

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 <sup>1)</sup> hat daraus ausser Links-Fenchon ein Thujon genanntes Keton abgeschieden und aus diesem durch Oxydation ein Gemisch von zwei isomeren,  $\alpha$ - und  $\beta$ -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 verdünnter 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.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 272, 109.

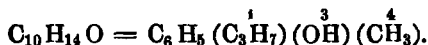
Elementaranalyse: Berechnet für  $C_{10}H_{15}N$  Procente: 80.54 C, 10.06 H und 9.40 N, gefunden Procente: 80.38 C, 10.32 H und 9.67 N.

Volumgewicht bei  $20^{\circ} = 0.9442$ . Brechungsexponent  $n_d = 1.5387$ , Molekularbrechungsvermögen = 49.30. Für ein drei doppelte Bindungen enthaltendes Benzolderivat von der Formel  $C_{10}H_{15}N$  berechnet sich das molekulare Brechungsvermögen zu 49.01.

Der Geruch der Base erinnert zugleich an den des Anilins und Thymols. Wie das Anilin giebt die Base ein schwer lösliches Sulfat, ihr Chlorhydrat färbt einen Fichtenspan intensiv gelb und mit Chlorkalklösung giebt sie zunächst eine rothe Farbenreaction. Erwärmt man das aus einer Lösung des Chlorhydrats der Base ausfallende, schön krystallisirte Platindoppelsalz mit überschüssigem Platinchlorid, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst grün, später blauviolett und schliesslich roth. Aether entzieht derselben einen tiefblauen bzw. rothen Farbstoff.

Die Base ist das bislang unbekannte Cymidin von der Formel  $C_6H_3(C_3H_7)(NH_2)(CH_3)$ , wie sich aus dem leicht zu bewerkstelligen Uebergang derselben in Carvacrol ergibt.

#### Carvacrol.

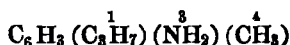


Die Umwandlung des obigen Cymidins in Carvacrol geschieht in üblicher Weise durch Versetzen einer Auflösung der Base in Schwefelsäure mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit. Die Stickstoffentwicklung wird unter schliesslichem Erwärmen zu Ende geführt. Das gebildete, mit Aether extrahirte Phenol siedete unter 16 mm Druck bei  $119^{\circ}$  und gab bei der Elementaranalyse:

Berechnet für  $C_{10}H_{14}O$  Procente: 80.00 C, 9.33 H; Gefunden Procente: 80.07 C und 9.68 H.

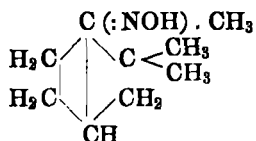
Volumgewicht bei  $20^{\circ} = 0.9782$ , Brechungsexponent  $n_d = 1.5228$ , molekulares Brechungsvermögen = 46.83; für ein Phenol  $C_{10}H_{14}O$  mit drei doppelten Bindungen berechnet sich das molekulare Brechungsvermögen zu 46.59.

Ein für die Anstellung von Controlversuchen von C. A. F. Kahlbaum bezogenes Präparat von Carvacrol zeigte genau dieselben Eigenschaften. Es ist demnach nicht zweifelhaft, dass in der beschriebenen Base das bislang unbekannte Cymidin von der Formel:

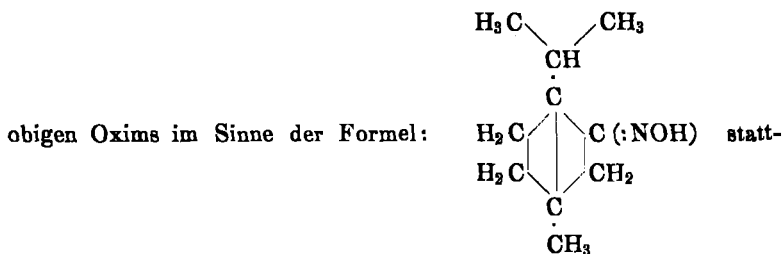


vorliegt.

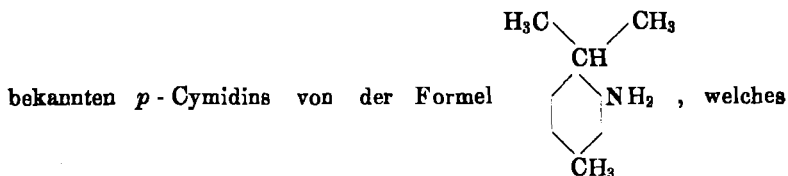
Die Bildung dieses Cymidins aus einem nach der Formel



zusammengesetzten Tanacetoxim ist allerdings ein nicht ohne Weiteres verständlicher Vorgang. Wenn man annimmt, dass unter der Einwirkung der alkoholischen Schwefelsäure zuerst eine Umlagerung des



findet, so wäre bei Abspaltung von Wasser eher die Bildung des



nach der Diazotirung Thymol liefert, zu erwarten gewesen. Weiteren Versuchen bleibt es vorbehalten, aufzuklären, warum statt dieser Base die oben beschriebene, damit isomere Verbindung entsteht.

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