

Ueber Nitro- und Amidoverbindungen der Halogenderivate des α Cymols nebst einem Anhang über Chacha-Cuma.

Von

Friedrich Valentiner.

(Vorgelegt am 10. März 1879.)

Von Halogennitroderivaten der höheren Homologen des Benzols ist bis jetzt im Allgemeinen noch wenig bekannt. Nitroderivate des Cymols wurden zuerst dargestellt von Fittig und Ferber¹⁾, von Barlow²⁾ und von Kraut³⁾, durch Nitrirung des Cymols, und von Barlow Amidoderivate gewonnen. Jedoch lag Barlow sicher ein Gemenge von Nitrocymolen vor, da er dieselben, weder durch fractionirte Destillation, noch durch Crystallisation etc. zu reinigen vermochte. Im letzten Jahrzehnt wurden von Fittica und Landolf die beiden allein möglichen Mononitrocymole beschrieben, von denen aber das Eine, als Nitroderivat des Cymols von v. Gerichten verworfen wurde, das Andere dagegen noch zu wenig studirt ist, um mit aller Sicherheit als Nitrocymol aufgefasst werden zu dürfen.

Zur Darstellung von Halogennitroderivaten des Cymols boten die Halogenderivate des Letzteren den besten Ausgangspunct, und Herr Luz⁴⁾ hat sich in letzter Zeit mit dem eingehenden Studium der so erhaltenen Nitroderivate des Cymols hauptsächlich der Chlornitroderivate desselben befasst und die zugehörigen Amidoderivate und Chinone genauer studirt.

Aus Thymol wurde übrigens schon von Ladenburg¹⁾ und Engelbrecht ein Chlordinitrocymol isomer mit dem von Luz beschriebenen und dessen Amidirungsproducte und zugehörigen Chinone zum Gegenstande eingehender Untersuchung gemacht. Weiter ist von Halogennitroderivaten des Cymols nichts bekannt.

1) Zeitschrift für Chemie 1865. 290.

2) Ann. d. Chem. u- Pharm. XCVIII 247.

3) ibid. XCII. 70.

4) Inaugural-Dissert. Erlangen 1878.

5) Berl. Ber. X 1218.

Um weiteres Material zur endlichen Lösung derstellungsfragen in diesen Cymolderivaten zu beschaffen, wurde vorliegende Arbeit unternommen. Es handelte sich zunächst um Darstellung der Bromnitroverbindungen; diese wurden vom Bromcymol ausgehend, gewonnen. In derselben Weise wurde ein Bromdinitrocymol und Bromdiamidocymol dargestellt und mit dem aus dem Bromnitrocymol erhaltenen Bromamidocymol eingehender untersucht.

Vom Dichlorcymol ausgehend wurden ferner Dichlornitroverbindungen dargestellt und studirt.

Im Folgenden ist die Beschreibung der erhaltenen Producte und ihre Beziehungen zu einander gegeben.

Als Anhang folgt eine kleinere Untersuchung der „Chacha-Cuma“, einer Pflanze aus den Anden.

Bromcymol.

Darstellung. Das Bromcymol wurde folgendermassen erhalten: Zu einer abgewogenen Menge Cymols, der etwa 10 gr. Jod sur Beschleunigung der Reaction zugesetzt wurde, liess man die berechnete Menge Brom in kleinen Portionen zufließen, indem Sorge getragen wurde, die Flüssigkeit durch Einstellen in Eiswasser, gut abzukühlen. Die Reaction machte sich durch reichlich auftretende Bromwasserstoffdämpfe und Erwärmen der Flüssigkeit bemerkbar. Zur Reinigung und Entfernung des überschüssigen Jod's wurde das Product nach beendeter Reaction mit verdünnter Natronlauge einige Male ausgeschüttelt und dann der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Diese Reinigungsmethode liefert ausgezeichnete Ausbeute und ein sehr reines Material; doch ist sie wohl nur bei den Monohalogen-substitutionsproducten des Cymols anzuwenden, weil diese viel leichter flüchtig sind als die Dihalogen-substitutionsproducte.

Das so erhaltene Bromcymol ist eine, das Licht starkbrechende Flüssigkeit, die circa bei 228° C. siedet

Bromnitrocymol.

Dieser Körper wurde durch Eintragen des Bromcymols in das vierfache Volumen rauchender Salpetersäure erhalten.

Die nöthigen Vorsichtsmaassregeln dürfen nicht ausser Acht gelassen werden. Das Eintragen geschieht langsam, in kleinen Portionen, unter fortwährendem Umschütteln, das Gefäss in dem

die Nitrirung vorgenommen wird, stellt man am Besten in Eiswasser. Nach beendeter Reaction, die durchaus ruhig verläuft, wenn man die angegebenen Masregeln beobachtet, wurde die ganze Masse in viel Wasser eingegossen; es scheidet sich sofort eine braune, ölige Substanz aus, die sich am Boden des Gefäßes absetzt.

Durch Abheben des überstehenden Wassers und öfteres Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge lässt sich das Oel leicht reinigen. Das Bromnitrocymol ist, nachdem es mit Wasserdämpfen destillirt ist, eine schwere, hellgelbe Flüssigkeit, die sich bei der Destillation leicht zersetzt und beim Stehen an der Luft dunkler färbt.

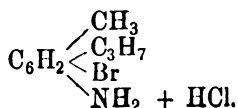
Bromamidocymol.

Eine bestimmte Menge Bromnitrocymol wurde in warmem Alcohol gelöst und zur Amidirung mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure behandelt. Nach mehrstündigem Stehen in gelinder Wärme wurde die Flüssigkeit vom ungelösten Zinn abgegossen und in Wasser eingetragen. Zur Gewinnung des salzsauren Bromamidocymols wurde die Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelzinn, unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, auf dem Wasserbade eingengt. Das salzsaure Bromamidocymol scheidet sich in Form silberglänzender Blättchen aus, die sich beim Stehen an der Luft roth färben und sehr hygroskopisch sind. Die Bestimmung des extra radicalen Chlors liefert folgende Zahlen:

0,251 gr. Substanz gaben	
0,1405 gr. AgCl.	
berechnet	gefunden
13,5 ⁰ / ₀ Cl.	13,7 ⁰ / ₀ Cl.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:
0,1103 Substanz gaben 0,2039 CO₂ und 0,0675 H₂O. Daraus berechnet sich 46,5⁰/₀ C. und 6⁰/₀ H.

Nach der Formel wird verlangt:



berechnet:

C 45,33%

H. 5,69%

Cl 13,5%

Br 30,2%

gefunden:

C 46,5%

H 6,0%

Cl 13,7%

—

Durch die angeführten Zahlen wird dargethan, dass der Process bei der Nitrirung und Amidirung regelrecht vor sich gegangen und dass unzweifelhaft eine solche Verbindung vorliegt.

Die Analyse wurde im Glaserschen Ofen durch Verbrennen mit Cu O ausgeführt, wodurch der wohl etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt seine Erklärung findet. Eines Versuches, die Amidogruppe in die Hydroxylgruppe überzuführen, also ein Phenol aus dem amidirten salzsauren Bromcymol darzustellen, sei hier noch Erwähnung gethan.

In das mit Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührte salzsaure Bromamidocymol wurde vorsichtig so lange salpetrige Säure eingeleitet, bis sich Alles gelöst hatte. Beim Kochen der so erhaltenen Diazoverbindung schied sich ein dickes, dunkelgefärbtes, nach Thymol riechendes Oel aus, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wurde. Das Bromcymophenol stellt so ein gelbliches, nach Thymol riechendes Oel dar, das bei circa 280° C. siedet.

Die Behandlung dieses Körpers mit Natriumamalgam, um das Bromatom durch Wasserstoff zu ersetzen und dadurch auf die Stellung der Nitro- und Amidogruppen schliessen zu können, gelang in keiner Weise; selbst nach Monate langem Einwirken von Natriumamalgam war noch keine Veränderung eingetreten, der Körper erwies sich immer noch bromhaltig.

Dasselbe negative Resultat ergab auch das analoge Chlorcymophenol bei Behandlung mit Natriumamalgam; hier gelang es bis jetzt auf keine Weise das Chloratom zu entfernen und so zu einem der beiden Cymophenole, entweder Thymol oder Carvacrol, durchzudringen.

Dinitrobromcymol.

Im Jahrgang XI der Berl. Ber. Heft 9, beschreibt von Gerichten ein Dinitrobromcymol. Um diesen Körper darzustellen wurde in der vorgeschriebenen Weise verfahren. Auch hier entsteht, wie bei dem analogen Dinitrochlorcymole zunächst flüssiges Mononitrobromcymol, welches dann bei weiterem Nitriren leicht

in das Dinitroderivat übergeht. Das so gewonnene Dinitrobromcymol musste mit dem von v. Gerichten erhaltenen identisch sein, der Schmelzpunkt stimmt genau mit dem angegebenen überein, er liegt bei 97° C. ebenso die Löslichkeitsverhältnisse in Alcohol und Aether und der intensive, moschusartige Geruch. Der Schmelzpunkt dieser Bromverbindung liegt niedriger als der der analogen Chlorverbindung (108° C.). Um dem Einwande, dass hier ein Gemenge von verschiedenen isomeren Dinitrobromcymolen vorliege, zu begegnen, wurde eine grössere Quantität des Körpers in viel Alcohol gelöst. Die beim Erkalten der Lösung sich zuerst ausscheidenden Crystalle wurden gesondert und ihr Schmelzpunkt bestimmt, ebenso wurde mit dem zuletzt ausfallenden Antheil verfahren. Beide Male wurde der oben angegebene Schmelzpunkt gefunden. Mit beiden Theilen wurde in derselben Weise nun weiter 3–4 Mal verfahren, ohne dass eine Schmelzpunktverschiedenheit sich bemerkbar machte. Demnach wäre wohl die Möglichkeit, dass hier ein Gemenge von Isomeren vorliege, auszuschliessen.

Zur Amidirung wurden je 10,0 gr. Dinitrobromcymol mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure, bei etwa $30\text{--}40^{\circ}$ C. behandelt. Das erhaltene Produkt wurde vom ungelösten Zinn in Wasser gegossen, auf dem Wasserbade eingedampft und wohl verschlossen zur Crystallisation hingestellt. Aus der concentrirten Flüssigkeit schieden sich feine Nadeln in reichlicher Menge aus, die möglichst schnell abgepresst und getrocknet wurden. Die Vermuthung, dass hier ein Zinndoppelsalz des salzsauren Diamidobromcymols vorläge, sollte sich indessen nicht bestätigen. Eine vorgenommene Zinnbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da sich nach Stunden langem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach angesäuerte Lösung des vermeintlichen Zinndoppelsalzes keine nennenswerthe Ausscheidung von Schwefelzinn wahrnehmen liess. Eine andere Vermuthung lag nahe, dass sich etwa ein Zwischenprodukt, ein Nitroamidobromcymol gebildet habe, dessen salzsaure Verbindung sich ohne Zinn ausgeschieden habe. Die schwache Fällung von Zinn mit Schwefelwasserstoff konnte ja auch von der Mutterlauge den Crystallen anhaften. Um einen reinen Körper zu erhalten, wurden alle Crystalle noch einmal in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, von den sich bildenden Flocken abfiltrirt, so schnell wie möglich auf dem Wasserbade eingedampft und dann wohl ver-

schlossen zur Crystallisation hingestellt. Nach etwa zwei bis drei-stündigem Stehen, setzten sich wieder feine, lange, weisse Nadeln an, die, von der Mutterlauge befreit, möglichst schnell abgepresst wurden.

Der Körper ist salzsaures Nitroamidobromcymol, es kommt ihm die Formel $C_6H CH_3 Br NO_2 NH_2 C_3 H_7 + HCl$. zu

berechnet:	gefunden:
Br. 25,8 %	25,8 %
Cl. 11,4 %	11,2 %

Er repräsentirt das normale Zwischenprodukt zwischen dem Dinitrobromcymol und dem Diamidobromcymol.

Er löst sich ziemlich leicht in heissem salzsäurehaltigem Wasser; aus der Lösung wird durch Natronlauge die freie Basis als zu glänzenden Blättchen erstarrendes Oel gefällt. Um die Analogie mit den von Luz dargestellten Verbindungen des Chlors auch mit den Bromverbindungen durchzuführen, wurde eine neue Portion Dinitrobromcymol nochmals mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure längere Zeit behandelt, die vom ungelösten Zinn abgessene Lösung in viel Wasser eingetragen und dann concentrirt; darauf wurden die gewonnenen Crystalle wieder in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung wurde nun unter beständigem Einleiten von Schwefelwasserstoff ziemlich stark concentrirt. Nach längerem Stehen scheidet sich das salzsaure Diamidobromcymol in feinen, langen Nadeln aus. Die Gewinnung dieser Nadeln ist äusserst schwierig wegen ihrer grossen Neigung sich an der Luft zu röthen und zu zersetzen. Der Schmelzpunkt dieser Nadeln ist nicht zu ermitteln, da sich über 200° C. die Substanz schwärzt und dann allmählig zersetzt.

Die Analyse ergab für das salzsaure Diamidobromcymol von der Formel



die folgenden Zahlen:

0,1455 gr. Substanz gaben 0,2335 CO_2 und 0,0815 H_2O

0,1548 Substanz gaben 0,0805 $AgCl$.

gefunden:

% C.	% H.	% Cl. (extraradical)
43,76	6,02	13,01

berechnet:

% C.	% H.	% Cl. (extraradical)
43,29	5,72	12,7.

Dichlorcymol.

R. Luz hat die Nitro- und Amidoderivate des Monochlorcymols näher studirt, es wäre interessant genug die ähnlichen Verbindungen darzustellen, in denen aber 2 Atome Chlor eingetreten sind.

Zum Ausgangspunkte diente das Chlorcymol, dieses wurde mit Jod versetzt und so lange Chlor eingeleitet, bis das bestimmte Gewicht für zwei Atome Chlor erreicht war. Zur Vorsicht wurde stark abgekühlt. Nach beendeter Reaction wurde das überschüssige Chlor und Jod durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entfernt, und die Reinigung des so gewonnenen Products durch Destillation mit Wasserdämpfen vorgenommen. Wie schon oben bemerkt wurde, ist diese Operation bei den Dihalogensubstituirten Verbindungen des Cymols, ihrer geringen Flüchtigkeit wegen, sehr schwierig und mit grossem Zeitverlust verbunden.

Bei einer zweiten Darstellung von Dichlorcymol wurde die Reinigung desselben durch Destillation im Fractionirkölbchen über Kalihydratstückchen ausgeführt. Nachdem die Flüssigkeit durch öfteres Destilliren farblos geworden, wurden die bei 237—244°C. übergehenden Producte besonders aufgefangen. Bei der Fractionirung gingen bedeutende Mengen erst bei höherer Temperatur, über 244°C., über, deren nähere Untersuchung von anderer Seite in Aussicht steht. Das analoge Dibromcymol, welches Herr Wimmel im hiesigen Laboratorium dargestellt hat, besitzt einen viel constanteren Siedepunkt (237—275°C). Die Ausbeute desselben an Bromcymol ist eine ganz vorzügliche, während die Ausbeute an Dichlorcymol, vom angegebenen Siedepunkte, ziemlich schlecht ist.

Das Dichlorcymol stellt eine farblose Flüssigkeit dar, mit stark lichtbrechendem Vermögen. Das spec. Gew. (gezogen aus dem Mittel von 5 spec. Gewichtsbestimmungen) beträgt 1,15. Eine Chlorbestimmung lieferte folgenden Chlorgehalt:

0,25 gr. Substanz gaben 0,352 AgCl.

berechnet:
34,97 % Cl.

gefunden:
34,824 % Cl.

Dichlordinitrocymol.

Mit dem oben beschriebenen, reinen Dichlorcymol wurden nach dem bekannten Verfahren Nitrirungsversuche angestellt. Der erste Versuch, ein crystallinisches Product zu erhalten, misslang, denn die ölige Masse, die sich beim Eingiessen in Wasser abgesetzt hatte, wollte nicht crystallinisch werden, sondern stellte ein dickes Oel, von gelblicher Farbe dar; wahrscheinlich liegt hier ein Mononitroderivat des Dichlorcymols vor, welches dann durch weiteres Nitriren leicht in das gut crystallisirende Dinitroderivat übergeführt wird. Der Versuch gelang. Das erhaltene ölige Product wurde wiederum in ein Nitrirungsgemisch mit Beachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln eingetragen. Beim Auswaschen des abgeschiedenen Oeles erstarrte dasselbe zu einer krümeligen, crystallinischen Masse. Zur Reinigung und Isolirung dieser Crystalle wurden sie in heissem Alcohol gelöst; beim Erkalten scheiden sich feine, gelbliche Nadeln aus. Das Umcrystallisiren lässt sich leicht bewerkstelligen und wurde so lange wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant war.

Dieser Körper verbrennt ziemlich schwer, von den Elementaranalysen, die im Glaserschen Ofen ausgeführt wurden, stimmten nur diejenigen so ziemlich unter sich, welche durch Mischen der Substanz mit feinem Kupferoxyd im Platinschiffchen verbrannt wurden.

Die Formel dieses Körpers nach den Elementaranalysen und Chlorbestimmungen ist:



also ein Dichlordinitromethylpropylbenzol. Für diese Formel berechnet sich der Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlorgehalt wie folgt.

berechnet:
 C. 40,9 %
 H. 3,41 %
 Cl. 24,23 %
 gefunden:

I. 0,1327 gr. Substanz geben 0,196 gr. CO₂ und 0,031 H₂O
 C. 40,28 %
 H. 2,76 %

II. 0,127 gr. Substanz gaben 0,197 gr. CO_2 und 0,036 H_2O

C. 41,3 %

H. 3,15 %

III 0,129 gr. Substanz gaben 0,1965 CO_2 und 0,037 H_2O

C. 41,2 %

H. 3,2 %

Die Chlorbestimmungen gaben folgende Resultate:

I. 0,1886 gr. Substanz gaben 0,1975 AgCl .

Cl. 25,7 %

II. 0,2755 gr. Substanz gaben 0,2815 gr. AgCl ,

Cl. 25,3 %.

Aus diesen Analysen lässt sich der Schluss ziehen, dass sich beim Nitriren das Dinitroproduct gebildet habe.

Dieser Körper bildet anfangs fast farblose, an der Luft sich aber leicht bräunende Crystalle, deren Schmelzpunkt bei 82°C . liegt. In Alcohol und Aether ist er löslich, besonders leicht in siedendem Alcohol.

Die Amidirung des Dinitrodichlorcymols führte nicht zu dem gewünschten Resultate.

Der Amidirungsversuch sei hier kurz erwähnt.

Auf Zusatz von Salzsäure und Zinn zu dem in heissem Alcohol gelösten Dinitrodichlorcymol scheidet sich dasselbe sofort aus und lässt sich selbst durch starkes Erhitzen nicht lösen.

Die Amidirung geht darum sehr schwierig von Statten und die Ausbeute ist sehr gering. Um die Lösung des Dinitrodichlorcymols für die energischere Einwirkung von Zinn und Salzsäure zu ermöglichen, wurde mit Salzsäuregas gesättigter Alcohol angewendet und zwar mit Erfolg. Nach beendeter Reaction, da sich eine Probe in Wasser löste, wurde vom Zinn abfiltrirt und in Wasser eingetragen. Nach ziemlich starker Concentration auf dem Wasserbade, wurde die ganze Flüssigkeit, weil keine Crystallisation erfolgte, zur Trokne gebracht, mit Wasser aufgenommen und das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Abscheidung des Zinns geht sehr langsam vor sich, drei bis viermaliges Fällen mit Schwefelwasserstoff ist unbedingt erforderlich, dadurch aber auch viel Substanzverlust bedingt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade durch fortwährendes Einleiten von Schwefelwasserstoff concentrirt; da sich auch hier keine Crystallbildung zeigte, so wurde Alles zur Trokne verdampft und aus Alcohol umzucrystallisiren

gesucht. Die Harzbildung bei den Amidoverbindungen ist unvermeidlich, dass es sich kaum lohnt, den Versuch zur Gewinnung der Crystalle zu machen.

Dichlortoluylsäure.

Dichloreymol kann bei der Oxydation zwei Säuren geben, entweder die Dichlortoluylsäure, von der Formel $C_6H_2Cl_2$ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ oder die Dichlorhomohydrozimmtsäure, von der Formel $C_6H_2Cl_2$ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2CH_2COOH \end{matrix}$. Dieses würde wohl zunächst abhängen von der Stellung der beiden Chloratome zu den Alkylgruppen. Stehen beide in Orthostellung zu Methyl, so würde eine vollständige Carboxylierung der Propylgruppe erfolgen können, steht aber eine derselben in Orthostellung zu Propyl, (das eine steht ja wie von Gerichten und Andere zur Genüge gezeigt haben in Orthostellung zu Methyl) so wäre es denkbar, dass dann das Methyl der Propylgruppe carboxyliert würde, und so die zweite der oben angeführten Säuren resultirte.

Um diese Frage zu lösen, wurden etwa 10 gr. reines Dichloreymol mit verdünnter Salpetersäure, ein Theil Säure auf 3 Theile Wasser, 10 Tage lang am Rückflusskühler gekocht; in dieser Zeit hatte sich fast Alles Dichloreymol gelöst; beim Erkalten der Flüssigkeit crystallisirten reichliche Mengen von kleinen Nadeln aus, diese wurden mit der Säure in viel Wasser gegossen, mit Kalilauge versetzt und aus dieser Lösung die Säure mit Salzsäure gefällt. Darauf wurde zur Darstellung des Barytsalzes die Säure in siedendem Wasser gelöst und mit Barythydrat gekocht; ein Ueberschuss von Baryt wurde durch Einleiten von Kohlen-säure entfernt.

Die so erhaltene Lösung des Barytsalzes der Säure wurde eingedampft, das erhaltene, amorphaussehende Barytsalz mit Salzsäure zersetzt, worauf die freie Säure aus Alcohol um-crystallisirt wurde.

Die Säure sublimirt in langen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei $169^\circ C.$ liegt. Aus der so erhaltenen Säure wurde abermals mit Barythydrat das Baryumsalz dargestellt und analysirt.

Die Barytbestimmungen geben folgende Zahlen; $25,74\%$ Ba und $24,60\%$ Ba, im Mittel $25,17\%$. Berechnet ist für den

Dichlortoluylsauren Baryt 25,13 % Br. Da mit sehr kleinen Mengen Substanz, etwa 0,064 gr. gearbeitet werden musste, erklären sich dadurch die Differenzen. Immerhin ist der Schluss gestattet, dass die ganze Propylgruppe des Cymols in Carboxyl übergeführt worden war. Die Formel für die Dichlortoluylsäure wäre demnach $C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Schmelzpunktes. Die Monochlortoluylsäure schmilzt bei 196° C., während die Dichlortoluylsäure ihren Schmelzpunkt schon bei 169° C. zeigt.

Jedenfalls soll diese Frage noch von anderer Seite, besonders bei dem analogen Dibromcymol, mit mehr Material des Weiteren behandelt werden.

Chacha-Cuma.

Der Freundlichkeit des Herrn Dr. von Gerichten verdanke ich das Material zu der nachfolgenden kleinen Untersuchung, die leider wegen sehr geringer Ausbeute nicht ausführlicher behandelt werden konnte.

Die Chacha-Cuma ist eine Pflanze, die ausserordentlich hoch in den Anden angetroffen wird. Die Eingebornen suchen sich mit Decokten dieser Pflanze gegen die starken Beklemmungen, welche ihnen die verdünnte Luft der Cordilleren verursacht, zu schützen. Im Folgenden führe ich die Angaben über das Vorkommen, nebst den vorläufigen Untersuchungen über diese Pflanze an, wie sie Herr Prof. Schickendanz schildert und unternommen hat.

„In den Mulden der höheren Bergzüge der Anden trifft man häufig auf sumpfige, oder doch feuchte Stellen, die ihre Entstehung dem Umstande verdanken, dass das von den Höhen absorbirte und das Erdreich durchsickernde Wasser durch die Configurationen der Mulden aufgehalten wird und so zu Tage tritt.

Diese Ciérogos, wie sie genannt werden, bilden die Quellen der kleinen Bergströme und zeichnen sich durch eine üppige Vegetation von nahrhaften Gräsern und die Schönheit ihrer Flora aus: niedliche Gentianen und Calcerlarien, scharfstechende Loaseen und hübsche Lilien pflegen dieselben zu schmücken. Von dem „Ciérogo grande“, den das Hochgebirge oberhalb Jacutula trägt, aus einer Höhe von über 12,000', kommt die Chacha-Cuma, die krausblättrige Composita, her.

Das Wort Chacha — Cuma — sprich Tschatscha — kuma — ist „Ketschwa“; das Zeitwort Chachari bedeutet „Aufstreuen“, was aber Cuma sagen will, konnte ich nicht finden.

C. Moasham, in seinem Wörterbuch der Quichua (Ketschwa) sprache führt die Chacha-Cuma als einen Strauch von Peru, unter dem Namen *Stereoxylon resinum* (R. P.) auf.

Weder Philippi in seiner „Botanica“, noch Griesebach in seinen „Plantae Lorentzianae“ thun der hiesigen Pflanze Erwähnung.

Der Thee der Chacha-Cuma ist ein geschätztes Heilmittel gegen die furchtbaren Beklemmungen, welche die verdünnte Luft der Cordilleren verursacht, sowie gegen Magenbeschwerden.

Ich habe die Pflanze, Blätter und Stengel zusammen, auf zwei Weisen behandelt; zuerst habe ich sie mit Aether extrahirt, ein anderes Mal mit Wasserdampf destillirt.

Bei dem Behandeln mit Aether erhält man eine grünlichgelbe Lösung von dem Geruche der frischen Pflanze. Verdampft oder verdunstet man den Aether, wobei Crystalle sich ausscheiden und löst den Rückstand im kochenden Alcohol, so fällt aus der Lösung beim Erkalten eine grosse Menge von weissen Crystallflimmerchen, die durch wiederholtes UmcrySTALLISIREN rein weiss erhalten werden können. Zuweilen erscheinen harzige Klümpchen, die zerrieben, in Alcohol sich lösen und wohl identisch mit den Crystallen sind.

Destillirt man die Pflanze mit Wasserdämpfen, so geht ein trübes Oel über vom Geruche der Pflanze, das ich mittelst Benzol sammelte. Der Rückstand in der Blase gibt mit Aether ausgezogen, eine stark gefärbte Lösung, aus welcher eine geringe Ausbeute jener Cryställchen erzielt wurde.“

Die Versuche, die Herr Prof. Schickendanz mit dieser Pflanze angestellt hat, wurden nach seinem Angaben wiederholt und weiter geführt.

Eine krystallinische Masse lässt sich bei der Behandlung mit Aether und Alcohol nicht beobachten. Beim Erkalten des Lösungsmittels scheidet sich allerdings ein flockiger, weisslicher Körper aus, der aber vollständig amorph ist. Dagegen lässt sich beim Destilliren des ätherischen Oeles mit Wasserdämpfen dasselbe in fester Form erhalten.

Im Kommenden sind die angestellten Versuche und erzielten Resultate aufgeführt.

Das zu Gebote stehende Material, etwa 2000 gr. wurden nach und nach verarbeitet und zwar hauptsächlich nach der von Schickendanz angegebenen Methode.

Die zerkleinerten Stengel, Blätter und Blüten, wurden in einem Kolben mit Aether übergossen und einige Zeit, etwa zwei Tage, in der Wärme stehen gelassen. Der Aether hat während dieser Zeit eine tief grüne Farbe angenommen, ausserdem noch den intensiven, charakteristischen Geruch der Pflanze.

Nachdem der Aether abdestillirt war, wurde der in der Retorte verbleibende Rückstand mit kochendem Alcohol aufgenommen. Beim Erkalten des Alcohol erstarrte die ganze Masse und stellte so einen dunkelgrünen, gelatinösen, durchdringend riechenden Körper dar. Aus dem nach dem Filtriren bleibenden Rückstande wurde durch öfteres Lösen in siedendem Alcohol und wieder Erkalten lassen, ein wachsartiger, sehr voluminöser Körper isolirt. Das Filtrat wurde, wie weiter unten angegeben, auf das aetherische Oel verarbeitet.

Das Lösen in siedendem Alcohol muss etwa 12 - 15 Mal vorgenommen werden, bis man die harzigen und färbenden Bestandtheile einigermaßen abgesondert hat. Bei dem jedesmaligen Aufkochen in Alcohol nimmt man wahr, dass sich kleine Kügelchen eines ölartigen Körpers ausscheiden, die sich nicht mehr in Alcohol oder Aether lösen. Diese Tröpfchen erstarren zu einer krümeligen Masse, die mit dem eigenthümlichen Geruche des Chacha-Cuma behaftet sind; sie wurden deswegen gesammelt, um sie später mit den Rückständen auf ätherisches Oel zu verarbeiten.

Dieser weisse, voluminöse Körper ist vollständig geruch- und geschmacklos, von wachsartiger Beschaffenheit. der Schmelzpunkt desselben liegt bei 65° C. Schmilzt man diesen Körper auf einem Uhrglase, so erhält man ein Wachs mit demselben Schmelzpunkte. Die Ausbeute dieses Körpers ist ausserordentlich gering, etwa $\frac{1}{2}$ - 1^o.o.

Um die Reactionsfähigkeit zu prüfen, ob etwa ein verseifbarer Ester vorläge, wurden circa 3,0 gr. dieser Substanz am Rückflusskühler mit alcoholischer Kalilauge zu verseifen gesucht; nachdem das Kochen etwa drei Tage fortgesetzt war, stellte es sich heraus, dass keine Veränderung mit dem Körper vorgegangen war. Während des Kochens löste sich der Körper im siedenden Alcohol, beim Erkalten fiel er wieder aus. Eine zweite

Portion wurde fünf Tage lang auf die oben beschriebene Weise mit alcoholischem Kali behandelt, ohne eine Einwirkung erzielen zu können. Nachdem die Lauge entfernt war, gab eine Schmelzpunktbestimmung wieder 65° C. Aus der Kalilauge konnte ebenso wenig eine Säure gewonnen werden. Der Körper war also intact geblieben. Eine Prüfung auf Stickstoff ergab keinen Stickstoffgehalt.

Die Elementaranalysen weichen im Kohlenstoffgehalt etwas von einander ab, der Wasserstoff stimmt ziemlich untereinander. Die Schwankungen im Procentgehalte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs lassen sich wohl dadurch erklären, dass die Substanz nicht ganz rein war; die kleinen harzigen Ausscheidungen können eben nicht gänzlich beseitigt werden. Aus den, durch die Analyse gefundenen Zahlen:

I	II
C 80,7%	78,6%
H 13,2%	12,8%
O 6,1%	8,6%

lässt sich die Formel $C_{25}H_{32}O$ nach der allgemeinen Formel $C_nH_{n+2}O$ aufstellen; demnach gehört dieser Körper in die Nähe des Cetylalcohols.

Das ätherische Oel.

Der zweite Theil dieser kleinen Arbeit war die Gewinnung des Oeles, welches den intensiven, unangenehmen Geruch der Pflanze mit sich führen musste, da der gewonnene Alcohol ganz geruchlos ist. Alle Rückstände wurden daher in Alcohol gesammelt und nachdem derselbe ausgetrieben war, mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Diese Operation ist sehr langwierig, gibt aber doch bessere Ausbeute, als das Entfärben und Reinigen mit Thierkohle, bei diesem Verfahren ist der Verlust an Material zu bedeutend. Nach mehrtägigem Destilliren wurden die übergetriebenen Oeltröpfchen mit Aether gesammelt, und der Aether verdunsten gelassen. Auf diese Weise erhält man ein hellgelbes, durchdringend nach Chacha-Cuma riechendes Oel. Die ersten Producte der Destillation erstarrten nach Verdunstung des Aethers zu einer durchsichtigen Masse übereinandergelegter, grünlichgelber, dünner Crystallblättchen, deren Schmelzpunkt bei 30° C. liegt.

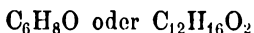
Eine Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen :

C. 74,82%

H. 8,54%

O. 16,67%.

es berechnet sich daraus die Formel



Bei einer Verbrennung dieses Oeles, die missglückte, machte sich beim Auseinandernehmen der Apparate ein sehr kräftiger Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar.

Oxydationsversuche mit Salpetersäure und verdünnter Chamaeleonlösung brachten keinerlei Oxydationserscheinungen hervor.

Die sehr geringen Mengen des Oeles gestatteten es nicht mit demselben Polarisationsversuche anzustellen.

Fasst man die sich aus dieser Untersuchung ergebenden Resultate zusammen, so findet man, dass die Pflanze, Chachacuma, zwei Körper enthält, ein Wachs und ein ätherisches Oel mit dem eigenthümlichen, unangenehmen Geruche.

Das Wachs ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein hoch constituirter Alcohol von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}$. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 65°C .

Der zweite Hauptbestandtheil ist das ätherische Oel, das mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Es besitzt eine grünliche Farbe und wird crystallinisch, ausserdem führt es noch den eigenthümlichen Geruch der Pflanze. Weitere besondere Bestandtheile sind in der Pflanze nicht enthalten. Ein Versuch aus den mit Aether extrahirten Pflanzentheilen etwas zu erzielen, blieb ohne Erfolg.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1878-1880

Band/Volume: [11](#)

Autor(en)/Author(s): Valentiner Friedrich

Artikel/Article: [Ueber Nitro- und Amidverbindungen der Halogenderivate des aCymols nebst einem Anhange über Chacha-Cuma. 85-99](#)

