

168. **F. W. Semmler: Ueber Tanaceton und seine Beziehungen zu Thujon.**

(Eingegangen am 21. März.)

In meinen früheren Berichten¹⁾ wurde ausgesprochen, dass zur Feststellung der Constitution des Tanacetons weitere Versuche nothwendig seien. Als feststehend musste angenommen werden, dass im Tanaceton keine doppelte Bindung vorhanden ist, ein Umstand, welcher gefolgert wurde aus dem Lichtbrechungsvermögen und den übrigen physikalischen Constanten, wenn auch das chemische Verhalten scheinbar gegen diese Auffassung spricht. Eine Bestätigung dieser meiner Ansicht dürfte in folgenden Ergebnissen zu finden sein. Sdp. des Tanacetons liegt bei 203°.

Carvo-Tanaceton, C₁₀H₁₆O.

Tanaceton, gewonnen aus der Bisulfid Doppelverbindung, wird in zugeschmolzenen Röhren ca. 24 Stunden auf 280° erwärmt. Beim Öffnen der Röhren macht sich ein intensiver Kümmelgeruch bemerkbar. Unterwirft man das entstandene Product der fractionirten Destillation, so geht der grösste Theil zwischen 220 und 235° über. Da jedoch nicht anzunehmen war, dass ein einheitlicher Körper vorlag, so wurde versucht ein Oxim darzustellen und aus demselben das Keton event. zu regeneriren.

Mit Hydroxylamin reagirt angegebene Fraction sofort; es bildet sich ein erst allmählich erstarrendes Oel; aus Methylalkohol umkrystallisirt, zeigen die Krystalle einen Schmp. 92—93°. Anhaftende Beimengungen drücken den Schmelzpunkt leicht herab.

Analyse: Ber. für C₁₀H₁₆NOH.

Procente: C 71.86, H 10.18, N 8.38.

Gef. » » 71.72, » 10.20, » 8.52.

Danach liegt unzweifelhaft ein Oxim vor, welches verschieden ist vom Tanacetonoxim, dessen Schmelzpunkt bei ca. 51—52° gefunden wurde (l. c.). Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, [wird das Oxim gespalten; man erhält einen Körper von folgenden Eigenschaften:

S_D 228°; n_D = 1.4835. Volumgewicht = 0.9373 bei 17° C.

Analyse: Ber. für C₁₀H₁₆O.

Procente: C 78.95, H 10.52.

Gef. » » 78.91, » 10.50.

Es weicht demnach dieser Körper, welchen ich als Carvo-Tanacetone bezeichne, wesentlich in seinen Eigenschaften ab vom Tanacetone; Volumgewicht und Brechungsindex sind bedeutend höher

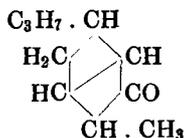
¹⁾ Diese Berichte 27, 429.

geworden durch die Invertirung. Ebenso ist der Siedepunkt beträchtlich höher. Der Geruch des Carvo-Tanacetons ist kaum zu unterscheiden von jenem des Carvons.

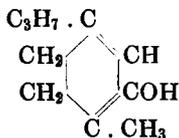
Die physikalischen Daten legen die Annahme nahe, dass wir in vorliegendem Körper es mit einem Alkohol $C_{10}H_{18}OH$ mit zwei doppelten Bindungen zu thun haben, dessen labiler Form wir im Oxim begegnen.

Die Umwandlung von Tanaceton in Carvo-Tanaceton bringt das Tanaceton das zweite Mal in nahe Beziehung zum Carvon; die Umwandlung von Tanacetonoxim in Carvacrylamin wurde früher (l. c.) beschrieben.

Ich sprach gelegentlich meiner damaligen Versuche die Meinung aus, dass man vielleicht das Tanaceton als Methylketon ansprechen könnte, wenn auch viele Thatsachen dagegen sprächen. Durch die nahen Beziehungen zum Carvon wird eine Formel



sehr nahe gelegt; durch die Invertirung wird sodann das Carvo-Tanacetone gebildet, welchem man die Formel



geben könnte. Ob diese Formeln allen Verhältnissen Rechnung tragen werden, müssen weitere Versuche entscheiden.

Tetrahydro-Carvo-Tanacetone, $C_{10}H_{20}O$.

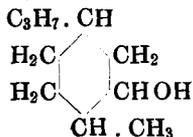
Die beiden doppelten Bindungen im Carvo-Tanacetone lassen sich durch nascirenden Wasserstoff reduciren. 5 g werden in 25 g absoluten Alkohols gelöst und 5 g metallisches Natrium allmählich hinzugesetzt. Mit Wasserdämpfen destillirt erhält man ein dickliches nach Terpeneol riechendes Oel, welches bei $219-220^\circ$ siedet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O$.

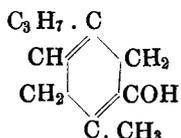
Procente: C 76.92, H 12.82.

Gef. » » 77.12, » 12.68.

Dieses Tetrahydro-Carvo-Tanacetone zeigt das Volumgewicht 0.9014 bei $17^\circ C.$, $n_D = 1.4685$; danach kommt in diesem Körper keine doppelte Bindung vor; die Formel



liegt sehr nahe, zumal die Eigenschaften dieses Körpers zusammenfallen mit jenen des Hexahydrooxycymols, welches Wallach erhielt aus dem Terpeneol durch verschiedene hochinteressante chemische Umsetzungen¹⁾. Nicht jedoch möchte ich für identisch halten das Carvo-Tanacetone mit dem Dihydrooxycymol Wallach's (l. c.), da der Siedepunkt von Wallach zu ca. 237° angegeben wird; Wallach schreibt seiner Verbindung die Formel:



zu.

Beide Verbindungen müssen natürlich durch Reduction denselben Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$ liefern.

Gleichzeitig mit meinen Untersuchungen über Tanacetone, Thujon, Salvon, Absinthon fand die Untersuchung vom Thujon von Seiten Wallach's statt.

Ich sprach auf Grund meiner Untersuchungen (l. c.) die Meinung aus, dass Tanacetone und Absinthon für identisch zu halten sind, da sie beide an Bisulfit gehen und ein festes Oxim liefern. In Bezug auf das Thujon und Salvon glaubte ich annehmen zu müssen, dass sie vom Tanacetone vielleicht durch physikalische Unterschiede zu trennen wären. Meine weiteren Untersuchungen haben mich in dieser Meinung bestärkt, so dass wir keineswegs Tanacetone und Thujon für identisch halten dürfen.

Es ist mir bis heute noch nicht gelungen ein festes Oxim aus dem Thujon resp. Salvon zu erhalten; ferner konnten mir beide Körper keine feste Bisulfitverbindung liefern.

Ein durchgängiger Unterschied zeigte sich ferner in dem Drehungsvermögen genannter Substanzen.

Reines Tanacetone dreht nach zahlreichen neu angestellten Versuchen bei 100 mm Säulenlänge ca. 68° rechts. Es hat sich nun herausgestellt, dass schon durch Sieden die Drehung abnimmt, ferner durch Behandlung mit verdünnten Säuren.

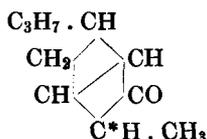
Auch erhält man nicht mehr das Tanacetone zurück, wenn man den Tanacetylalkohol oxydirt; man erhält Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, welche alle schwächer drehen als das Tanacetone, welche aber nun nicht mehr vollständig an Bisulfit gehen. Man erhält Körper, welche z. B. nur noch 40° rechts bei 100 mm Säulenlänge drehen.

Mit Tanacetone bezeichne ich daher einen Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ von den angegebenen Eigenschaften (l. c.), welcher ferner an Bisulfit geht,

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 333.

ein festes Oxim liefert und bei 100 mm Säulenlänge ca. 68° rechts dreht. Thujon und Salvon haben mir diese Eigenschaften bisher nicht gezeigt. Vielleicht gelingt es, aus dem Tanaceton alsbald ein Thujon resp. Salvon herzustellen mit constanten physikalischen Eigenschaften.

Obige Tanacetonformel hat mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, so dass, wenn die Formel zutrifft, mehrere Isomere vorauszu- sehen sind. Da mir nun Tanaceton, Thujon, Salvon stets dieselben Ketocarbonsäuren und Dicarbonsäuren von gleichem Drehungsvermögen geliefert haben, so möchte ich annehmen, dass das mit einem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom die Verschiedenheit bedingt, da bei der Oxydation die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms verschwinden würde.



Wie die Entstehung einer Säure $\text{C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_2$ aus obiger Formel zu erklären ist, werden weitere Versuche entscheiden; da auch neuerdings diese Säure nur unter scheinbar ganz bestimmten Verhältnissen, welche bisher noch nicht fixirt werden konnten, zu erhalten war, müssen erst weitere Versuche angestellt werden.

Greifswald, im Februar 1894.

169. H. v. Pechmann und L. Frobenius: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Diazobenzol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemisch. Laborat. der Akad. d. Wissensch zu München.]

(Eingegangen am 24. März.)

Der Schluss des Semesters und der Wunsch, die begonnene Untersuchung ungestört weiter zu führen, sind die Veranlassung zur Publication dieser vorläufigen Mittheilung.

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ wurde die Ansicht ausgesprochen, dass unter den von Griess²⁾ durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in concentrirtes Ammoniak dargestellten Producten, deren Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist, Diabenzolderivate des Ammoniaks enthalten sind. Aus dem Ammoniak können durch

¹⁾ Diese Berichte 27, 307.

²⁾ Ann. d. Chem. 137, 81.