

458. Carl Hell und H. Stürcke: Ueber das Wurmsamenöl.

(Eingegangen am 14. August.)

Das ätherische Oel des Wurmsamens, der Blütenköpfchen von *Artemisia Vahl* u. a. Arten, ist schon mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, und zwar zum Theil mit sehr abweichenden Resultaten. Abgesehen von den verschiedenen Angaben, welche sich in der älteren Literatur über die Bestandtheile des rohen Wurmsamenöls bei Trommsdorff¹⁾, Hirzel²⁾ und Völckel³⁾ vorfinden, ist auch über die Zusammensetzung des Hauptbestandtheils desselben, des sauerstoffhaltigen Oels, keine Einigung erzielt. Die Annahme von Kraut und Wahlforss⁴⁾, dasselbe habe nach der Reinigung mit weingeistigem Kali die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und der daraus durch Phosphorpenoxyd entstehende Kohlenwasserstoff sei Cynen, $C_{10}H_{16}$, ist wohl die am meisten vertretene. Aber gerade diese letztere, zuletzt noch von Gräbe⁵⁾ adoptirte Ansicht ist durch die Versuche von Faust und Homeyer⁶⁾ wieder zweifelhaft geworden. Nach diesen letztgenannten Forschern ist der durch Behandeln des Wurmsamenöls mit Phosphorsäureanhydrid entstehende Kohlenwasserstoff identisch mit Cymol. Daraus ergibt sich aber für die ursprüngliche Verbindung die Formel $C_{10}H_{16}O$ und nicht $C_{10}H_{18}O$. Neuere Untersuchungen zur Beseitigung dieser Widersprüche sind uns nicht bekannt geworden, und wir benutzten daher mit Freude die Gelegenheit zu einer erneuten Untersuchung, als uns durch die Liberalität der chemischen Fabrik von Böhringer und Geyer in Winnenden eine grössere Quantität Wurmsamenöls zur Verfügung gestellt wurde.

Das rohe Wurmsamenöl wurde zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmasse (ca. $\frac{4}{5}$) zwischen 172 bis 175⁰ überging. Die höher siedenden, schliesslich eine Temperatur von 320⁰ erreichenden Fraktionen waren nur unbedeutend und wurden daher, ebenso wie auch der über 320⁰ siedende, pechartige Rückstand vorderhand nicht weiter berücksichtigt. Die zwischen 172 — 175⁰ siedende Hauptfraktion des rohen Wurmsamenöls besass eine gelbliche Farbe, welche auch bei wiederholter Destillation nicht verschwand.

1) Trommsdorff, Neues Journ. 3, 312.

2) Jahresber. 1854, 592; 1855, 655. Die in der Zeitschr. für Pharm. veröffentlichten Originalabhandlungen Hirzel's konnten wir uns leider nicht verschaffen.

3) Ann. Chem. Pharm. 38, 110; 87, 312.

4) Ann. Chem. Pharm. 128, 293.

5) Diese Berichte V, 680.

6) Diese Berichte VII, 1427.

Durch Rectificiren über Natronhydrat wurde ein constant zwischen 172.5 und 173° siedendes Produkt erhalten, das nur noch einen ganz schwachen, erst beim Vergleichen mit einer vollkommen farblosen Flüssigkeit bemerkbaren Schein ins Gelbliche besass. Durch Destillation über metallisches Natrium konnte es schliesslich ganz farblos erhalten werden. Es zeigte dann den Siedepunkt 172.6 (uncorr.) und hatte ein specifisches Gewicht von 0.9255 bei 16°.

Zur weiteren Reinigung wurde ein Theil dieses Oels mit einer Lösung von übermangansaurem Kali behandelt, das unangegriffen gebliebene Oel mit den Wasserdämpfen abdestillirt und dann nochmals über metallischem Natrium rectificirt. Das vollkommen farblose Oel siedete höchstens $\frac{1}{10}^0$ niedriger als vorher, bei 172.5° uncorr. und hatte ein specifisches Gewicht von 0.9275 bei 16°, 0.8981 bei 50°, 0.8553 bei 100°.

Mit diesen Oelen von verschiedener Reinheit wurden eine Anzahl Elementaranalysen ausgeführt, welche sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt finden.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	78.64	78.60	78.34	78.24	77.75	78.03 pCt.
H	11.86	11.79	11.73	11.70	11.37	11.62 »

I. und II.: Nur durch Destillation gereinigtes Oel.

III.: Ueber Natronhydrat rectificirtes Oel.

IV.: Ueber Natrium rectificirtes Oel.

V. und VI.: Mit Kaliumpermanganat und Natrium gereinigtes Oel.

Das Mittel aus allen sechs Analysen ist: 78.27 pCt. C und 11.68 pCt. H; das Mittel aus den beiden letzten mit dem reinsten Oel ausgeführten Analysen: 77.90 pCt. C und 11.50 pCt. H. Die Formel $C_{10}H_{18}O$ verlangt: 77.92 pCt. C und 11.69 pCt. H.

Von dem reinsten Oel wurde noch die Dampfdichte nach Hofmann's Methode im Anilindampf bestimmt.

Gefunden wurden $d = 4.98$ und 5.03 , für $C_{10}H_{18}O$ berechnet sich $d = 5.33$.

Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Wurmsamenöl.

Zu dieser und allen weiteren Reaktionen diente das über Natronhydrat destillirte Oel vom Siedepunkt 172.5 bis 173°. 150 g desselben wurden in einem Kolben mit gleich viel Phosphorperoxyd zusammengebracht und durch Umschütteln gemengt. In der Kälte fand selbst bei mehrtägigem Stehen keine Einwirkung statt, erhitze man jedoch am besten in einem Sandbad das Gemenge gegen 60°, so trat eine heftige, mit starker Wärmeentwicklung und stürmischer Dampfbildung

verbundene Reaktion ein, welche es nothwendig macht, dass der Kolben mit einem Rückflusskühler in Verbindung gebracht wird. Nach dem Nachlassen des Siedens wurde die Reaktion durch stärkeres Erhitzen vollends zu Ende geführt und die flüssigen Produkte nach dem Erkalten von dem schwarzbraunen, zähen Phosphorsäuresyrup abgossen, der letztere in Wasser gelöst, wobei sich eine neue Menge Oel abschied, welches mit dem Abgossenen vereinigt wurde. Die aus etwa 1200 g Wurmsamenöl und 1200 g Phosphorsäureanhydrid erhaltenen öligen Produkte wurden vereinigt und aufs Neue mit 50 g Phosphorpenoxyd gekocht und abgossen. Ihre Menge betrug nicht ganz die Hälfte des angewandten Wurmsamenöls.

Bei der fraktionirten Destillation ging schon zwischen 120—166° eine kleine Menge über, zwischen 166 und 180° destillirte mehr als die Hälfte, zwischen 180 bis 300° war die übergelassene Menge wieder sehr unbedeutend, dagegen ging zwischen 300 bis 335° etwa $\frac{2}{5}$ der Gesammtmenge über, wobei noch ein kleiner, nicht mehr destillirbarer Rückstand hinterblieb. Die bis 180° siedenden Fraktionen sind dünnflüssig und wasserhell, während die über 300° siedenden Fraktionen dickflüssig werden und eine gelbblaue Fluorescenz zeigen. Der zwischen 120—166° überdestillirende Theil wurde noch einige Male über Natrium fraktionirt, da aber nur wenige Cubikcentimeter im Ganzen vorhanden waren, so konnte kein Produkt von constantem Siedepunkt erhalten werden. Der Geruch dieser niedrigsiedenden Fraktionen war der der Petroleumkohlenwasserstoffe, auch ergab eine Elementaranalyse, welche mit einem zwischen 150—162° siedenden Produkte ausgeführt wurde, Zahlen, welche auf die Anwesenheit eines wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffs hindeuten.

Gefunden wurden: 86.80 pCt. C und 13.18 pCt. H.

Für $C_{10}H_{18}$ berechnet sich: 87.03 » » » 12.97 » »

Aus der zwischen 166—180° siedenden Hauptportion konnte schon nach wenigen Destillationen ein farbloses, lichtbrechendes, leicht bewegliches Produkt von aromatischem, an Citronenöl erinnerndem Geruch isolirt werden, welches ganz constant bei 174.5° unter 731 mm bar. uncorr. siedete und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen lieferte:

	I.	II.	$C_{10}H_{16}$ verlangt
C	88.33	88.12	88.23 pCt.
H	11.98	11.97	11.76 »

Eine nach Hofmann's Methode im Anilindampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab $d = 4.35$, berechnet für $C_{10}H_{16}$ $d = 4.7$. Sein spezifisches Gewicht wurde mittelst der Westphal'schen Wage bei 15° zu 0.8500, bei 50° zu 0.8238 und bei 100° zu 0.7851 bestimmt.

Der durch Wasserentziehung aus dem Wurmsamenöl vorzugsweise gebildete Kohlenwasserstoff ist daher $C_{10}H_{16}$.

Daneben entstehen, jedoch nur in minimaler Menge, wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe, welche entweder in dem nur unvollständig gereinigten Wurmssamenöl schon als solche enthalten gewesen sein mögen, oder aus einem beigemengten wasserstoffreicheren Körper $C_{10}H_{20}O$ (?) entstanden sind. Auch die Möglichkeit, dass ein kleiner Theil der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd in das wasserstoffärmere Cymol einerseits und wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe andererseits zerfällt, darf nicht unberücksichtigt bleiben.

Ein grosser Theil des Cynens wird bei seiner Bildung aus dem Wurmssamenöl polymerisirt und hauptsächlich in Dicynen, $C_{20}H_{32}$, verwandelt. Dasselbe ist in dem oberhalb 300° siedenden, ca. $\frac{2}{5}$ der Gesamtmenge des Reaktionsproduktes betragenden Antheil enthalten. Trotz seines hohen Siedepunktes lässt es sich sehr schwer vom Wasser befreien, und nur durch wiederholte Destillation über wasserfreie Phosphorsäure und metallischem Natrium war es möglich, bei der Elementaranalyse für Dicynen einigermaassen stimmende Zahlen zu erhalten.

	I.	II.	$C_{20}H_{32}$ verlangt
C	87.51	87.80	88.23 pCt.
H	11.52	11.39	11.76 »

Sein Molekulargewicht ergibt sich aus zwei gut stimmenden, nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode ausgeführten Dampfdichtebestimmungen, wobei $d = 9.1$ und 9.2 gefunden wurde, während sich für $2(C_{10}H_{16})$ $d = 9.4$ berechnet.

Das Dicynen ist ein gelbliches, schwach blau fluorescirendes, klares Oel, das jedoch gewöhnlich durch einen geringen Wassergehalt trüb erscheint. Sein genauer Siedepunkt ist wegen der hohen Temperatur schwierig zu bestimmen, die Hauptmenge destillirte zwischen 328 bis 333° . Im Rückstand bleiben braune, kaum mehr zu destillirende Produkte, welche beim Erkalten asphaltartig erstarren und wahrscheinlich aus noch höheren Polymeren des Cynens bestehen.

Von besonderer Wichtigkeit war das Verhalten des Cynens gegen concentrirte Schwefelsäure. Gleiche Gewichte Cynen und schwach rauchende Schwefelsäure wurden unter Abkühlung mit einander vermischt. Schon beim Stehen färbte sich die Mischung schwarzbraun und es liess sich deutlich die Bildung von schwefliger Säure wahrnehmen, welche sich beim Erwärmen im Wasserbade zu einer starken Entwicklung der letzteren steigerte. Schon hierdurch ergibt sich ein Unterschied gegenüber dem Cymol, welches sich ohne Färbung und Schwefeldioxydentwicklung in rauchender Schwefelsäure aufzulösen vermag. Nach beendigter Einwirkung wurde die entstandene Sulfosäure von dem unveränderten, beziehungsweise polymerisirten Cynen

durch Verdünnen mit Wasser, Abheben der Oelschicht und Destillation im Wasserdampfstrom getrennt und die saure Flüssigkeit mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt. Beim Abdampfen des Filtrats schied sich eine reichliche Menge perlmutterglänzender Blättchen aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht ganz rein erhalten werden konnten, und welche in allen ihren Eigenschaften Krystallwassergehalt, Löslichkeit durchaus mit den von Kraut¹⁾ für das Baryumsalz der Cymolsulfosäure aus Kümmelöl angegebenen übereinstimmen.

Das bei 115° getrocknete Salz enthielt:

	I.	II.	(C ₁₀ H ₁₃ SO ₃) ₂ Ba verlangt
Ba	24.30	24.41	24.33 pCt.
SO ₃	28.80	28.54	28.42 »

Die Krystallwasserbestimmung ergab für das lufttrockene Salz: 8.32 pCt. H₂O; (C₁₀H₁₃SO₃)₂ · Ba · 3H₂O verlangt 8.68 pCt. H₂O.

Im Gegensatz zu den Angaben von Beilstein und Kupfer²⁾ fanden wir jedoch, dass ein grosser Theil des Krystallwassers (6.7 pCt.) schon beim längeren Verweilen über Schwefelsäure entweicht, und auf diesen Umstand dürfen wohl die zum Theil widersprechenden Angaben über den Wassergehalt des cymolsulfosauren Baryums zurückzuführen sein.

Zwei Löslichkeitsbestimmungen zwischen 12 und 13° ausgeführt ergaben in 100 Theilen Wasser 2.00 und 1.96 Theile wasserfreies Salz. Kraut fand bei 12° in 100 ccm Lösung 1.954 und 1.933 trockenes Salz; Beilstein und Kupfer erhielten etwas höhere Zahlen: 2.503 und 2.599 Theile Salz in 100 Theilen Wasser. Diese letzteren beziehen sich wohl auf das wasserhaltige Salz, lassen sich jedoch auch andernfalls durch die höhere Temperatur 16 bis 19° erklären.

Nach diesen Beobachtungen ist kein Zweifel mehr, dass in der That, wie schon Faust und Homeyer nachgewiesen haben, cymolsulfosaurer Baryt entstanden ist. Andererseits folgt aber aus den Analysen des freien Kohlenwasserstoffs, sowie aus der beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure beobachteten starken Entwicklung von schwefliger Säure, dass dieser Kohlenwasserstoff Cynen und nicht Cymol ist. Dem ersteren lassen sich jedoch schon durch die oxydirende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure 2 Wasserstoffatome entziehen, wodurch es in Cymol verwandelt wird. Dadurch unterscheidet sich das Cynen wesentlich von anderen Terpenen gleicher Zusammensetzung, bei welchen ein so leichter Uebergang in Cymol noch nicht nachgewiesen ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 222.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 170, 282.

Wir haben ferner das Verhalten des Wurmsamenöls gegen Phosphorpentachlorid und Salzsäure näher untersucht. Lässt man 1 Molekül Wurmsamenöl zu 1 Molekül Phosphorpentachlorid fließen, so erfolgt unter geringer Erwärmung Salzsäureentwicklung und in der Kühlröhre setzten sich Krystalle ab, welche durch Vereinigung des Wurmsamenöls mit der Salzsäure entstanden sind, aber so leicht zerflossen, dass eine nähere Untersuchung nicht möglich war. Beim Destilliren des durch Phosphorpentachlorid entstandenen Produkts findet eine heftige Reaktion statt, wobei eine reichliche Bildung von Dicynen constatirt werden konnte.

Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf Wurmsamenöl, welche wir nur oberflächlich untersuchten, finden sich in der nachfolgenden Abhandlung noch genauere Angaben.

Stuttgart, chemisches Laboratorium der technischen Hochschule
(organisch synthetische Abtheilung) Juli 1884.

459. Carl Hell und Ad. Ritter: Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Wurmsamenöl.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Durch die vorstehende Untersuchung von Hell und Stürcke ist die Zusammensetzung des reinen Wurmsamenöls mit grosser Wahrscheinlichkeit gleich $C_{10}H_{18}O$ nachgewiesen worden. Zur weiteren Begründung dieser Formel, sowie um Aufschluss über die Bindungsweise des Sauerstoffatoms zu erhalten, haben wir die Einwirkung der gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren auf das Wurmsamenöl genauer studirt.

Ueber die Einwirkung der Halogene und ihrer Wasserstoffverbindungen liegen bis jetzt nur vereinzelte Beobachtungen vor.

Völckel¹⁾ und Hirzel²⁾ fanden, dass trockenes Salzsäuregas von Wurmsamenöl unter schwachem Erwärmen und geringer Färbung absorbirt werde, dass dabei eine harte, campherähnliche Krystallmasse entstehe, welche jedoch so leicht zerfliesslich sei, dass eine nähere Untersuchung derselben nicht möglich wäre.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 87, 315.

²⁾ Nach Angaben von Gmelin's Handb der Chem., IV. Aufl., Bd. 7, 297.