

C_4HONBr_2 . Ber. C 20.08, H 0.41, N 5.85.
Gef. » 19.82, » 0.80, » 5.93.

Der Analyse zufolge scheint das Product durch einfache intramolekulare Wasserabspaltung aus dem Amid entstanden zu sein. Eine Dimerisirung, wie sie bei den Producten aus Phtalaldehydsäure und Ammoniak¹⁾, bzw. aus Brom- oder Nitro-Opiansäureamid²⁾ beobachtet worden ist, scheint hier nicht eingetreten zu sein.

Immerhin ist es erwünscht, die oben gegebene Constitutionsformel, die einen Isopyrrolring enthält, durch weitere Versuche zu prüfen.

Die *o*-Aldehydssäuren bilden bekanntlich zwei Reihen von Estern³⁾. Da von der Mucobromsäure nur eine Art von Estern bekannt ist, und zwar höchst wahrscheinlich diejenige mit lactonartiger Structur (vergl. die Einleitung), haben wir versucht, aus mucobromsaurem Silber und Aethyljodid einen normalen Ester herzustellen. Der in sehr geringer Ausbeute erhaltene Körper (Schmp. 85°) erwies sich aber bei der Analyse nicht als der erwartete Ester.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

155. H. Thoms und R. Beckstroem: Ueber die Bestandtheile des Calmusöles.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. März 1901.)

In No. 24 der Pharmazeutischen Zeitung vom 23. März 1901 veröffentlichten aus dem Laboratorium von Heine & Co. in Leipzig v. Soden und Rojahn eine Arbeit über einen krystallinischen Bestandtheil des Calmusöles. Sie gewannen denselben aus den höchst-siedenden Antheilen eines galizischen Calmusöles. Auf Grund ihrer Analysen geben sie dem in glänzenden Blättchen vom Schmp. 165—166° krystallisirenden Körper die Formel $C_{15}H_{26}O_2$.

Wir sind bei der bereits vor längerer Zeit in Angriff genommenen Untersuchung von Calmusöl demselben Körper begegnet. Das betreffende Oel bestand aus einer uns von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig freundlichst zur Verfügung gestellten Fraction, deren specifisches Gewicht bei 20° 1.0254, bei 22° 1.0232 beträgt. Ihr optisches Drehungsvermögen ist bei 26° im 2 cm-Rohr = -0.68° .

¹⁾ Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 536 [1893].

²⁾ Bistrzycki und Fink, diese Berichte 31, 930 [1898].

³⁾ Wegscheider, Monatsh. für Chem. 13, 262 [1892].

Bei gewöhnlichem Druck destillirt die Fraction in der Hauptmenge zwischen 272° und 340°. Die Elementaranalyse ergab:

0.1059 g Sbst.: 0.2947 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1832 g Sbst.: 0.5094 g CO₂, 0.1570 g H₂O.

Gef. C 75.89, 75.83; H 9.49, 9.52.

Bei der näheren Untersuchung dieser Calmusölfraction konnten wir neben freien Fettsäuren und Eugenol nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Fractionirung im Vacuum eine Anzahl sauerstoffhaltiger Körper isoliren, deren nähere Charakterisirung zur Zeit noch nicht abgeschlossen ist. Aus den höchstsiedenden Antheilen schieden sich nach längerem Stehen Krystalle ab, die, auf einer Thonplatte abgesaugt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 166—167.5° zeigten, und deren Elementaranalyse auf die Formel C₁₅H₂₆O₂ stimmende Zahlen lieferte:

0.1156 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.1145 g H₂O. — 0.1606 g Sbst.: 0.4444 g CO₂, 0.1592 g H₂O.

C₁₅H₂₆O₂. Ber. C 75.63, H 10.92.

Gef. » 75.73, 75.47, » 11.00, 11.01.

Auch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode mit dem Beckmann'schen Apparat in Eisessiglösung bestätigte diese Formel:

$$M = \frac{c \cdot p}{t} = \frac{39 \cdot 1.0408}{0.180} = 225.$$

C₁₅H₂₆O₂. Ber. 238.26.

Wir haben demnach denselben Körper und anscheinend in grösserer Menge in Händen als die HHrn. v. Soden und Rojahn. Mit der Charakterisirung dieser Verbindung sind wir zur Zeit beschäftigt.

Zu Folge einer Verständigung mit den HHrn. v. Soden und Rojahn haben uns diese das betreffende Arbeitsgebiet freundlichst überlassen.

Aus der Mutterlauge der Krystallisation konnten wir noch einen zweiten, bei 61° schmelzenden, gut krystallisirenden Körper in sehr reichlicher Menge gewinnen, der zufolge der Elementaranalyse, seiner Eigenschaften und der aus ihm dargestellten Derivate sich als identisch mit Asaron erwies:

0.1435 g Sbst.: 0.3648 g CO₂, 0.1013 g H₂O. — 0.1323 g Sbst.: 0.3353 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₃. Ber. C 69.23, H 7.69.

Gef. » 69.33, 69.12, » 7.84, 7.84.

Das Asaron ist bisher nur im Haselwurzöl (*Asarum europaeum*) und im Maticoöl (*Piper angustifolium*) aufgefunden worden.

Des weiteren glauben wir aussprechen zu dürfen, dass das Asaron des Calmusöles in Beziehung zu einem sehr angenehm riechenden

Körper stehen muss, der durch Ausschütteln der Calmusölfraktion mit Natriumbisulfit, Zerlegen der Verbindung mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether nach dem Abdampfen desselben in Form eines farblosen, bald gelb werdenden Oeles erhalten wurde. Zweifellos ist dieser Körper an dem charakteristischen Calmusöl-Geruch in vorwiegender Weise betheilig. Wir konnten den Körper in analysenreiner Form bisher nicht erhalten. Hingegen beobachteten wir, dass beim Aufbewahren der Verbindung der Geruch allmählich verschwand unter gleichzeitiger Krystallbildung. Die Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 114° und alle Eigenschaften des Asarylaldehyds. Das Oxim des Körpers schmolz bei 137° und lieferte bei der Analyse auf das Asaryloxim stimmende Werthe:

0.0527 g Subst.: 0.1085 g CO_2 , 0.0298 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 56.87, H 6.16.

Gef. » 56.15, » 6.28.

Wir glauben demnach zu der Annahme berechtigt zu sein, dass ein genetischer Zusammenhang zwischen dem mit Sicherheit nachgewiesenen Asaron des Calmusöles und dem eigenthümlichen Riechkörper desselben besteht. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, diesen Zusammenhang aufzuklären.

156. H. Thoms und M. Wentzel: Ueber die Basen der Mandragorawurzel.

[Mitth. aus d. Pharmazeutisch-Chemischen Laboratorium d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 10. April 1901.)

In einer, in diesen Berichten¹⁾ erschienenen früheren Mittheilung hatten wir festgestellt, dass das von Felix B. Ahrens²⁾ aus der Mandragorawurzel isolirte Alkaloid, dem er den Namen Mandragorin gab, kein einheitlicher Körper ist, sondern der Hauptsache nach aus Hyoscyamin, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, besteht. Letzteres hatten wir durch Krystallform, Schmelzpunkt und Zusammensetzung seines Goldchloriddoppelsalzes, durch den Schmelzpunkt der aus dem Goldchloriddoppelsalze abgeschiedenen freien Base, durch die Ueberführung derselben in Atropin und durch das polarimetrische Verhalten des schwefelsauren Salzes identificirt.

Bei der mit Goldchlorid bewirkten fractionirten Fällung der salzsauren Lösung des durch Aetherextraction erhaltenen Alkaloidge-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2031 ff [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 251, 312 [1889] und diese Berichte 22, 2159 [1889].