

die Zeit für eine rein deductive Behandlung dieser Probleme noch nicht gekommen sei<sup>1)</sup>, — so bemerkenswerth sind einzelne Widersprüche zwischen Theorie und Erfahrung.

Ja, die Discussion zwischen Planck<sup>2)</sup> und E. Wiedemann veranlasst mich zu der Annahme, dass Planck's Theorie erst dann mit der Erfahrung übereinstimmt, wenn er die Dissociationshypothese fallen lässt. Seine Erwiderung an E. Wiedemann scheint mir eher hierfür, als für das Gegentheil zu sprechen.

Hannover, den 15. November 1890.

583. F. W. Semmler<sup>3)</sup>: IV. Ueber das in der *Asa foetida* enthaltene ätherische Oel<sup>4)</sup>.

(Eingegangen am 27. November.)

Von den in der Natur vorkommenden ätherischen Oelen enthält nur eine geringe Anzahl Schwefel ohne Stickstoff; ein schwefelhaltiges und stickstoffreies Oel liefert die *Asa foetida*. Hlasiwetz<sup>5)</sup> hat im Jahre 1849 dasselbe einer weitgehenden Untersuchung unterzogen und gefunden, dass Hexenylsulfid und Hexenyldisulfid in demselben enthalten seien. Ich habe die schwefelhaltigen und stickstofffreien Oele einer erweiterten neuen Untersuchung unterzogen, da ich fand, dass Vieles, was darüber bekannt ist, zum Theil ganz umgestossen, zum Theil berichtigt werden muss.

Ich bezog meine Rohöle aus der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig und verfügte daher über ein durchaus reines Destillat. 2 Rohöle wurden untersucht, beide aus verschiedenem Rohmaterial.

Spec. Gewicht des Oels I. Sendung bei 22° C. = 0.9843; spec. Gewicht des Oels II. Sendung = 0.9789 bei 12° C. Optisch activ; 9° 15' links ablenkend bei 100 mm Säulenlänge.

Rohöl I. Sendung:

0.126 g Substanz gaben	0.301 g Kohlensäure	= 65.16 pCt. Kohlenstoff.
0.126 » » »	0.115 » Wasser	= 10.14 » Wasserstoff.
0.401 » » »	0.625 » Baryumsulfat	= 21.41 » Schwefel.
		3.29 pCt. Sauerstoff.

<sup>1)</sup> Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. **2**, 511 (1888).

<sup>2)</sup> Planck, Zeitschr. für physik. Chem. **2**, 343 1888; s. a. **1**, 577 (1887).

<sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte XXIII, 1098, 1803 und 2965.

<sup>4)</sup> Die ausführliche Arbeit wird demnächst im Archiv für Pharmacie erscheinen.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. **71**, 23.

## Rohöl II. Sendung:

0.1936 g Substanz	gaben	0.4442 g Kohlensäure	=	62.58 pCt. Kohlenstoff.
0.1936 »	»	0.1632 » Wasser	=	9.37 » Wasserstoff.
0.324 »	»	0.5901 » Baryumsulfat	=	25.01 » Schwefel.
				3.04 pCt. Sauerstoff.

Dieser Sauerstoffgehalt ist von allen Forschern bisher übersehen worden, soweit ihre Analysen hier überhaupt in Betracht kommen.

Die Metalle der Alkalien rufen in dem Rohöl Gasentwicklung hervor, wie auch Hlasiwetz fand, aber es gelingt nicht durch Einwirkung derselben zu einem einheitlichen Körper zu gelangen. Ebenso konnte man bisher das Rohöl nicht zum Destilliren bringen, also auch nicht durch fractionirte Destillation in seine Bestandtheile zerlegen.

Nimmt man jedoch die Destillation im Vacuum vor, so gelingt es, das Rohöl vom ersten bis zum letzten Tropfen überzutreiben; nach einer wiederholten Rectification im Vacuum lassen sich vier Hauptfractionen erhalten, welche je einen Hauptbestandtheil des Rohöls enthalten:

- I. Fraction bis 65° bei 9 mm Druck.
- II. » 80—85° » 9 » »
- III. » 120—130° » 9 » »
- IV. » 133—145° » 9 » »

Fraction bis 65°. Spec. Gewicht der I. Fraction des Rohöls I. Sendung = 0.9188 bei 15° C.

Fraction bis 65°. Spec. Gewicht der I. Fraction des Rohöls II. Sendung = 0.8862 bei 15° C.

I. Fraction I. Sendung 0.1904 g gaben 0.4791 g Kohlensäure = 68.62 pCt. Kohlenstoff und 0.1692 g Wasser = 9.88 pCt. Wasserstoff und 0.3610 g gaben 0.568 g Baryumsulfat = 21.61 pCt. Schwefel.

I. Fraction II. Sendung 0.1452 g gaben 0.4182 g Kohlensäure = 78.55 pCt. Kohlenstoff und 0.1430 g Wasser = 10.94 pCt. Wasserstoff und 0.8010 g gaben 0.6023 g Baryumsulfat = 10.33 pCt. Schwefel.

Wesentlich verschiedene Zahlen in beiden Fractionen, dennoch sind in beiden qualitativ dieselben Körper vorhanden, wenn auch in verschiedenem quantitativen Verhältniss. Auf folgende Weise trennt man den Hauptbestandtheil heraus.

## Abscheidung und Eigenschaften der Terpene.

Man lässt metallisches Kalium so lange im Vacuum einwirken, als noch Gasentwicklung stattfindet. Destillirt man ab, so geht ein farbloses Oel von äusserst angenehmem Geruch über.

Spec. Gewicht = 0.8602 g bei 10° C.; 0.1826 g Substanz gaben 0.5888 g Kohlensäure = 87.94 pCt. Kohlenstoff und 0.1928 g Wasser = 11.73 pCt. Wasserstoff.

Dampfdichtebestimmungen ergaben die Moleculargrößen 138 und 139, also muss C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> vorliegen. Dieser Körper ist schon aus fol-

gendem Grunde fertig gebildet im Rohöl enthalten. Man fällt die I. Fraction wiederholt durch Quecksilberchlorid bis kein Niederschlag mehr entsteht; destillirt man mit Wasserdämpfen ab, entfernt Alkohol und Wasser, so bleibt ein farbloses Oel übrig.

0.1646 g Substanz gaben 0.5306 g Kohlensäure = 87.92 pCt. Kohlenstoff und 0.1747 g Wasser = 11.79 pCt. Wasserstoff.

Durch die Abscheidung dieses Kohlenwasserstoffs aus der I. Fraction ist die grosse Schwierigkeit aufgehoben, welche in der Zusammensetzung der I. Fraction verschiedener Rohöle entgegnetrat; das Rohöl I. Sendung enthält circa 6 pCt. Terpene, das Rohöl II. Sendung circa 8 pCt. Ferner sind die Procentzahlen des von Hlasiwetz abgedunsteten Oels erklärt; durch den hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt liess er sich bestimmen, Hexenylsulfid anzunehmen.

Es liegt jedoch in dem Kohlenwasserstoff kein einheitlicher Körper vor, sondern er besteht aus 2 verschiedenen Terpenen, von welcher das eine ein flüssiges Dibromid, das andere ein festes Tetrabromid liefert; wegen Mangels an Material war es bisher nicht möglich, weitere Substitutionsproducte darzustellen; es ist mir jedoch nicht zweifelhaft, dass sie sich als identisch erweisen werden mit bestimmten von Walach aufgestellten Typen der Terpenreihe.

#### Zusammensetzung der IV. Fraction.

Sdp. 133 — 145° Barom. 9 mm.

Dieselbe Fraction erhält man, allerdings in sehr geringer Menge, wenn man das Oel bei gewöhnlichem Luftdruck zu fractioniren versucht. Von 268° ca. ab gehen dunkelblau gefärbte Oele über, auch Flückiger giebt in seiner Pharmakognosie dieselbe Erscheinung an. —

Spec. Gewicht bei 22° C. = 0.9639; lenkt bei 100 mm Säulenlänge ca. 16° links ab. —

0.2482 g Substanz gaben 0.7142 g Kohlensäure = 78.47 pCt. Kohlenstoff. — 0.2422 g Wasser = 10.84 pCt. Wasserstoff, Spuren von Schwefel.

Lässt man Natrium im Vacuum solange auf diese Fraction einwirken, als noch Gasentwicklung stattfindet, so geht bei der Destillation bei ca. 123° Barom. 9 mm constant ein durchaus farbloses Oel über.

#### Sesquiterpen Sdp. 123° 9 mm.

Aeusserst angenehmer Geruch nach Lavendel. Spec. Gewicht = 0.9241 bei 15° C.

0.2072 g Substanz gaben 0.6682 g Kohlensäure = 87.95 pCt. Kohlenstoff. 0.2220 g Wasser = 11.90 pCt. Wasserstoff.

d = 6.8 und 6.9, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> erfordert 6.75 g; Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck bei ca. 256°.

Auch in anderen ätherischen Oelen sind derartige hochsiedende, blau gefärbte Verbindungen enthalten, welche Kohlenwasserstoffe liefern.

Dass vorliegender Kohlenwasserstoff zu den Sesquiterpenen gehört, folgt aus seiner Salzsäureverbindung.

0.1791 g gaben 0.4312 g Kohlensäure = 65.66 pCt. Kohlenstoff und 0.1591 g Wasser = 9.87 pCt. Wasserstoff. Schmp. 116°.

$C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$  erfordert 65.22 pCt. Kohlenstoff und 9.42 pCt. Wasserstoff.

Es ist dieses Sesquiterpen demnach aus einem Körper entstanden, welcher, wie wir oben sahen, die allgemeine Formel  $(C_{10}H_{16}O)_4$  verlangt, und welcher procentisch zusammengesetzt ist:

78.95 pCt. Kohlenstoff, 10.525 pCt. Wasserstoff, 10.525 pCt. Sauerstoff.

Die I. und IV. Fraction enthalten in ihren Hauptbestandtheilen Substanzen, welche schwefelfrei sind; die schwefelhaltigen Substanzen, welche der *Asa foetida* den unerträglichen Geruch verleihen, befinden sich in der II. und III. Fraction; ihre Zusammensetzung wird in dem nächsten Bericht auseinander gesetzt werden.

Greifswald, im November 1890.

