

Dampfdichte-Bestimmung (nach V. Meyer, Siedeflüssigkeit Malonester): 0.1973, 0.1416 g Subst. verdrängten 28.25, 20.20 ccm Luft (21.8°, 737.8 mm). Mol.-Gew. ber. 156.1, gef. 174.1, 174.8.

Mehrere Homologen wurden ebenfalls dargestellt, jedoch nicht weiter untersucht. Die Ausbeuten sinken mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome; vom Propylester an ist Reinigung durch Destillation nur noch im Vakuum möglich.

### 309. Erw. Schwenk und E. Borgwardt: Über die Oxydation ungesättigter Stoffe mit Selendioxyd (Vorläuf. Mitteil.).

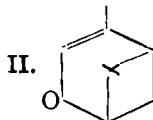
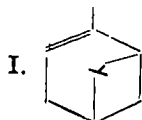
[Aus d. Hauptlaborat. d. Schering-Kahlbaum A.-G.]

(Eingegangen am 17. September 1932.)

Obgleich es schon lange bekannt ist, daß das Selendioxyd und die selenige Säure durch organische Substanzen zu Selen reduziert werden<sup>1)</sup>, haben diese Oxydationsmittel bisher in der präparativen Chemie nur wenig Verwendung gefunden. So ist von H. L. Riley, J. F. Morley und N. H. Ch. Friend<sup>2)</sup> in einer erst vor kurzem erschienenen Arbeit gezeigt worden, daß  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch benachbart stehende CO-Gruppen gegen Selendioxyd reaktionsfähig gemacht werden, so daß man auf diesem Wege zu Dicarbonyl-derivaten gelangen kann.

Wir haben gefunden, daß man mit Hilfe des Selendioxyds oder der selenigen Säure ungesättigte Stoffe, soweit sie die Atomgruppierung  $-\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2-$  enthalten, zu  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen oxydieren kann, indem die Methylengruppe neben der Doppelbindung in die CO-Gruppe übergeht. Für die Terpen-Reihe ist ein derartiger Verlauf der Oxydation ganz allgemein schon früher bei Verwendung von Luft-Sauerstoff und anderen Oxydationsmitteln gezeigt worden. Es scheint aber, daß unsere Arbeitsweise zu besseren Ausbeuten führt, als die alten Methoden.

Als Beispiel beschreiben wir hier nur die Oxydation des  $\alpha$ -Pinens (I) zu Verbenon (II): 50 Tle. technisches  $\alpha$ -Pinen vom Sdp. 154–156° werden



mit 100 Tln. Äthylalkohol gemischt und mit einer Auflösung von 40 Tln. Selendioxyd in 180 Tln. Äthylalkohol unter Zutropfen versetzt, wobei die Reaktionsmischung durchgerührt und zum Sieden erhitzt wird. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Selen in Form einer dunkelroten Trübung, und nach und nach setzt sich das ausfallende Selen an der Kolben-

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, 7. Aufl. [1907], S. 756, 764.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 1875; vergl. auch Engl. Pat. 354 798 [1931] der Imperial Chemical Industries Ltd., sowie das Engl. Pat. 347 743 [1931] der I.-G. Farbenindustrie A.-G. Unsere eigenen Versuche, die zu Patent-Anmeldungen geführt haben, sind schon vor der oben zitierten Arbeit der englischen Forscher ausgeführt worden.

wand und am Boden des Reaktionsgefäßes in krystallinischen Krusten ab. Nach etwa 8 Stdn. ist die Reaktion vollendet. Man saugt dann vom Selen ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. Bei der nun folgenden Destillation des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf geht ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl über, das von dem übergegangenen Wasser abgetrennt und mit Sulfit-Lösung aufgenommen wird, wobei man das frei werdende Alkali mit verd. Essigsäure neutralisiert. Die so erhaltene Lösung der entstandenen Bisulfitverbindung wird filtriert und sodann durch Verkochen mit Alkali zersetzt, worauf man das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abdestilliert. Nach Aufnehmen mit Äther, Trocknen und Verdampfen desselben wird eine wasserhelle Flüssigkeit (Sdp.  $_{14}$  97—99°) mit charakteristischem Geruch erhalten.

5.110 mg Sbst.: 15.005 mg CO<sub>2</sub>, 4.390 mg H<sub>2</sub>O. — 4.700 mg Sbst.: 13.810 mg CO<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 80.00, H 9.33. Gef. C 80.08, 80.13, H 9.60.

Die Substanz zeigt die Eigenschaften eines Ketons. Das Semicarbazon, das schon beim Schütteln einer verd.-alkohol. Lösung des Ketons mit wäßriger Semicarbazid-Lösung erhalten wird, schmilzt bei 208—211°. Die Analysenzahlen, der Siedepunkt des Ketons, sowie der Schmp. des Semicarbazons stimmen mit den Literatur-Angaben für die entsprechenden Daten beim Verbenon überein.

### 310. Mitizo Asano und Tetsuo Kanematsu: Über die Konstitution des Spilanthols, des scharfen Prinzips der Parakresse.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Medical College Kanazawa, Japan.]

(Eingegangen am 19. September 1932.)

Vor einigen Jahren haben Y. Asahina und M. Asano<sup>1)</sup> durch Hydrierung des Spilanthols, des narkotischen Bestandteils aus *Spilanthes oleracea* Jacquin, erhaltene Hydro-spilanthol, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>ON, synthetisiert und dadurch dessen Konstitution als *N*-Isobutyl-caprinamid, CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, festgestellt. Später haben wir<sup>2)</sup> das Spilanthol selbst aus *Spilanthes acmella* L. f. fusca, Makino im reinen Zustande isoliert. Wir ermittelten dabei die Zusammensetzung als C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und gaben unter Vorbehalt als dessen Konstitution die folgende Formel an: CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·CH:C:CH·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·CO·NH·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Da wir jetzt große Mengen Material erhalten haben, konnten wir wieder die Oxydation des Spilanthols durch Ozon studieren. Unter den Oxydationsprodukten erhielten wir einerseits Bernsteinsäure in reinem Zustande, andererseits haben wir auf das Säure-Gemisch nach Zersetzung der Ameisensäure die Methode von Duclaux angewandt, wobei wir eine Säure, die am besten mit der Buttersäure übereinstimmte, nachweisen konnten. Auf Grund dieses Befundes müssen wir die früher angenommene Allen-Bindung nunmehr durch eine konjugierte Doppelbindung ersetzen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß das Spilanthol bei der Einwirkung

<sup>1)</sup> Journ. Pharmac. Soc. Japan **460**, 503 [1920], **480**, 85 [1922].

<sup>2)</sup> Journ. Pharmac. Soc. Japan **544**, 521 [1927].