

Ferribenzoylacetone.

Wenn man die ätherische Lösung des Benzoylacetons mit Eisenchloridlösung schüttelt, so erhält man das Ferrisalz in fast quantitativer Ausbeute als rothen, feinkrystallinischen Niederschlag. Aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 224—225°. Aus Methylalkohol krystallisirt sie unverändert.

0.2169 g Sbst.: 0.5331 g CO₂, 0.1015 g H₂O. — 0.1587 g Sbst.: 0.0234 g Fe₂O₃.

C₃₀H₂₇O₆Fe. Ber. C 66.74, H 5.01, Fe 10.39.

Gef. » 67.03, » 5.19, » 10.33.

Basische Verbindungen haben wir weder aus dieser, noch aus anderen Ferriverbindungen durch Kochen mit Methylalkohol erhalten können.

80. H. Seyler: Ueber einen neuen Bestandtheil im deutschen Salbeiöl

(Eingegangen am 25. Januar 1902).

Als Bestandtheile des deutschen Salbeioles, Oleum Salviae officinalis, sind bisher sicher nachgewiesen: Pinen, Cineol, Salvon und Borneol.

Ein Terpen, C₁₁H₁₆, vom Schmp. 156—158° wurde zuerst von Tilden¹⁾ sowie von Muir und Sugiura²⁾ in das Nitroschlorid übergeführt. Von Wallach wurde dieser Kohlenwasserstoff als identisch mit Pinen erwiesen durch Umwandlung in Dipenten³⁾, das durch das bei 124—125° schmelzende Tetrabromid charakterisirt wurde, und durch Ueberführung der Nitrosylchloridverbindung in Nitrosopinen, C₁₀H₁₅NO, vom Schmp. 130°⁴⁾.

Das Cineol, C₁₀H₁₈O, wurde von Wallach⁵⁾ mit Hülfe der Bromwasserstoffverbindung aus der von 174—178° siedenden Fraction rein erhalten.

In dem von 198—203° siedenden Bestandtheil wurde von Muir und Sugiura⁶⁾ ein Körper C₁₀H₁₆O, Salviol genannt, nachgewiesen. Semmler⁷⁾ hielt anfänglich dieses Salviol für identisch mit dem aus verschiedenen Oelen gewonnenen Tanacetone oder Thujon, äusserte jedoch später Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht⁸⁾, weil es nicht gelang, das feste Tanacetoxim gleich leicht abzuscheiden; ebenso

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1877, I, 554

²⁾ Ref. Jahresber. f. Chem. 1877, 957 und 1878 980.

³⁾ Ann. d. Chem. 227, 289. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 252, 103.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 252, 104. ⁶⁾ Ref. Jahresber. f. Chem. 1877, 959.

⁷⁾ Diese Berichte 25, 3350 [1892]. ⁸⁾ Diese Berichte 27, 895 [1894].

drehten die verschiedenen regenerirten Tanacetone nicht gleich. Semmler hielt sie für physicalisch isomer. Wallach¹⁾ glaubte, dieser Ansicht entgegenzutreten zu müssen, und erklärte alle diese Verbindungen, Tanaceton, Thujon, Salvon, Absinthon, für absolut gleich, da sie dasselbe krystallisirende Tribromid liefern. Man kann jedoch diesen Schluss als nicht ganz beweiskräftig ansehen, da Brom und vor allen Dingen die dabei entstehende Bromwasserstoffsäure bei der Einwirkung auf das Molekül tief ändernd einwirken können. Nach wie vor bleibt die Frage offen; Tanaceton, Thujon, Salvon, Absinthon sind chemisch identisch und eventuell physicalisch isomer.

Rochleder²⁾ erhielt bei der Oxydation von Salbeiöl Campher; Muir und Sugiura³⁾ beobachteten beim Abkühlen campherähnliche Krystalle. Schimmel & Co.⁴⁾ endlich konnten durch Behandlung der bei 205—215° siedenden Fraction mit Benzoylchlorid und nachherige Verseifung des gebildeten Benzoësäureesters Borneol vom Schmp. 204° nachweisen.

Bei der Destillation grosser Mengen deutschen Salbeiöles, bezogen von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz, erhielt ich stets etwa zu 1—2 pCt. einen Vorlauf, der bis 155° überdestillirte, und dessen physikalische Daten auf die Anwesenheit eines anderen Kohlenwasserstoffes als Pinen hindeuteten. Auch eine Verbrennung dieser Fraction ergab einen höheren Wasserstoffgehalt als ein Körper $C_{10}H_{16}$ verlangt. Nach wiederholter fractionirter Destillation dieses Vorlaufes über Natrium erhielt ich Fractionen mit folgenden physikalischen Eigenschaften:

Siedepunkt	d_{20}	n_D	Drehung
1. 142—145°	0.80	1.4438	1° 40' r. v. N.
2. 145—150°	0.8113	1.4509	1° r. v. N.
3. 150—155°	0.8357	1.4579	0° 30' r. v. N.

Bei der Analyse von Fraction 1 wurden auf $C_{10}H_{18}$ stimmende Zahlen gefunden:

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.05.

Gef. » 86.65, » 12.96.

Fraction 2. » » 87.38, » 12.63.

Für die Molekularrefraction dieses Kohlenwasserstoffes, den ich »Salven« nenne, berechnet sich die Zahl 45.63; gefunden wurde 45.9.

Die physikalischen Daten des Salvens, namentlich der auffallend niedrige Siedepunkt, sprechen also für einen gesättigten Körper. Die Anwesenheit von Tanaceton zu 50 pCt. im Salbeiöl legt die Vermuthung nahe, dass dieser Kohlenwasserstoff einen Dreiring wie das

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 93. ²⁾ Ann. d. Chem. 44, 4.

³⁾ Ref. Jahresber. f. Chem. 1877, 959.

⁴⁾ Ber. von Schimmel & Co., October 1895, 40.

Tanaceton hat. Diese Vermuthung wurde bestärkt durch folgende Thatsachen: Nach Behandlung des Salvens mit 25-procentiger wässriger Schwefelsäure stieg der Siedepunkt um circa $18-20^{\circ}$ auf 160° ; ein Unterschied im Siedepunkt liegt hier vor, wie wir ihn beim Thujon und Isothujon kennen. Mit Kaliumpermanganat liess sich das Salven nicht gerade leicht oxydiren. Die Oxydation führte fast quantitativ zu einer Säure, deren Semicarbazon, aus Methylalkohol umkrystallisirt, bei 204° schmolz. Die Analyse dieser Semicarbazonsäure ergab:

$C_{10}H_{16}O_2 \cdot CON_3H_3$. Ber. C 54.77, H 7.88.

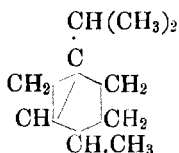
Gef. » 53.95, » 7.95.

Den Schmelzpunkt des Semicarbazons der α -Tanacetoketosäure fand ich bei 198.5° ; den des Semicarbazons der β -Tanacetoketosäure bei 202° , während Wallach¹⁾ die Schmp. $182-183^{\circ}$ und 190° angiebt. Eine Identität dieser Salvenketosäure mit der β -Tanacetoketosäure erscheint mir nicht ausgeschlossen, zumal α -Tanacetoketosäure leicht schon durch Ansäuern in β -Tanacetoketosäure übergeht.

Ähnliche physikalische Daten, wie ich sie beim Salven beobachtet habe, giebt Tschugaeff²⁾ bei seinem aus Tanacetylalkohol nach der Xanthogenmethode dargestellten Thujen an, das ausser dem Dreiring noch eine doppelte Bindung enthält, daher natürlich auch einen höheren Siedepunkt, ein höheres specifisches Gewicht, sowie einen höheren Brechungsexponenten als Salven zeigt. Thujen hat nach Tschugaeff folgende Eigenschaften:

Sdp. $151-152.5^{\circ}$, $d = 0.8275$, $n_D = 1.4504$.

Nach obigen Ausführungen erscheint folgende Constitutionsformel für das Salven am wahrscheinlichsten:



Aus einem mir durch die Firma Schimmel & Co. in Miltitz gültigst zur Verfügung gestellten Vorlaufe des spanischen Salbeiöls konnte dieser Kohlenwasserstoff nicht isolirt werden.

Die Untersuchungen über das Salven werden fortgesetzt.

¹⁾ Diese Berichte 30, 426 [1897].

²⁾ Diese Berichte 33, 3118 [1900].