

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 22.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,  
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**,  
Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**,  
Georgstr. 89. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nachf.  
G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße  
Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (8 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden  
äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro  
1000 Stück mit 8—M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

E. Wedekind u. K. Greimer: Kritische Studien über die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Menthol 705.  
G. Fendler: Fortschritte und Bewegungen in der Nahrungsmittelchemie in den Jahren 1902 und 1903 (Forts.) 711.

L. Spiegel: Paraniptrophenol als Indikator 715.

W. A. Roth: Salzsäurelösung als Urmäß für die Titrimetrie 716.

Chem. Fabrik Grünau, Landschoff & Meyer A.-G.: Verschlußdeckel mit durch kegelförmige Flanschfläche erzielter  
Klappschraubensicherung 717.

## Referate:

Analytische Chemie 717; — Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung 720; — Apparate und  
Maschinen 722 — Brennstoffe; feste und gasförmige 724; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie  
725: — Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate; — Faser und Spinnstoffe 726.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesschichtliche und Handels-Rundschau: Der Chemikaliemarkt in den Vereinigten Staaten von Amerika i. J.  
1903 727; — Neu-York; — Marktbericht der mitteldeutschen Braunkohlenindustrie 730; — Handels-Notizen 731; —  
Personal-Notizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 732; — Patentliste 733.

## Verein deutscher Chemiker:

Württembergischer Bezirksverein, Dr. Hugo Kauffmann; „Über die Bildungsweisen, die Beständigkeitsgrenzen  
und das radioaktive Verhalten des Ozons 733; — Mitgliederverzeichnis 736.

## Kritische Studien über die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Menthol.

Von E. WEDEKIND und K. GREIMER.

(Mitgeteilt von E. Wedekind.)

(Eingeg. d. 1.4. 1904)

Die Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol ist schon verschiedentlich studiert worden: aus den diesbezüglichen Arbeiten, die in wissenschaftlichen Zeitschriften und in der Patentliteratur niedergelegt sind, ist zu entnehmen, daß im ganzen bisher vier Menthol-Formaldehydverbindungen beschrieben worden sind, und zwar die folgenden:

1. Methylendimenthyläther (Dimenthol-formal)  
 $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$  <sup>1)</sup>.
2. Chlormethylmenthyläther  
 $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2Cl$  <sup>2)</sup>.
3. Mentholformaldehydverbindungen, die durch Auflösen von Formaldehydgas, oder von Trioxymethylen in verflüssigtem Menthol entstehen sollen <sup>3).</sup>
4. Eine Mentholformaldehydverbindung  
 $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CH_2OH$  oder  $C_{11}H_{22}O_2$ , die aus Menthol und wässriger Form-

aldehydlösung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure sich bilden soll <sup>4)</sup>.

Angesichts dieser auffallend großen Zahl von Verbindungen des Formaldehydes mit Menthol erschien es zur Klärung der Sachlage angezeigt, dieselben vom theoretischen und experimentellen Standpunkt auf ihre Existenzberechtigung hin zu prüfen.

Als sekundärer Alkohol der Hexamethylenreihe verhält sich das Menthol  $C_{10}H_{19}OH$  wie ein alifatischer, einwertiger Alkohol; es ist also a priori vorauszusehen, daß auch die Einwirkung von Formaldehyd in demselben Sinne verlaufen wird, wie bei den einwertigen Alkoholen der Fettreihe. Letztere liefern bekanntlich, wenn man sie mit Formaldehyd oder Trioxymethylen unter dem Einfluß von Mineralsäuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) in Reaktion bringt — je nach den Versuchsbedingungen — entweder Methylendialkyläther (Methylale) <sup>5)</sup> der allgemeinen Formel



oder Chlormethylalkyläther



erstere sind sehr beständig, letztere dagegen so labil, daß sie schon beim Schütteln mit Wasser in Formaldehyd, Alkohol und Salz-

<sup>1)</sup> A. Brochet, Compt. r. d. Acad. d. sciences 128, 612. — Bll. Soc. chim. Paris [3] 21, 370.

<sup>2)</sup> E. Wedekind, Berl. Berichte 1901, 816. —

Pharm. Ztg. 1901, 32, und D. R. P. Nr. 119008.

<sup>3)</sup> Patentmeldung D. 8876 120.

<sup>4)</sup> D. R. P. nach Anmeldung St. 7278 IV/120.

<sup>5)</sup> vgl. Gaz. chim. ital. 13, 314.

<sup>6)</sup> vgl. u. a. Berl. Berichte 27, R. 670. — Gaz. chim. ital. 27, II, 297. — E. Wedekind, D. R. P. Nr. 135310. — Berl. Berichte 36, 1383.

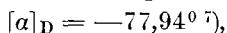
säure rückwärts gespalten werden. Diesen beiden wohlcharakterisierten Typen entsprechen nun in der Mentholreihe der Methylendimethyläther



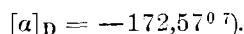
## und der Chlormethylmenthyläther



ersterer ist in der Tat so beständig, daß er erst bei hoher Temperatur von Säuren angegriffen wird, letzterer spaltet schon beim Eingießen in kaltes Wasser — schneller bei gelinder Wärme — Menthol und Salzsäure unter gleichzeitiger Entbindung von Formaldehyd ab. Beide Stoffe sind zudem durch ihre physikalischen Eigenschaften wohldefinierte Körper: der Methylendimenthyläther ist fest und kristallisiert, schmilzt bei  $56-57^{\circ}$  und hat die optische Drehung



der Chlormethylmethylether ist flüssig, siedet unter 16 mm Druck bei 160—162° und hat

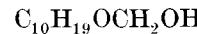


Die Existenz weiterer Mentholformaldehydverbindungen ist dem Dargelegten zur Folge nicht ohne weiteres vorauszusehen und bedarf in jedem Falle, wo solche vermutet oder angegeben sind, einer einwandfreien Beweisführung; wir haben nach dieser Richtung die eingangs unter 3. und 4. genannten Verbindungen geprüft.

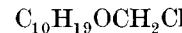
Was zunächst die Mentholformaldehydverbindungen betrifft, welche durch Auflösen von Formaldehydgas oder von Trioxymethylen in verflüssigtem Menthol entstehen sollen, so handelt es sich um Lösungen, deren Aggregatzustand von dem Gehalt an Formaldehyd oder Trioxymethylen abhängt: 4%ige Lösungen zerfließen schon bei Handwärme (Menthol schmilzt bei 42°); geht man über 5 — 6 % hinaus, so bleibt die Masse bei Zimmertemperatur flüssig. Die Grenze der Lösungsfähigkeit sowohl für Trioxymethylen wie für Formaldehydgas beträgt 12,5 %. Die Annahme, daß hier nicht Gemenge und Lösungen, sondern wirkliche Verbindungen vorliegen, stützt sich ausschließlich auf die Beobachtung, daß das Produkt aus Trioxymethylen und Menthol in Alkohol und Äther vollkommen löslich ist, während Trioxymethylen selbst bekanntermaßen in diesen beiden Solvenzien unlöslich ist, also in einem Gemenge ungelöst zurückbleiben müßte. Diese Schlußfolgerung entbehrt natürlich jeder Be-rechtigung, solange nicht feststeht, daß das Trioxymethylen als solches sich an dem Vor-gang beteiligt; nun ist aber der ziemlich langsam verlaufende Lösungsprozeß offenbar

mit einer Depolymerisation des Trioxymethylens verbunden, denn Unterschiede in den Lösungen des letzteren und des monomolekularen Formaldehyds in Menthol sind nicht konstatiert: beide Stoffe haben überdies dieselbe obere Löslichkeitsgrenze (12,5%). Daß von dem Vorhandensein einer neuen Menthol-formaldehydverbindung nicht die Rede sein kann, — ganz abgesehen von der wechselnden Zusammensetzung derselben — zeigt ein einfacher Versuch: in der wässerigen Emulsion einer  $5\frac{1}{2}\%$ igen Verbindung konnte ich sämtliches Formalin als freien, ungebundenen Formaldehyd quantitativ bestimmen (Beleg-analyse s. w. u.).

Wir kommen nunmehr zu der eingangs unter 4. aufgeführten Mentholformaldehydverbindung  $C_{11}H_{22}O_2$ , welche fernerhin der Kürze halber als Verbindung 4. bezeichnet werden soll; derselben wurde die Formel



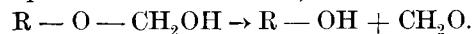
beigelegt, wodurch sie als der dem Chlor-methylmenthyläther



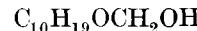
zugrunde liegende Alkohol erscheinen würde. Ein solcher Körper, der durch Wasser in Menthol und Formaldehyd — ohne gleichzeitiges Freiwerden von Salzsäure — zerfallen soll, würde ein gewisses Interesse besitzen, denn derartige Ätheralkohole von der allgemeinen Formel



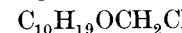
(R = Kohlenwasserstoffrest der Fett-, bzw. Cyklohexanreihe) sind bisher nicht mit Sicherheit bekannt; es ist ja auch vorauszusehen, daß die Isolierung derselben mit großen Schwierigkeiten verbunden sein wird, da die schon für die Halogenwasserstoffester (Chlor-methyläther) charakteristische Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit bei den Alkoholen bedeutend gesteigert sein wird. Es ist sogar wahrscheinlich, daß solche Oxymethyläther, wenn deren Darstellung unter besonderen Vorsichtsmaßregeln (niedrige Temperatur) gelingen sollte, spontan, also auch ohne Mitwirkung von Wasser, wieder zerfallen werden, entsprechend dem Schema<sup>8)</sup>:



## Versuche, den Oxymethylmenthyläther



aus seinem Halogenwasserstoffester



durch Umsetzung mit Silberoxyd zu gewinnen, sind in der Tat ergebnislos gewesen. Um

<sup>8)</sup> Die Chloräther erleiden eine solche Selbstzersetzung nicht in merklicher Weise; dieselbe müßte zu Chloralkylen und Formaldehyd führen.

<sup>7)</sup> E. Wedekind, Berl. Berichte 34, 813 ff.

so überraschender wäre die Entdeckung, wenn die Darstellung dieses bisher hypothetischen Ätheralkohols mit wässriger Formaldehydlösung und verdünnter Salzsäure — obendrein in der Siedehitze — möglich sein sollte. Noch auffallender war die in dem oben zitierten Patent angegebene Art der Reinigung des Rohproduktes: wiederholtes Ausschütteln mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und Auswaschen mit konzentrierter Bisulfitlösung; ein solches Verfahren mußte das Fortbestehen der event. gebildeten Verbindung unmöglich machen. Die gewählten Versuchsbedingungen unterscheiden sich nicht wesentlich von den für die Darstellung des Methylendimenthyläthers<sup>9)</sup> (s. o.) vorgeschriebenen; trotzdem ist das Produkt nicht fest, sondern bleibt auch nach monatelangem Stehen flüssig.

Um nun mit Sicherheit zu entscheiden, ob die Gewinnung einer neuen einheitlichen Mentholformaldehydverbindung auf dem angedeuteten Wege möglich ist oder nicht, haben wir die nachstehend mitgeteilten, unabhängig voneinander ausgeführten Untersuchungen angestellt, dieselben haben ergeben, daß die eingangs unter 4. genannte Verbindung

$C_{11}H_{22}O_2$  bzw.  $C_{10}H_{19}O \cdot CH_2OH$  nicht existiert; sie hat sich als ein Gemisch von vier bekannten Körpern erwiesen.

#### Experimenteller Teil.

##### Einwirkung von Formaldehyd und verdünnter Salzsäure auf Menthol.

25 g Menthol, 125 g 25%iger Salzsäure und 125 g 40%iger Formaldehydlösung wurden während  $4\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich das Gemisch allmählich dunkel färbte. Nach dem Erkalten wurde das erhaltene Öl — event. unter Anwendung von Äther — abgehoben, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, darauf mit Bisulfitlösung geschüttelt und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat und event. Abtreiben des Äthers im Vakuum hinterblieb ein hellgelbes Öl, das 25,5 g wog.

##### Fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes.

Um das Präparat (Nr. I) auf seine Einheitlichkeit hin zu prüfen, wurde dasselbe zunächst an der Luft destilliert; es ergab sich ein kleiner Vorlauf bis  $110^\circ$ , eine geringe Menge einer flüssigen Fraktion bis  $220^\circ$ , das meiste sott über  $300^\circ$  und wurde ebenso wie der Rückstand bald fest. Durch Kristallisation der festen Anteile aus verdünntem Alkohol wurden farblose Nadeln des bekannten, nicht spaltbaren

Dimentholformals (Methylendimenthyläther)<sup>10)</sup> vom F.  $55-56^\circ$  erhalten. Bei der Destillation unter 20 mm Druck ergaben sich zwei kleine ölige Fraktionen, die eine bis  $105^\circ$ , die andere bis  $165^\circ$ , während die dritte (Haupt-) Fraktion (bis  $220^\circ$ ) schnell erstarnte und nach dem Umkristallisieren sich ebenfalls als Dimentholformal erwies. Die beiden Vorfraktionen wurden noch einmal an der Luft rektifiziert, wobei eine geringe Menge eines wasserklaren Öles vom Kp.  $210-220^\circ$  erhalten wurde (Nr. Ia), außerdem hinterblieb ein fester kristallinischer Rückstand (Dimentholformal).

Das Präparat war also offenbar ein Gemisch von Methylendimethyläther mit einigen anderen Substanzen; um einen Anhaltspunkt über das Mischungsverhältnis dieser Stoffe zu bekommen, wurde ein weiteres Präparat (Nr. V.) unter verminderem Druck (16 mm) fraktioniert; angewandt: 17,5 g.

Fraktion I v.  $100-120^\circ$  (flüssig und klar); Gewicht: 7 g. Fraktion II v.  $120-220^\circ$ , Gewicht: 10 g. Der Thermometerfaden steigt ganz langsam und bleibt nur zwischen  $210-220^\circ$  vorübergehend stehen; es hinterbleibt nur ein minimaler schwarzer Rückstand. Das Destillat erstarrt beim Stehen zu einer farblosen kristallinischen Masse, die nach dem Aufstreichen auf Ton den Schmelzpunkt  $55-56^\circ$  zeigt (Dimentholformal).

Fraktion I wurde nochmals an der Luft fraktioniert, wobei sich drei Unterfraktionen ergaben:

- 210-219°, Gewicht: 4,5 g (riecht nach Menthol, etwas getrübt.)
- 220-230°, Gewicht: 1,8 g (klar, riecht schwächer nach Menthol).
- 230 bis über 300°, Gewicht: 0,8 g (erstarrt nach dem Erkalten, riecht unangenehm).

Rechnet man Fraktion I c zu Fraktion II, so würde das Präparat über 61% Dimentholformal enthalten, von dem sich aber jedenfalls in der Fraktion I b auch noch etwas befindet.

##### Quantitative Formaldehyd-bestimmungen.

Da mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß das ursprünglich einheitliche Reaktionsprodukt während der Destillation sich zersetzt, so war die Frage nach der Einheitlichkeit desselben noch auf andere Weise zu entscheiden. Auf Grund der Spaltbarkeit der Mentholformaldehydverbindung durch warmes Wasser konnte das am einfachsten durch quantitative Bestimmung des abspaltbaren Formaldehyds geschehen; es mußte sich dann zeigen, ob die von einer chemischen Verbindung zu verlangende Konstanz der Zusammensetzung vorhanden ist oder nicht, und besonders, ob die Verbindung nach stöchiometrischen Verhältnissen aufgebaut ist, d. h. entsprechend der Formel  $C_{11}H_{22}O_2$  aus einer Moleköl Menthol und einer Moleköl Formaldehyd. Eine solche Verbindung würde bei völ-

<sup>10)</sup> Brochet, Compt. r. d. Acad. d. sciences 128, 612. — Bll. Soc. chim. Paris [3] 21, 370. — Wedekind, Berl. Berichte 34, 816.

<sup>9)</sup> Vgl. Fußnote 1.

liger Zerlegung einen Formaldehydgehalt von 16,1% aufweisen müssen.

Für diesen Zweck standen fünf Präparate — verschiedenen Ursprungs und Alters — zur Verfügung; dieselben sind im folgenden mit Nr. I—V bezeichnet.

Die quantitativen Formaldehydbestimmungen wurden nach der Romijnschen Methode ausgeführt. Um den gebundenen Formaldehyd vor der Bestimmung freizumachen, wurde eine abgewogene Menge des Präparates — dies war auch die Arbeitsweise bei allen anderen Proben — mit ca.  $\frac{1}{2}$  l Wasser zunächst in der Kälte gut durchgeschüttelt und dann in einer gut schließenden Druckflasche auf 80—100° erwärmt unter zeitweiligem kräftigen Schütteln. Dann wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge alkalisch gemacht,  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung bis zur Gelbfärbung zugegeben, mehrere Minuten kräftig geschüttelt, mit 40 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene, überschüssige Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat — zuletzt unter Anwendung von Stärkekleister — zurücktitriert, wobei ebenfalls zwischendurch kräftig geschüttelt wurde. Resultate: 1,0065 g des Präparates Nr. I verbrauchten 5,7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, entsprechend einem Gehalt von 0,81%  $\text{CH}_2\text{O}$ ; 0,6153 g der Fraktion 210—220° desselben Präparates (s. o.) verbrauchten 1,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, entsprechend 0,37%  $\text{CH}_2\text{O}$ . Um die Zuverlässigkeit der Romijnschen Methode bei Anwesenheit von Menthol, das ja als zweites Spaltungsprodukt<sup>11)</sup> auftreten müfste, zu prüfen, wurde eine 5½% ige Lösung von Formaldehyd in Menthol hergestellt (durch Auflösen von Trioxymethylen in letzterem bei Wasserbadwärme). In dieser bei Blutwärme flüssigen Lösung wurde der Formaldehydgehalt, wie oben ermittelt; 0,3562 g (vorher mit Wasser kräftig geschüttelt) verbrauchten 12,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, entsprechend 5,36%  $\text{CH}_2\text{O}$ . Die so als brauchbar gefundene Methode fand nun auch auf die übrigen Präparate Anwendung.

Präparat Nr. II: 0,3147 g verbrauchten 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung; entsprechend 0,47%  $\text{CH}_2\text{O}$ . 1,3085 g verbrauchten 3,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jod entsprechend 0,39%  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Um eine Vorstellung über die Zusammensetzung des Präparates zu erhalten und zugleich die Formaldehydabspaltung in völlig erschöpfender Weise zu bewirken, wurden 12 g des Präparates Nr. II einer mehrstündigen Wasserdampfdestillation unterworfen; im Destillat wurde zunächst der Formaldehyd bestimmt: es wurden 31,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung verbraucht, entsprechend 0,0477 g Formaldehyd und einem Gehalt an  $\text{CH}_2\text{O}$  in dem angewandten

<sup>11)</sup> Tatsächlich erhält man aus der Dimentholformaldehydverbindung niemals eine feste Ausscheidung von Menthol, wenn man die längere Zeit erwärmte wässrige Emulsion wieder auf Zimmertemperatur abkühlt. (Vergl. das entgegengesetzte Verhalten des Chlormethylmenthyläthers.)

Präparat von 0,4%. Die Menge abspaltbaren Formaldehyds hatte sich also unter diesen Bedingungen nicht vermehrt. Nach der Bestimmung wurde das mit Öltropfen durchsetzte Destillat dreimal ausgeäthert, der Äther nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  abdestilliert, worauf ein gelbliches Öl im Gewichte von etwa 5 g hinterblieb; dasselbe wurde an der Luft rektifiziert, wobei sich eine erste Fraktion (bis 220°, Gewicht: 2,5 g) ergab, die andere Hälfte sott bis über 300° und wurde bald fest (Dimentholformal). Der sirupöse Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde beim Abkühlen fest und wog nach einmaliger Kristallisation aus verd. Alkohol fast 5 g; dieses Dimentholformal war noch nicht ganz rein, es schmolz gegen 50° (der reine Körper schmilzt bei 56—57°).

Präparat Nr. III: 1,0989 g verbrauchten nach zweistündigem Erwärmen mit Wasser auf ca. 90°

4,7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung entsprechend 0,68%  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Präparat Nr. IV: 1,4946 g verbrauchten 19,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung entsprechend 1,9%  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Präparat Nr. V.: Der Formaldehydgehalt dieses Präparates wurde in der bisherigen Weise ermittelt mit der Modifikation, daß eine Probe zuvor mit Wasser auf 90—100° erwärmt wurde, während eine Kontrollprobe bei Zimmertemperatur mit annähernd derselben Menge Wasser längere Zeit geschüttelt wurde. Das Resultat war folgendes:

Probe 1 (heiß geschüttelt):

1,0947 g verbrauchten 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, entsprechend 1,37%  $\text{CH}_2\text{O}$

Probe 2 (mit Wasser von 25° geschüttelt):

1,0433 g verbrauchten 11,1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, entsprechend 1,59%  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Der gefundene Formaldehydgehalt ist also in diesem Präparat praktisch derselbe, einerlei, ob mit heißem oder kaltem Wasser zerlegt wird.

Die quantitativen Formaldehydbestimmungen zeigen zunächst, daß der Gehalt an Aldehyd in den verschiedenen Präparaten<sup>12)</sup> schwankend ist, also nicht die von einer chemischen Verbindung zu verlangende Konstanz besitzt. Daß die Menge des vorhandenen Formaldehyds erschöpfend abgespalten wurde, geht aus den Analysen der Präparate II und V hervor (übereinstimmende Resultate unter sehr verschiedenen Bedingungen der Zersetzung). Ebensoviel ist die zweite Forderung — Zusammensetzung nach stöchiometrischen Mengen — erfüllt: es wurde ein durchschnittlicher Gehalt von etwa 1% Formaldehyd gefunden,

<sup>12)</sup> Dieselben waren z. T. mit Formaldehydlösungen von verschiedenem Gehalt bereitet und unterschieden sich auch in der Farbe; so war Nr. II hellgelb (aus 38% iger Formalinlösung), Nr. III dunkelgelb (aus 40,5% iger Formalinlösung), Nr. IV braunrot (aus 45% iger Formalinlösung von Kalle u. Co.).

während eine Verbindung von einer Molekel Menthol und einer Molekel Formaldehyd bei völliger Zerlegung 16,1 % Aldehyd liefern müßte. Selbst mit der an sich schon sehr unwahrscheinlichen Annahme, daß eine Verbindung von zwei oder drei Molekülen Menthol mit einer Molekel Formaldehyd vorliegt (Gehalt 8,7, bzw. 6,2 %  $\text{CH}_2\text{O}$ ), lassen sich die gefundenen Zahlen nicht in Einklang bringen. Der Hauptbestandteil<sup>13)</sup> der Präparate (ca. 60 %) ist der altbekannte, nicht spaltbare Methyldimenthyläther  $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O})_2$ ; derselbe hat in alkoholischer Lösung eine spezif. Drehung<sup>14)</sup>  $[\alpha_D]$  von rund  $-78^\circ$ , eine Zahl, welche der für die Mentholformaldehydverbindung angegebenen  $[\alpha_D] = -80^\circ$  sehr nahe kommt.

Was nun die Frage nach der Ursache des flüssigen Aggregatzustandes des Rohproduktes und der niederen Fraktionen<sup>15)</sup> nach dem Rektifizieren betrifft, so ist die naheliegende Vermutung, daß eine einfache flüssige Lösung von Formaldehyd in Menthol und Dimentholformal vorliegt, nicht zutreffend, denn selbst eine  $5\frac{1}{2}\%$  ige Lösung von Formaldehyd in Menthol (s. o.), ist bei Zimmertemperatur fest und bleibt erst bei noch höherem Formalingehalt flüssig. Eine Erklärung findet man aber in einfacher Weise, wenn man bedenkt, daß die Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol in Gegenwart von großen Mengen Salzsäure stattfindet, welche ihrerseits direkt in der Hitze mit noch unangegriffenem Menthol reagieren kann. Oppenheim<sup>16)</sup> hat nun schon vor langer Zeit gefunden, daß Erhitzen von Menthol mit konz. Salzsäure zu Menthylchlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$  führt, welches in reinem Zustande bei  $209,5^\circ - 210,5^\circ$  siedet und flüssig ist.

Um zu sehen, ob auch unter den Bedingungen des geschilderten Verfahrens eine solche — wenn auch nur untergeordnete — Umsetzung stattfinden kann, wurde die Einwirkung in der bisherigen Weise vorgenommen, nur mit dem Unterschiede, daß das Formalin fortgelassen wurde; es wurde also Menthol mit der fünffachen Menge 25 % iger Salzsäure etwa vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten hat man außer der unteren wässerigen, eine obere flüssige, schmutzige, hellgelbe Schicht, die nach dem Trocknen rektifiziert wird: abgesehen von einem unbedeutlichen Vorlauf ergibt sich eine Hauptfraktion vom Kp.  $196 - 204^\circ$ , welche leicht beweglich ist und auch beim Abkühlen mit eiskaltem Wasser nicht erstarrt: erst nach tagelangem Stehen in der Kälte scheiden sich sehr

<sup>13)</sup> Um die ganze angewandte Menge Menthol und Formaldehyd in diese Verbindung überzuführen, wären allerdings höhere Temperaturen notwendig; unter den gewählten Bedingungen wird indessen schon mehr als die Hälfte des angewandten Menthols in Methyldimenthyläther übergeführt.

<sup>14)</sup> Vgl. E. Wedekind, Berl. Berichte 34, 817.

<sup>15)</sup> Dieselben können auf Grund der oben mitgeteilten Analyse natürlich auch keine spaltbare Mentholformaldehydverbindung enthalten.

<sup>16)</sup> Bll. Soc. chim. Paris 1861, 100 u. 518, sowie Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm. 120, 351.

wenige Nadeln aus. Der Vorlauf bleibt unter allen Umständen flüssig, beide Fraktionen riechen nach Menthol, haben aber hauptsächlich einen anderen charakteristischen Geruch (Menthylchlorid), den man in geringem Maße auch bei den Formaldehydpräparaten findet. In dem Öl löst sich das Dimentholformal leicht auf, ohne sich beim Stehen wieder abzuscheiden.

Die niederen Fraktionen der neuen „Mentholformaldehydverbindung“ bestehen somit der Hauptsache nach aus einem Gemisch von unverändertem Menthol mit Menthylchlorid, das sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen läßt, da die Siedepunkte (Menthol  $212^\circ$ , Menthylchlorid  $209,5 - 210,5^\circ$ ) zu dicht beieinander liegen; tatsächlich hat das Rektifikat einen Siedepunkt ( $125 - 130^\circ$  bei 21 mm Druck), der etwa demjenigen des Menthols bei verminderem Druck entspricht.

Herrn Dr. Greimer ist es nun an der Hand der weiter unten mitgeteilten Analysen gelungen, das Mischungsverhältnis der Substanzen, welche die Mentholformaldehydverbindung zusammensetzen, quantitativ zu ermitteln. Es ergab sich hierbei zunächst die wichtige Tatsache, daß der aus dem Präparat durch Einwirkung von Wasser abspaltbare Formaldehyd (s. o.) von kleinen Mengen unzersetzt gebliebenen Chlormethylmenthyläthers herrührt, der neben den übrigen bei der gegenseitigen Einwirkung von Menthol, Formaldehyd und Salzsäure entstehenden Reaktionsprodukten sich gebildet hat und der zersetzenden Wirkung des Darstellungs- und Reinigungsverfahrens entgangen ist. Die „Mentholformaldehydverbindung“ enthält nämlich Chlor<sup>17)</sup>, wenn auch in geringer Menge, und zwar wurde in den nach Vorschrift dargestellten Präparaten ein Chlorgehalt von  $1,31 - 1,35\%$  gefunden; dieses stammt aber nicht etwa aus ungenügend entfernter Salzsäure, sondern ist einerseits auf das Vorhandensein geringer Mengen als Nebenprodukt gebildeten Menthylchlorids (s. o.) zurückzuführen, andererseits aber auf einen Rest von Chlormethylmenthyläther, dem, wie schon erwähnt, auch der beim Schütteln mit warmem Wasser abgespaltene Formaldehyd (durchschnittlich 1 %) entstammt. Dieser minimale Gehalt an Formalin steht in keinem Verhältnis zu dem zur Darstellung gebrauchten Menthol und beweist, wenn man die vorhandenen Mengen Chlor darauf bezieht, daß geringe Mengen Chlormethylmenthyläther sich dem zersetzenden Einfluß des bei der Darstellung und Reinigung verwandten Wassers entzogen haben. In den untersuchten Proben betrug der Gehalt an Chlormethylmenthyläther 3 bis 6 %, derjenige an Menthylchlorid 2—3 %, während die Menge des vorhandenen freien, ungebunden gebliebenen oder regenerierten Menthols sich zwischen 31 und 44 % bewegte. Dieser auffallend hohe Prozentsatz an Menthol trotz des verwendeten großen Über-

<sup>17)</sup> Es ist nicht möglich, nach dem geschilderten Verfahren ein Präparat herzustellen, das vollkommen frei von abspaltbarem Chlor ist, selbst wenn man das Ausschütteln mit Wasser mehr als dreifigmal wiederholt.

schusses an Formaldehyd findet seine Erklärung in dem Umstände, daß die zur Kondensation angewandte Menge Salzsäure unzureichend ist. Der bei Beginn der Reaktion entstehende Chlormethylmenthyläther zerfällt während des mehrstündigen Kochens wieder, und der darauf folgende Reinigungsprozeß — Ausschütteln mit großen Mengen Wasser — zerstört den größten Teil der wirklich aus der Reaktion unversehrt hervorgegangenen Mengen des Chloräthers; hierbei werden die wasserlöslichen Spaltungsprodukte — Salzsäure und Formaldehyd — durch die Waschwässer entfernt, während das unveränderte und regenerierte Menthol zurückbleibt. Nur ein ganz kleiner Bruchteil des Chlormethylmenthyläthers entgeht der Rückwärtsspaltung und macht sich erst beim Schütteln mit warmem Wasser durch den dabei abgespaltenen Formaldehyd bemerkbar; die Menge des letzteren beträgt, wie schon erwähnt wurde, durchschnittlich nur 1%, während eine spaltbare Mentholformaldehydverbindung von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}O \cdot CH_2O$  16,1% Formaldehyd liefern würde. Der Rest der Präparate, mehr als die Hälfte, besteht aus dem schon oben besprochenen, nicht spaltbaren Methylendimenthyläther  $(C_{10}H_{19}O)_2CH_2$ . Somit ergibt sich, daß die eingangs unter 4. aufgeführte Mentholformaldehydverbindung nichts weiter darstellt, als eine Mischung von 2—3% Menthylchlorid, 3—6% Chlormethylmenthyläther, 31—44% Menthol und 51 bis 60% Dimentholformal (Methylen-dimenthyläther), wie aus den nachstehenden, von Herrn Dr. Greimer ausgeführten Analysen<sup>17)</sup> zu erssehen ist.

Präparat Nr. I (aus 40,5%iger Formaldehydlösung) goldgelbe, schwachgrün fluoreszierende Flüssigkeit. Spez. Gewicht bei 15% 0,9350, Brechungsexponent  $n_{20}$  1,4654.

- Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurden 1,0235 g der Substanz mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm konzentrierter Salpetersäure bei Gegenwart von 2 g Silbernitrat behandelt. Es wurden erhalten 0,0584 g Chlorsilber entsprechend 0,0144 g Chlor oder 1,31%.
- Zur Bestimmung des freien und des durch Wasser abspaltbaren Formaldehyds wurden 5,0834 der Substanz mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde in einer Vorlage mit 10,25 ccm Ammoniakflüssigkeit aufgefangen, fünf Stunden im verschlossenen Gefäß stehen gelassen und dann mit  $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure unter Verwendung von Rosolsäure als Indikator zurücktitriert.

10,25 ccm Ammoniak entsprachen 30,7 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure  
Zum Zurücktitrieren wurden verbraucht 28,5 „ „ „  
daher wurden gebunden an Formaldehyd 2,2 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Ammoniak,

<sup>18)</sup> Ausführlich ist nur eine Versuchsreihe mitgeteilt.

entsprechend 0,0495 g oder 0,97% Formaldehyd.

c) Zur Bestimmung des freien Menthols wurden 2 g Substanz in 25 g Pyridin gelöst, tropfenweise unter Abkühlen mit 2,5 g Benzoylchlorid versetzt, acht Stunden stehen gelassen und dann unter Abkühlung langsam in 150 ccm verdünnter Schwefelsäure gegossen. Dabei schied sich ein braunes Öl aus, das bald erstarre. Dieses wurde mittels eines Gemisches von gleichen Teilen Äther und Alkohol in Lösung gebracht, durch einen Scheidetrichter die ätherische obere Schicht abgetrennt, die wässrige unter Lösung noch dreimal mit Äther ausgezogen, die Ätherauszüge vereinigt, zunächst mit Natriumcarbonatlösung entsäuert und dann mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb eine kristallinische Masse, die in Alkohol gelöst, drei Stunden im Rückflußkühler mit  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge gekocht und dann unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit  $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure zurücktitriert wurde.

Zugesetzt 20,25 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge  
Zurücktitriert 10,70 „  $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure

also verbraucht 9,55 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge entsprechend 0,7449 g = 37,25% freien Menthols.

d) Zur Bestimmung des freien und des durch heißes Wasser abspaltbaren Menthols wurde das Destillat von der Bestimmung des Formaldehyds (Ib) nach der Titration mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit dem Destillationsrückstand vereinigt, der Äther bei vermindertem Druck vorsichtig abdestilliert und von dem Rückstand 1,6987 g abgewogen. Diese wurden zwecks Benzoylierung in 25 ccm Pyridin gelöst und mit 3 g Benzoylchlorid wie oben weiter behandelt.

Zugesetzt 25 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge  
Zurücktitriert 15,9 „  $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure

also verbraucht 9,1 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge, entsprechend 0,7098 g oder 41,32% freien und mit Wasser abspaltbaren Menthols.

Demnach werden durch heißes Wasser abgespalten 4,07% Menthol. Diese erfordern zur Bildung der Verbindung  $C_{10}H_{19}OCH_2Cl$  0,78% Formaldehyd und 0,93% Chlor. Da nun 0,97% Formaldehyd gefunden wurden, so enthält das Präparat 0,19% freier Formaldehyd. Außerdem waren gefunden worden 1,31% Chlor; nach Abzug der 0,93% verbleiben also 0,38% Chlor, die mit Menthol zu Menthylchlorid (1,88%) verbunden sind.

Mischungsverhältnis: 0,19% freier Formaldehyd, 1,88% Menthylchlorid, 5,6%

Chlormethylmenthyläther, 37,25 % freies Menthol und demgemäß 45,12 % Methylendimenthyläther.

Präparat Nr. II (aus 38,6 % iger Formaldehydlösung) gelbes, schwach grünlich fluoreszierendes Öl. Spez. Gewicht bei 15° 0,9366, Brechungsexponent  $n_{20} = 1,4659$ .

- Chlorgehalt: 1,34 %;
- Gehalt an freiem und durch heißes Wasser abspaltbaren Formaldehyd: 0,67 %;
- Gehalt an freiem Menthol: 41,85 %;
- Gehalt an freiem und durch Wasser abspaltbarem Menthol: 45,49 %, also an abspaltbarem Menthol: 3,64 %; letzteres muß verbunden sein mit 0,7 % abspaltbarem Formaldehyd und 0,83 % abspaltbarem Chlor. Der Überschuß von 0,51 % Chlor entspricht 2,51 % Menthylchlorid.

Mischungsverhältnis: 2,51 % Menthylchlorid, 5,1 % Chlormethylmenthyläther, 41,85 % freies Menthol und 50,47 % Methylendimenthyläther.

Präparat Nr. III. Die Reaktionsmischung (40,5 % Formaldehydlösung) blieb vor der Aufarbeitung sechs Tage bei Zimmertemperatur stehen.

Klare, farblose, stark lichtbrechende, ölige, nicht fluoreszierende Flüssigkeit. Spez. Gewicht 0,9801, Brechungsexponent:  $n_{20} = 1,4575$ .

Mischungsverhältnis: 0,18 % freier Formaldehyd, 1,52 % Menthylchlorid, 6,5 % Chlormethylmenthyläther, 31,2 % freies Menthol und 60,6 % Methylendimenthyläther.

Das Ergebnis dieser Untersuchung läßt sich dahin zusammenfassen, daß der Methylendimenthyläther  $\text{CH}_2(\text{OC}_{10}\text{H}_{19})_2$  vom F. 57° und der Chlormethylmenthyläther vom Kp. 160—162° (16 mm Druck) die einzigen mit Sicherheit bekannten und charakterisierten Mentholformaldehydverbindungen sind.

Tübingen, Dresden,  
Chemisches Chemisches  
Universitäts- Laboratorium  
laboratorium Lingner.

im März 1904.

## Fortschritte und Bewegungen auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie in den Jahren 1902 und 1903.

Von Dr. G. FENDLER.

(Fortsetzung von S. 650 u. 678.)

**Margarine.** Das Bestreben der Fabrikanten, der Margarine die wertvollen Eigentümlichkeiten der Naturbutter, das Schäumen, Bräunen und Ausbleiben des Spritzens beim Braten, sowie das eigentümliche, angenehme Brataroma der Butter zu verleihen, hat leider noch immer nicht zur völligen Erreichung dieses Ziels geführt. Das beste Produkt scheint immer noch das patentierte Bernegausche Verfahren zu liefern, welches in dem Zusatz von geringen Mengen Eigelb und Zucker zur Margarine besteht. Diese Erkenntnis hat neuerdings zwei Erfinder veranlaßt, sich einzelne Bestandteile

des Eigelbs als Zusätze zur Margarine patentieren zu lassen. Nach D. R. P. 127376 werden der Margarine auf 1 kg 1 g Cholesterin oder Cholesterinester zugesetzt. Nach D. R. P. 142397 verwendet man zu demselben Zweck 0,005 bis 0,2 % Lecithin. — Nach einem anderen Patent (D. R. P. 128729) werden zur Herstellung des Aromas der Margarine die aus Butter gewonnenen flüchtigen Fettsäuren zugesetzt. — Um der Margarine das Aussehen und die Konsistenz von Naturbutter zu verleihen, setzt man nach D. R. P. 124410 den als Rohmaterial dienenden Fetten in geschmolzenem Zustande pflanzliches oder tierisches Wachs zu. — Nach D. R. P. 135081 stellt man eine stickstoffreie, haltbare Margarine derart dar, daß man dem Oleomargarin statt der Milch die durch direkte Destillation der Milch oder der Milchprodukte mittels Wasserdampf gewonnenen flüchtigen Produkte bemischt, da diese den Geruch und Geschmack der Milch besitzen. In dem Destillat finden sich hauptsächlich die Aldehyde, wie Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und Capronaldehyd. Man kann daher auch den Geschmack der Margarine durch Beigabe der genannten Aldehyde neben dem Destillat erhöhen und den Buttergeruch und -geschmack überhaupt durch Beigabe eines Gemisches der genannten auf synthetischem Wege gewonnenen Aldehyde ohne Beigabe des Milchdestillates zu der Margarine erzeugen. (Eine solche parfümierte Wassermargarine wird natürlich weder schäumen noch bräunen und stark spritzen. Ref.) — Kokosfett wurde früher kaum oder nur in sehr beschränktem Maße in der Margarinefabrikation verwendet, da die so hergestellten Produkte wenig haltbar waren und bald einen unangenehmen Geschmack annahmen. Neuerdings taucht jedoch häufig kokosfettartige Margarine auf. Nach Pollatschek<sup>113)</sup> wird Kokosfett heute bei der Herstellung der Margarine überall mit verwendet; bei der Benutzung von gut raffiniertem, neutralem Kokosfett wird man stets haltbare Produkte erzielen. Vor allem hat man dafür zu sorgen, daß die Kokosbutter so wenig wie möglich mit wässrigen und namentlich sauren Flüssigkeiten in Berührung kommt, damit sie nicht ranzig wird. Verf. empfiehlt als besonders zweckmäßig, das Kokosfett im dickflüssigen Zustand der fertig gekneteten Margarine zuzusetzen. — Ein solcher Kokosfettzusatz macht, wie Beythien<sup>114)</sup> und andere Autoren beobachtet haben, den Nachweis unmöglich, ob der Margarine mehr als die gesetzlich gestattete Menge Butterfett zugesetzt worden ist. — Eine Methode zum Nachweis kleiner Mengen (0,3 % und weniger) Eigelb in Margarine hat Fendler<sup>115)</sup> ausgearbeitet. Verf. begründet sein Verfahren auf den Nachweis des Eigelbfarbstoffes und des Vitellins. Zum Nachweis des letzteren wird die bei 50° mit 2 % iger Kochsalzlösung hergestellte klarfiltrierte

<sup>113)</sup> Chem. Revue 10, 200—201.

<sup>114)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genusm. 1902, 856—858.

<sup>115)</sup> Desgl. 1903, 977—980.