

Die Verbindung ist nach der Analyse — da die Substanz sich beim Erhitzen unter Feuerscheinung sehr heftig zersetzt, stimmen die bisher erhaltenen Analysenzahlen nicht ganz genau — aufzufassen als das Cuprisalz des Methylnitramins.

535. H. Thoms und R. Beckstroem: Ueber die Bestandtheile des Calmusöles. I.

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1902.)

Im vorigen Jahre veröffentlichten wir bereits in diesen Berichten<sup>1)</sup> eine vorläufige Mittheilung über die Bestandtheile des Calmusöles zu dem Zwecke, uns die ungestörte Weiterarbeit zu sichern. Nachdem die Arbeiten, soweit sie die Analyse des Oeles betreffen, ihren Abschluss gefunden haben, mögen sie hier zusammenfassend aufgeführt werden.

Das Untersuchungsmaterial bestand aus einer von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig freundlichst zur Verfügung gestellten Fraction vom spec. Gewicht 1.0254 bei 20°. Ihr optisches Drehungsvermögen ist bei 26° im 2 cm-Rohr = - 0.68°. Sie destillirte bei gewöhnlichem Druck in der Hauptmenge zwischen 272° und 340°. Die Analyse ergab:

0.1059 g Sbst.: 0.2947 g CO<sub>2</sub>, 0.0905 g H<sub>2</sub>O. — 0.1832 g Sbst.: 0.5094 g CO<sub>2</sub>, 0.1570 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 75.89, 75.83, H 9.56, 9.59.

Freie Säuren.

Da das Oel auch nach dem Rectificiren eine saure Reaction zeigte, wurden 600 g desselben nach dem Verdünnen mit Aether wiederholt mit 2-procentiger Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Ausschüttelungen der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das mit Natriumcarbonat neutralisirte Destillat, auf ca. 100 ccm eingedunstet, wurde mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag betrug 4.5 g. Seine Analyse lieferte auf heptylsaures Silber stimmende Werthe.

0.1800 g Sbst.: 0.2352 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O, 0.0822 g Ag.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Ag. Ber. C 35.44, H 5.53, Ag 45.54.

Gef. » 35.64, » 5.31, » 45.47.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1021 [1901].

Das Silbersalz wurde durch Erwärmen mit Salzsäure zerlegt und aus der freien Säure das Amid dargestellt. Wegen der Leichtlöslichkeit desselben in Wasser war die Ausbeute äusserst gering, doch zeigten der Schmelzpunkt und die Analyse, dass *n*-Heptylsäure vorlag. Der Schmelzpunkt des in weissen Blättchen aus Toluol umkrystallisirten Amids lag bei 96° und wurde durch Mischen mit *n*-Heptylsäureamid, welches aus Oenanthol dargestellt war, nicht heruntergedrückt.

0.0481 g Sbst.: 0.1143 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O.NH<sub>2</sub>. Ber. C 65.04, H 11.70.

Gef. » 64.81, » 11.51.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säuren wurden aus dem Destillationsrückstande mit Bleiacetat gefällt und die Bleisalze zur Trennung der gesättigten und ungesättigten Säuren mit Aether digerirt. Das in Aether unlösliche Bleisalz der gesättigten Säure wurde durch Erwärmen mit Salzsäure zerlegt. Die freie Säure konnte, aus einem Gemisch von Aceton und Wasser umkrystallisirt, in weissen Blättchen vom Schmp. 62° erhalten werden, die sich als Palmitinsäure erwiesen. Die Menge betrug 2.5 g.

0.0995 g Sbst.: 0.2733 g CO<sub>2</sub>, 0.1114 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.93, H 12.58.

Gef. » 74.91, » 12.52.

Die aus dem ätherlöslichen Bleisalze isolirte Säure stellt eine dickflüssige Masse dar, aus welcher der geringen Menge wegen eine analysenreine Säure nicht isolirt werden konnte.

### Phenole.

Nach Entfernung der freien Säuren wurde die ätherische Lösung des Oeles zur Isolirung der Phenole mit 2-procentiger Kalilauge ausgeschüttelt, die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und Letzterer verdunstet. Der 3.5 g betragende Rückstand war dickflüssig. Er wurde zur Charakterisirung in die Benzoylverbindung übergeführt. Diese, zunächst aus Ligroin, dann aus Alkohol umkrystallisirt, bildete derbe, rhombische Krystalle vom Schmp. 70.5—71° und erwies sich als Benzoyl-Eugenol.

0.2003 g Sbst.: 0.5564 g CO<sub>2</sub>, 0.1082 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.08, H 6.01.

Gef. » 75.76, » 6.04.

Auch eine Mischung mit reinem Benzoyl-eugenol behielt denselben Schmelzpunkt.

### Der Riechkörper.

Die von freien Säuren und Phenolen befreite ätherische Lösung des Oeles wurde darauf mit concentrirter Natriumbisulfidlösung aus-

geschüttelt, die wässrige Lösung mit Natriumcarbonat zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben 5 g einer charakteristisch nach Calmusöl riechenden Flüssigkeit, aus deren Analyse keine Schlüsse zu ziehen waren. Schon nach kurzem Stehen an der Luft zersetzte sich die Flüssigkeit, und unter schwacher, bald stärker werdender Gelbfärbung schieden sich lange, nadelförmige Krystalle ab, deren Bildung durch Kochen des Riechkörpers mit Wasser beschleunigt werden konnte. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser zeigten sie den Schmp. 114° und erwiesen sich als Asarylaldehyd. Das bei 137° schmelzende Oxim lieferte bei der Analyse auf das Asarylaldoxim stimmende Werthe.

0.0527 g Sbst.: 0.1085 g CO<sub>2</sub>, 0.0298 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 56.83, H 6.20.

Gef. » 56.15, » 6.33.

#### Veresterte Säuren.

Das nach obigen Angaben behandelte Oel wurde durch Erwärmen vom Aether befreit, mit 5-procentiger alkoholischer Kalilauge 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf der Alkohol mit Glasperlenaufsatz abdestillirt und der Rückstand mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Ausschüttelung der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Aus dem Destillat schwammen Oeltröpfchen, die nach kurzer Zeit erstarrten und nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aceton und Wasser in blättrigen Krystallen vom Schmp. 61–62° erhalten wurden. Sie waren identisch mit Palmitinsäure, denn ein Gemisch mit reiner Palmitinsäure erlitt keine Schmelzpunktsdepression. Das von der Palmitinsäure abfiltrirte Destillat enthielt Essigsäure. Es wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockne verdunstet, in wenig absolutem Alkohol aufgenommen und mit Silbernitrat gefällt. Die Menge des Silbersalzes betrug 1.5 g. Die Analyse ergab Werthe für Silberacetat.

0.2032 g Sbst.: 0.1049 g CO<sub>2</sub>, 0.0361 H<sub>2</sub>O, 0.1317 g Ag.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Ag. Ber. C 14.37, H 1.81, Ag 64.65.

Gef. » 14.08, » 1.99, » 64.81.

Der bei der Destillation mit Wasserdämpfen verbleibende Rückstand bestand aus wenig harzigen Producten, die sich bei der Verseifung des Oeles gebildet hatten.

#### Weitere Verarbeitung des Oeles durch fractionirte Destillation.

Da das so behandelte Oel fast dieselben Analysenzahlen lieferte wie das Ausgangsmaterial, also keinen Schluss auf die Zusammensetzung ziehen liess, wurde es wiederholt der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Nach 6-maliger Destillation schieden sich aus

den höchstsiedenden Antheilen in geringer Menge nadelförmige Krystalle ab, deren Menge sich nach jedesmaligem Fractioniren vergrösserte. Dieselben wurden mit Petroläther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 168<sup>1</sup>.

Die Analyse ergab die Formel  $C_{15}H_{26}O_2$ .

0.1156 g Sbst.: 0.3210 g  $CO_2$ , 0.1145 g  $H_2O$ . — 0.1606 g Sbst.: 0.4444 g  $CO_2$ , 0.1592 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}O_2$ . Ber. C 75.57, H 11.00.  
Gef. » 75.73, 75.47, • 11.08, 11.09.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit dem Beckmann'schen Apparate in Eisessiglösung bestätigte diese Formel.

$$M = \frac{c \cdot p}{t} = \frac{39 \cdot 1.0408}{0.180} = 225.$$

$C_{15}H_{26}O_2$ . Ber. 238.

Aus später zu erörternden Gründen bezeichnen wir den Körper mit dem Namen Calameon (s. die folgende Mittheilung).

Dieser krystallisirte Körper des Calmusöles ist bereits von Schimmel & Co. in Leipzig<sup>1)</sup> und von v. Soden und Rojahn<sup>2)</sup> beobachtet worden. Letztere gaben dem Körper die Formel  $C_{15}H_{26}O_2$ , ohne jedoch ihn näher zu charakterisiren. Zufolge einer Verständigung mit den genannten Autoren überliessen sie uns freundlichst das betreffende Arbeitsgebiet.

Nach etwa 10-maliger Wiederholung des Fractionirens blieben die Abscheidungen des Calameons auch bei mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte aus, doch erhielten wir auf Zusatz von 25 pCt. wasserhaltigen Aethers oder Petroläthers eine erneute Krystallisation und zwar in bedeutend grösserer Menge als früher, auch zeichnete sich diese durch die vorherrschende Anwesenheit äusserst derber Krystalle aus. Sie hatten nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 61°. Die Analyse lieferte Werthe, die auf Asaron stimmten.

0.1435 g Sbst.: 0.3648 g  $CO_2$ , 0.1013 g  $H_2O$ . — 0.1323 g Sbst.: 0.3353 g  $CO_2$ , 0.0934 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{16}O_3$ . Ber. C 69.19, H 7.75.  
Gef. » 69.33, 69.12, » 7.90, 7.90.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde sowohl Asarylaldehyd vom Schmp. 114°, als auch Asaronsäure vom Schmp. 144° erhalten. Die Analysen beider stimmten auf die berechneten Werthe, sodass die Identität dieses Körpers mit dem Asaron zweifellos ist.

Neben dem Asarylaldehyd hatte sich bei der Oxydation ein in wenig Wasser unlöslicher, lauchartig riechender Körper gebildet, der

<sup>1)</sup> Schimmel's Berichte, October 1899, S. 8.

<sup>2)</sup> Pharm. Ztg. 1901, Nr. 24, S. 243.

auf eine Thonplatte gestrichen und mit wenig Alkohol nachgewaschen, denselben Wohlgeruch zeigte wie der aus dem Calmusöl abgeschiedene Riechkörper. Da Letzterer, wie festgestellt, Asarylaldehyd giebt und, wie jetzt beobachtet, bei der Oxydation des Asarons wahrgenommen wird, so kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass er ein Zwischenproduct der Oxydation des Asarons zum Asarylaldehyd ist.

Das Vorhandensein des Asarons im Calmusöle ist nicht nur wichtig bezüglich dieses genetischen Zusammenhanges mit dem Riechkörper des Oeles, es erklärt auch die von Benedikt und Grüssner<sup>1)</sup> aufgefundene hohe Methylzahl. Da mit Ausnahme der geringen Mengen des Riechkörpers keine anderen Verbindungen mit Methoxylgruppen als das Asaron gefunden worden sind, ist es demnach möglich, den Gehalt des Calmusöles an Asaron annähernd genau durch die Methoxylbestimmung festsetzen zu können.

Zu einer vergleichenden Uebersicht führten wir an verschiedenen Calmusölen diese Bestimmung nach der Zeisel'schen Methode aus.

	I.	II.	III.	
	Die untersuchte Fraction	Terpenfreies Calmusöl	Calmusöl des deutschen Arzneibuches	
	Spec. Gew. 1.0254 bei 20°	Spec. Gew. 1.0107 bei 18°	Spec. Gew. 0.9620 bei 15°	Spec. Gew. 0.9615 bei 15°
Methylzahl . .	82.75	27.19	15.34	15.97
Procentgehalt an Asaron . .	38.21	12.56	7.08	7.38

Nach 40-maligem Fractioniren erhielten wir 7.5 g Calameon und 40.0 g Asaron. Hierdurch war das Oel in 12 Fractionen zerlegt, aus deren Analyse und wenig constantem Siedepunkt ersichtlich war, dass sie noch immer nicht aus einheitlichen Körpern bestanden. Wir versuchten daher eine Trennung in einzelne Bestandtheile auf chemischem Wege zu bewirken.

Die Vermuthung, dass ein Alkohol vorliege, bestätigte sich nicht, denn es gelang weder die Bindung an Chlorcalcium, noch die Darstellung eines Urethans mit Phenylisocyanat.

#### Einwirkung von Arsensäure und Phosphorsäure auf die Fractionen.

Da wir bereits in dem Calameon, wie wir später mittheilen werden, einen dem Cineol ähnlichen Körper angetroffen hatten, das Cineol aber mit concentrirter Arsensäure- und Phosphorsäure-Lösung Verbin-

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 13, 1088 [1899].

dungen eingeht, welche schon durch Wasser wieder zerlegbar sind und daher zur Reindarstellung desselben benutzt werden können, versetzten wir eine kleine Probe einer mittleren Fraction mit den genannten Säurelösungen und konnten bei beiden eine heftige Reaction beobachten, welche sich durch Erwärmung, Erstarren und Dunkelfärbung des Gemisches zu erkennen gab. Nach mehreren Versuchen schlugen wir folgenden Weg ein.

Gleiche Theile einer Fraction — wir verwendeten in diesem Falle die X. vom Sdp. 150—155° bei 10 mm Druck — und 90-procentiger Arsensäurelösung wurden in einem vorher durch eine Kältemischung gut abgekühlten Mörser innig gemischt. Das zu einer festen braunen Pasta sich erhärtende Gemisch wurde darauf nach wenigen Minuten solange mit kaltem Wasser durchgeknetet, bis die Masse eine rein weisse Farbe angenommen hatte und das verbrauchte Wasser keine saure Reaction mehr zeigte. Darauf wurde mit Petroläther verrieben, wodurch sich ein Theil mit gelber Farbe löst. Der unlösliche, weisse, pulverige Rückstand wurde zur Entfernung anhaftender Arsensäure in Aceton gelöst, mit Wasser abgeschieden und nach dem bei möglichst niedriger Temperatur erfolgten Trocknen mit Petroläther und nachfolgend mit Aether gut ausgewaschen.

Der Körper stellt ein weisses Pulver dar, welches unter dem Mikroskope helle, durchsichtige Prismen und Krystallfragmente erkennen lässt. Er ist völlig frei von Arsen. Die Analyse lieferte Werthe, die mit denen des Asarons übereinstimmen.

0.1191 g Sbst.: 0.3010 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O. — 0.2368 g Sbst.: 0.5976 g CO<sub>2</sub>, 0.1608 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.19, H 7.75.  
Gef. » 68.93, 68.83, » 7.70, 7.60.

Auch die nach der Zeisel'schen Methode ausgeführte Methoxylbestimmung ergab, dass auf die Formel C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 3 Methoxylgruppen kommen.

0.2533 g Sbst.: 0.8501 g AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. 0.8572 g AgJ.

Die nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung mit dem Beckmann'schen Apparate lieferte folgende Werthe:

In Eisessiglösung:

$$M = \frac{c \cdot p}{t} = \frac{39 \cdot 1.8733}{0.1125} = 649.4.$$

In Phenollösung:

$$M = \frac{c \cdot p}{t} = \frac{76 \cdot 1.8124}{0.215} = 640.7.$$

(C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. 624.4.

Die Vermuthung, dass wir es mit einem Polymeren des Asarons zu thun hatten, wurde bestätigt. Eine 50-procentige Lösung von Asaron in Pinen, mit Arsensäurelösung nach dem oben angegebenen Verfahren behandelt, lieferte dasselbe Reactionsproduct. Auch die Einwirkung einer 88-procentigen Phosphorsäurelösung sowohl auf die Fraction, als auf die Asaronlösung ergab dasselbe Resultat, doch verlief die Reaction unter grösserer Wärmeentwicklung, und der Körper war etwas grau gefärbt.

Es wird also das Asaron durch Behandeln mit concentrirter Arsensäure- oder Phosphorsäure-Lösung polymerisirt. Nach der Molekulargewichtsbestimmung treten 3 Moleküle Asaron zu einem Parasaron ( $C_{12}H_{16}O_3$ )<sub>3</sub> zusammen.

Das Parasaron verwandelt sich bei 173° in eine durchsichtige, glasartige Masse, die bei 203° völlig zusammenschmilzt. Wird es längere Zeit über 100° erhitzt, so schmilzt es, ohne sich bei 173° zu verändern, gegen 203°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, aus welchen Lösungsmitteln es nicht auskrystallisirt, sondern beim Verdunsten derselben als glasartige, krystallinische Masse zurückbleibt. Im Vacuum erhitzt, destillirt es unter starker Zersetzung bei 16 mm Druck zwischen 175° und 225°. Etwa die Hälfte des Destillates erstarrt nach dem Reiben mit einem Glasstabe. Nach dem Absaugen auf einem Thonteller und Waschen mit Petroläther und wenig Alkohol wurde der Rückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung schied Krystalle vom Schmp. 59—60° ab, die identisch mit Asaron waren, denn mit gleichen Theilen desselben gemischt, wurde der Schmp. nicht verändert. Gleichzeitig hatte sich durch die Destillation eine flüssige und die schon beim Erhitzen des Parasarons entstehende, über 200° schmelzende Modification gebildet. Letztere blieb beim Extrahiren des erstarrten Destillates mit Aether unlöslich zurück. Durch Oxydation des Parasarons mit Kaliumpermanganat ist weder Asarylaldehyd, noch Asaronsäure zu erhalten.

#### Die Fractionen nach Entfernung des Asarons.

Der bei der Einwirkung von Arsensäure auf die Fraction vom Sdp. 150—155° unter 10 mm Druck erhaltene, in Petroläther lösliche Antheil bildete nach dem Verdunsten des Petroläthers ein hellgelbes Oel. Wir glaubten nach dem Ausfall der mit diesem Oel vorgenommenen Analysen anfänglich, dass hier ein Alkohol der Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}O$  vorlag, doch stellte sich bei näherer Untersuchung heraus, dass in dem Oel noch kleine Mengen Asaron enthalten waren, die das Resultat der Analyse beeinträchtigten. Nach halbstündigem Kochen mit 50-procentiger Schwefelsäure, nachfolgendem Destilliren mit Wasserdämpfen und Rectificiren im Vacuum konnten wir

einen farblosen Kohlenwasserstoff gewinnen, dessen Analyse auf die Formel  $C_{15}H_{22}$  stimmende Werthe lieferte.

0.2235 g Sbst.: 0.7273 g  $CO_2$ , 0.2198 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{22}$ . Ber. C 89.04, H 10.98.

Gef. » 88.75, » 11.00.

Sdp.  $151^\circ$  bei 22 mm Druck. Spec. Gew. = 0.9336 bei  $22^\circ$ .

$n_D = -2.50^\circ$  bei  $22^\circ$  im 2 cm-Rohr.

$[\alpha]_D = -13.38^\circ$  bei  $22^\circ$ .

Das Asaron kann übrigens auch durch länger andauerndes Behandeln der Fractionen mit Arsensäure entfernt werden. Es wurde hierzu eine niedriger siedende Fraction, die V., zwischen  $132^\circ$  und  $134^\circ$  siedende, verwendet. Das Gemisch der Fraction mit 90-procentiger Arsensäurelösung wurde unter öfterem Umrühren mehrere Tage bei Seite gestellt, dann mit Petroläther extrahirt und nach dem Verdunsten des Petroläthers der Rückstand wie oben behandelt. Es resultirte wiederum ein Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{15}H_{22}$ , der aber eine Rechtsdrehung zeigte.

0.1186 g Sbst.: 0.3865 g  $CO_2$ , 0.1156 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{22}$ . Ber. » 89.04, H 10.96.

Gef. » 88.88, » 10.90.

Sdp.  $146^\circ$  bei 19 mm Druck. Spec. Gew. = 0.9330 bei  $18^\circ$ .

$n_D = +6.5^\circ$  bei  $18^\circ$  im 2 cm-Rohr.

$[\alpha]_D = +34.83^\circ$  bei  $18^\circ$ .

Von dem Kohlenwasserstoff wurde durch Sättigen seiner Lösung in Petroläther mit trockenem Salzsäuregas unter starker Abkühlung ein Salzsäureanlagerungsproduct erhalten. Es ist ein nicht destillirbares Oel, welches daher nicht völlig analysenrein gewonnen werden konnte, doch ergab die Chlorbestimmung, dass zweifellos 1 Molekül Salzsäure angelagert war.

0.1241 g Sbst.: 0.0792 g AgCl.

$C_{15}H_{22} \cdot HCl$ . Ber. Cl 14.86. Gef. Cl 15.78.

Beim Erhitzen im Vacuum, sowie mit Wasser wird die Salzsäure abgespalten.

Eine additionelle Bromanlagerung an den Kohlenwasserstoff gelang nicht. Versuche ergaben den substitutionellen Eintritt von Brom.

Schliesslich konnte der Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{22}$  dadurch isolirt werden, dass die Lösung der Fraction in Petroläther mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wurde. Das Asaron schied sich als harziger Niederschlag ab, während die Lösung nach dem Verdunsten des Petroläthers das flüssige Salzsäureanlagerungsproduct zurückliess. Zur Abspaltung der Salzsäure wurde es im Vacuum erhitzt und rectificirt. Es ist nach dieser Methode der Kohlenwasserstoff zwar nicht völlig analysenrein zu erhalten, doch ist immerhin ersichtlich, dass ihm die Formel  $C_{15}H_{22}$  zuzuschreiben ist.

0.1052 g Sbst.: 0.3411 g CO<sub>2</sub>, 0.1044 g H<sub>2</sub>O. — 0.0976 g Sbst.: 0.3162 g CO<sub>2</sub>, 0.0963 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 88.16, H 11.84.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 89.04, H 10.96.

Gef. » 88.43, 88.36, » 11.10, 11.04.

Es konnten also zwei Kohlenwasserstoffe der Formel C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> isolirt werden, von denen der aus den höher siedenden Antheilen erhaltene nach links, der aus den niedriger siedenden nach rechts dreht. Dieses stimmt mit dem Drehungsvermögen der aus dem Ausgangsmaterial erhaltenen 12 Fractionen überein. Von den niedrig siedenden beginnend, ist das Drehungsvermögen zunächst rechts, nimmt an Stärke zu, um mit der höchst siedenden Fraction in links überzugehen.

Kurbatow<sup>1)</sup> schrieb dem im Calmusöle vorhandenen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffe die Formel C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> zu, doch erhielt er ihn erst rein nach zweitägigem Kochen mit metallischem Natrium. Es liegt nahe, dass er es ebenfalls mit dem Körper C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> zu thun hatte, den er durch die erwähnte Behandlung in C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> überführte.

Zum Schlusse sei bemerkt, dass das bei der Destillation der höchst siedenden Antheile zurückbleibende Harz, der Zeisel'schen Methoxybestimmung unterworfen, ein Resultat lieferte, welches auf einen Gehalt an 73.26 pCt. Asaron schliessen liess.

0.2726 g Sbst.: 0.6759 g AgJ = 0.1997 g C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>.

### 536. H. Thoms und R. Beckstroem:

#### Ueber das Calameon des Calmusöles.

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1902.)

Das aus den höchst siedenden Antheilen des Calmusöles erhaltene Calameon, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, vom Schmp. 168° bildet glänzende Krystalle, die der bisphenoidischen (rhombisch-hemiëdrischen) Klasse des rhombischen Systems angehören. Es ist löslich in Eisessig, Alkohol (kalt 1:22), Chloroform, etwas weniger in Aether, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Petroläther. Beim Erhitzen verliert es kein Krystallwasser und sublimirt in langen, glänzenden Nadeln.

Optisches Drehungsvermögen der alkoholischen Lösung bei 26°:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p} = \frac{0.72 \cdot 100}{2.0 \cdot 0.798 \cdot 5.044} = - 8.94^\circ.$$

Das Calameon ist als solches im Calmusöle enthalten, denn es kann durch Fractioniren desselben vor der Verseifung gewonnen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 173, 4 [1874].