

413. A. Faust u. J. Homeyer: Ueber Wurmsamenöl und Cynen.

(Eingegangen am 30. October.)

Das Wurmsamenöl ist wiederholt chemisch bearbeitet¹⁾ worden von Völkel, Kraut und Erdmann, Kraut und Wahlforss und Hirzel. Das Ergebniss dieser Arbeiten ist, dass das Wurmsamenöl wesentlich aus einem bei 174—175° siedenden sauerstoffhaltigen Körper besteht, der sich durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure in einen andern sauerstofffreien Körper von gleichem Siedepunkt verwandelt.

Völkel stellte beide Körper zuerst dar; er giebt an, dass der sauerstoffhaltige Körper durch Behandeln mit Aetzkali nicht verändert wird, legt ihm nach seinen Analysen die Formel $C_{12}H_{10}O$ bei und findet das spec. Gew. bei 20° 0.919.

Kraut bestätigte diese Angabe von Völkel; er liess das spec. Gew. durch Erdmann feststellen und dieser fand es für das bloß zum constanten Siedepunkt rectificirte Oel bei 20° 0.9121, für das mit weingeistigem Kali gekochte Oel bei 20° 0.9120. Kraut fand es auffallend, dass die Dampfdichte kein Resultat ergab, welches gestattete, die Formel von Völkel $C_{24}H_{20}O_2$ definitiv festzustellen; Kraut fand die Dampfdichte 5.47, 5.62, 5.40, während der Formel von Völkel die Dampfdichte 6.22 zukommt. Kraut hält deshalb das Oel für ein Gemenge von $C_{20}H_{18}O_2$ mit einem Kohlenwasserstoffe vielleicht von der Formel $C_{20}H_{16}$.

Wir haben Wurmsamenöl nach diesen Angaben rectificirt; es siedete nach einer Reihe von fractionirten Destillationen bei 173 bis 174° unzersetzt und ohne Abspaltung von Wasser und besass ein spec. Gew. von 0.913 bei 20°. Es ist eine farblose, mitunter auch schwach gelbliche Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen Wurmsamen-geruch besitzt; doch ist dieser Geruch feiner und angenehmer als bei dem rohen Oele.

Das Wurmsamenöl besteht, wie es uns scheint, nur aus diesem einen Körper, der in dem rohen Oel mit harzartigen Substanzen verunreinigt ist.

Wir erhielten bei der Elementaranalyse folgende Zahlen

C	75.5	75.49
H	11.8	11.72

während Völkel und Kraut andere Werthe fanden.

Völkel fand

C	79.90	79.74	79.87
H	11.30	11.30	11.32

¹⁾ Annalen Ch. Ph. 38, 110; 87, 312; 89, 358; 128, 293. Archiv der Pharm. 111, 104. Jahresbericht der Chemie 1854, 591; 1855, 655.

und Kraut erhielt aus dem bloß rectificirten Oele

C	78.65	79.51	80.14
H	11.63	11.11	11.99

und aus dem Oele, welches mit weingeistigem Kali gereinigt war,

C	78.34	79.63	79.66	78.83
H	11.72	11.78	11.77	11.88.

Wir unterlassen es vorläufig dem Grund der Abweichungen dieser Analysen im Kohlenstoffgehalt nachzuspüren, oder eine Formel aus den Zahlen zu berechnen und wollen uns heute mehr mit dem Cynen beschäftigen.

Wie bereits oben bemerkt, ist das Cynen zuerst von Völkel durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Wurmsamenöl dargestellt worden. Völkel fand den Siedepunkt bei 173—175° und legte ihm die Formel $C_{12}H_9$ bei; er nahm an, dass das Cynen aus Wurmsamenöl durch Austritt von H und O entstanden sei: $C_{12}H_{10}O - HO = C_{12}H_9$. Völkel bemerkt, dass das Cynen von concentrirter Schwefelsäure nicht verändert werde, sich aber in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer gepaarten Säure auflöse.

Später stellten Kraut und Wahlforss auf dieselbe Weise Cynen dar, fanden den Siedepunkt bei 172—174° und berechneten aus ihren Analysen die Formel $C_{20}H_{16}$ ¹⁾ welche heute noch als richtig angenommen wird. In neuerer Zeit stellte Graebe²⁾ Cynen dar durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Wurmsamenöl. Graebe führt an, dass das so erhaltene Cynen bei 174—175° siede und bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wesentlich Terephtalsäure gebe. Ferner, dass es sich mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte ohne Bräunung und ohne Auftreten von schwefliger Säure in Cynensulfosäure verwandle. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefere diese Cynensulfosäure nicht das Phenol des Cynens, sondern dasjenige des Cymols.

Wir haben das Cynen nach dieser Angabe von Graebe dargestellt. Die Ausbeute ist eine gute, wie auch Graebe hervorhebt. Das so erhaltene Cynen besass nach dem Schütteln mit Kalilauge, dann mit Wasser und endlich mit concentrirter Schwefelsäure und wiederholten Rectificationen über Natrium, den Siedepunkt 174—176° und den Geruch des Cymols, gab bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Paratoluylsäure (178° Schmelzpunkt), die ausserdem noch durch ihr Calciumsalz characterisirt wurde. Bei der Elementaranalyse erhielten wir auch die Zahlen für Cymol.

¹⁾ Das bis hierher gebrauchte Atomgewicht des Kohlenstoffs ist das alte.

²⁾ Diese Ber. V, 680.

	Berechnet für		Gefunden.	Gefunden von Völkel.	
	Cynen.	Cymol.		C	H
C ₁₀	88.23	C ₁₀ 89.55	C 89.49	C 88.70	88.79
H ₁₆	11.77	H ₁₄ 10.45	H 11.09	H 11.14	11.13.

Wir sehen, dass auch die alten Analysen von Völkel besser für C₁₀ H₁₄ als für C₁₀ H₁₆ stimmen.

Für Paratoluylsaures Calcium (C₈ H₇ O₂)₂ Ca + 3H₂ O haben wir

	Gefunden.	Berechnet.
Ca	12.77	12.9
3H ₂ O	14.66	14.33.

Zur weiteren Bestätigung, dass das sog. Cynen nichts anderes als Cymol sein kann, haben wir es noch durch rauchende Schwefelsäure in die Sulfosäure übergeführt und diese in das Bariumsalz verwandelt. Letzteres krystallisirte in den so charakteristischen, fettglänzenden Schuppen, in welchen das Cymolsulfosaure Barium zu krystallisiren pflegt und zeigte auch bei der Analyse die Zusammensetzung desselben.

Berechnet für (C ₁₀ H ₁₃ SO ₃) ₂ Ba + 3H ₂ O.		Gefunden.	
Ba	24.3	23.8	—
3H ₂ O	8.75	8.9	8.94.

Wir glauben hiernach an der Identität des Cynens mit Cymol nicht mehr zweifeln zu können.

Göttingen, im October 1874.

414. A. Faust und J. Homeyer: Ueber Eucalyptusöl.

(Eingegangen am 30. October.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ theilten wir mit, dass das sogenannte Eucalyptol von Cloëz nichts Anderes ist, als ein Gemisch eines Terpens mit Cymol und erwähnten, dass in dem Eucalyptusöl noch zwei andere Körper enthalten seien, von denen der eine bei etwa 156°, der andere über 200° siede. Wir haben inzwischen diese beiden Körper untersucht und theilen nachstehend die Ergebnisse mit.

Die eine Flüssigkeit hatte nach vielen fraktionirten Destillationen den Siedepunkt 150—151° und besass die Eigenschaften eines Terpens; sie entflammte mit Jod und verharzte beim Stehen an der Luft. Die Elementaranalyse bestätigte die Formel eines Terpens:

	Berechnet für	Gefunden.
C ₁₀	88.23	87.74
H ₁₆	11.77	11.86.

Dieses Terpen kommt im Eucalyptusöl nur in sehr geringer Menge vor.

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 63.