

498. Fr. W. Semmler: Ueber Campherarten, welche die Ketongruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ enthalten.

(Eingegangen am 1. November.)

[Vorgetragen in der Sitzung von 14. November von Hrn. Tiemann.]

Vor einigen Monaten haben Ferd. Tiemann und ich¹⁾ über einige aus ätherischen Oelen abgeschiedene, ungesättigte, aliphatische Alkohole von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ eine kurze Mittheilung gemacht. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchung, über deren Ergebnisse wir später ausführlich zu berichten gedenken, sind wir Campherarten begegnet, in denen, wie in dem Campher aus *Laurus camphora*, zwar ringförmig geschlossene Atomketten anzunehmen sind, welche aber nach allen bislang damit angestellten Versuchen gleichzeitig als Methylketone aufgefasst werden müssen und sehr eigenartige Umwandlungsproducte liefern. Die Aufklärung der chemischen Natur dieser Verbindungen verspricht Aufschlüsse über die Beziehungen der aliphatischen zu den cyclischen Bestandtheilen der ätherischen Oele.

Ich bin den einzelnen Umsetzungen der erwähnten Campherarten weiter nachgegangen und theile im Folgenden einige Resultate mit, welche im Verlauf des letzten Sommers im Laboratorium von Haarmann & Reimer in Holzminden ermittelt worden sind. Die Veröffentlichung kann erst jetzt erfolgen, weil die genannte Firma die Darstellung von mehreren dabei in Frage kommenden neuen Verbindungen durch Patente hat schützen lassen.

Zu den Campherarten, welche als Methylketone aufzufassen sind, gehört das:

Tanaceton, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.

Dasselbe wird aus dem ätherischen Oele des Rainfarns (Tanacetum vulgare) durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit in Gestalt einer schön krystallisirten Doppelverbindung gewonnen. Man wendet auf 200 ccm des Oeles, 200 ccm einer gesättigten Bisulfitlösung, 75 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol an. Erst nach zweiwöchentlichem Schütteln findet eine Vermehrung der Krystallbildung nicht mehr statt. Einstellen in eine Kältemischung befördert die Krystallisation der letzten, lange Zeit ölig bleibenden Antheile der Doppelverbindung.

Aus der zuerst mit Alkohol-Aether, sodann mit Aether gewaschenen, gut abgepressten Krystallmasse werden nach Zusatz von Sodälösung durch Destillation im Dampfströme etwa 47 pCt. des Rohöls an Tanaceton gewonnen.

Dieses siedet unter einem Druck von 13 mm bei 84.5° , ist ein in Wasser unlösliches und in Alkohol wie Aether leicht lösliches Oel.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1180.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{16}O$ Procente: 78.95 C und 10.53 H. Gefunden Procente: 78.65 C und 10,88 H, 78.93 C und 10.76 H, 78.74 C und 10.78 H.

Bruylants¹⁾ hält den nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzten Bestandtheil des Rainfarnöles für einen Aldehyd. In der That wirkt das aus der krystallisirten Doppelverbindung mit Natriumbisulfit abgeschiedene Tanacetone beim Erhitzen etwas reducirend auf eine ammoniakalische Lösung von Silberoxyd ein, indem geringe Mengen einer organischen Säure entstehen. Die Hauptmenge des Tanacetons, nämlich mindestens 99 pCt., bleibt aber unter diesen Bedingungen völlig unverändert. Immerhin schliessen die bislang angestellten Versuche die Möglichkeit nicht aus, dass dem, wie soeben angegeben, isolirten Tanacetone noch etwa 1 pCt. eines Aldehyds anhaftet. Um diesen auszuschalten, wurde zu allen Versuchen, bei denen es auf absolute Reinheit ankam, ein durch längeres Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung gereinigtes Tanacetone angewendet.

Das reine Tanacetone ist optisch activ und dreht in 2 cm langer Schicht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um $38^{\circ} 30'$ nach rechts. Sein Volumgewicht beträgt bei 20° 0.9126, der Brechungsexponent n_D wurde zu 1.4495 gefunden, was einem molecularen Brechungsvermögen von 44.54 entspricht, während sich die Molekularrefraction für ein Keton von der Formel $C_{10}H_{16}O$, welches keine Aethylenbindungen enthält, zu 44.11 berechnet.

Bei alledem wurde das Tanacetone zuerst als eine ungesättigte Verbindung angesprochen, da Chamäleonlösung dadurch leicht reducirt und Brom davon anfangs unter Entfärbung aufgenommen wird. Die nachstehenden Versuche zeigen, dass diese Schlussfolgerung nicht zutrifft.

Das Tanacetone ist ein Keton und condensirt sich mit Hydroxylamin zu einem Oxim, welches bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid wohl ein Acetylderivat, nicht aber ein Nitril liefert, was der Fall sein würde, wenn das Oxim ein Aldoxim wäre.

Tanacetoxim, $C_{10}H_{16}:NOH$.

Das in üblicher Weise dargestellte Tanacetoxim siedet unter 20 mm Druck bei $135-136^{\circ}$ und erstarrt in der Vorlage zu centimeterlangen, bei 51.5° schmelzenden Prismen.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{16}:NOH$ Procente: 71.86 C, 10.18 H und 8.38 N. Gefunden Procente: 71.70 C, 10.40 H und 8.64 N.

Tanacetylalkohol, $C_{10}H_{18}O$.

Das Tanacetone wird quantitativ in den zugehörigen secundären Tanacetylalkohol umgewandelt, wenn man 24 Theile Tanacetone in

¹⁾ Diese Berichte XI, 450.

100 Theilen Alkohol löst, allmählich 18 Theile Natrium einträgt und schliesslich soviel Alkohol hinzufügt; bis alles Natrium verbraucht ist. Der durch Ausschütteln mit Aether isolirte secundäre Alkohol siedet unter 13 mm Druck bei 92.5° .

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{18}O$ Procente: 77.92 C und 11.69 H. Gefunden Procente 77.66 C und 11.62 H.

Der Tanacetylalkohol ist völlig gesättigt; Brom addirt sich nicht, sondern substituirt sofort.

Volumgewicht bei $20^{\circ} = 0.9249$. Brechungsexponent $n_d = 1.4635$. Molekulares Brechungsvermögen berechnet unter der Annahme von nicht vorhandenen Aethylenbindungen zu: 45.45, gefunden zu: 45.89.

Tanacetylalkohol wird in Petroläther gelöst, durch Phosphor-pentachlorid leicht in das unter 10 mm Druck bei 72° siedende Tanacetylchlorid übergeführt, welches merkwürdiger Weise sehr beständig ist und durch Erhitzen mit Anilin in alkoholischer Lösung nicht in einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ umgewandelt werden konnte.

Tanacetylammin, $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$.

Das Tanacetoxim lässt sich in alkoholischer Lösung durch Natrium unschwer zu Tanacetylammin reduciren. Man wendet auf 10 Theile Tanacetone 50 Theile Alkohol an und fügt zu der siedenden Lösung 25 Theile Natrium und weitere Mengen von Alkohol, sobald sich eine feste Natriumverbindung ausscheidet. Die schwefelsaure Lösung des Reactionsproductes wird durch Ausschütteln mit Aether gereinigt und daraus durch Versetzen mit Alkalihydrat die gebildete Base gewonnen. Diese siedet unter 14 mm Druck bei 80.5° , zeigt das Verhalten aliphatischer Basen, zieht also aus der Atmosphäre begierig Kohlensäure an.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{19}N$ Procente: 78.43 C und 12.42 H. Gefunden Procente: 78.23 C und 12.49 H.

Volumgewicht bei $20^{\circ} = 0.8743$. Brechungsexponent $n_d = 1.462$. Molekularbrechungsvermögen für $C_{10}H_{17} \cdot NH_2$ berechnet unter der Annahme, dass Aethylenbindungen nicht vorhanden sind, zu: 47.88, gefunden zu: 48.10.

Aus absolut ätherischer Lösung lässt sich durch eingeleitetes Salzsäuregas das Chlorhydrat der Base fallen.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{17} \cdot NH_2 \cdot HCl$ Procente: 18.73 Cl. Gefunden 18.54 Cl.

Tanacetone, $C_{10}H_{16}$.

Durch trockne Destillation des Chlorhydrats der Base wird daraus ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ gewonnen, welcher unter 14 mm Druck bei $60-63^{\circ}$ übersiedet.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{16}$ Procente: 88.24 C, 11.76 H.
Gefunden 87.79 C und 11.89 H.

Volungewicht bei $20^{\circ} = 0.8408$. Brechungsexponent $n_d = 1.476$.
Molekulares Brechungsvermögen berechnet unter der Annahme von
zwei Aethylenbindungen = 45.38, gefunden zu: 45.62.

In dem Tanaceton scheint ein Terpen mit zwei doppelten Bindungen im Molekül vorzuliegen; weitere Versuche zur Aufklärung seiner chemischen Constitution sind bislang nicht ausgeführt worden.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche weisen sämmtlich darauf hin, dass das Tanaceton $C_{10}H_{16}O$ ein Keton ist.

Wie aus anderen Methylketonen lässt sich auch aus dem Tanaceton mit grösster Leichtigkeit Bromoform abspalten, wenn man darauf eine Auflösung von Brom in Alkalihydrat einwirken lässt. Dieser Befund deutet darauf hin, dass im Tanaceton $C_{10}H_{16}O$ die Ketongruppe $CO \cdot CH_3$ vorhanden und dass demnach die Formel des Tanacetons in $C_8H_{13} \cdot CO \cdot CH_3$ aufzulösen ist. Mit dieser Schlussfolgerung steht die Bildung der nachstehend beschriebenen Tanacetogensäure im Einklang.

Tanacetogensäure, $C_8H_{13} \cdot CO_2H$.

Wenn man zu der Auflösung von 186 Theilen Brom in 2500 Theilen 4procentiger Natronlauge 60 Theile Tanaceton fügt und tüchtig umschüttelt, so scheidet sich Bromoform ab. Nach vierstündiger Einwirkung entfernt man das Bromoform und unverändertes Tanaceton durch Ausziehen mit Aether und scheidet mit Schwefelsäure die gebildete organische Säure ab, welche durch wiederholtes Auflösen in Alkalihydrat und Ausfällen mit Mineralsäuren zu reinigen ist.

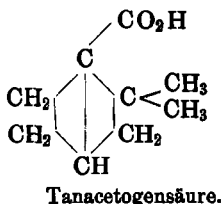
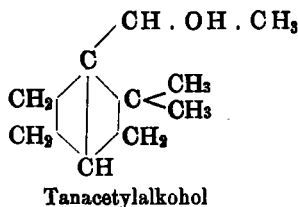
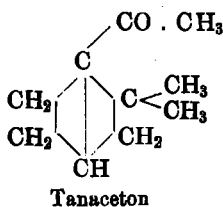
Die Tanacetogensäure bildet ein unter 15 mm Druck bei 113.5° siedendes Oel, welches in der Kältemischung zu Nadeln erstarrt.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_9H_{14}O_2$ Procente: 70.13 C und 9.09 H.
Gefunden Procente: 70.10 C und 9.44 H.

Das aus der Auflösung der Säure in Ammoniak mit Silbernitrat gefällte, etwas lichtempfindliche Silbersalz ergab: Berechnet für $C_9H_{13}AgO_2$ Silberprocente: 41.44, Gefunden 41.44.

Die Tanacetogensäure ist gesättigt, Brom substituirt sofort.

Wenn aber Tanaceton, Tanacetylalkohol und Tanacetogensäure gesättigte Verbindungen sind, Tanaceton die Ketongruppe $COCH_3$ und Tanacetogensäure die Carboxylgruppe enthält, so müssen in allen diesen Verbindungen zweifach ringförmig geschlossene Kohlenstoffatomketten vorhanden sein. Die folgenden Formeln würden den sich so ergebenden Anforderungen entsprechen:



Prüfen wir nun, ob mit diesen Formeln auch andere Umsetzungen des Tanacetons im Einklang stehen.

Tanacetketocarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$.

Das Tanacetone wird durch verdünnte Chamäleonlösung bei mittlerer Temperatur leicht und nahezu quantitativ unter Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen in eine Ketonsäure umgewandelt. Man vertheilt zu dem Ende 100 Th. Tanacetone in 3000 Th. Wasser, erwärmt gelinde und lässt unter Umschütteln im Verlauf von zwei Stunden eine Auflösung von 140 Th. Kaliumpermanganat in 3000 Th. Wasser hinzufliessen. Die vom Mangansuperoxyhydrat abfiltrirte Lösung wird behufs Entfernung unangegriffenen Tanacetons mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Ansäuern daraus durch Mineralsäuren abgeschiedene, durch Ausziehen mit Aether isolirte Ketonsäure siedet unter 10 mm Druck bei 169° .

Sie krystallisirt aus Petroläther in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 78° und scheidet sich aus heissem Wasser beim Erkalten gewöhnlich in rhomboëdrischen Blättchen vom Schmelzpunkt 74.5° , unter Umständen aber auch in Nadeln, aus. Die Blättchen und Nadeln scheinen zwei raumisomere Formen der nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzten Säure zu sein, da sie Oximidoderivate von abweichenden Schmelzpunkten liefern.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$ Procente: 65.22 C, 8.70 H. Gefunden Procente 64.86 C, 8.70 H und 65.25 C und 8.98 H.

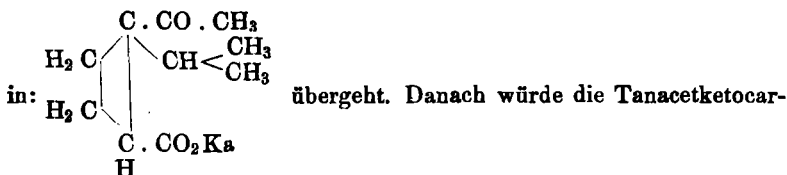
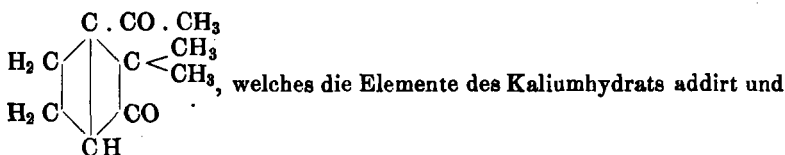
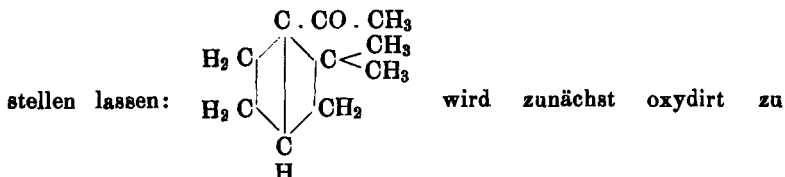
Die Säure ist einbasisch; ihr aus der Auflösung in Ammoniak mit Silbernitrat gefälltes, weisses, voluminöses Silbersalz lieferte 37.09 pCt. Ag, berechnet für $C_{10}H_{15}AgO_3$ 37.11 pCt. Ag.

Die mit Hydroxylamin aus den Blättchen dargestellte α -Tanacetketoximcarbonsäure, $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$ krystallisirt aus ver-

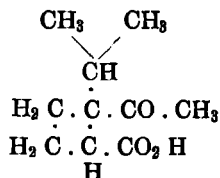
dünntem Alkohol in bei 168.5° schmelzenden Nadeln, und die ebenso aus den Nadeln gewonnene β -Tanacetketoximcarbonsäure wurde in um 103° schmelzenden Krystallen erhalten.

Stickstoffbestimmung: Berechnet für $C_{10}H_{16}(NOH)O_2$ Procente: 7.04 N, gefunden in der α -Säure Procente: 7.34 N und in der β -Säure 7.28 N.

Legt man behufs Erklärung der Bildung der Tanacetketocarbonsäure die vorstehend für das Tanaceton in Betracht gezogene Formel zu Grunde, so würde dieser Vorgang sich, wie folgt, dar-



bonsäure, welche ich der Bequemlichkeit wegen



schreibe, eine noch einen unangegriffenen Tetramethylenring enthaltende, gesättigte γ -Ketocarbonsäure sein. Ihr chemisches Verhalten steht mit dieser Auffassung im Einklang. Sie ist bei der Destillation in vacuo beständig; Brom liefert kein Additions- sondern alsbald ein Substitutionsproduct. Kein Zweifel kann darüber obwalten, dass Tanacetketocarbonsäure wie das Tanaceton selbst, die Ketongruppe COCH_3 enthält, denn beide Verbindungen liefern unter der Einwirkung von Alkalihydrat und Brom in völlig gleicher Weise Bromoform. Aus der Tanacetketocarbonsäure wird unter diesen Bedingungen:

Tanacetogendicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$,

gebildet. Man löst 60 Th. der Ketonsäure in 260 Th. 4procentiger Natronlauge und fügt allmählich eine Auflösung von 155 Th. Brom

in 2060 Th. 4procentiger Natronlauge hinzu. Nach Verlauf einer halben Stunde wird das abgeschiedene Bromoform durch Ausziehen mit Aether entfernt und die gebildete Dicarbonsäure mit Mineralsäuren abgeschieden.

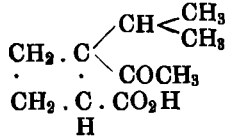
Durch Umkrystallisiren aus der dreifachen Menge siedenden Wassers gewinnt man sie in festen, bei 141.5° schmelzenden Blättchen. Unter Umständen bleibt die Dicarbonsäure lange flüssig; auch sie scheint in zwei raumisomeren Formen zu existiren, von denen die zweite weit niedriger als 141.5° schmilzt.

Elementaranalyse der bei 141.5° schmelzenden Dicarbonsäure:

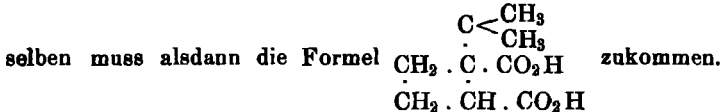
Berechnet für $C_9H_{14}O_4$ Procente: 58.07 C und 7.53 H, gefunden Procente: 58.21 C und 7.71 H.

Die obige Säure ist zweibasisch, ihr Silbersalz $C_9H_{12}Ag_2O_4$ verlangt Procente: 27.00 Ag, gefunden Procente: 27.15 Ag.

Wenn man für die Tanacetketocarbonsäure die Formel:



adoptirt, so ist die Bildung der Dicarbonsäure leicht zu deuten; derselben muss alsdann die Formel



Eine solche Säure muss in ihrem Verhalten gewisse Analogien mit der *o*-Phtalsäure und Bernsteinsäure darbieten und vor Allem, wie diese beiden Säuren, ein Anhydrid bilden. Der Versuch hat auch diese Schlussfolgerung bestätigt.

½ Tanacetogendicarbonsäureanhydrid, $C_9H_{12}O_3$

wird leicht erhalten, wenn man die Dicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt und alsdann in der Luftleere zuerst die gebildete Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid abdestillirt. Unter 16 mm Druck geht das bei 171.5° constant siedende Anhydrid über, welches aus Petroläther in schneeweißen, bei 55° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_9H_{12}O_3$ Procente: 64.29 C und 7.14 H. Gefunden Procente: 64 : 29 C und 7.59 H.

Das Tanacetogendicarbonsäureanhydrid ist im Sinne der vor-

stehenden Erläuterungen als nach der Formel: $\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \end{array} > \text{O}$

zusammengesetzt anzusehen.

Pimelinsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \left(\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Bei dem Schmelzen der Tanacetogendicarbonsäure oder ihres Anhydrids mit der dreifachen Menge Kaliumhydrat gehen beide glatt in Pimelinsäure, d. h. α -Isopropylbernsteinsäure über, welche in durchsichtigen bei 114° schmelzenden Krystallen erhalten wurde.

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ Procente: 52.50 C und 7.50 H. Gefunden Procente: 52.73 C und 7.59 H.

Dass die Bildung der Pimelinsäure mit den für das Tanaceton und seine Derivate oben aufgestellten Formeln im Einklang steht, braucht nicht noch besonders betont zu werden.

Tanacetophoron, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$.

Wenn man Tanacetogendicarbonsäure oder ihr Anhydrid mit Natronkalk destillirt, so wird aus ersterem Wasser und Kohlensäureanhydrid, aus letzterem nur dieses abgespalten, und es geht ein Oel über, aus welchem durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume ein unter 13 mm Druck bei $89 - 90^\circ$ siedendes, im Geruch nicht vom Campherphoron unterscheidbares, aus diesem Grunde als Tanacetophoron bezeichnetes Oel gewonnen wird. Die Zusammensetzung dieses Oeles entspricht der Formel $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$. Berechnet dafür Procente: 77.42 C und 9.68 H, gefunden 77.48 C und 9.68 H. Volumgewicht bei $20^\circ = 0.9378$, Brechungsexponent $n_d = 1.4817$. Molekulares Brechungsvermögen = 37.67. Unter der Annahme, dass in der Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ eine ringförmig geschlossene Atomkette und mindestens eine Aethylenbindung vorhanden ist, berechnet sich das molekulare Brechungsvermögen zu 36.76. Das Tanacetophoron ist seinem Verhalten zu Hydroxylamin nach ein Keton. Ueber die zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung unternommenen Versuche werde ich in einer besonderen Mittheilung berichten, welche im nächsten Heft der Berichte zum Abdruck kommen wird.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuchsergebnisse fordern dazu auf, zu prüfen, ob und wie weit die gegebene Interpretation der Umwandlungen des Tanacetons sich verwerthen lässt, um die Bildung der zahlreichen Derivate des gewöhnlichen Camphers in einfacher Weise zu deuten; auch auf diese Frage werde ich demnächst kurz zurückkommen.

Vorkommen des Tanacetons im Absinth-, Salbei- und Thujaöl.

Das Tanaceton ist eine in ätherischen Oelen häufig auftretende Campherart. Wenn man z. B. das Absinth-, Salbei- und Thujaöl der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume unterwirft, so gelingt es, daraus ein unter 14 mm Druck zwischen $80 - 90^\circ$

siedendes Oel zu isoliren, aus welchem sich ohne Schwierigkeit alle im Vorstehenden beschriebenen Derivate des Tanacetons erhalten lassen. Aus den untersuchten Proben des Absinth- und Salbeiöles wurden bis zu 50 pCt. von der soeben definierten Fraction gewonnen.

Es kann nicht überraschen, dass das nur durch fractionirte Destillation isolirte Oel nicht alsbald alle Eigenschaften des reinen Tanacetons zeigt, z. B. nicht sofort mit saurem schwefligsaurem Natrium eine krystallisirte Doppelverbindung oder mit Hydroxylamin ein krystallisirtes Oxim liefert.

Das aus dem Rainfarnöl abgeschiedene Tanacetone dreht ebenso wie die Tanacetogensäure, die Tanacetketocarbonsäure, die Tanacetogendicarbonsäure und ihr Anhydrid die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts. Im Salbei- und zumal im Thujaöl ist vielleicht auch ein Raumisomeres des Tanacetons von optisch entgegengesetztem Drehungsvermögen vorhanden.

Aus der bezeichneten Fraction des Absinthöles liess sich direct das bei 51.5° schmelzende Tanacetoxim und daraus durch Spalten mit stark verdünnten Mineralsäuren reines rechtsdrehendes Tanacetone und zwar bis zu 45 pCt. vom angewandten Absinthöl isoliren.

Das aus der unter 16 mm Druck bei 80—90° siedenden Fraction des Salbeiöles in gleicher Weise dargestellte Tanacetoxim war zwar bislang nicht zum Krystallisiren zu bringen, lieferte aber bei dem Zersetzen mit verdünnten Mineralsäuren ein Tanacetone, welches leicht in Tanacetketocarbonsäure und Tanacetogendicarbonsäure von normaler Rechtsdrehung umzuwandeln war.

Noch etwas grössere Schwierigkeiten bot die Charakterisirung der aus dem Thujaöl abgeschiedenen, unter 14 mm Druck bei 80—90° siedenden Fraction dar. Das daraus bereitete Oxim zeigte zwar den richtigen Siedepunkt, drehte aber die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links. Das aus dem Oxim regenerirte Tanacetone lieferte dagegen Tanacetketocarbonsäure und Tanacetogendicarbonsäure, welche in allen Eigenschaften und auch im optischen Verhalten mit den aus Rainfarnöl dargestellten, gleich zusammengesetzten Verbindungen übereinstimmten.

Aus den obigen Beobachtungen ergibt sich, dass das Absinthol von Beilstein und Kupfer¹⁾, das Salviol von Muir und Sigiura²⁾ und das β -Thujol von Jahns³⁾ im Wesentlichen aus Tanacetone bestehen. Ob zumal im Salbei- und Thujaöl daneben Raumisomere von optisch entgegengesetztem Drehungsvermögen vorkommen, und ob unter den angegebenen Bedingungen eine theilweise

1) Ann. Chem. 170, 290; siehe auch Brühl, diese Berichte XXI, 471.

2) J. 1878, 980.

3) Arch. d. Pharm. 221, 748.

oder vollständige Inversion von Links- in Rechts-Tanacetone findet, muss durch weitere Versuche entschieden werden. Eine äusserst willkommene Bestätigung der oben erläuterten Beobachtungen hat aber eine inzwischen von Wallach publicirte Untersuchung des Thujaöles gebracht. Der genannte Forscher ¹⁾ hat daraus ausser Links-Fenchon ein Thujon genanntes Keton abgeschieden und aus diesem durch Oxydation ein Gemisch von zwei isomeren, α - und β -Thujaketonsäuren genannten Säuren erhalten, dessen Eigenschaften sich genau mit den für die Tanacetketocarbonsäure angegebenen decken.

Aus dem chemischen Laboratorium der Fabrik Haarmann
& Reimer in Holzminden.

499. Fr. W. Semmler: Ueber die Umwandlung des Tanacetoxims in das Cymidin $C_6H_3(C_3H_7)^1(NH_2)^3(CH_3)^4$.

(Eingegangen am 1. November; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Tanacetoxim erleidet unter Abspaltung eines Moleküls Wasser eine sehr eigenartige Umwandlung, wenn man es in verdünnt alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure erwärmt. Das aus dem Rainfarnöl bereitete Oxim und die aus den unter 14 mm Druck bei 80 bis 90° siedenden Fractionen des Absinth-, Salbei- und Thujaöles dargestellten Oxime verhalten sich auch in dieser Beziehung völlig gleich.

Man erhitzt die Lösung von 100 Theilen der Oxime in 300 Theilen Alkohol am Rückflusskühler zum Sieden und fügt die Auflösung von 117.5 Theilen 50 procentiger Schwefelsäure in 100 Theilen 50 procentigen Alkohols allmählich hinzu. Nach Verlauf von zwei Stunden verdünnt man mit Wasser, zieht das regenerirte Tanacetone und das unverändert gebliebene Oxim mit Aether aus, macht die wässrige Lösung mit Alkalihydrat stark alkalisch und extrahirt von Neuem mit Aether. Dieser hinterlässt beim Verdunsten eine Base, welche nach dem Trocknen unter 13 mm Druck bei 118—121° siedet, der Benzolreihe angehört und nach der Formel $C_{10}H_{15}N$ zusammengesetzt ist.

¹⁾ Ann. Chem. 272, 109.