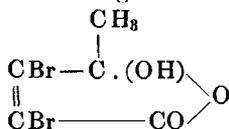


auf und die Lösung wird durch Petroläther gefällt. Beim Versetzen ihrer essigsauren Lösung mit Phenylhydrazin entsteht nach einiger Zeit ein gelblicher, aus feinen verfilzten Nadeln bestehender Niederschlag, der sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lässt. Indessen scheint derselbe kein einheitlicher Körper zu sein, da sein Schmelzpunkt zwischen  $84^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  liegt.

Was die Constitution der Säure anbetrifft, so deutet alles darauf hin, dass hier wirklich die Bibromacetacrylsäure vorliegt, um so mehr als ungefähr vor einem Jahre Hill und Hendrixon<sup>1)</sup> die Acetacrylsäure aus Methylbrenzschleimsäure erhalten zu haben scheinen; allerdings mahnt der sehr niedrige Schmelzpunkt unserer Verbindung noch zur Vorsicht, da die Acetacrylsäure erst bei  $125^{\circ}$  sich verflüssigt<sup>2)</sup>, und daher eine Formel wie die folgende:



für die von uns erhaltene Verbindung nicht auszuschliessen ist.

Im weiteren Verlaufe unserer Untersuchung werden wir quantitative Bestimmungen der Mengen der gebildeten Producte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die gebromten Thiophenderivate anstellen und hoffen dadurch die relative Festigkeit dieser Körper, wie bei den Pyrrolen, zahlenmässig ausdrücken zu können.

Bologna, Laboratorio di Chimica generale della Università  
31. December 1890.

### 10. F. W. Semmler: VI. Ueber das in der *Asa foetida* enthaltene ätherische Oel.

[Fortsetzung von: Berichte XXIII, 3530]<sup>3)</sup>.

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### Zusammensetzung der II. Fraction.

Sdp.  $80-85^{\circ}$  bei 9 mm.

Spec. Gew. bei  $15^{\circ} = 0.9721$ . Optisch activ lenkt sie den polarisirten Lichtstrahl  $12^{\circ} 30'$  links bei 100 mm Säulenlänge ab.

0.1557 g Substanz gaben 0.2962 g Kohlensäure = 51.89 pCt. Kohlenstoff.

0.1230 » Wasser = 8.78 » Wasserstoff.

0.2865 » » 0.8306 » Baryumsulfat = 39.67 » Schwefel.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 452.

<sup>2)</sup> Siehe Wolff, ebendasselbst XX, 426.

<sup>3)</sup> Die ausführliche Arbeit erscheint im Archiv der Pharmacie.

Ein Körper von der Zusammensetzung  $C_7H_{14}S_2$  verlangt 51.85 pCt. Kohlenstoff, 8.64 pCt. Wasserstoff, 39.51 pCt. Schwefel.

Die Dampfdichtebestimmungen ergaben die Moleculargrösse 165 und 164,  $C_7H_{14}S_2$  erfordert 162. Die Fraction ist einheitlich; durch wiederholtes Fractioniren konnte keine neue Verbindung anderer Zusammensetzung erhalten werden. Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck  $210-212^\circ$  (uncorr.) unter geringer Zersetzung. Durch Destillation im Vacuum über geringen Mengen Kalium lässt sich dieser Körper  $C_7H_{14}S_2$  durchaus farblos erhalten mit dem Siedepunkt  $83-84^\circ$  bei 9 mm.

Ein Monosulfid kann der Zusammensetzung nach nicht vorliegen. Da Quecksilberoxyd ohne jede Einwirkung bleibt, kann auch kein Mercaptan anzunehmen sein. Wir haben es mit einem Disulfid zu thun, eine Auffassung, mit welcher auch alle übrigen Reactionen übereinstimmen. Das eine Radical ist ein gesättigtes, das andere ein ungesättigtes. Durch Zinkstaub wird der Molekel ein Atom Schwefel entzogen; es entsteht das Monosulfid  $C_7H_{14}S$ .

0.1875 g Substanz gaben	0.4447 g Kohlensäure =	64.68 pCt. Kohlenstoff.
	0.1843 » Wasser =	10.92 » Wasserstoff.
0.3135 » » »	0.5645 » Baryumsulfat =	24.70 » Schwefel.

Der Körper  $C_7H_{14}S$  erfordert 64.62 pCt. Kohlenstoff, 10.77 pCt. Wasserstoff, 24.61 pCt. Schwefel.

Oxydationsversuche von  $C_7H_{14}S_2$  lieferten in geringen Mengen eine zerfliessliche Sulfonsäure, welche jedoch in Reinheit bisher nicht zu fassen war.

Die optische Activität zwingt dazu, entweder im gesättigten oder ungesättigten Radical ein asymmetrisches Kohlenstoffatom anzunehmen.

Quecksilberchlorid giebt in alkoholischer Lösung einen Niederschlag von  $C_7H_{14}S_2 \cdot 2HgCl_2$ , aus heissem Alkohol in sehr schönen Nadeln krystallisirend.

0.506 g Substanz gaben	0.2285 g Kohlensäure =	12.29 pCt. Kohlenstoff.
	0.091 » Wasser =	1.80 » Wasserstoff.
0.4551 » » »	0.368 » Chlorsilber =	20.00 » Chlor.
0.399 » » »	0.2755 » Baryumsulfat =	9.49 » Schwefel.
		56.42 » Quecksilber.

Der Körper  $C_7H_{14}S_2 \cdot 2HgCl_2$  verlangt 11.93 pCt. Kohlenstoff, 1.99 pCt. Wasserstoff, 56.82 pCt. Quecksilber, 20.17 pCt. Chlor, 9.09 pCt. Schwefel.

Es entstehen ausserdem Quecksilberdoppelverbindungen, welche jedoch nicht mehr  $Hg : Cl = 1 : 2$  enthalten, sondern mehr Chloratome aufweisen.

Es ist das Disulfid zu ungefähr 45 pCt. im Rohöl enthalten.

## Zusammensetzung der III. Fraction.

Sdp. 120—130° bei 9 mm.

Während alle anderen Fractionen leichter als Wasser sind, zeigt vorliegende ein specifisches Gewicht von 1.0120 bei 15° C. Optisch activ lenkt diese Fraction den polarisirten Lichtstrahl bei 100 mm Säulenlänge 18° 30' links ab. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sich die Substanz unter Entwicklung ganz abscheulich riechender Gase.

0.142 g Substanz gaben 0.3185 g Kohlensäure = 61.17 pCt. Kohlenstoff.  
 0.1179 » Wasser = 9.23 » Wasserstoff.  
 0.2841 » » » 0.6201 » Baryumsulfat = 29.98 » Schwefel.

Der Körper  $C_{11}H_{20}S_2$  verlangt 61.11 pCt. Kohlenstoff, 9.26 pCt. Wasserstoff, 29.63 pCt. Schwefel.

Die Dampfdichtebestimmung, in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt, ergab 7.58 = 219 als Moleculargrösse (verlangt 7.48 = 216 Moleculargrösse.)

Durch Zinkstaub kann  $C_{11}H_{20}S_2$  ein Atom Schwefel entzogen werden; es entsteht  $C_{11}H_{20}S$ .

Analyse:

0.2362 g Substanz gaben 0.6212 g Kohlensäure = 71.70 pCt. Kohlenstoff und 0.2291 g Wasser = 10.77 pCt. Wasserstoff.

Der Körper  $C_{11}H_{20}S$  verlangt 71.74 pCt. Kohlenstoff, 10.86 pCt. Wasserstoff.

Hieraus folgt, dass auch im vorliegenden Falle ein Disulfid anzunehmen ist. Die Niederschläge mit Quecksilberchlorid sind verschieden zusammengesetzt; wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkohol sind sie nicht zu trennen.

## Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

Für das Rohöl der *Asa foetida* ist eine durchaus andere Zusammensetzung anzunehmen, als Hlasiwetz in seiner Arbeit angegeben hat. Hauptbestandtheile sind 1) 2 Terpene, 2) ein sauerstoffhaltiger Körper von der Zusammensetzung  $(C_{10}H_{16}O)_n$ ; derselbe liefert ein Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ ; 3) das Disulfid  $C_7H_{14}S_2$ ; 4) das Disulfid  $C_{11}H_{20}S_2$ . Beide Disulfide gehen durch Behandlung mit Zinkstaub in die Monosulfide  $C_7H_{14}S$  und  $C_{11}H_{20}S$  über.

Wegen der Aehnlichkeit, welche die *Asa foetida* im Geruch mit dem Knoblauch und mit der Küchenzwiebel zeigen, könnte man annehmen, dass auch in den ätherischen Oelen ähnliche oder dieselben Bestandtheile vorhanden wären. Vorstehende Untersuchung zeigt aber, dass in der *Asa foetida* keine Spur von Allylsulfid vorhanden ist, welches Wertheim im ätherischen Oel des Knoblauchs nachgewiesen hat. Ich habe nun auch die Oele des letzteren und der Küchen-

zwiebel in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, um festzustellen, welches die Hauptbestandtheile dieser beiden Oele sind; auch die synthetische Darstellung der schwefelhaltigen Bestandtheile ist in Angriff genommen.

Greifswald, im Januar 1891.

## II. W. Kwasnick: Ueber Kuro-moji-Oel.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Pharm. Institut der Universität Breslau.]  
(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Kuro-moji-Oel ist das ätherische Oel der *Lindera fericia* Bl., einer in Japan weit verbreiteten Laurinee, dessen Verbrauch seit der vor wenigen Jahren in Europa erfolgten Einführung sich von Jahr zu Jahr steigert. Das Oel wird aus den Blättern des Strauchs gewonnen, es ist von dunkelgelber Farbe, leichter wie Wasser, spec. Gewicht 0.901 bei 18° C., und besitzt einen feinen, kräftig aromatischen Geruch. Seine überaus geringe optische Activität, im Wild'schen Polaristrobometer bei 100 mm Säulenlänge nur 0.4°, wird hervorgerufen durch eine fast vollständige Neutralisation eines rechts und eines links polarisirenden Bestandtheils. Durch fractionirte Destillation und durch Behandlung mit metallischem Natrium wurden zwei Terpene isolirt, von denen das eine zwischen 175—180° siedende den polarisirten Lichtstrahl rechts ablenkte und ein bei 104° schmelzendes Tetrabromid gab, wodurch seine Identität mit dem von Wallach beschriebenen Rechts-Limonen bewiesen war. — Das zweite über 180° siedende Terpen war optisch inactiv, gab ein bei 124° schmelzendes Tetrabromid, ein bei 101° schmelzendes Nitrosochlorid und ein bei 50° schmelzendes Dichlorhydrat, wodurch dieses Terpen als Dipenten charakterisirt war.

Neben diesen beiden Terpenen wurden noch zwei sauerstoffhaltige Bestandtheile nachgewiesen, das optisch inactive Terpeneol und ein links drehendes Carvol. Das erstere, eine angenehm nach Fliederblüthen riechende Flüssigkeit  $C_{10}H_{18}O$ , siedet bei 218° und wurde durch sein Verhalten gegen Chlorwasserstoff und gegen Brom, sowie durch sein schön krystallisirendes Jodid, welches bei 75—76° schmolz, identificirt. Terpeneol wurde bisher nur im Oel der Cardamomen-Samen und im Kesso-Oel, einer in Japan wachsenden Valeriana, nachgewiesen.