Sesquiterpenalkohol C₁₅H₂₆O 69.77. Gef. 69.73.

Wir bezeichneten diesen Alkohol C₁₅H₂₆O als Elemenol. Der Molekularrefraktion nach kann nur ein monocyclischer, zweifach ungesättigter Alkohol vorliegen. Es ist dies das erste Mal, daß in der Natur ein monocyclischer Sesquiterpenalkohol festgestellt wurde, während man schon monocyclische Sesquiterpene bis dahin im Limon, Zingiberen und synthetischen Cyclo-Isopren-Myrcen kannte. Auch synthetisch wurde bisher ein monocyclischer Sesquiterpenalkohol nicht erhalten.

Elemen, C₁₅H₂₄.

Um weitere Anhaltspunkte für die Zusammensetzung C₁₅H₂₆O und für die angenommene Konstitution zu finden, wurde versucht, Wasser abzuspalten, um zu einem Sesquiterpen, C₁₅H₂₄, zu gelangen. Von vornherein wurde natürlich in Betracht gezogen, daß die große Gefahr besteht, daß Invertierungen, d. h. Verschiebung von doppelten Bindungen bzw. neu eintretende Ringschlüsse, statthaben können. Als wasserabspaltende Mittel wurden Bisulfat, Ameisensäure und Zinkstaub, dem Zinkoxyd beigemengt war, genommen. Im großen und ganzen wurde in allen Fällen im wesentlichen dasselbe Resultat erhalten. Die Wasserabspaltung mit Ameisensäure ergab folgendes Resultat: 20 g übersandte Fraktion wurden in 40 g absoluter Ameisensäure gelöst und allmählich auf 100° erwärmt, wobei sichtlich unter Wasserabspaltung eine Teilung in zwei Schichten eintrat. Das Ganze wurde auf einer Temperatur von 100° nur 1/4 Minute gehalten, als-

dann schnell abgekühlt, in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Soda gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, das im Vakuum fraktioniert destilliert wurde. Die Hauptfraktion, die unter 10 mm von 115—130° siedete, wurde längere Zeit über Natrium gekocht und zeigte nunmehr folgende physikalische Eigenschaften: $Sdp_{10.}$ 115—117°, $n_D = 1.4971$, $d_{20} = 0.8797$, α_D rechtsdrehend.

0.1191 g Sbst.: 0.3842 g CO_2 , 0.1234 g H_2O .
 $C_{15}H_{24}$. Ber. C 88.24, H 11.76.
 Gef. » 87.98, » 11.60.

Mol.-Ref. Ber. für $C_{15}H_{24}$: 67.86. Gef. 67.84.

Danach dürfte im wesentlichen ein monocyclisches Sesquiterpen mit drei doppelten Bindungen vorliegen. Das Volumgewicht der bisher bekannten monocyclischen Sesquiterpene (Limen, monocyclisches Cyclo-Isopren-Myrcen, Zingiberen) liegt bei 0.87. Es dürfte dem vorliegenden Sesquiterpen, das Elemen genannt sein möge, etwas bicyclisches Sesquiterpen beigemengt sein, wodurch das Volumgewicht etwas erhöht wird. Diese geringe Beimengung ergibt sich auch aus folgenden Derivaten, die aus diesem Sesquiterpen Elemen dargestellt wurden und dabei deutlicher in Erscheinung treten. Da wir in sauren Lösungsmitteln arbeiten, nimmt eine derartige Invertierung nicht wunder, zumal da bei der Wässerabspaltung mit Bisulfat, wo die Einwirkungsdauer eine längere war, auch in der Tat ein höheres Volumgewicht, also eine größere Beimengung von bicyclischen Sesquiterpenen erzielt wurde.

Hexahydro-elemen, $C_{15}H_{20}$.

Da Elemen sich mit Natrium und Alkohol, wie ein Versuch zeigt, nicht reduzieren läßt, also konjugierte Doppelbindungen nicht wahrscheinlich sind, so wurde die Reduktion mit Platin und Wasserstoff in ätherischer Lösung vorgenommen. Die Absorption des Wasserstoffes geschah in auffallend schneller Weise; nach vier Stunden war der Kohlenwasserstoff hydriert und zeigte nunmehr folgende Eigenschaften:

$Sdp_{10.}$ 114—116°, $d_{20} = 0.8450$, $n = 1.4621$, $[\alpha]_D = -4.8^\circ$.
 0.1163 g Sbst.: 0.3656 g CO_2 , 0.1491 g H_2O .
 $C_{15}H_{30}$. Ber. C 85.71, H 14.28.
 Gef. » 85.71, » 14.35.

Mol.-Ref. Ber. für $C_{15}H_{30}$ 69.04. Gef. 68.35.

Die Differenz in der berechneten und gefundenen Molekularrefraktion ergibt sich wiederum daraus, daß wir eine geringe Beimengung vielleicht von einer bicyclischen Verbindung annehmen müssen; diese Beimengung wird durch die Analyse, da sich $C_{15}H_{30}$

und $C_{15}H_{28}$ zu wenig von einander unterscheiden, nicht genügend angezeigt. Vergl. auch das auf anderm Wege weiter unten erhaltene und beschriebene Hexahydro-elemen.

Tetrahydro-elemol, $C_{15}H_{30}O$.

Auch das Elemol dürfte keine konjugierte Doppelbindung besitzen, da bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das Ausgangsmaterial unverändert wieder gewonnen wurde. Eine sehr schnelle Absorption von Wasserstoff fand aber bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff in ätherischer Lösung statt. Es wurde eine Hauptfraktion mit folgenden Eigenschaften erhalten: $Sdp_{11.} 135-145^{\circ}$.

0.1193 g Sbst.: 0.3427 g CO_2 , 0.1339 g H_2O .

$C_{15}H_{30}O$. Ber. C 79.64, H 13.27.

Gef. » 78.35, » 12.56.

Der Alkohol erstarrte zu einer glasigen Masse. Obgleich nun die Analyse eigentlich mehr auf $C_{15}H_{28}O$ stimmt, so muß man sich hier aber auch genau dieselbe Tatsache vor Augen halten, wie bei der ursprünglichen Rohfraktion. Das beigemengte Elemicin drückt den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt herunter; daß in der Tat nun $C_{15}H_{30}O$ vorliegt, geht aus der Wasserabspaltung hervor, die wir wiederum sowohl mit Bisulfat als auch mit Ameisensäure vornahmen.

Tetrahydro-elemen, $C_{15}H_{28}$.

Dem eben erwähnten Alkohol $C_{15}H_{30}O$ wurde mit Bisulfat bezw. Ameisensäure Wasser entzogen in analoger Weise wie dem Elemol. Es wurde ein Produkt mit folgenden Eigenschaften erhalten:

$Sdp_{10.} 117-119^{\circ}$, $d_{20} = 0.8659$, $n_D = 1.4760$, $[\alpha]_D = -20.4^{\circ}$.

0.1208 g Sbst.: 0.3755 g CO_2 , 0.1435 g H_2O .

$C_{15}H_{28}$. Ber. C 86.54, H 13.46.

Gef. » 86.75, » 13.30.

Mol.-Ref. Ber. für $C_{15}H_{28}$ 1 68.65. Gef. 67.73.

Dieses Tetrahydroelemen wurde mit Platin und Wasserstoff reduziert und ergab ein Hexahydro-elemen $C_{15}H_{30}$, das im wesentlichen übereinstimmt mit dem oben beschriebenen Hexahydro-elemen:

$Sdp_{10.} 117-120^{\circ}$, $d_{20} = 0.8496$, $n_D = 1.4636$, $[\alpha]_D = -4^{\circ}$.

Mol.-Ref. Ber. für $C_{15}H_{30}$ 69.04. Gef. 68.20.

0.1194 g Sbst.: 0.3747 g CO_2 , 0.1534 g H_2O .

$C_{15}H_{30}$. Ber. C 85.71, H 14.28.

Gef. » 85.67, » 14.38.

Breslau, Technische Hochschule, Mitte März 1916.