

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].

werden. Da es ausserdem nach Ausschüttelung des Oeles mit Natriumcarbonat, Kaliumhydroxyd und Natriumbisulfit, sowie nach der Verseifung erhalten war, kann es weder eine Säure, noch ein Phenol, Aldehyd, an Natriumbisulfit sich bindendes Keton oder verseifbarer Ester sein. Ein Alkohol liegt, wie anfänglich angenommen, in dem Calameon ebenfalls nicht vor; denn mit Essigsäureanhydrid einige Minuten gekocht, bleibt es unverändert, und es giebt mit Phenylisocyanat kein Urethan. Ferner sind keine Ketongruppen in dem Körper enthalten, denn er reagirt weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid. Auch ein Phenolester ist das Calameon nicht, denn es bleibt selbst nach mehrtägigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge unverändert, giebt mit schmelzendem Kaliumhydroxyd kein Phenol und spaltet durch Jodwasserstoffsäure kein Alkyljodid ab.

In alkoholischer Lösung wird das Calameon durch metallisches Natrium nicht verändert, in ätherischer Lösung scheidet sich jedoch durch Einwirkung desselben unter träger Wasserstoffentwicklung ein weisser, sandiger Niederschlag ab. Die Analyse ergab, dass ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt war.

0.2596 g Sbst.: 0.0732 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Na}$ . Ber. Na 8.86. Gef. Na 9.14.

Bei  $168^\circ$  zersetzt sich die Verbindung unter Braunfärbung. Durch Kochen mit Wasser wird das Calameon zurückerhalten. Ebenso führte ein Versuch, durch Erhitzen mit Aethyljodid im Einschmelzrohr auf  $120^\circ$  den Aethyläther zu erhalten, wieder zum Calameon. Es wird demnach kein Alkoholat vorliegen, sondern die Natriumverbindung dadurch entstanden sein, dass ein in unmittelbarer Nähe eines Sauerstoffatoms befindliches Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt wurde.

Da der Sauerstoff nach den vorliegenden Versuchen sich nicht in einer offenen Seitenkette befinden kann, muss er innerhalb eines cyclischen Ringes stehen, was auch durch die Oxydationsproducte bestätigt wurde.

#### Oxydation des Calameons.

10 g feingepulvertes Calameon wurden mit einer Lösung von 25 g Kaliumpermanganat in 500 g Wasser angerieben und die Mischung bis zur Entfärbung geschüttelt. Das zunächst mit Aether ausgeschüttelte, schwach alkalische Filtrat wurde auf ca. 100 ccm eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es entstand ein durch Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrender Niederschlag, welcher mit wenig Aether ausgewaschen wurde, wodurch etwa der dritte Theil in Lösung ging. Der Rückstand, sodann aus viel Aether umkrystallisirt, bildet säulenförmige Krystalle, die wir mit dem Namen Calameonsäure bezeichnen. Sie schmelzen unter

Gasentwicklung bei 153°. Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_{15}H_{26}O_5$ .

0.1777 g Sbst.: 0.4082 g  $CO_2$ , 0.1471g  $H_2O$ . — 0.1410 g Sbst.: 0.3237 g  $CO_2$ , 0.1145 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}O_5$ . Ber. C 62.89, H 9.15.

Gef. » 62.65, 62.61, » 9.26, 9.08.

Die in der geringen Menge Aether lösliche Säure bildete nach dem Verdunsten des Aethers eine harzartige Masse, welche durch das Ammoniumsalz hindurch gereinigt werden konnte. Sie krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, vom Schmp. 138°. Die Analyse ergab die Formel  $C_{15}H_{24}O_4$ .

0.1048 g Sbst.: 0.2571 g  $CO_2$ , 0.0855 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{24}O_4$ . Ber. C 67.12, H 9.02.

Gef. » 66.91, » 9.13.

Ausser diesen beiden genannten Säuren hatten sich Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure in geringer Menge gebildet.

#### Calameonsäure.

Die Calameonsäure,  $C_{15}H_{26}O_5$ , krystallisirt in glänzenden, säulenförmigen Prismen. Sie ist in Chloroform, Essigester und Alkohol sehr leicht, in Aether nur zu 0.8 pCt. löslich. Beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt verliert sie 1 Mol. Wasser, sodass ihr die Formel  $C_{15}H_{24}O_4 + H_2O$  zuzuschreiben ist.

0.3967 g Sbst.: 0.0265 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}O_5 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  6.29. Gef.  $H_2O$  6.68.

Die Analyse bestätigte nunmehr die Formel  $C_{15}H_{24}O_4$ .

0.1450 g Sbst.: 0.3552 g  $CO_2$ , 0.1173 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{24}O_4$ . Ber. C 67.12, H 9.02.

Gef. » 66.81, » 9.05.

Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Aether schmilzt die wasserfreie Säure bei 136°. Sie zeigt sich identisch mit der bei der Oxydation des Calameons aus dem Säuregemisch durch das Ammoniumsalz hindurch erhaltenen Säure  $C_{15}H_{24}O_4$  vom Schmp. 138°, denn ein inniges Gemisch beider Säuren schmilzt wiederum bei 136—138°.

Wie aus der Bestimmung der Basicität hervorgeht, ist die Calameonsäure eine einbasische Säure.

0.0455 g Sbst. erforderten 15.1 ccm  $\frac{1}{100}$  n-KOH. Ber. 15.55.

Das Ammoniumsalz,  $C_{15}H_{23}O_4 \cdot NH_4 + \frac{1}{2}H_2O$ , schmilzt bei 180°.

0.0854 g Sbst.: 0.1796 g  $CO_2$ , 0.0753 g  $H_2O$ . — 0.2068 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 769 mm).

$C_{15}H_{23}O_4 \cdot NH_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 57.64, H 9.68, N 4.50.

Gef. » 57.36, » 9.86, » 4.88.

Das Calciumsalz krystallisirt in glänzenden Blättchen mit 6 Mol. Wasser.

0.1685 g Sbst.: 0.0139 g CaO.

$(C_{15}H_{23}O_4)_2Ca + 6H_2O$ . Ber. CaO 8.21. Gef. CaO 8.25.

Da die Calameonsäure,  $C_{15}H_{24}O_4 + H_2O$ , eine einbasische Säure mit 4 Atomen Sauerstoff ist, kann der Sauerstoff des Calameons nicht in Hydroxyl- oder Keton Gruppen stehen, und es spricht wieder dafür, dass er sich in ringförmiger Bindung befindet. Jedenfalls wird eine Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydirt sein.

#### Anlagerung von Brom an Calameon.

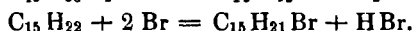
Durch eine quantitativ ausgeführte Bromirung des Calameons in Chloroformlösung stellten wir fest, dass dasselbe 2 Atome Brom additionell aufnimmt. 1.5223 g Calameon binden 1.022 g Brom. Das Reactionsproduct ist jedoch nicht beständig. Nach dem Evacuiren des Chloroforms färbt sich der Rückstand dunkel und spaltet Wasser und Bromwasserstoffsäure ab. Nach mehrtägigem Stehen im Vacuum wurde er, durch Auswaschen mit Natriumcarbonat-haltigem Wasser gereinigt, als ein fast farbloses, dickflüssiges Oel erhalten. Die Analyse ergab die Formel  $C_{15}H_{21}Br$ .

0.2614 g Sbst.: 0.6132 g  $CO_2$ , 0.1766 g  $H_2O$ . — 0.1242 g Sbst.: 0.0798 g AgBr.

$C_{15}H_{31}Br$ . Ber. C 64.03, H 7.53, Br 28.44.

Gef. » 63.93, » 7.56, » 27.34.

Die Zersetzung war demnach nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



Es tritt hier eine Aehnlichkeit des Calameons mit dem Cineol<sup>1)</sup> zu Tage, dessen Bromid ebenfalls sehr leicht die gleiche Spaltung erfährt.

#### Anlagerung von Salzsäure an Calameon.

Die Lösung des Calameons in Aether wurde unter Abkühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, 24 Stunden in einer Kältemischung sich selbst überlassen und der Aether evacuirt. Es hinterblieben weisse, nadelförmige Krystalle, die nach dem Absaugen auf einem Thonteller derart umkrystallisirt wurden, dass sie in kaltem Alkohol gelöst und auf Zusatz von kaltem Wasser wieder abgeschieden wurden. Schon beim Lösen in heissem Alkohol spalten sie Salzsäure ab und bilden das Calameon zurück. Der Schmelzpunkt liegt bei 119°.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 225, 302.

Die Analyse ergab die Formel:  $C_{15}H_{26}O_2 \cdot HCl$ .

0.1028 g Sbst.: 0.2476 g  $CO_2$ , 0.0893 g  $H_2O$ . — 0.0754 g Sbst.: 0.0396 g AgCl.

$C_{15}H_{26}O_2 \cdot HCl$ . Ber. C 65.54, H 9.91, Cl 12.91.

Gef. » 65.69, » 9.72, » 12.99.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Calameon.

10 g Calameon wurden mit 50 g 10-procentiger Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde über einer kleinen Flamme erwärmt. Nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser wurde das abgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen destillirt und darauf im Vacuum rectificirt. Die Analyse gab auf die Formel  $C_{15}H_{22}$  stimmende Werthe.

0.2529 g Sbst.: 0.8246 g  $CO_2$ , 0.2460 g  $H_2O$ . — 0.1581 g Sbst.: 0.5152 g  $CO_2$ , 0.1554 g  $H_2O$ .

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

Gef. » 88.92, 88.87, » 10.88, 11.00.

Das Calameon geht also durch Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser in den Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{22}$  über, den wir mit dem Namen Calamen bezeichnen. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Auch durch Erwärmen mit Säurechloriden, wie Acetylchlorid und Benzoylchlorid, erfolgt die Bildung des Kohlenwasserstoffes, sodass sich das Calameon auch hier wie das Cineol<sup>1)</sup> verhält. Der durch Einwirkung von Acetylchlorid erhaltene Kohlenwasserstoff liefert folgende Zahlen:

0.1056 g Sbst.: 0.3434 g  $CO_2$ , 0.1029 g  $H_2O$ .

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

Gef. » 88.69, » 10.90.

#### Calamen.

Das Calamen  $C_{15}H_{22}$  ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

Sdp.  $144^{\circ}$  bei 15.5 mm Druck. Spec. Gewicht 0.9324 bei  $23^{\circ}$ .

$A_D = -2.11^{\circ}$  bei  $26^{\circ}$  im 2 cm-Rohr,

$[\alpha]_D = -11.31^{\circ}$  bei  $26^{\circ}$ .

In alkoholischer Lösung ist das Calamen mit metallischem Natrium nicht hydrirbar. Es enthält also keine ungesättigten aliphatischen Seitenketten.

Eine Wasseranlagerung durch Erwärmen mit Schwefelsäurehaltigem Eisessig nach der Wallach'schen Methode blieb ebenfalls erfolglos.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 225, 308.

Brom nimmt es nur substitutionell auf, eine additionelle Anlagegerung erfolgt nicht. Mit genau 2 Atom-Gew. Brom behandelt, wurde ein schwach gelb gefärbtes Oel erhalten, dessen Bromgehalt auf die Formel  $C_{15}H_{21}Br$  stimmte.

0.2031 g Sbst.: 0.1345 g AgBr.

$C_{15}H_{21}Br$ . Ber. Br 28.44. Gef. Br 28.18.

Das Calamen giebt ein krystallisirtes Chlorhydrat vom Schmp. 108°. Es wurde erhalten durch Sättigen seiner Lösung in Petroläther unter starker Abkühlung, jedoch in so geringer Ausbeute, dass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte. Ein flüssiges Chlorhydrat entstand nicht, denn das ausserdem resultirende Oel enthielt nur Spuren von Chlor.

Bei Oxydationsversuchen wurde das Calamen völlig aufgespalten zu Essigsäure und Oxalsäure. Nur eine äusserst geringe Menge einer bei 196° schmelzenden Säure konnte isolirt werden.

Eine kurze Uebersicht über die mit dem Calameon ausgeführten Versuche giebt folgendes Bild.

Das Calameon ist weder ein Alkohol, Aldehyd, Keton, noch eine Säure oder ein Phenolester. Es muss also der Sauerstoff mit je einer Affinität an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein und innerhalb eines cyclischen Ringes stehen.

Dies bestätigt die Oxydation, durch die eine einbasische, 4 Atome Sauerstoff enthaltende Säure entsteht.

Ein Analogon haben wir in dem Cineol, mit dem das Calameon zweifellos grosse Aehnlichkeit besitzt.

Beide spalten, ohne den Charakter eines Alkohols zu haben, durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie verdünnter Schwefelsäure, sowie durch Säurechloride Wasser ab und bilden Kohlenwasserstoffe. Sie addieren 1 Molekül Salzsäure, sowie 2 Atome Brom, und die entsprechenden Additionsproducte sind äusserst leicht zersetzlich.

Es ist anzunehmen, dass sich in dem Calameon der Sauerstoff ebenso wie beim Cineol in Brückenform befindet, und da durch Abspaltung von Wasser ein Kohlenwasserstoff mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen entsteht, werden vermuthlich zwei Brücken vorhanden sein.

Ueber den weiteren Constitutionsnachweis sind noch ausführlichere Arbeiten nöthig, mit denen wir uns beschäftigen werden.