

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.

Eine ähnliche Verbindung beobachteten auch Hell und Stürcke, als sie Wurmsamenöl mittelst eines Kühlers in Phosphorpentachlorid einfließen liessen. An denjenigen Stellen, wo die durch Zersetzung des Phosphorpentachlorids freiwerdende Salzsäure mit dem zufließenden Wurmsamenöl in Berührung kam, zeigte sich eine schöne Krystallbildung, deren Isolirung jedoch damals auch nicht gelang. Auch als sie zur Gewinnung dieser Verbindung in grösserer Menge trockenes Salzsäuregas in Wursamenöl einleiteten, trat eine lebhaftere Absorption unter starker Wärmeentwicklung ein, und bei der Destillation wurde beinahe ganz reines Cynen erhalten. Eine krystallisirte Verbindung konnte jedoch damals nicht beobachtet werden, wohl nur deshalb, weil dieser Versuch während des Sommers angestellt und nicht für genügende Abkühlung Sorge getragen wurde.

Ueber die Einwirkung des Jods finden sich Angaben bei Hirzel¹⁾ sowie bei Kraut und Wahlforss.²⁾ Nach dem Ersteren bildet sich beim Lösen von einem Theil Jod in sechs Theilen Wurmsamenöl eine dunkelbraunrothe Masse, aus welcher sich schwarze Krystallblättchen absetzen, während durch Wasser Essigsäure, Propionsäure, Jodwasserstoffsäure und vielleicht Jodpropyl ausgezogen werden soll. Beim Destilliren der Lösung gehe Propionsäure, Angelicasäure und Jodoform neben Cymol, Jodwasserstoff, Cynen und dickflüssige, als Cinaerol, Cinaephon und Cinaephan bezeichnete Substanzen über. Kraut und Wahlforss erhielten bei dem Auflösen von Wurmsamenöl in Kaliumtrijodid einen Brei von grünlich metallglänzenden Krystallnadeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O \cdot H_2O \cdot J$. Dieselben grünlich metallisch schillernden Krystalle hatte der Eine von uns schon früher beim Auflösen von Jod in Wurmsamenöl unter Abkühlung zu beobachten Gelegenheit. Dieselben lösten sich leicht in Aether, schwerer in Petroleumäther und schieden sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels anscheinend unverändert wieder ab, zersetzten sich aber nach längerem Aufbewahren unter Bildung eines tiefdunkel gefärbten Oels. Beim Zersetzen mit Natronlauge wurde wieder Wurmsamenöl regenerirt. Die durch Waschen mit Petroleumäther gereinigten Krystalle enthielten 41.12 und 41.8 pCt. Jod, entsprachen somit der von Kraut und Wahlforss aufgestellten Formel, welche 42.47 pCt. Jod verlangt. In ähnlicher Weise wurde auch beim vorsichtigen Zutropfen von Brom in gut gekühltes Wurmsamenöl eine leicht zerfliessliche und wenig beständige röthlich gefärbte Krystallmasse erhalten, welche durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte und die bei zwei Brombestimmungen 33.23 und 33.34 pCt. Brom ergab, während die Formel $C_{10}H_{18}OBr$ 34.2 pCt. Brom verlangt.

¹⁾ Jahresber. für Chem. 1855, 655.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 128, 293.

Die ungewöhnliche Zusammensetzung dieser beiden Additionsprodukte, besonders des Bromprodukts, legte die Vermuthung nahe, dass das Halogenmolekül sich nicht einfach angelagert, sondern zunächst substituierend eingewirkt habe, und dass dann erst der gebildete Bromwasserstoff mit dem Wurmsamenöl in Verbindung getreten sei. Eine genaue Untersuchung der bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Wurmsamenöl entstehenden Produkte war daher auch aus diesem Grunde von grossem Interesse.

I. Einwirkung von Salzsäuregas auf Wurmsamenöl.

Rohes Wurmsamenöl wurde über Natronhydrat rectificirt und mehrmals fraktionirt destillirt und der zwischen 172—173° siedende Theil zu unsern Untersuchungen verwendet. In 500 g desselben wurde trockene Salzsäure eingeleitet und mit Wasser gekühlt, so dass die Temperatur nie über 10—12° stieg. In dem Maasse als Salzsäure absorbiert wurde, färbte sich die Flüssigkeit dunkel bis braunroth und nach einiger Zeit setzten sich einzelne schöne prismatische oder tafelförmige Krystalle ab, bis schliesslich die ganze Masse krystallinisch erstarrte. Die Krystalle in trockenem Luftstrom abgesaugt und zwischen kaltem Filtrirpapier gepresst, schmolzen zwischen 30—35°, zerflossen beim Liegen an der Luft unter Salzsäureentwicklung und wurden auch beim Kochen mit Wasser vollständig in Wurmsamenöl und Salzsäure zersetzt. Es sind wohl dieselben Krystalle, welche schon Völckel unter den Händen gehabt hat; sie entsprechen einer Verbindung von 1 Molekül $C_{10}H_{18}O$ mit 1 Molekül HCl . Zwei Analysen, die eine durch blosse Digestion mit Silbernitrat, die andere im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt, ergaben 15.17 und 16.22 pCt. Chlor. Die Formel $C_{10}H_{18}O \cdot HCl$ verlangt 18.63 pCt. Chlor. Die kleine Abweichung erklärt sich wohl genügend durch den äusserst hygroskopischen Charakter der Verbindung und die dadurch veranlasste Schwierigkeit, sie in ganz reinem Zustand zu erhalten.

Durch Wasser werden die Krystalle schon in der Kälte vollständig in Salzsäure und Wurmsamenöl zerlegt, das bei dieser Zersetzung resultirende Oel siedet, über Natronhydrat und metallischem Natrium rectificirt, constant bei 172.5° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}O$
C	77.84	77.92 pCt.
H	11.49	11.69 »

Beim Erhitzen der Krystalle findet gleichfalls Zersetzung in Salzsäure und Wurmsamenöl statt. Bei der Destillation wurde nach dem Entweichen der Salzsäure ein bei 172—173° siedendes Oel erhalten, das bei der Elementaranalyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}O$
C	78.88	77.92 pCt.
H	11.64	11.69 »

Der etwas zu grosse Kohlenstoffgehalt erklärt sich wohl durch die Annahme, dass bei der höheren Temperatur neben der einfachen Zersetzung in $C_{10}H_{18}O$ und HCl auch schon geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs Cynen sich bilden, wie weiter unten noch näher ausgeführt werden wird.

Auch bei längerem Stehen der Verbindung tritt eine Zersetzung ein. In einem zugeschmolzenen Rohr hielt sie sich gut während der Winterkälte, zerfloss aber nach und nach, als es wärmer wurde, wobei sich unten im Rohre Wassertröpfchen ansammelten.

Anders verläuft die Einwirkung der Salzsäure auf Wurmsamenöl in der Wärme.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in Wurmsamenöl, welches sich in einem erwärmten Wasserbade befindet, so färbt es sich zunächst ebenfalls dunkelbraunroth und nach einiger Zeit findet eine deutliche Abspaltung von Wasser statt, welches sich als schwerere Schicht zu Boden setzt, und wenn man nun das Produkt der Einwirkung erkalten lässt, so erstarrt es gleichfalls krystallinisch. Der so entstandene Körper ist jedoch ein ganz anderer als wie der vorhergehende. Die durch Absaugen und Abpressen von dem anhaftenden Oele befreiten Krystalle sind luftbeständig und durch Wasser nicht zersetzbar. Sie sind in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol Ligroin, Eisessig leicht löslich und lassen sich besonders gut aus Alkohol umkrystallisiren, wobei sie in schönen farblosen, seideglänzenden, lanzettförmigen Tafeln erhalten werden. Sie schmelzen zwischen 50 und 51° und erstarren nach dem Erkalten wieder krystallinisch. Ihre Zusammensetzung entspricht einem Cynendihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$. Zwei Chlorbestimmungen ergaben 33.95 pCt. und 34.02 pCt. Chlor, eine Elementaranalyse 57.61 pCt. Kohlenstoff und 8.62 pCt. Wasserstoff. Für die Formel $C_{10}H_{18}Cl_2$ berechnen sich 33.97 pCt. Chlor, 57.41 pCt. Kohlenstoff, 8.61 pCt. Wasserstoff.

Da die Ausbeute des Körpers bei wiederholten Darstellungen ziemlich differirte, so wurden die günstigsten Versuchsbedingungen, insbesondere der Einfluss der Temperatur genauer zu ermitteln gesucht.

Je 100 g Wurmsamenöl wurden etwa 2 Stunden beziehungsweise bis die Wasserabspaltung erfolgte, der Einwirkung von trockener Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen unterworfen.

Bei 80 — 85° erstarrte das Produkt nicht mehr in der Winterkälte.

Bei 60° wurde eine halbflüssige Krystallmasse erhalten.

Zwischen 40 und 50° erstarrte das Produkt vollkommen krystallinisch. Aus 100 g Wurmsamenöl wurden hier zwischen 70 — 72 g rohen Cynendihydrochlorids erhalten.

Auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol darf die Temperatur 40 bis 60° nicht überschreiten, wenn nicht die Ausscheidung der Krystalle sehr vermindert oder ganz verhindert werden soll. Löst man die Krystalle in siedendem Alkohol auf, so findet Zersetzung statt und es theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Auch bei längerem Stehen der alkoholischen Mutterlaugen bei Zimmertemperatur tritt eine ähnliche Zersetzung ein.

Das Cynendihydrochlorid besitzt einen eigenthümlich campherartigen Geruch und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig.

Bei der trockenen Destillation entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoff und zwischen 174—176° destillirt fast vollständig ein Kohlenwasserstoff über, welcher nach wiederholter Rectifikation über Natronhydrat und metallischem Natrium vollkommen chlorfrei erhalten werden konnte und sich als reines Cynen, $C_{10}H_{16}$, erwies.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	88.15	88.23 pCt.
H	11.62	11.76 »

Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Cynens wurden die bei der Cynendihydrochloriddarstellung erhaltenen nicht krystallisirbaren Produkte wiederholt der Destillation unterworfen und das stets noch chlorhaltige Produkt mit Wasserdämpfen destillirt, die Oelschicht abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und nochmals über Natronhydrat und metallischem Natrium destillirt, wobei ganz reines farbloses Cynen als wasserhelle, stark lichtbrechende, leicht bewegliche, im Geruch an Citronenöl erinnernde Flüssigkeit erhalten wurde. Ein Theil des Cynens wird nebenbei polymerisirt und in Dicynen und höhere Polymere verwandelt. Doch scheint die Polymerisation in viel geringerem Grade bei der Zersetzung des Cynendihydrochlorids durch die Wärme zu erfolgen, als wenn Salzsäuregas bei höherer Temperatur zwischen 80 und 100° auf Wurmsamenöl einwirkt und dadurch die Bildung des Cynendihydrochlorids überhaupt vermieden wird. Wenigstens wurde bei der Destillation der so entstehenden Produkte eine nahezu die Hälfte derselben betragende Menge eines über 300° siedenden Oels erhalten, während bei der Destillation des reinen Cynendihydrochlorids nur unbedeutende Mengen von höher Siedendem beobachtet werden konnten.

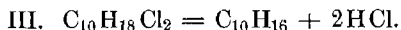
Durch Wasser und Kalihydrat wird das Cynendihydrochlorid in ganz gleicher Weise zerlegt, es wird nicht mehr Wurmsamenöl, sondern Cynen gebildet. Das bei längerem Kochen des Cynendihydrochlorids mit Wasser oder Kalilauge am aufsteigenden Kühler ent-

stehende Oel destillirte zwischen 174—176° und gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₆
C	87.71	88.23 pCt.
H	12.01	11.76 »

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die von Hell und Stürcke beobachtete Cynenbildung bei der Einwirkung von Salzsäure auf Wurmsamenöl in drei ganz bestimmten und wohl zu unterscheidenden Phasen erfolgt. Zuerst addirt sich die Salzsäure mit dem Wurmsamenöl zu der unbeständigen Verbindung C₁₀H₁₈O · HCl, hierauf wird dieses Produkt durch weitere Mengen von Salzsäure und bei etwas höherer Temperatur unter Wasserabspaltung und Bildung von Cynendihydrochlorid zerlegt und schliesslich spaltet dieses bei noch höherer Temperatur Salzsäure ab, wobei es in Cynen übergeht.

Dieser Zersetzungsvorgang lässt sich durch folgende 3 Gleichungen ausdrücken:



Die Bildung einer Verbindung C₁₀H₁₈(OH)Cl scheint gegen die Annahme einer Ketongruppe CO im Wurmsamenöl zu sprechen. Dagegen macht sie das Vorhandensein einer Sauerstoffverkettung wie in dem Aethylenoxyd sehr wahrscheinlich.

Durch Aufnahme von Salzsäure entsteht zunächst ein dem Monochlorhydrin vergleichbares Additionsprodukt, dessen Hydroxylgruppe durch die weitere Einwirkung der Salzsäure in bekannter Weise verändert wird. Gegen die Annahme einer CO-Gruppe im Wurmsamenöl spricht auch das indifferente Verhalten desselben gegen freies und salzsaures Hydroxylamin. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Wurmsamenöl krystallisirte das erstere unverändert wieder heraus, ohne dass die beim Campher und anderen Ketonen beobachteten krystallisirbaren Oxime nachgewiesen werden konnten.

Ganz ähnlich verläuft auch die Einwirkung der Brom- und Jodwasserstoffsäure auf Wurmsamenöl. Auf die Resultate dieser Untersuchungen werden wir in einer zweiten Abhandlung zurückkommen.

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