	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
2 H ₂ O	7,2	7,6	6,7
Ca	8,6	8,2	8,2.

Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure.

Eine genaue krystallographische Untersuchung der Krystalle des Kalksalzes von verschiedener Herkunft, von Herrn M. Jero fejew ausgeführt, beweist die vollkommene Uebereinstimmung derselben. Angesichts dieser Thatsachen halten wir die völlige Identität des Cymols aus Campher und aus Kümmelöl für erwiesen.

Ueber Wermuthöl ; von *Denselben*.

Nach F. Leblanc *) enthält das Oel aus dem blühenden Kraut von *Artemisia Absinthium* L. als Hauptbestandtheil ein Oel C₁₀H₁₆O von der Zusammensetzung des Camphers, welches mit Phosphorsäureanhydrid den Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₄ liefert. Dieses Resultat ist von Cahours**), Gladstone***) und Schwanert†) bestätigt worden. Gladstone fand außerdem im Wermuthöl einen Kohlenwasserstoff und ein tiefblaues Oel (*Cörulein*, *Azulen* C₁₆H₂₄ · H₂O nach Piesse††), das er als identisch mit dem blauen Körper aus Kamillen- und Schafgarbenöl betrachtet. Um die Natur des von Leblanc beobachteten Kohlenwasserstoffs C₁₀H₁₄ kennen zu lernen

*) Gmelin's Handbuch [1] 3, 326.

**) Compt. rend. 25, 725.

***) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1863, 549.

†) Diese Annalen 128, 110.

††) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1863, 549.

unterwarfen wir das Wermuthöl einer fractionirten Destillation. Wir fanden hierbei die Angaben von Gladstone vollkommen bestätigt.

Der unter 160° siedende Antheil des Wermuthöls ist ein Terpen $C_{10}H_{16}$, das übrigens hartnäckig noch Theile des sauerstoffhaltigen Oeles zurückhält, selbst nach dem Rectificiren über Natrium.

Der Haupttheil des Wermuthöles siedete constant bei 195° , während Leblanc den Siedepunkt 204° angiebt. Die von Leblanc angegebene Zusammensetzung des Oeles $C_{10}H_{16}O$ hat Schwanert bestätigt. Unsere Analysen ergaben ein etwas abweichendes Resultat, doch halten wir die angenommene Formel für richtig, da eine andere wahrscheinliche Formel sich aus unseren Analysen nicht berechnen läßt. Vermuthlich war unser Product noch durch einen sauerstoffhaltigen Körper verunreinigt, von dem wir es durch bloßes Fractioniren nicht reinigen konnten. Die Bildung von *Cymol* aus dem Körper läßt kaum einen Zweifel über die Zusammensetzung des Oeles. Wir wollen es *Absinthol* nennen.

1. 0,3104 Grm. von 194 bis 196° siedend gaben $0,8738$ CO_2 und $0,3193$ H_2O .
2. 0,3417 Grm. von 194 bis 196° siedend gaben $0,9643$ CO_2 und $0,3535$ H_2O .
3. 0,4205 Grm. gaben $0,4250$ H_2O und $1,1652$ CO_2 .

	Berechnet $C_{10}H_{16}O$		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_{10}	120	78,9	76,8	77,0	75,6
H_{16}	16	10,5	11,4	11,5	11,2
O	16	10,6	—	—	—
	152	100,0.			

Nach Schwanert giebt der bei 204° siedende Antheil des Wermuthöles keine Camphersäure, wohl aber Camphresinsäure. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,27 wirkt sehr lebhaft auf Absinthol ein. Eine verdünntere Säure (1 Vol. NH_3 spec. Gewicht 1,27 und 2 Vol. H_2O) wirkt ruhiger ein.

Es bildet sich viel Harz, aber keine Camphersäure. Nebenbei erhielten wir kleine Mengen einer in Wasser sehr schwerlöslichen Säure von wenig charakteristischen Eigenschaften. Wir haben sie nicht weiter verfolgt.

Beim Schmelzen von Absinthol mit Aetzkali bildet sich viel Harz, aber keine Säure.

Durch Behandeln von Campher mit Natrium und Kohlensäure erhielt Baubigny *) Borneol und *Camphocarbonsäure*. Wir haben das Absinthol genau nach Baubigny's Vorschrift behandelt, dabei aber weder eine Camphocarbonsäure, noch einen Körper von der Zusammensetzung des Borneols erhalten. Das Natrium wirkte zwar ein, beim Zersetzen des Productes mit Wasser ging aber die Hauptmenge bei 195° über und zeigte die Zusammensetzung des angewandten Absinthols. Die niedriger und höher siedenden Antheile des Reactionsproductes waren ganz unbedeutend.

Besitzt demnach das Absinthol die Zusammensetzung des Camphers, so bildet es dennoch kein Isomeres desselben im engeren Sinne: es gehört offenbar einer ganz anderen Gruppe von Verbindungen an.

Die höher siedenden Antheile des Wermuthöles sind stark gefärbt, namentlich besitzen die Dämpfe der zwischen 270° und 300° siedenden Portionen eine prächtige, tief indigblaue Farbe. Darüber hinaus werden die Dämpfe violett und zuletzt farblos, indem ein dunkler Theer in der Retorte zurückbleibt. Sämmtliche Antheile reagirten stark sauer und wurden daher wiederholt mit Aetzkali gewaschen. Ein fortgesetztes Fractioniren führte zu keinem constanten Siedepunkt. Eine Portion des blauen Oeles, das wegen beigemengten Wassers einige Zeit mit Chlorcalciumstücken an einen warmen Ort gestellt war, hatte seine blaue Farbe verloren und war oliven-

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1868, 497.

grün geworden. Die Analysen zeigen deutlich, daß das untersuchte Oel ein Gemenge war.

1.	Siedep. 198-201°.	Substanz 0,3585; CO ₂ 0,9684; H ₂ O 0,3608.
2.	" 200-210°.	" 0,3892; " 1,1017; " 0,3965.
3.	" 210-255°.	" 0,4179; " 1,2703; " 0,4253.
4.	" 255-270°.	" 0,3854; " 1,1862; " 0,3907.
5.	" 270-300°.	" 0,3942; " 1,2142; " 0,3989.
6.	" 300-320°.	" 0,4231; " 1,3095; " 0,4118.
7.	" über 320°.	" 0,3556; " 1,1116; " 0,3518.

Berechnet	Gefunden						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C ₁₀ H ₁₆ O	198-201°	200-210°	210-255°	255-270°	270-300°	300-320°	üb. 320°
C	79,0	75,6	77,2	82,9	83,9	86,3	84,8
H	10,5	11,2	11,3	11,3	11,2	10,8	11,0

	Berechnet	Berechnet
	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₆ H ₂₆ O (P i e s s e)
C	88,6	82,1
H	11,4	11,1.

Unsere Beobachtungen stimmen vollkommen mit denjenigen Kachler's *) über das blaue Kamillenöl überein, so daß die Angabe Gladstone's über die Identität beider Oele keinem Zweifel unterliegt. Damit ist aber auch die Identität dieses Körpers mit dem blauen Destillationsproduct des Galbanumharzes von Möfsm er **) erwiesen. Unsere Analysen stimmen mit denjenigen von Möfsm er, P i e s s e und Bizio ***), der ebenfalls das blaue Kamillenöl früher untersucht hatte, völlig überein. Kachler, dem eine große Menge von völlig reinem Kamillenöl zur Verfügung stand, hat aber überzeugend nachgewiesen, daß das blaue Oel ein Gemenge ist von einem hochsiedenden Terpen und einem Polymeren des Camphers 3 (C₁₀H₁₆O).

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 36.

**) Diese Annalen 119, 257.

***) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1861, 681.

Kachler fand, daß das rectificirte Kamillenöl sauer reagirte und er isolirte aus dem zum Waschen benutzten Kali eine Säure von der Zusammensetzung der Caprinsäure. Durch das Behandeln der einzelnen Fractionen mit Kali konnten wir aus dem Wermuthöl eine sehr ansehnliche Menge Säure abscheiden. Wir säuerten die Kalilösungen mit Schwefelsäure an und schüttelten wiederholt mit Aether aus. Die rückständige Flüssigkeit anhaltend mit Wasser destillirt gab eine neue Menge Säure. Letztere erwies sich als nahezu reine *Essigsäure*. Dieselbe wurde nicht nur durch die gewöhnlichen Reactionen, sondern auch durch das charakteristische *Barytsalz* erkannt. Die concentrirte wässrige Lösung des Barytsalzes schied nämlich auf Zusatz von starkem Alkohol prächtige seideglänzende Nadeln aus.

0,7061 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,6435 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Essigsaurer Baryt Ba	53,7	53,6.

Cymol aus Wermuthöl.

Absinthol wurde mit dem halben Gewicht Schwefelphosphor zusammengebracht. Bei gelindem Erwärmen trat eine sehr heftige Reaction ein, nach deren Beendigung alles Flüchtige abdestillirt wurde. Das Destillat behandelten wir mit Natronlauge und dann wiederholt mit kleinen Mengen concentrirter Schwefelsäure. Um aber sicher alles Absinthol zu entfernen, haben wir das rohe Cymol noch ein zweites Mal mit einer kleineren Menge Schwefelphosphor behandelt und dann die Behandlung mit Natronlauge und Schwefelsäure wiederholt. Schliesslich wurde das Cymol drei Mal über Natrium rectificirt. Schon beim dritten Mal blieb das Natrium völlig blank und alles Cymol ging völlig constant bei 175° über.

0,3421 Grm. gaben 0,3328 H₂O und 1,1133 CO₂.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	89,5	88,8
H ₁₄	10,5	10,8.

Specifisches Gewicht des Cymols bei 0° = 0,8707.

Cymolsulfosäure. Das Barytsalz, (C₁₀H₁₃SO₃)₂Ba + 3H₂O, bildete glänzende Schuppen, welche das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure verloren.

0,390 Grm. gaben 0,0338 H₂O und 0,1465 BaSO₄.

15,8214 Grm. Lösung bei 15,8° gaben 0,1831 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
3 H ₂ O	8,75	8,89
Ba	24,3	24,2.

100 Theile H₂O lösen bei 15,8° 2,877 Th. wasserfreies Salz. Die Löslichkeit dieses Salzes ist etwas größer gefunden wie bei den Salzen aus Campher oder Kümmelöl (100 : 2,503 bei 16,2°), doch muß bemerkt werden, daß das Salz aus dem Absintholcymol etwas gelblich gefärbt war und daher die geringe Differenz durch eine Spur einer fremden Beimengung zu erklären ist.

Bleisalz. Im Aeufseren dem Salze aus anderen Cymolen völlig entsprechend.

0,9492 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,0736 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
3 H ₂ O	7,9	7,8.

Das Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator. Durch Kochen mit Wasser wird das Salz etwas zersetzt.

Kalksalz, (C₁₀H₁₃SO₃)₂Ca + 2H₂O. — Grofse glänzende Krystalle, in Wasser viel leichter löslich als das Barytsalz. Verliert über Schwefelsäure kein Wasser.

0,3395 Grm. gaben 0,0236 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
2 H ₂ O	7,2	7,0.

Die Uebereinstimmung in dem Verhalten dieses Cymols mit demjenigen aus Campher und aus Kümmelöl ist demnach

eine so vollkommene, dafs an der Identität derselben kein Zweifel bleiben kann. Eine weitere Bestätigung des Gesagten liefert die krystallographische Untersuchung des Kalksalzes von Herrn M. Jerofejew.

Die Identität des Cymols von dreierlei verschiedenem Ursprung macht es wahrscheinlich, dafs auch das auf anderen Wegen erhaltene Cymol mit dem obigen gleich ist. Hierher gehört vor Allem das Cymol aus dem flüchtigen Oel des Wasserschieflings (*Cicuta virosa*), denn nach Trapp's Untersuchung *) ist dieses Oel vollkommen identisch mit dem Römisch-Kümmelöl. Dann das Cymol aus dem Oel von *Ptychotis ajowan*, das nach Hugo Müller **) mit dem Cymol aus Römisch-Kümmelöl völlig übereinstimmt. Endlich auch wohl das Cymol aus Terpentin- oder Citronenöl. Deville ***) hat bereits durch Einwirkung feuchter Kohlensäure auf Terpentinöl bei Rothgluth Cymol erhalten. Einfacher gelangte C. G. Williams †) zu demselben Resultat, indem er Terpentinöl mit Brom behandelte und dann Natrium darauf einwirken liess. Oppenheim ††), Barbier †††) und Kekulé *), welche sich in neuerer Zeit mit der Bildung von Cymol aus Terpentinöl beschäftigt haben, scheinen die älteren Versuche in gleicher Richtung übersehen zu haben. Oppenheim beschreibt das Barytsalz seiner Sulfo-cymolsäure, übereinstimmend mit unseren Beobachtungen, als in Schuppen kry-

*) Diese Annalen **108**, 386.

) Haines, Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1856, 622; Stenhouse, diese Annalen **98, 307; H. Müller, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 130.

***) Gmelin's Handbuch **7**, 176.

†) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1860, 495.

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 96, 628.

†††) Daselbst **5**, 215.

*) Daselbst **6**, 437.

stallisirend, mit 3 Mol. Krystallwasser. Auch gab sein Cymol mit Brom ein öliges Derivat.

Vor Kurzem hat auch Wright*) eine Untersuchung über Cymole veröffentlicht. Er untersuchte die Cymole aus Campher, Römisch-Kümmel-, Terpentin-, Muskatnuß- und Pomeranzenöl und hält dieselben sämmtlich für identisch. Leider lassen die bisher bekannt gewordenen kurzen Mittheilungen aus der Arbeit keinen Schluss über die Ansicht Wright's zu. Wir glauben durch unsere Beobachtungen das Cymol in einer Weise charakterisirt zu haben, dafs es bei späteren Forschungen stets leicht möglich sein wird, sich über die Natur eines Cymols zu orientiren.

Krystallographische Untersuchung des cymol-schwefelsauren Kalks;

von *M. Jeroſejew.*

(Hierzu Tafel III.)

Die Kalksalze, mit Material aus verschiedener Abstammung dargestellt, sind durchaus übereinstimmend.

Krystallsystem : *monoklinometrisch.*

$a : b : c = 1,373958 : 1 : 1,124195;$

$\gamma = 95^{\circ}13'17''.$

Die Krystalle zeigen sämmtlich eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach dem Klino- und Orthopinakoïd $g'(010)$ und $h'(100)$.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 455.