

203. H. Jansch und P. Fantl:
Über einen Sesquiterpenalkohol aus dem Elemi-Öl.

[Aus d. Universitäts-Institut für Angew. medizin. Chemie Wien.]
(Eingegangen am 6. April 1923.)

Der Hauptbestandteil der hochsiedenden Fraktion des Elemi-Öles ist flüssig. Er ist von F. W. Semmler¹⁾ als Allyl-1-trimethoxy-3.4.5-benzol erkannt und Elemicin benannt worden. Das Vorkommen eines krystallisierten Körpers in den hochsiedenden Anteilen wurde mehrfach beobachtet. Wallach²⁾ spricht von »zarten Krystallen«, die zu den Amyrinen in Beziehung stehen könnten. Clover³⁾ konnte bei der Untersuchung der hochsiedenden Anteile eine feste Substanz ($C_{15}H_{26}O$) isolieren, die sich aber beim Umkristallisieren flüssig abschied. Von F. W. Semmler und Futung Liao⁴⁾ wurde der feste Körper einer eingehenden Untersuchung unterzogen, welcher von der Firma Schimmel & Co. gelegentlich eines Versuches, Elemicin aus Manila-Elemiöl herzustellen, gewonnen wurde. Ihre Untersuchung ergab das Vorliegen eines monocyclischen, 2-fach ungesättigten Sesquiterpenalkoholes, der Elemol genannt wird. Es wird hervorgehoben, daß hier zum ersten Male ein natürlich vorkommender monocyclischer Sesquiterpenalkohol festgestellt worden sei. Semmler beschäftigte sich noch weiter mit diesem Körper⁵⁾ und unternahm zur Ermittlung der Konstitution Abbauversuche.

Wir verdanken die Anregung zu der folgenden Arbeit Hrn. Prof. Dr. E. Fromm, dem gleichfalls die Abscheidung eines krystallisierten Körpers auffiel. In liebenswürdiger Weise überließen uns die HHrn. Schimmel & Co. 1 kg Elemi-Öl hochsiedend, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Semmler und Futung Liao fanden bei der Elementaranalyse des festen Körpers Zahlen, die nicht ganz für die Formel $C_{15}H_{26}O$ stimmten und führen dies auf die Verunreinigung mit Elemicin zurück. Zwecks Reinigung verwandeln sie den festen Körper in das Benzoat, verseifen dasselbe und gelangen so zu einer Flüssigkeit von der Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$. Diese nennen sie »Elemolk«.

So haben Semmler und Futung Liao ihre Studien an einer Flüssigkeit durchgeführt und sind gar nicht auf das feste Ausgangsmaterial zurückgekommen. Deshalb gingen wir daran, den festen Körper zu isolieren. Die langwierige mechanische Reinigung (s. Versuchsteil) lieferte einen in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierenden Körper von der Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$. Der Sauerstoff im Molekül gehört einer Alkoholgruppe an, die tertärer Natur ist. Eine Verbindung $C_{15}H_{25}OH$ kann folgende Konstitution haben: a) tricyclisches System ohne Doppelbindung, b) Kombination eines Bicyclus mit einer Doppelbindung, c) monocyclisches System mit 2 Doppelbindungen und d) aliphatische Konstitution mit 3 Doppelbindungen.

Es wurde nun versucht, die Anzahl der Doppelbindungen festzulegen. Die zuerst angewandte Methode der Brom-Addition versagte. Die Addition von Chlorjod lieferte ein nicht vollständig eindeutiges Resultat, in Verbindung mit der katalytischen Hydrierung mit Platin jedoch und dazu in Übereinstimmung auf physikalischer Weg ließ sich die Anwesenheit nur einer

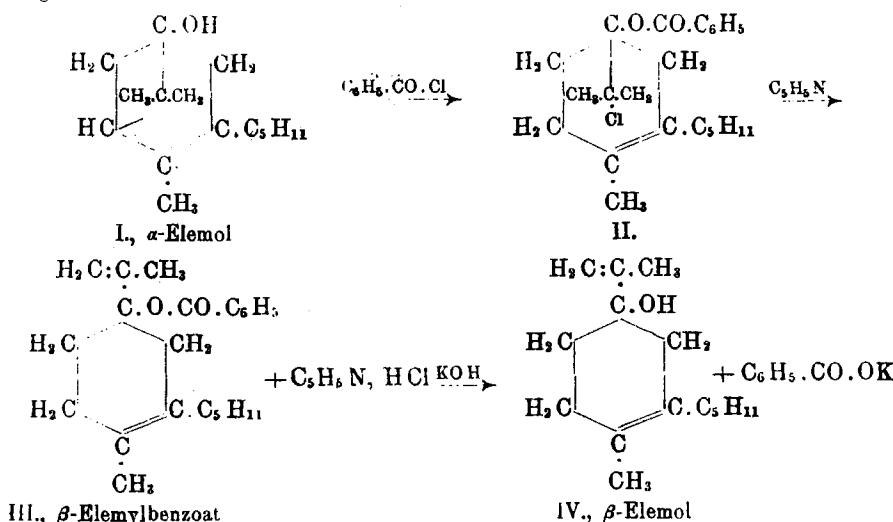
¹⁾ B. 41, 1770, 1983, 2183, 2556 [1908]. ²⁾ A. 252, 102.

³⁾ Philipinne Journ. of Science [2] 1907; Schimmel & Co, Ber. Okt. 1907, 21.

⁴⁾ B. 49, 791 [1916]. ⁵⁾ B. 50, 1290 [1917].

Äthylenbindung sicherstellen. Es liegt somit ein bicyclischer, einfach ungesättigter *tertiärer* Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ vor, isomer mit dem von Semmler abgeschiedenen flüssigen Elemol. Benzoyliert man den erhaltenen festen, krystallisierten Alkohol, wie es Semmler getan hat, so gelangt man zu einem flüssigen Benzoat, nach Verseifung desselben mit alkoholischer Lauge gewinnt man nicht das feste, gut krystallisierende Ausgangsmaterial, sondern eine Flüssigkeit. Es ist somit ein fester Stoff in eine isomere Flüssigkeit umgewandelt worden. Grund dafür kann nur eine Veränderung durch die Benzoylierung oder die darauffolgende Behandlung mit alkohol. Lauge sein. Man kann beweisen, daß durch alkohol. Lauge keine Veränderung hervorgerufen wird. Kocht man die feste Substanz mit 10-proz. Lauge am Rückflußkühler, so bleibt das Ausgangsmaterial nach $\frac{1}{2}$ -stündiger Einwirkung unverändert. (Das Benzoat wurde ebeasolange behandelt.) Es kann daher die Umwandlung nur bei der Benzoylierung stattgefunden haben. Mit Hilfe der Molekularrefraktion lassen sich nun in dem Benzoat sowohl wie in dem verseiften flüssigen Produkt zwei Doppelbindungen nachweisen, während das feste Ausgangsmaterial, das hinfört α -Elemol genannt wird, wie oben gezeigt wurde, nur eine Doppelbindung enthält. Durch die Behandlung mit Benzoylchlorid ist also ein bicyclisches System mit einer Doppelbindung in einen Monocycelus mit zwei Doppelbindungen übergegangen. Ähnliche Fälle sind in der Terpen-Chemie beschrieben. Behandelt man Pinen mit Halogenwasserstoffsäuren, so werden Limonen-Derivate erhalten, welche ihrerseits leicht Halogenwasserstoff abspalten⁶⁾.

Wir erklären uns die Umlagerung beim α -Elemol in Analogie dazu in folgender Weise:



Die angeführten Formelbilder sollen nur den Reaktionsmechanismus veranschaulichen, ohne damit die Konstitution festzulegen, da noch andere Ringsysteme in Betracht zu ziehen wären. Semmler⁷⁾ nimmt bei den Sesquiterpenen hydrierte Naphthalin-Derivate an, was für unseren Fall mit obigen Befunden jedoch in Widerspruch steht. Der Vierring wurde aus

⁶⁾ Semmler, Die Ätherischen Öle, Bd. II, S. 192.

⁷⁾ B. 36, 1037 [1903].

folgendem Grund in Erwägung gezogen: Die Molekularrefraktion einer Verbindung $C_{15}H_{26}O\frac{1}{1}$ berechnet sich zu 68.13, für $C_{15}H_{26}O\frac{2}{2}$ findet man 69.86. Der gefundene Wert beträgt 69.13. Der Vierring verursacht eine molekulare Exaltation von ca. 0.4 Einheiten, somit wäre M_D 68.53, welcher Wert mit dem gefundenen in Einklang steht, denn Depressionen werden nur an heterocyclischen Körpern mit Konjugation im Ring (z. B. Furan) angetroffen. Durch die Benzoylierung muß ein unbeständiges, nicht isoliertes Zwischenprodukt II entstehen, aus welchem Pyridin sofort Salzsäure abspaltet und in ein Produkt mit zwei Äthylenbindungen (III) verwandelt. Auf diese Weise erklärt es sich, daß Semmler ein flüssiges Produkt, das im Gegensatz zum festen Körper β -Elemol zu nennen wäre, erhalten hat.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution wurde das Verhalten des α -Elemols zu verschiedenen Reagenzien geprüft. Kaliumpermanganat bewirkte bereits in der Kälte Oxydation. Es konnten nur saure, nicht krystallisierende Anteile erhalten werden, ein Beweis dafür, daß es sich um einen tertiären Alkohol handelt, da andernfalls Aldehyde oder Ketone entstehen müßten. Chromsäure und Eisessig ergaben dasselbe Resultat. Die sauren Produkte sind als Silbersalze isoliert worden, scheinen jedoch Gemenge zu sein, deren Trennung nicht gelungen ist. Kaliumpermanganat, in der Hitze angewandt, verbrennt die Substanz vollkommen. Ein merkwürdiges Ergebnis lieferte Salpetersäure. Konz. farblose Säure färbt zuerst intensiv rot. Nach kurzer Zeit tritt unter Selbsterwärmung heftige Reaktion ein. Rote rauchende Salpetersäure löst sofort eine äußerst heftige Reaktion aus. Der ganze Verlauf sowie die erhaltene Substanz zeigen die größte Ähnlichkeit mit den Beobachtungen, welche Ditmar⁸⁾ an Rohkautschuk bzw. dessen Destillationsprodukten⁹⁾ und Wallach¹⁰⁾ an einem Sesquiterpen des Oleum cadinum gemacht haben. Ditmar spricht die Substanz als eine Dinitro-dihydro-cuminsäure¹¹⁾ an, welcher Ansicht sich auch Wallach anschließt. Ditmar erwähnt: »...aus diesen Auseinandersetzungen geht deutlich hervor, daß die Salpetersäure-Reaktion den Sesqui-, Di- und Polyterpenen wie dem Kautschuk gemeinsam ist«. Wir haben allen Grund, die erhaltene Nitro-carbonsäure mit den von den genannten Forschern isolierten Substanzen als sehr nahe verwandt, vielleicht sogar identisch anzusehen.

Behandelt man α -Elemol mit Brom in Chloroform-Lösung, so tritt nach den ersten Tropfen eine intensive Blaufärbung der Lösung ein. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt ein saftgrüner Rückstand, der bei der Vakuum-Destillation Bromwasserstoff und Wasser verliert. Ein einheitliches Produkt konnte nicht erhalten werden. Erhitzt man Elemol mit Schwefel, so entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff, schließlich wird ein intensiv blaues Öl von unangenehmem Geruch erhalten.

Mit Bromwasserstoff-Eisessig verflüssigt sich Elemol und färbt sich rot. Auffallend sind bei obigen Umsetzungen die Farbenerscheinungen. Einige von ihnen beruhen wohl auf Oxydationsvorgängen, bei denen möglicherweise das Auftreten der indigoiden Gruppe $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$ Ursache für die Farbe sein könnte.

⁸⁾ B. 35, 1401 [1902]; C. 1902, I 1103. ⁹⁾ B. 37, 2430 [1904].

¹⁰⁾ A. 238, 87. ¹¹⁾ M. 25, 464—474 angegebene Konstitution.

Es ist demnach in den hochsiedenden Anteilen des Elemi-Öles ein bicyclischer, einfach ungesättigter, teriärer Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ (α -Elemol) enthalten. Der von F. W. Semmler und Futung Liao beschriebene Sesquiterpenalkohol »Elemol« ist ein Kunstprodukt und kommt als solcher nicht im Elemi-Öl vor, kann aber aus dem α -Elemol durch Umlagerung gebildet werden. Ferner ist richtigzustellen, daß ein monocyclischer Sesquiterpenalkohol bisher in der Natur nicht aufgefunden wurde.

Beschreibung der Versuche.

Das erstarrt angelangte Elemi-Öl (1 kg) wurde im Wasserbad aufgetaut und der fraktionierten Vakuum-Destillation unterworfen. Der Sdp.₁₀ lag zwischen 130—150°. Die Hauptmenge destillierte von 140—150° über. Der Vorlauf betrug ca. 50 g und war flüssig. Die Hauptmenge und der Nachlauf, letzterer im Betrage von wenigen Grammen, erstarrten in der Vorlage. Zur weiteren Reinigung wurde die Fraktion 140—150° auf der Nutsche während einiger Tage abgesaugt und schließlich abgepreßt. Der erhaltene wachsartige Rückstand schmolz bei 41°.

0.1536 g Sbst.: 0.4526 g CO_2 , 0.1501 g H_2O .

$C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.1, H 11.72.

Gef. » 80.37, » 10.93.

Die Analyse ergab, daß die Substanz noch nicht völlig rein war, was nicht Wunder nimmt, wenn man bedenkt, daß das Rohöl noch andere Körper von ähnlichem Sdp. (Elemicin¹²): Sdp.₁₀ 144—147° enthält. Zur Entfernung der letzten Öreste wurde die Substanz wiederholt auf Ton gestrichen und nach dem Abkratzen immer wieder destilliert. Die nunmehr erhaltene, rein weiße Substanz zeigte folgendes Ergebnis: Sdp.₁₀ 142—143°, Schmp. 46°, fast geruchlos, von kratzendem, pfefferartigem Geschmack, in feinen Nadelchen krystallisierend, in den üblichen organischen Solvenzien leicht löslich.

Nach der 1. Reinigung: 0.0728 g: 0.2149 g CO_2 , 0.0740 g H_2O .

» 2. » 0.1387 g: 0.4121 g CO_2 , 0.1368 g H_2O ,

» 3. » 0.1706 g: 0.5072 g CO_2 , 0.1797 g H_2O ,

entsprechend: 1. C 80.51, H 11.37, 2. C 81.01, H 11.03, 3. C 81.08, H 11.75.

$C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.1, H 11.72.

Die letzte Analyse beweist, daß wir es mit einem Stoff von der Bruttotonnel $C_{15}H_{26}O$ zu tun haben. Die Reinigung ist zwar umständlich, aber notwendig, weil bei der Reinigung über den Ester Umlagerung eintritt.

Die Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast¹³): 0.0314 g Sbst.: in 0.1955 g Campfer: $\Delta = 25.50$.

$C_{15}H_{26}O$. Ber. M 222. Gef. M 252.

$\alpha_D^{20.50} = -2.780$ (50-mm-Rohr); Molekularrefraktion: $n_D^{21.8} = 1.49788$, $d_{21.8} = 0.94112$.
MD $C_{15}H_{26}O$. Ber. MD 68.125, gef. 69.13; ber. $C_{15}H_{26}O$ 69.858.

Für ein bicyclisches System spricht auch das gefundene Volumengewicht 0.941. Semmler¹⁴) gibt für einen monocyclischen synthetischen Sesquiterpenalkohol die Dichte 0.92 an. Bei bicyclischen muß dieselbe zweifellos höher liegen (Limonen: $d = 0.845$, Pinen: $d = 0.858$). Sie errechnet sich aus Analogie zu ungefähr 0.94, wobei natürlich auf die übrige Konstitution Rücksicht zu nehmen ist.

¹²) B. 41, 2185 [1908].

¹³) B. 55, 1051 [1922].

¹⁴) B. 50, 1840 [1917].

Elemolbenzoat¹⁵⁾.

20 g α -Elemol wurden in 80 ccm Pyridin gelöst. Die Lösung wurde in Eiskälte tropfenweise mit 20 ccm Benzoylchlorid versetzt. Es tritt alsbald Rotfärbung und Abscheidung von Pyridin-Chlorhydrat ein. Die Aufarbeitung geschah zuerst nach dem Verfahren von Semmler. Zur Vereinfachung und der besseren Ausbeute wegen wurde das Verfahren wie folgt abgeändert. Nach 12-stündigem Stehen im Eisswasser wird das Reaktionsgemisch in eiskalte verd. Schwefelsäure eingetragen und bei schwach mineralsaurer Reaktion ausgeäthert. Die Ätherlösung wird zur Entfernung der Benzoësäure mit Sodalösung wiederholt geschüttelt und dann mit geblühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge siedet bei 10 mm 210—215°.

$$n_D^{18} = 1.5408, d_{18} = 1.0346.$$

0.0927 g Sbst.: 0.2739 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₂₂H₃₀O₂. Ber. C 80.93, H 9.27.

Gef. » 80.61, » 9.40.

C₂₂H₃₀O₂¹⁶⁾. Ber. M_D 98.71. Gef. M_D 99.09.

Semmler und Futung Liao finden: Sdp.₁₀ 214—218° d₂₀ = 1.0287, n_D = 1.5378, M_D 98.97.

Dieses Produkt ist somit mit dem von Semmler und Futung Liao erhaltenen Stoff identisch. Destilliert man das Benzoat einige Male im Vakuum, so tritt Zersetzung unter Abscheidung einer festen Substanz ein. Sie erweist sich nach der Analyse:

5.755 mg Sbst.: 14.655 mg CO₂, 2.47 mg H₂O,

C₇H₆O₂. Ber. C 68.85, H 4.96,

Gef. » 69.45, » 4.80,

und den Reaktionen (die wäßrige Lösung reagiert lackmus-sauer, mit Eisenchlorid blaßgelber Niederschlag, mit Kalk erhitzt Benzol) als Benzoësäure.

 β -Elemol.

Das Benzoat wurde mit der berechneten Menge alkohol. Lauge verseift, die Lösung stark mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers wird im Vakuum destilliert. Sdp.₁₀ 143—144°. Ölige Flüssigkeit.

0.1714 g Sbst.: 0.5115 g CO₂, 0.1767 g H₂O.

C₁₅H₂₆O. Ber. C 81.1, H 11.72.

Gef. » 81.41, » 11.54.

$$n_D^{18} = 1.5070, d_{18} = 0.9419.$$

C₁₅H₂₆O¹⁷⁾. Ber. M_D 69.86. Gef. 70.21 (Semmler u. Futung Liao: d₂₀ 0.9411, n_D²⁰ = 1.5090).

Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß auch dieses Produkt mit Semmlers Elemol identisch ist.

Zum Nachweis der Natur des alkoholischen Hydroxyls wurden folgende Versuche durchgeführt.

Elemol wurde mit der äquimolekularen Menge Phenyl-isocyanat in Steinöl¹⁸⁾ (Sdp. 170—200°) unter Feuchtigkeitsausschluß rückfließend erhitzt. Es wäre die Bildung des Phenyl-carbaminsäure-esters zu erwarten gewesen. Nach 1 Stde. waren feine Krystallnadeln ausgefallen, die nach dem Erkalten abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurden. Schmp. 236°.

¹⁵⁾ Semmler, B. 49, 795 [1916].

¹⁶⁾ Wechuizen, C. 1918, II 531.

4.234 mg Sbst.: 0.488 ccm N (17°, 750 mm).

C₁₅H₂₆O N₂. Ber. N 13.21. Gef. N 13.39.

Der Körper erweist sich daher als reiner Diphenyl-harnstoff. Es lag nahe, bei diesem Reaktionslauf an einen tertiären Alkohol zu denken. Zum Nachweis desselben wurden folgende Versuche durchgeführt:

Eleman, C₁₅H₂₆.

Zum Nachweis der tertiären Natur einer Alkoholgruppe erhitzt Semmler¹⁷⁾ mit Zinkstaub, wobei tertiären Alkoholen der Sauerstoff entzogen wird.

α-Elemol wurde mit der 3-fachen Menge Zinkstaub im Einschmelzrohr 3 Stdn. auf ungefähr 200° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre wurde der Inhalt wiederholt mit Äther durchgeschüttelt, vom Zink abfiltriert und nach Entfernung des Äthers im Vakuum fraktioniert. Sdp.₁₀ 115—119°. Farblose Flüssigkeit von terpen-artigem Geruch. Der Kolbenrückstand bildet eine zähflüssige Masse von polymerisiertem Sesquiterpen (?).

0.1305 g Sbst.: 0.4174 g CO₂, 0.1452 g H₂O.

C₁₅H₂₆. Ber. C 87.30, H 12.70.

Gef. » 87.23, » 12.45.

$n_D^{17.5} = 1.4950$, $d_4^{17} = 0.8830$, MD C₁₅H₂₆ 2. Ber. 68.33, Gef. 68.15.

Oxydationsversuche.

10 g Chromsäure-anhydrid wurden mit 120 ccm Eisessig versetzt. Es geht dabei nicht alles in Lösung. Dazu wurde eine Lösung von 100 g α-Elemol in 30 ccm Eisessig in der Kälte zugefügt. Nach 24-stündigem Stehen war die Chromsäure vollständig reduziert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser stark verdünnt und wiederholt ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und geringer Menge Essigsäure hinterblieb ein zähflüssiger Rückstand, der auf Zusatz von Sodalösung sich nur zum kleinsten Teil löste. Das Ungelöste (unverändertes Ausgangsmaterial) wurde durch Ausäthern entfernt. Beim Ansäueren der Sodalösung fiel eine harzartige Substanz aus, welche nach Lösen in Äther und Abdunsten desselben als dickflüssiges Öl hinterblieb. Mit den Aldehydbzw. Keton-Reagenzien ließen sich weder im sauren noch im neutralen Anteil kristallisierte Derivate erhalten. Die saure Fraktion wurde mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt; weißer, amorpher Niederschlag, welcher mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurde.

0.1154 g Sbst.: 0.1980 g CO₂, 0.0760 g H₂O, 0.0348 g Ag.

Gef. C 46.81, H 7.4, Ag 30.08.

Die Säurefraktion dürfte ein Gemenge sein, eine Trennung konnte nicht bewerkstelligt werden.

KMnO₄ liefert das gleiche Ergebnis, jedoch einfacher und in besserer Ausbeute. 10 g Sbst. wurden mit 16 g KMnO₄ in 600 ccm Wasser bei Zimmertemperatur während eines Tages geschüttelt. Nach dieser Zeit tritt vollständige Reduktion ein. Die alkalische Lösung wurde von Braunstein abgesaugt (letzterer enthält 5 g unverändertes Ausgangsmaterial). Das Filtrat wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Äther enthält 2 g des oben beschriebenen sauren Produktes. Dieses bildet eine zähe, an der Luft zerfließende Masse. 0.1473 g verbrauchten 7 ccm 1/10-NaOH zur Neutralisation, entspr. 21.38% COOH.

Nach den angeführten Befunden läßt sich sagen, daß wir im Elemol einen tertiären Alkohol vor uns haben.

Dihydro-elemol, C₁₅H₂₈O.

Zur Entscheidung der Anzahl der Doppelbindungen im α-Elemol wurde die Wasserstoff-Anlagerung durchgeführt. 20 g gereinigte Substanz wurden

¹⁷⁾ B. 38, 776 [1900].

in einer Röhre in 100 ccm trocknem Äther gelöst und in einer Wasserstoff-Atmosphäre 5 g Platinmohr, bereitet nach Löw¹⁸⁾, eingetragen. Unter schwachem Überdruck wurde Wasserstoff (mittels $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$, KMnO_4 , glühendem Pt und konz. H_2SO_4 gereinigt) unter kräftigem Schütteln eingeleitet. Nach 2 Stdn. war die Absorption beendet. Es wurden im ganzen ungefähr 2100 ccm Wasserstoff aufgenommen. Berechnet für eine Doppelbindung 2130 ccm. Der Röhreninhalt wurde vom Platin abfiltriert, nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge zeigte den Sdp.₁₁ 150.—151°, Schnip. 46°. Zur Analyse wurde auf Ton gestrichen und nachher destilliert. Der Körper krystallisierte in feinen Nadeln, ähnlich dem Ausgangsmaterial.

0.1051 g Sbst.: 0.3063 g CO_2 , 0.1170 g H_2O . — 0.1537 g Sbst.: 0.4503 g CO_2 , 0.1656 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 80.27, H 12.59. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$. Ber. C 79.56, H 13.37.

Gef. » 79.48, » 12.45. Gef. » 79.90, » 12.07.

Demnach wurden nur 2 At. Wasserstoff aufgenommen, woraus sich für die Konstitution des Ausgangsmaterials eine Doppelbindung und ein Bicyclus ergeben.

Bestimmung der »korrekten« Jodzahl nach H. Schweitzer und E. Lungwitz¹⁹⁾. 0.4073 g Elemol nahmen nach 24-stündiger Einwirkung 0.8914 g Halogen auf. Davon entfällt auf addiertes Jod 0.3154 g.

0.4882 g α -Elemol nahmen nach 48-stündiger Einwirkung 1.02682 g Halogen auf. Davon entfällt auf addiertes Jod 0.6254 g.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}|\bar{2}$. Jodzahl ber. 228.4. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}|\bar{1}$. Jodzahl ber. 114.2, gef. I. 77.44, II. 128.1.

Zu 17 g α -Elemol (1 Mol.), in 20 ccm Chloroform gelöst, wurde in Eiskälte eine Lösung von 12.25 g Brom (1 Mol.) in 20 ccm Chloroform tropfenweise zugegeben. Die Lösung färbte sich alsbald intensiv blau. Freies Brom oder Bromwasserstoff konnten nicht nachgewiesen werden. Bei der Vakuum-Destillation ging nach dem Chloroform Bromwasserstoff und Wasser über. Nach 4-maligem Destillieren wurde eine konstant siedende Fraktion Sdp.₉ 142° erhalten. Smaragdgrüne Flüssigkeit, die an der Luft nachdunkelt.

Zur Analyse wurde noch zweimal destilliert und gleich nachher analysiert.

0.1076 g Sbst.: 0.2690 g CO_2 , 0.0877 g H_2O . — 0.1243 g Sbst.: 0.0261 g Br (nach Dennstedt). — 0.2617 g Sbst.: 0.1293 g AgBr (nach Carius).

Gef. C 68.18, H 9.12, Br 20.99, 21.03.

Trotz wiederholter Reinigung enthielt das Produkt noch 1.7% Sauerstoff.

Dinitro-dihydro-cuminsäure (?).

2 g α -Elemol wurden mit 10 ccm farbloser Salpetersäure (D. 1.4) in einer Einschmelzröhre übergossen. Die Röhre wurde zugeschmolzen und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Der Inhalt wurde alsbald intensiv rot. Nach einiger Zeit erfolgt heftige Reaktion unter Stickoxyd-Entwicklung. Schließlich erhält man eine rein gelbe Lösung, welche eine geringe Menge Harz abscheidet (rote rauchende Säure ruft sofort eine äußerst heftige Reaktion hervor). Nach dem Öffnen der Röhre wurde über Glaswolle filtriert und mit viel Wasser verdünnt, wobei eigelbe Flocken ausfallen. Dieselben wurden gründlich mit Wasser gewaschen. Der erhaltene Stoff ist in Alkalien und Soda leicht unter Braunrotfärbung löslich und fällt auf Zusatz von Säure wieder aus. Nach dem Trocknen ist er lehmfarben. In Wasser

¹⁸⁾ B. 28, 289 (1890).

¹⁹⁾ Z. Ang. 1895, 245.

und Äther ist er sehr schwer löslich. Krystallisiert konnte er nicht erhalten werden. Im Schmelzpunktapparat erhitzt, tritt gegen 140° Bräunung ein, über 155° Sinterung und Zersetzung ohne eigentliches Schmelzen.

5.69 mg Sbst.: 9.90 mg CO₂, 2.67 mg H₂O, 0.10 mg Asche²⁰). — 3.188 mg Sbst.: 0.2606 ccm N (18°, 746 mm). — 5.210 mg Sbst.: 0.425 ccm N (17°, 750 mm). — 3.022 mg Sbst.: 0.252 ccm N (17°, 747 mm).

C₁₀H₁₂O₆N₂. Ber. C 46.9, H 4.7, N 10.9.

Gef. » 47.47, » 5.25, » 9.41, 9.48, 9.64.

Mit Zink und Eisessig läßt sich die Substanz zu einem Amin reduzieren, dessen Pikrat jedoch amorph ist. Aus Materialmangel konnte eine weitere Untersuchung nicht erfolgen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

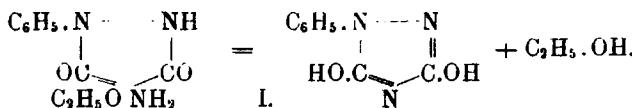
204. E. Fromm und E. Nehring: Synthesen von 3-Oxy-5-thio-triazolen.

[Aus d. Institut für Medizin. Chemie in Wien.]

(Eingegangen am 10. April 1923.)

1,2,4-Triazole, welche in 3- und 5-Stellung durch Sauerstoff oder Schwefel substituiert sind, werden vielfach auch Urazole oder Thio-urazole genannt und sind bisher auf verschiedenen Wegen gewonnen worden, z. B. von Pinner¹⁾ durch Einwirkung von Harnstoff auf Phenyl-semicarbazid, von Thiele²⁾ durch Erhitzen von Hydrazodicarbonamid über den Schmelzpunkt, von Diels³⁾ durch Erhitzen von Imino-dicarbonsäure-hydrazid, von Fromm und seinen Mitarbeitern⁴⁾ aus Persulfo-cyansäure und Hydrazinen. Mit allen diesen Verfahren, auch mit einem sogleich zu erwähnenden Verfahren von Rupe⁵⁾ sind Urazole erhalten worden, welche entweder nur Sauerstoff oder nur Schwefel in 3,5-Stellung enthalten; Stoffe dieser Art, welche Sauerstoff und Schwefel gleichzeitig im Molekül enthalten, sind bisher lediglich von Acree⁶⁾ nach dem von Rupe beschriebenen Verfahren und in neuerer Zeit von Arndt⁷⁾ aus Phenyl-hydrazo-monothiodicarbonamid gewonnen worden; ähnliche Stoffe dieser Art werden in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Rupe hat Chlorkohlensäure-ester auf 1-Phenyl-semicarbazid einwirken lassen und dabei ein Acylierungsprodukt erhalten, welches sich durch Natronlauge zum Triazol I kondensieren läßt. In der vorliegenden Arbeit ließ man Chlorkohlensäure-ester auf unsubstituiertes Thio-semicarbazid und auf 4-Phenyl-thiosemicarbazid einwirken.



In beiden Fällen entstanden carbäthoxylierte Stoffe der Formeln II und IIa. Daß die Carbäthoxylgruppe an dieser und keiner anderen Stelle

²⁰ Die Mikro-Kohlenwasserstoffbestimmungen verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. E. Philippi.

¹⁾ B. 20, 2358 [1887]. ²⁾ A. 283, 16, 41. ³⁾ B. 36, 739, 744 [1903].

⁴⁾ A. 348, 161. ⁵⁾ B. 32, 13 [1899]. ⁶⁾ B. 37, 618 [1904]. ⁷⁾ B. 55, 341 [1922].