

bei die Werthe 409, 401 und 410 erhalten wurden. Der Formel $C_{25}H_{36}O_4$ entspricht das Molekulargewicht 400.

Die erhaltenen Werthe lassen somit unzweifelhaft erkennen, dass die Formel mit C_{25} nicht verdoppelt werden darf. Wir haben uns daher für die Formel $C_{25}H_{36}O_4$ entschieden, welche nur ein Wasserstoffatom mehr enthält als die einfache Formel Bungener's.

Die Lupulinsäure reducirt ammoniakalische Silberlösung, giebt aber weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid, noch mit Hydroxylamin krystallisirende Derivate. Ueberhaupt tritt bei den meisten chemischen Eingriffen Verharzung ein. Eine alkalische Lösung mit Jodjodkaliumlösung versetzt und gelinde erwärmt, zeigt eine deutliche Ausscheidung von Jodoform. Brom wird lebhaft aufgenommen unter Bildung eines amorphen Bromkörpers. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkoholischer Lösung entsteht Valeriansäure. Wir haben Grund anzunehmen, dass die β - und ebenso die α -Hopfenbittersäure zu der Klasse der Terpene gehören und in naher Beziehung zu den Bestandtheilen des Hopfenöles stehen. Nähere Mittheilungen hierüber müssen wir uns, wie bemerkt, einstweilen vorbehalten.

Gährungs-chem. Laborat. der kgl. techn. Hochschule München.

344. Emil Fromm: Ueber Sadebaumöl (Oleum Sabinae).

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. August.)

Durch fractionirte Destillation kann man das Sadebaumöl in drei Haupttheile zerlegen. Der erste Antheil, unter 195° destillirend, enthält im Wesentlichen Terpene, welche bei sorgfältiger Fractionirung zwischen 156 und 170° übergehen. Diese Terpene sollen Pinen enthalten; S. Levy hat¹⁾ durch Oxydation des bei 161° siedenden Terpens aus Sadebaumöl Terephitalsäure und Terebinsäure gewonnen. Nach den Terpenen destilliren von ca. 195° bis etwa 235° verseifbare Antheile (Ester), mit deren Untersuchung sich die vorliegende Arbeit beschäftigt. Das Vorkommen verseifbarer Antheile im Sadebaumöl ist bereits von Schimmel & Co.²⁾ beobachtet worden, welche den Essigester eines Alkohols darin nachgewiesen haben. Die nach den »Estern« destillirenden Antheile, welche zwischen 235 und 310° übergehen, enthalten neben Harzen jedenfalls auch das von Wallach im Sadebaumöl aufgefundene Cadinen³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 18, 3206.

²⁾ Geschäftsbericht Oct. 1895, 39.

³⁾ Ann. d. Chem. 238, 82.

Durch sorgfältiges und oft wiederholtes Fractioniren der »Ester« gelingt es, einen zwischen 222 und 224° siedenden Anteil zu isoliren, welcher den reinen Essigester eines Alkohols $C_{10}H_{15}\cdot OH$ darstellt. Es handelt sich nämlich in der That um einen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ und nicht um die Verbindung $C_{10}H_{18}O$, wie Schimmel & Co. ehemalig¹⁾ angenommen haben. Der Alkohol $C_{10}H_{15}\cdot OH$, welcher Sabinol genannt sein möge, siedet bei 208—209° und findet sich in der »Esterfraction« hauptsächlich an Essigsäure und zum geringen Theil an eine hochsiedende Säure (247°), welche noch nicht näher untersucht wurde, gebunden. Um grössere Mengen von Sabinol zu gewinnen, braucht man nicht erst die Esterfraction zu isoliren, sondern kann gleich das Sadebaumöl selbst mit alkoholischer Kalilauge verseifen und das Verseifungsproduct mit Wasserdampf destilliren. Im Rückstand bleiben dann, neben hochsiedenden Anteilen, die an Kali gebundenen Säuren, in's Destillat gehen hauptsächlich Terpene und Sabinol, welche durch fractionirte Destillation getrennt werden.

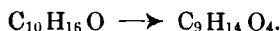
Obwohl Sabinol durch Verseifung von Estern gewonnen wurde, war es doch nicht ganz ausgeschlossen, dass dieser vermeintliche Alkohol identisch mit dem von Wallach und von Semmler aus verschiedenen ätherischen Oelen isolirten Tanaceton sein könnte. Es war denkbar, dass ein Keton $R_2\cdot CH\cdot CO\cdot R$ in einer tautomeren Form $R_2\cdot C: C(OH)\cdot R$ als Alkohol reagiren und Ester bilden mochte. Und in der That zeigt Sabinol einen dem Tanaceton ähnlichen Geruch, hat dieselbe Zusammensetzung und einen ähnlichen Siedepunkt, indem Tanaceton nach Semmler²⁾ bei 203°, Sabinol bei 208° siedet. Gleichwohl sind Tanaceton und Sabinol weder identisch noch tautomer; denn einmal gelingt es nicht, Sabinol in ein Oxim, Hydrazon oder in eine Disulfitverbindung überzuführen, auch dann nicht, wenn man nach der präzisen von Semmler³⁾ gegebenen Vorschrift verfährt, und zweitens kann Sabinol zwar nicht leicht, aber doch bestimmt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in den Essigester zurückverwandelt werden. Sabinol ist also ohne Zweifel ein Alkohol $C_{10}H_{15}\cdot OH$. Dieser Alkohol ist ungesättigt; denn Sabinol addirt Halogene und Halogenwasserstoff. Es ist zwar bisher nicht gelungen, Halogen- bzw. Halogenwasserstoff-Additionsprodukte in reinem Zustande darzustellen, da alle diese Verbindungen nicht krystallisiren und sich bei Destillationsversuchen stürmisch zersetzen, man kann indessen mit Hülfe von titrimetrischen Bestimmungen zeigen, dass nicht unerhebliche Mengen von Halogen absorbirt werden, ehe Halogenwasserstoff auftritt; man kann auch nachweisen, dass Halogenwasserstoff aufgenommen wird. Bessere Resultate bei der Erforschung der

¹⁾ loc. cit.

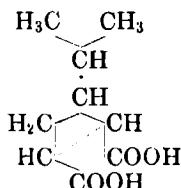
²⁾ Diese Berichte 27, 895.

³⁾ Diese Berichte 25, 3343.

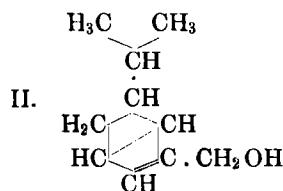
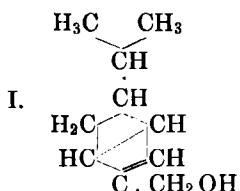
Constitution des Sabinols liefern die Oxydationsversuche. Die Oxydation mit Chromsäure verläuft stürmisch und unter starker Erwärmung, welche in saurer Lösung die Gefahr von Umlagerung ungesättigter Verbindungen in sich birgt. Die Oxydation mit neutraler, gesättigter, kalter Kaliumpermanganatlösung verläuft dagegen rasch und glatt und führt unter geeigneten Bedingungen Sabinol quantitativ in eine Säure $C_9H_{14}O_4$ über:



Diese Säure krystallisiert aus Wasser, zeigt den Schmelzpunkt 140° , erweist sich bei der Titration als zweibasisch, liefert mit Essigsäure-anhydrid ein Anhydrid in Nadeln vom Schmp. 55° (aus Petroläther) und erweist sich so als durchaus identisch mit der α -Tanacetogen-dicarbonsäure, welche Semmler¹⁾ durch Oxydation der Tanacet-ketocarbonsäure mit Brom und Natronlauge erhalten hat. Durch ihre eingehenden Untersuchungen des Tanacetons und seiner Abbauprodukte sind Tiemann und Semmler²⁾ zu der Ansicht gekommen, dass der Tanacetogen-dicarbonsäure die Formel:



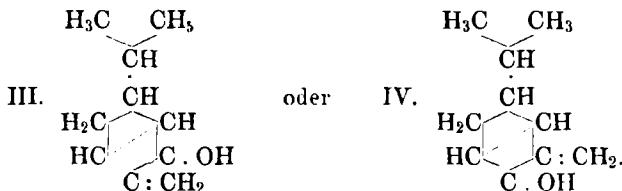
zuzuertheilen sei. Nimmt man diese Formel zunächst einmal als feststehend an und bedenkt man, dass die Tanacetogen-dicarbonsäure glatt aus Sabinol durch Oxydation unter Abspaltung eines (exponirten) Kohlenstoffatoms entstanden ist, so ergeben sich für die Formel des Sabinols zwei Möglichkeiten. Die erste der Möglichkeiten wäre die, dass die doppelte Bindung des Sabinols sich zwischen denjenigen zwei Kohlenstoffatomen befunden habe, welche in der Tanacetogen-dicarbonsäure als Carboxyle figuriren. In diesem Falle musste das abgespaltene (exponirte) Kohlenstoffatom die Alkoholhydroxylgruppe getragen haben und Sabinol demnach einer der zwei folgenden Formeln entsprechen:



¹⁾ Diese Berichte 25, 3348.

²⁾ Diese Berichte 30, 431

Die andere Möglichkeit wäre die, dass eines derjenigen Kohlenstoffatome, welche in der Tanacetogendicarbonsäure die Carboxyle bilden, die Alkoholhydroxylgruppe des Sabinols getragen hat. In diesem Falle musste das abgespaltene (exponirte) Kohlenstoffatom mit dem Kern durch Doppelbindung verknüpft gewesen sein und man käme dann zur Wahl zwischen den Formeln:



Eine Entscheidung zwischen diesen Formeln dürfte sich wohl durch die Beobachtung treffen lassen, dass Sabinol durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Chlorzink und Essigsäure-anhydrid, zum Theil in einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. ca. 175° umgewandelt wird.

Die Formel der Tanacetogendicarbonsäure, welche oben gegeben und von Tiemann und Semmler aufgestellt ist, stützt sich auf die folgenden Thatsachen: Die Tanacetogendicarbonsäure liefert nach Semmler¹⁾ leicht ein Anhydrid, sie zerfällt bei der Kalischmelze unter Bildung von Pimelinsäure und sie entsteht aus der Tanacetketocarbonsäure durch alkalische Bromlösung.

Alle diese Beobachtungen, sowie auch die übrigen von Tiemann und Semmler studirten Umsetzungen werden durch die oben gegebene Formel der Tanacetogendicarbonsäure glatt erklärt. Indessen ist diese Formel trotzdem nicht unbestritten geblieben²⁾, und es lässt sich in der That auch nicht leugnen, dass auch andere Formelbilder den oben erwähnten Beobachtungen Rechnung tragen würden. Wie bereits erwähnt, gelingt es nun leicht, Tanacetogendicarbonsäure aus Sabinol in quantitativer Ausbeute zu erhalten, und es lag nun nahe, diese interessante Säure mit Hülfe des neuen Verfahrens in grösseren Mengen darzustellen, um neue Anhaltspunkte für ihre Formel zu gewinnen. Versuche, die Tanacetogendicarbonsäure nach Hell-Volhard-Zelinski zu bromiren, hatten bisher nicht den gewünschten Erfolg. Bessere Resultate konnten durch trocknes Erhitzen der Dicarbonsäure auf 240° erreicht werden. Bei dieser Temperatur spaltet die zweibasische Säure anscheinend glatt ein Molekül Kohlensäure ab und geht in eine neue einbasische Säure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ vom Siedepunkt 229° über, deren Studium und weiterer Abbau vielleicht zu neuen Anhalts-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3347—3350.

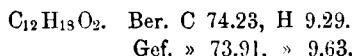
²⁾ Vergl. G. Wagner, diese Berichte 29, 885.

punkten für die Constitution der Tanacetogendicarbonsäure und des Sabinols führen dürfte.

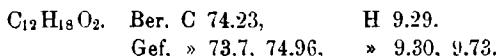
Andere Arbeiten, welche mich für einige Zeit in Anspruch nehmen, hindern mich zunächst, diesen Gedankengang und Arbeitsplan weiter zu verfolgen; ich gedenke indessen in Bälde zu den oben skizzirten Aufgaben zurückzukehren. Die Untersuchung des Sadebaumöls habe ich auf Veranlassung der Chemiker der Firma Schimmel & Co. unternommen und bin bei derselben durch die Liberalität der Firma selbst auf's Nachdrücklichste unterstützt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle der genannten Firma wie ihren Herren Vertretern meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

Experimenteller Theil.

Der Essigester des Sabinols, $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}$, wird durch sehr häufiges Fractioniren des Sadebaumöls mit Hülfe einer Colonne als farbloses, angenehm riechendes Oel vom Sdp. 222—224° erhalten. Da sich dieser Ester nur durch ausserordentlich viele Destillationen von seinem Vorlauf und Nachlauf trennen lässt, so gelingt die Isolirung nur bei Verwendung relativ grosser Mengen von Ausgangsmaterial.



Durch alkoholische Kalilauge wird der Ester leicht in Kalium-acetat und Sabinol zerlegt. Umgekehrt kann man den Ester durch kurzes Erhitzen von Sabinol mit Essigsäureanhydrid wieder erhalten. Hierbei wirkt aber das Essigsäureanhydrid auf Sabinol noch in anderer Weise, nämlich Wasser entziehend, sodass neben dem gewünschten Ester auch niedriger siedende Producte (ca. 175°) entstehen. Letztere sind nur sehr schwer von dem synthetisch gewonnenen Ester zu trennen, sodass dessen Reinigung Schwierigkeiten macht. Durch fleissiges Fractioniren erhält man indessen endlich doch ein Product vom Sdp. 225°.



Sabinol, $\text{C}_{10}\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$,

erhält man rein am besten so, dass man Sadebaumöl mit alkoholischer Kalilauge unter Rückfluss eine halbe Stunde lang erhitzt und das alkalische Reactionsproduct dann direct mit Wasserdampf destillirt. Das auf dem Destillat schwimmende Oel wird abgehoben und an der Colonne fractionirt. Auch in diesem Falle ist ein häufiges Wiederholen der Destillation geboten, damit das Sabinol völlig rein er-

halten wird; immerhin gelingt die Trennung aber leichter als beim Essigester. Sadebaumöl liefert etwa die Hälfte seines Gewichtes an Sabinol. Sabinol siedet rein bei 208 – 209° und stellt ein farbloses Öl von angenehmem, aber schwachem Gerueh dar.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.52.
Gef. » 79.08, 78.79, » 10.44, 10.76.

Molekulargewicht bestimmt in Naphthalinlösung:

Ber. 152. Gef. 162.

Sabinol absorbiert Jod und Brom, zunächst ohne dass Halogenwasserstoff auftritt. Ehe jedoch die Halogenabsorption mehr als 1 Atom Halogen auf 1 Mol. des Alkohols beträgt, ist bereits Halogenwasserstoff deutlich nachweisbar. Die Halogenadditionsproducte kry stallisiren auch bei niedrigerer Temperatur nicht. Auch Salzsäure wird von Sabinol lebhaft absorbiert; aber selbst wenn man in Kältemischungen arbeitet und den Alkohol dabei durch indifferente Mittel verdünnt, färben sich die Producte während der Addition dunkel. Auch diese Additionsproducte krystallisiren nicht und zersetzen sich bei Destillationsversuchen auch im Vacuum unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure. Erhitzt man Sabinol mit einem stark wasserentziehenden Mittel, so tritt eine heftige Reaction ein, bei der ein Theil der Substanz verharzt, ein anderer, leider sehr kleiner Theil dagegen in eine neue, bei etwa 175° siedende Verbindung umgewandelt wird. Die letztere ist höchst wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff, wurde indessen bisher noch nicht rein erhalten.

α -Tanacetogendicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$.

Versetzt man Sabinol unter Kühlung durch Wasser und unter Umschütteln so lange mit kalter, gesättigter Kaliumpermanganatlösung als noch Entfärbung eintritt, so geht der Alkohol quantitativ in Tanacetogendicarbonsäure über. Weitere Verdünnung der Permanganatlösung, Einleiten von Kohlensäure, Zusatz von etwas Schwefelsäure haben keinen wesentlichen Einfluss auf die Oxydation und verschlechtern höchstens etwas die Ausbeute. Man gewinnt die Säure aus dem Oxydationsgemisch am besten so, dass man ohne zu filtriren mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, das ganze Gemisch mit Aether erschöpf't und den abgehobenen Aether abdestillirt. Das im Rückstande bleibende Öl erstarrt alsbald zu einem Krystallkuchen, der mit geringen Mengen einer ölichen Verunreinigung durchsetzt ist. Durch Absaugen von letzterer befreit, werden die Krystalle aus der dreifachen Menge siedenden Wassers umkrystallisiert und stellen so reine α -Tanacetogendicarbonsäure vom Schmp. 140° dar.

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.06, H 7.57.
Gef. » 58.41, » 7.63.

0.1114 g der Säure verbrauchten zur Neutralisirung 11.91 ccm $\frac{n}{10}$ KOH; für eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$ berechnen sich 11.97 ccm $\frac{n}{10}$ KOH. Erhitzt man die Tanacetogendicarbonsäure eine halbe Stunde lang mit Essigsäureanhydrid und destillirt dann das Essigsäureanhydrid vorsichtig ab, so erhält man einen Rückstand, der, aus Petroläther umkristallisiert, den Schmp. 55° des Tanacetogen-dicarbonsäureanhydrids zeigt.

Einbasische Säure, $C_8H_{14}O_2$.

Bis gegen 200° kann man die Tanacetogendicarbonsäure erhitzen, ohne dass sie sich wesentlich verändert. Erst über 200° zersetzt sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure; bei 240° wird die Zersetzung sehr lebhaft. Schüttelt man nach dem Ablauf der Zersetzung reaction das Product derselben mit Sodalösung, so geht der grösste Theil desselben in Lösung, und nur eine geringe Menge bleibt ungelöst und erweist sich so als nicht sauer. Aus der Sodalösung erhält man durch Ansäuern mit Mineralsäuren ein Oel, welches bei wiederholter Destillation bei 229° übergeht und der einbasischen Säure $C_8H_{14}O_2$ entspricht.

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67.6, H 9.86.
Gef. » 67.67, 67.59, » 10.5, 9.74.

Sobald grössere Mengen dieser Säure dargestellt sind, soll deren Verhalten gegen Oxydationsmittel, Halogene, Halogenwasserstoff u. s. w. studirt werden.

Freiburg i. B., 2. August 1898. Chem. Univ.-Laborat. der medicinischen Facultät.

345. H. Thoms und M. Wentzel: Ueber Mandragorin.
[Vorläufige Mittheilung aus dem Pharmaceutisch-Chemischen Laboratorium
der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Thoms.)

Mit dem Namen Mandragorin ist von Clouzel¹⁾ ein von ihm in der Mandragora-Wurzel aufgefundenes und »dem Atropin verwandtes« Alkaloid bezeichnet worden. Die zu der Familie der Solanaceen gehörende Gattung Mandragora ist für das Mittelmeergebiet charakteristisch.

¹⁾ Un. pharm. 1885, 264, s. a. Richardson, Pharm. Journ. and Transact. 1888, 938, 1049.