

Das Abdestillieren des Äthers erfolgt durch Einstellen in Wasser von 50° am absteigenden Kühler. Wenn im Kühler kein Äther mehr kondensiert wird, nimmt man den Fraktionierkolben heraus und kühlt an der Wasserleitung. Hierauf wird im Exsikkator 5 Minuten scharf mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und darauf erstmalig gewogen. Dann wird der offene Kolben 5 Minuten in 50° warmes Wasser eingestellt, abgekühlt, 5 Minuten evakuiert und wieder gewogen. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis die Gewichtsabnahme weniger als 5% des Phenolgewichtes beträgt, was im allgemeinen nach dem zweiten oder dritten Male der Fall ist.

c) Reinphenolgehalt des Rohphenols.

Das Rohphenol wird unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge in Wasser gelöst und im Maßkolben auf ein passendes Volumen gebracht. Ein aliquoter Teil wird dann in der unter I beschriebenen Weise bromiert und aus dem Bromverbrauch der Reinphenolgehalt berechnet.

Ein uns neu zur Verfügung gestelltes Schwelwasser von Edderitz wurde in der beschriebenen Weise vollständig untersucht.

Versuch 29. Für jede Einzelbestimmung werden 50 ccm Schwelwasser verwandt, denen bei „Extraktion aus saurer Lösung“ 1 ccm 15%ige Schwefelsäure zugesetzt wurde.

1. Reinphenolbestimmung. Aus neutraler Lösung: 6,36 g/l (Phenolzahl). Aus saurer Lösung: 6,36 g/l (Phenolzahl).

2. Rohphenolbestimmung. Wir bringen den Trocknungsprozeß der neutral extrahierten Rohphenole diesmal ausführlich, um den gleichmäßigen Verlauf beim Arbeiten nach dem neuen Trocknungsverfahren zu zeigen. Späterhin muß das aus Platzmangel unterbleiben.

Tabelle IX.

Trocknung der Rohphenole	a		b	
	g Phe- nol im l	Gew.- verl. %	g Phe- nol im l	Gew.- verl. %
Aether, abdest., 5 Min. evak.	10,24	—	10,64	—
5 Min. auf 50° erw., 5 Min. evak.	8,88	13,3	9,22	13,3
5 " " 50° " 5 " "	8,22	7,4	8,38	9,1
5 " " 50° " 5 " "	7,96	3,2	8,05	3,9

Endgewicht der getrockneten Rohphenole.

Neutral extrahiert:

a) 7,96 g/l

b) 8,05 g/l

Mittel 8,00 g/l

Sauer extrahiert:

a) 10,86 g/l

b) 11,34 g/l

Mittel 11,10 g/l

3. Reinphenolbestimmung in den Rohphenolen.

Neutral extr. Rohphenole:

a) 5,19 g/l

b) 5,05 g/l

Mittel 5,12 g/l

= 81% d. dir. Best.

Sauer extr. Rohphenole:

a) 5,56 g/l

b) 5,41 g/l

Mittel 5,46 g/l

= 86% d. dir. Best.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus neutralem und angesäuertem Schwelwasser zeigt wieder die schon weiter oben (Versuch 6) in beiden Fällen gefundene völlige Übereinstimmung bei der Reinphenolbestimmung. Dagegen werden bei der Rohphenolbestimmung 3,1 g/l oder fast 40% mehr aus saurer Lösung extrahiert als aus der neutralen. Diese 3,1 g erweisen sich also als völlig unbromierbar, wie wir das oben für eine Anzahl Fettsäuren nachgewiesen hatten. Dementsprechend wird auch bei der Reinphenolbestimmung in den neutral wie in den sauer extrahierten Rohphenolen fast ganz das gleiche gefunden. Der geringe Mehrbefund im Reinphenolgehalt bei den sauer extrahierten Rohphenolen erklärt sich ohne weiteres durch einen prozentual geringeren Verdampfungsverlust an Reinphenolen bei der etwa 40% größeren Menge der sauer extrahierten Rohphenole; denn Phenolverluste sind auch bei der vorsichtigen Trocknung nach Erdmann-Dolch nicht ganz zu vermeiden. Sie betragen beim sauer extrahierten Rohphenol mit 5,46 g/l Reinphenolgehalt 14%, beim neutral extrahierten mit 5,12 g Reinphenol/l 19%, sind also wesentlich geringer als bei der Äthermethode. Nimmt man für den unbromierten Teil des Rohphenols den prozentual gleichen Trocknungsverlust an wie für den bromierten Teil, so ergibt sich für das untersuchte Schwelwasser eine extrahierbare Rohphenolmenge von

9,9 g/l aus neutraler Lösung

bzw. 12,9 g/l aus saurer Lösung.

Hiervon sind in beiden Fällen 6,36 g/l Reinphenole, so daß im ersteren Falle 3,54 g/l, im zweiten Falle 6,54 g/l nicht bromierbare saure Körper, also wohl überwiegend Fettsäuren, extrahiert wurden. [A. 91.]

(Fortsetzung folgt.)

Die ätherischen Öle des Huahuan (*Laurelia serrata*)¹⁾.

Von Prof. Dr. G. FESTER und J. SALGADO, Santa Fé.

(Eingeg. 8. Juli 1929.)

Wenn man beim Überschreiten der südlichen Kor-dillere von Ost nach West sich der Wasserscheide nähert, so überrascht im Gegensatz zu der sterilen pata-gonischen Meseta eine immer reichlicher werdende Vegetation, die auf der chilenischen Seite die Form des üppigsten Regenurwaldes annimmt. Dieser Wald, der in Flora und auch Fauna in manchem an den Urwald der Tropen erinnert, wird in den niederen Regionen besonders durch eine hochstämmige Buchenart, den Coihué (*Notofagus Dombeyi*), und den weißblühenden Muermo (*Eucryphia cordifolia*) gebildet, doch finden sich noch zahlreiche andere Baumarten, von denen die beiden Monimiaceen, der Laurel (*Laurelia aromatica* Juss.) und der Huahuan (*Laurelia serrata* Bert.) in erster Linie mit zur Waldbildung beitragen. Während

der Index Kewensis beide Arten als identisch ansieht, sind sie tatsächlich verschieden und leicht zu unter-scheiden, da *L. serrata* gezackte Blätter aufweist; auch zeigt ein 1889 von Schimmel & Co.²⁾ untersuchtes Laurelblätteröl eine höhere Dichte als das von uns aus den Huahuanblättern gewonnene. Beide Klassen sind in Mittelchile verbreitet, doch findet sich im Norden (bis zur Provinz Colchagua) fast ausschließlich *L. aroma-tica*, während *L. serrata* im Süden vorherrscht, und die Grenze ihres Verbreitungsgebietes etwa mit der Südgrenze der Provinz Llanquihue zusammenfällt³⁾. Neben den genannten Monimiaceen kommen in dem an-dinen Florengebiet noch andere Arten vor, welche äthe-rische Öle enthalten, so z. B. der Boldo (*Peumus Boldus*

²⁾ Gildemeister u. Hoffmann, 2. Aufl., II, 432.

³⁾ Vgl. K. Reiche, Grundzüge der Pflanzenverbreitung in Chile (Pflanzengeographische Monographien VIII, S. 78).

¹⁾ Vgl. die Mitteilung in dem Bericht von Schimmel & Co., 1927, S. 60.

Mol.), dessen Blätter ebenso wie die des Laurel in Chilo als Küchengewürz verwendet werden¹⁾).

Die beiden Öle aus den Blättern und der Rinde des Huahuan, die schon von Reichert²⁾ erwähnt werden, haben wir zum Gegenstand einer kleinen Studie gemacht an der Hand von Rohmaterial, das wir uns bei Gelegenheit eines Aufenthalts am Südufer des Lago Todos los Santos beschafft haben. Der Huahuan, der bald vereinzelt, bald in größeren Gruppen auftritt, bildet unter den übrigen Waldriesen verhältnismäßig kleine Individuen von etwa 10 bis 12 Meter Höhe, die sich beim Passieren des Urwaldes schon durch intensiven Geruch nach Safrol (auch etwas an Coriander erinnernd) verraten. Wir haben von einem frischgefällten Baum Blätter und Rinde entfernt, die dann in lufttrockenem Zustand nach Santa Fé transportiert wurden. Die Gewinnung der nur einige Millimeter starken Rinde macht keinerlei Schwierigkeiten; es gelingt auch, sie von dem lebenden Baum in Streifen abzuziehen, nachdem man sie mit dem „Machete“, dem Buschmesser, angeritzt hat. Das schöne weiße, ungemaserte Holz, das für leichte Konstruktionen Verwendung findet, enthält kaum ätherisches Öl.

Zur Destillation gelangten 8600 g Rinde, die noch 13,74% Wasser enthielt. Das geschrotete Material wurde in einem Drahtkorb in eine teilweise mit Wasser gefüllte Kupferblase eingehängt und mit direktem Feuer langsam destilliert. Auf dem Boden der Vorlage sammelten sich 202 g ätherisches Öl von olivgrüner Farbe, entsprechend einer Ausbeute von 2,35% (2,72% der wasserfreien Rinde). Von den Blättern wurden 1560 g mit 18,50% Wassergehalt in der gleichen Weise destilliert, wobei 48,1 g eines leichteren Öls von brauner Farbe erhalten wurden, entsprechend 3,08% Ausbeute (3,78% des wasserfreien Materials). Beide Öle unterscheiden sich auch durch den Geruch, indem das Rindenöl ausgesprochen safrolartig riecht, das Blätteröl auch etwas nach Coriander.

Die Fraktionierung von 20 cm³ des Rindenöls ergab folgende Werte:

Siedebeginn 200°	5,7 cm ³	236—240°
1,6 cm ³ 200—230°	6,1 cm ³	240—250°
4,3 cm ³ 230—236°	2,1 cm ³	Rückstand über 250°.

Das Öl selbst sowie die zweite und dritte Fraktion erstarren in Kältemischung, was neben Geruch und

¹⁾ Gildemeister, II, 431; Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, Aufl. III, 500.

²⁾ Sociedad Científica Alemana, Patagonia, Buenos Aires 1917, S. 414.

Siedeverhalten beweist, daß das Öl in der Hauptsache aus Safrol besteht.

Die Destillation von 10 cm³ des Blätteröls ergab:

Siedebeginn 180°	2,3 cm ³	210—235°
5,7 cm ³ 180—210°	1,9 cm ³	Rückstand über 235°

Das Öl und seine Fraktionen erstarren nicht in Kältemischung, woraus hervorgeht, daß der Safrolgehalt geringer als bei dem Rindenöl ist. Das Blätteröl zeigt ferner im Gegensatz zum Rindenöl einen geringen Schwefelgehalt, der in der Ätznatron-Salpeterschmelze nachgewiesen wurde; vermutlich ist durch diesen Schwefelgehalt der etwas unangenehme, corianderartige Geruch bedingt.

Die Bestimmung der üblichen Konstanten beider Öle ergab folgende Werte³⁾:

Rindenöl: Dichte 15° 1,0426. Brechungsindex 20° 1,52182. Säurezahl 0. Esterzahl 6,9.

Blätteröl: Dichte 15° 0,9469. Brechungsindex 20° 1,49632. Optisches Drehungsvermögen —12° 30'. Säurezahl 1,4. Esterzahl 9,3.

Hinsichtlich der wirtschaftlich-technischen Möglichkeit einer fabrikatorischen Gewinnung der Öle an Ort und Stelle ist zu berücksichtigen, daß das Sassafrasöl, Campheröl und Safrol, mit denen das Huahuanöl in Konkurrenz zu treten hätte, zu den billigsten ätherischen Ölen überhaupt gehören. Andererseits ist das Rohmaterial in Südchilo überreichlich vorhanden, und die Arbeitslöhne sind sehr gering. Das Fällen der Bäume wird sowieso zur Gewinnung von Kulturland in großem Maßstabe ausgeführt, und die gleichen Waldarbeiter können mit dem Entrinden und Abtransport von Blättern und Rinde befaßt werden. Mit Rücksicht auf den geringen Wert des Öles und die nicht allzu große Ausbeute müssen naturgemäß Destillierbehälter von großem Fassungsraum Verwendung finden; am zweckmäßigsten wären wohl große Behälter aus Coihuéholz, von ähnlicher Form, wie sie die Sassafrasölindustrie benutzt, oder auch betonierte Gruben, wie man sie in Australien zur Destillation von Eucalyptusblättern verwendet.

[A. 128.]

³⁾ Das Drehungsvermögen des Rindenöls, das von uns wegen der dunklen Farbe nicht bestimmt wurde, ist nach Schimmel & Co., Ber. 1927, 60 gleich —2° 5'. Im übrigen zeigen die Bestimmungen der Firma nur geringe Abweichungen von unseren Resultaten. Bei der Gelegenheit sei auch noch darauf aufmerksam gemacht, daß es uns zweckmäßig erscheint, bei der Bestimmung von kleiner Säure- und Esterzahl n_{10} -Lösungen zu verwenden, anstatt der üblichen $n_{1/2}$ -Säure und -Lauge, von der z. B. im Falle des Blätteröls nur wenige Tropfen zur Bindung der freien Säure des Öls nötig sind.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Konduktometrische Titration von Lösungen der Natriumsalze der niederen Fettsäuren.

Von Dr. M. GEHRKE und Dr. H. H. WILLRATH.

Aus dem Hauptlaboratorium der Schering-Kahlbaum A.-G.

(Eingeg. 15. Juni 1929.)

Für die Bestimmung der Adsorbierbarkeit von fettsauren Natriumsalzen, die wir im Rahmen einer größeren Arbeit auf Veranlassung von Prof. Schöeller ausführen, war eine Methode notwendig, deren Genauigkeit nicht nur ausreichen mußte, um Lösungen von $1/10$ - und $1/100$ -Normalität einzustellen, sondern es auch erlauben sollte, mit Sicherheit aus den Konzentrationsunterschieden vor und nach der Behandlung mit Adsorptionsmitteln Schlüsse zu ziehen. Außerdem wurde an die Methode die Anforderung gestellt, daß sie für die

Natriumsalze der verschiedenen niederen Fettsäuren gleich gut anwendbar sei. Eine allgemeine Bestimmungsmethode für diese Stoffe ist bisher nicht bekanntgeworden. Für einzelne Säuren sind dagegen Bestimmungsmethoden beschrieben.

Die Ameisensäure z. B. läßt sich nach dem Verfahren von Porter und Ruysson¹⁾ recht gut bestimmen, indem man von ihrer Eigenschaft Gebrauch

¹⁾ Porter u. Ruysson, Compt. rend. Acad. Sciences 82, 1504 [1876].