

### 15. J. Kachler: Ueber das blaue Chamillenöl.

(Eingegangen am 9. Jan.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der chemischen Fabrik des Hrn. Dr. Schorm in Wien hatte ich vor einiger Zeit Gelegenheit, eine Quantität dieses Oeles zu bereiten, welches sonst im Handel selten verlässlich rein zu bekommen ist. Ich habe dasselbe, welches er mir mit der dankenswerthesten Bereitwilligkeit überliess, zu einigen Versuchen benützt, um seine bisher noch etwas unsichere Formel festzustellen, und die Beziehung zu ermitteln, in welcher es zu dem blauen Oel von der trockenen Destillation des Galbanumharzes steht, worüber eine Mittheilung von Mössmer vorliegt. \*)

Für diesen Zweck habe ich mir auch eine Quantität des blauen Galbanumöles nach den Angaben von Mössmer dargestellt. Die Rectification des mit Dampf destillirten rohen Chamillenöles zeigte schon, dass es ein Gemenge ist; es begann bei  $105^{\circ}$  zu sieden, und was von dieser Temperatur an bis  $188^{\circ}$  übergang, war ein nur schwach bläulich gefärbtes Oel von starkem Chamillengeruch. 206 Grm. angewandten rohen Oeles gaben 9 Grm. von dieser Fraction. Von  $180$  bis  $255^{\circ}$  wurde eine Parthie von 17 Grm. abgenommen, die in der Farbe etwas dunkler war; erst über  $255^{\circ}$  bildete sich jener prächtig blaue Dampf, der dieses Oel auszeichnet, wenn es siedet; das Thermometer stieg langsam bis  $295^{\circ}$ , das verdichtete Oel war etwas dickflüssig und die Menge dieser Fraction betrug 87 Grm. Was nach  $295^{\circ}$  übergang, war zwar noch schön blau von Farbe, aber viel dickflüssiger. Zuletzt war eine Temperatur erreicht, welche Quecksilberthermometer nicht mehr richtig anzeigen; der Dampf wurde violett, und es wurden 43 Grm. von diesem dicklichen, sonst tief blauen Oele noch erhalten. Schliesslich blieb in der Retorte ein brauner, Theer, der beim Erkalten pechartig wurde (41 Grm.).

Diese fraktionirte Destillation des Rohöles wurde erst ausgeführt, nachdem sich gezeigt hatte, dass durch eine Destillation mit Wasserdämpfen nur eine ganz unvollkommene Trennung erreicht werden kann.

Es geht hierbei eine verhältnissmässig geringe Menge eines bläulichgefärbten Oeles über, welches die äusseren Eigenschaften der ersten eben beschriebenen Fraction besass. Die Destillation an sich ist wegen des starken Stossens der Flüssigkeit eine lästige Operation, das mitübergehende Wasser reagirt sauer, und diese Reaction besass auch alle durch Fraction des rohen Oeles erhaltenen Parthien. Steht das erste nur schwach bläuliche Destillat längere Zeit auf dem Wasser, so entfärbt es sich nach und nach vollständig. \*\*)

\*) Annal. d. Ch. CXIX. 257.

\*\*) Wahrscheinlich durch die Bildung und Wirkung von Ozon.

Alle die Fraktionen wurden vor einer weiteren Behandlung mit etwas kalihaltigem Wasser gewaschen, und um die Säure kennen zu welche das Alkali aufgenommen hatte, die klaren filtrirten Waschwässer mit Schwefelsäure angesäuert und die Säure mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein stark und unangenehm riechender Rückstand, der im Wasser gelöst, mit Ammoniak gesättigt in ein Silbersalz verwandelt wurde, welches in weissen, amorphen, ziemlich lichtbeständigen Flocken herausfiel. Die Analyse, die nach dem Trocknen desselben bei 100° ausgeführt wurde, lässt schliessen, dass die in ihm enthaltene Säure Rutinsäure (Caprinsäure  $C_{10}H_{20}O_2$ ) war.

$C_{10}H_{19}AgO_2$		gef.
C	44,2	43,1
H	6,8	6,5
Ag	38,7	38,4

Das bei der ersten Darstellung des Chamillenöles aus den Blüten mit übergehende Wasser reagirt ebenfalls sehr sauer, allein die Säure ist eine andere, und zwar, wie ich gefunden habe, Propionsäure.

Nachdem sie von der Säure befreit waren, wurden die ersten beiden Destillationsfractionen vereinigt, getrocknet und wiederholt rectificirt. Es gelang so, unter den Fractionen eine farblose auszuscheiden, welche der Menge nach die kleinere, zwischen 150—165° siedend, einen starken, angenehmen, aromatischen Chamillengeruch besass, und ihrer Zusammensetzung nach sich jenen ätherischen Oelen anschliesst, welche mit dem Campher isomer sind.

$C_{16}H_{10}O$		gef.
C	79,0	79,1
H	10,5	10,8

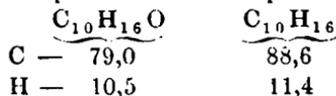
Die bei höherer Temperatur (165—185°) siedenden Parthien, in ihren äusseren Eigenschaften nicht sehr verschieden, gaben doch bei der Analyse steigende Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff, im Mittel mehrerer Bestimmungen C — 82,93, H — 11,10 Procent, wahrscheinlich weil denselben noch ein Kohlenwasserstoff ( $C_{10}H_{16}$ ) beigemischt ist, wie er isomer mit dem Terpentinöl die meisten ätherischen Oele begleitet, die mit dem Campher isomer sind. Denselben Schluss kann man auch aus den Angaben Bizio's\*) ziehen, von welchem zahlreiche Analysen verschiedener Fraktionen des blauen Oeles, lichtblau bis grüne Parthien, vorliegen. Die Siedepunkte dieser Oele liegen zwischen 220—300°.

C — 80,28, 80,54, 81,08; 82,10, 82,16, 82,2, 83,44.

H — 11,08, 10,92, 11,58, 11,45, 11,44, 11,4, 11,72.

\*) Sitzb. d. W. Akad. Bd. 43, 2, S. 292.

Die Formel des Camphers und der Terpene verlangen:



Die blauen Fraktionen des Chamillenöles wurden nach der früher angegebenen Behandlung mit alkalischem Wasser, und nachdem sie wieder mit Chlorcalcium getrocknet waren, wiederholt rectificirt. Hierbei wurden die Parthien der Rectifikate, die innerhalb der kleinsten Siedepunktsdifferenzen (3 — 5°) in grösster Menge übergangen, besonders gesammelt und analysirt. Die Parthien von den niedrigeren Siedepunkten sind schon der Farbe nach, die eine lichtere Nüance zeigen, nicht ganz rein. Zwischen 270 — 300° ist die Farbe am reinsten; jenes prächtige Azurblau, welches ammoniakalische Kupferlösungen zeigen. Sie sind von Geruch milder und haben die Consistenz fast wie ein fettes Oel.

Man gewinnt die Ueberzeugung, dass gerade nur diese Parthien von höherem Siedepunkt, öligter Consistenz und mildem Geruch reine Verbindungen darstellen.

Ich habe zahlreiche Analysen dieser Parthien gemacht, und aus ihrem Vergleich mit denen Bizio's und Borträger's\*) ergibt sich, dass man es hier mit einem Isomeren oder Polymeren des Camphers zu thun hat.\*\*) Die vorgefundenen Zahlen sind:

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Borträger			Bizio	Kachler					
				300°	275°	281°	287 — 288°	289°		
C — 79,0	79,85	79,81	79,86	78,41	79,8	79,0	78,92	78,50	78,4	79,5
H — 10,5	10,60	10,69	10,89	10,69	10,4	10,3	10,37	10,70	10,7	10,5

Ich habe auch versucht, das Molekulargewicht durch eine Bestimmung der Dampfdichte zu ermitteln, allein die erhaltenen Zahlen sind ungenau, weil das Oel, längere Zeit über 310 — 320° erhitzt, sich theilweise zersetzt, dickflüssig, harzig und missfarbig wird. Nur soviel geht aus den Versuchen hervor, dass die Formel mindestens das Doppelte, wahrscheinlich das Dreifache der Campherformel ist.

Vergleicht man nun die Eigenschaften dieser, von mir für rein gehaltenen, höher siedenden Fraktionen des Chamillenöles mit denen des durch Destillation des Galbanumharzes erhaltenen, nach Mössmer's Angaben gereinigten Oeles, so wird man sie bis auf eine kleine Nüance im Geruch fast ganz dieselben finden. Ihre Zusammensetzung differirt jedoch beträchtlich.

	Blaues Chamillenöl 281 — 289°	blaues Galbanumöl 289 — 290° n. Mössmer	
Mittel	C — 79,25	83,74	Mittel
	H — 10,40	11,43	

\*) Ann. Chem. Pharm. Bd. 49, 243.

\*\*) Vergl. auch Gerhard's Lehrbuch, deutsche Ausgabe IV. 377.

Das blaue Galbanumöl ist nun, wie mich meine eigenen Versuche gelehrt haben, je nach der Temperatur, bei der es aus dem Harz destillirt wird, ein sehr variables Gemisch. Kann ich auch Mössmer's Angaben im Ganzen nur bestätigen, so muss ich doch hervorheben, dass es wechselnde Mengen eines Kohlenwasserstoffs enthält, der farblos ist, die Terpenformel besitzt, und der allmählich davon abdunstet, wenn man das Oel sehr lange Zeit (etwa zwei bis drei Tage) bei einer Temperatur von 230 — 250° erhält. Dieser Kohlenwasserstoff für sich durch Destillation gereinigt, ist nicht identisch mit dem farblosen, dünnflüssigen, terpeninöartigen Galbanumöl, das man bei der Destillation des Galbanums mit Wasserdämpfen erhält, und welches Mössmer untersucht und beschrieben hat. Es ist weniger dünnflüssig als dieses, von ganz verschiedenem, unangenehem Geruch und siedet erst zwischen 240 — 250°, während das erstere schon bei 160 — 165° in's Kochen kommt. Einer Beimischung dieses Kohlenwasserstoffes zu dem blauen Galbanumöl mag es zuzuschreiben sein, dass der Kohlenstoffgehalt des blauen Oeles bei Mössmer so hoch ist. Ich meines Theils fand nach dieser vorbereitenden Abdunstung und darauffolgenden fractionirten Destillation für ein bei 281° siedendes Oel: C — 79,0, H — 10,42; bei einer zweiten Bereitung: C — 80,8, H — 10,4, also Zahlen, die sich nicht weit von der Formel des Camphers entfernen.

Ich habe nun ferner noch mit dem Chamillenöl dieselben Operationen ausgeführt, wie Mössmer mit dem Galbanumöl, nämlich die Behandlung mit Kalium und die mit wasserfreier Phosphorsäure, und habe seine Angaben mit dem von mir dargesteiften Galbanumöl controlirt. Bei diesen beiden Operationen ist kein wesentlicher Unterschied im Verhalten des Chamillenöles und des Galbanumöles bemerkbar, und die Analyse der erhaltenen Produkte weist auch hier wieder auf die Gleichheit der beiden Materialien hin, aus denen sie erhalten worden.

#### Produkte der Behandlung mit Kalium

	aus Galbanumöl.		aus Chamillenöl.	
$nC_{10}H_{16}$	Mössmer (255°)	Kachler (255°)	Kachler (250—255°)	
C — 88,6	88,7	88,8	88,0	88,1
H — 11,4	11,3	11,1	11,4	11,8

Das spezifische Gewicht, nach Dumas Methode bestimmt, ergab die Zahl 14,8. Für  $C_{30}H_{48}$  berechnet sich 14,1. Dass diese Zahlen, die einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $3C_{10}H_{16}$  repräsentiren, trotz der Differenzen in den Zahlen des blauen Oeles von Mössmer mit den meinigen ziemlich übereinstimmen, ist sehr erklärlich, wenn die Formel des blauen Oeles  $3C_{10}H_{16}O$  ist, und durch das Kalium der Sauerstoff weggenommen wird, so dass  $3C_{10}H_{16}$  zurückbleibt,

ein Kohlenwasserstoff, der früher schon einen Gemengtheil von Mössmer's Oel gebildet zu haben scheint. Was das Product der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure angeht, ein farbloses, kräuterartig riechendes Oel, welches sich ganz unter den von Mössmer angegebenen Erscheinungen bildet, so ist es offenbar durch Entziehung von Wasser aus dem blauen Oel entstanden:

$$\frac{n(C_{10}H_{18}O) - n(H_2O)}{n(C_{10}H_{14})} = \begin{array}{cc} \text{aus Galbanumöl} & \text{aus Chamillenöl} \\ \text{Kachler} & \text{Kachler} \end{array}$$

C — 89,6	89,2	88,8
H — 10,4	10,4	10,8

Ich würde die analytischen Resultate der blauen Oele des Galbanums und der Chamillen, die, wie man sich bei der Untersuchung überzeugt, ausserordentlich schwierig rein darzustellen sind, nicht als völlig beweisend für die Identität derselben halten, wenn es mir nicht gelungen wäre, noch einige charakteristische Reactionen aufzufinden, die mir jeden Zweifel über dieselbe zu beheben scheinen. Versetzt man eine verdünnte ätherische Lösung des Productes der Kaliumbehandlung des blauen Chamillenöles mit einer ätherischen Bromlösung, so wird die Flüssigkeit beim Schütteln nach kurzer Zeit azurblau; die Farbe hält sich inzwischen nicht lange, mit dem Verdunsten des Aethers, den man mit Wasser gesättigt anwenden muss, wird sie grün und schliesslich braun. Genau dieselbe Erscheinung zeigt auch das Produkt der Kaliumbehandlung des Galbanumöles, sowie die Produkte der Behandlung der blauen Oele beider Abstammung mit wasserfreier Phosphorsäure.

Eine ähnliche Farbenreaction erhält man, wenn man dieselben Produkte mit gewöhnlicher Salpetersäure ( $d = 1,25$ ) schüttelt. Die bräunliche Färbung, die das Oel anfänglich annimmt, geht bald in eine tief violettrothe über. Weiterhin tritt eine Oxydation ein, wobei die Farbe verschwindet.

Wien. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

## 16. C. W. Blomstrand: Ueber die Metallammoniake oder die Metallammine.

(Eingegangen am 13. Januar.)

In meinem ersten durch diese Berichte\*) veröffentlichten Aufsätze: „Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen der anorganischen Chemie“, handelte es sich eigentlich nur um einige thatsächliche Belege für die früher\*\*) von mir ausgesprochene Ansicht, dass die Cyandoppelsalze

\*) 1869, S. 202.

\*\*) Chemie der Jetztzeit 35, 280, 303, 350.