

Ueberschuss von Sauerstoff eine Reduktion unterhalb NO einzutreten, wenn man bei Gegenwart von Wasser arbeitet, was für den Schwefelsäure-Kammerprocess sehr wichtig ist.

V. Stickstoff, schweflige Säure, Sauerstoff und Schwefelsäure von 1.32 specifischem Gewicht. Das Gasgemenge enthielt 18.9 pCt. NO, 34.4 pCt. SO<sub>2</sub>, 44.7 pCt. Sauerstoff, 2.6 pCt. Stickstoff. Es zeigte sich keine merkliche Menge von Stickoxydul und eine so geringe Menge von überschüssigem Stickstoff, dass ich gerade hier mit Sicherheit behaupten darf, es habe sich kein solcher in der Reaktion gebildet.

VI. Dieselben Gase und Schwefelsäure von 1.455 spezifischem Gewicht. Die meisten Versuche misslangen durch Unreinheiten während der analytischen Operationen u. s. w., so dass schliesslich nur ein Versuch zu Ende geführt war, als die Arbeit aus äusseren Rücksichten zunächst abgebrochen werden musste. Hierbei war ganz sicher keine Stickstoffbildung eingetreten; dagegen zeigte das analytische Verfahren (Absorption durch absoluten Alkohol) eine geringe Menge Stickoxydul (1.6 pCt.). Ich möchte jedoch selbst die Bildung dieser geringen Menge N<sub>2</sub>O bezweifeln, da sie mit den Ergebnissen der Versuchsreihen III und V in so direktem Widerspruch steht, dass ein einzelner Versuch um so weniger für entscheidend gelten kann, als nothgedrungen eine so unvollkommene Bestimmungsmethode angewendet werden musste. Ich fühle mich verpflichtet, jenes eine Resultat nicht zu verschweigen; sollte jedoch bei zahlreicherer, weiteren Versuchen die Bildung von N<sub>2</sub>O nicht beobachtet werden, so wird man wohl jenes einzelne Resultat als durch einen Versuchfehler gefälscht ansehen dürfen.

Zum Schlusse darf ich nicht unterlassen, des unermüdlichen und sehr werthvollen Beistandes, welchen mir Hr. H. Schäppi bei dieser Untersuchung geleistet hat, mit bestem Danke zu gedenken.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

#### 424. G. Lunge und Th. Steinkauler: Ueber die in den Sequoja-Nadeln enthaltenen Körper.

(Eingegangen am 24. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben im XIII. Jahrgange dieser Berichte S. 1656 eine Mitteilung über obigen Gegenstand gemacht und einen von uns isolirten neuen Kohlenwasserstoff, das Sequojen, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>, beschrieben. Wir erlauben uns nun, der Gesellschaft einige weitere Mittheilungen hierüber zu machen, müssen aber von vornherein den unvollständigen

Charakter unserer Untersuchung mit der sehr geringen Menge und schwierigen Beschaffung des Materials entschuldigen.

Was das Sequojen selbst betrifft, so müssen wir zunächst constatiren, dass demselben nicht, wie wir früher annahmen, der Geruch nach den Nadeln der Sequoja (welcher die HH. Fröbel & Co. in Zürich darauf geführt hatte, dass hier vielleicht ein neuer Körper vorliege, in Folge wovon sie uns das Untersuchungsmaterial zur Verfügung stellten) zukommt. Vielmehr röhrt dieser Geruch von Spuren der ölichen Körper, namentlich jedenfalls des unten zu beschreibenden Sequoja-Terpens her, welche trotz vielfachen Umkristallisirens und constant bleibenden Schmelzpunktes dem Sequojen anbinden; denn eine mehrere Monate aufbewahrte Probe des letzteren hatte ihren Geruch vollkommen verloren. Ueber die Reaktionen des Sequojens wurde im weiteren Folgendes ermittelt.

Dasselbe ist unlöslich in Alkalien sowie in kalter concentrirter Schwefelsäure; beim Erwärmen löst es sich in letzterer unter Braunkärbung. Mit Pikrinsäure liefert es schöne rothe Nadeln. Rothe rauchende Salpetersäure erzeugt daraus eine gelbrothe Verbindung, welche aus Aether kristallisiert. Durch Behandlung mit einer sauren Lösung von übermangansaurem Kali entstehen daraus farblose spießige Krystalle. Diese Versuche konnten nur mit äusserst wenig Substanz angestellt werden, weil das Hauptgewicht auf die Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung gelegt wurde, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob ein neues Diphenylenmethan vorliege. Es wurde daher hierzu mehr Substanz verwendet und absichtlich genau nach der von Barbier gegebenen Vorschrift verfahren. Barbier hat dabei Diphenylenketon,  $C_{13}H_8O$ , Schmelzpunkt  $84^\circ$  und Fluorencinon,  $C_{13}O_8O_2$ , Schmelzpunkt  $182^\circ$ , erhalten; Fittig und Schmitz (Annalen Bd. 193, S. 194) konnten bei genau gleicher Behandlung nur ersteren, aber nicht letzteren Körper erhalten. Unsere Substanz wurde in 3—4 Theilen Eisessig gelöst, mit dem doppelten Gewicht Chromsäure, gleichfalls in 3—4 Theilen Eisessig gelöst, versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der dabei auftretenden Gasentwickelung wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich eine gelbe Masse in grossen Flocken ausschied, die nach dem Abfiltriren und Trocknen mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wurde. In Alkohol, Aether und Chloroform war sie leicht löslich; etwas schwieriger in Schwefelkohlenstoff und in einer Mischung von Petroleumäther und Benzol; am schwersten, nur nach längerem Erhitzen, in Benzol allein. Aus der Lösung in letzterem schied sich beim Erkalten sofort eine gelbe krystallinische Masse aus, die nach dem Trocknen feine seidenglänzende Prismen darstellte. Aus der Mutterlauge hiervon schied sich bei völligem Verdunsten die weitaus grössere Menge des Reaktionsproduktes als klebrige, rothgelbe Masse

aus, die trotz mehrfacher Versuche nicht krystallinisch erhalten werden konnte, weshalb von einer Untersuchung derselben Abstand genommen werden musste.

Das oben erwähnte krystallinische Produkt wurde leider in so geringer Menge erhalten, dbss nur eine Verbrennung gemacht werden konnte, und zwar nur mit ca. 0.1 g Substanz. Dass man darum nicht mit Sicherheit eine Formel ableiten kann, liegt auf der Hand; wohl aber genügt, da die Verbrennung normal verlief, das Resultat zur Entscheidung davon, dass weder Fluorencinon noch Diphenylenketon vorliegen, dass aber das Sequojen keinesfalls mit dem Fluoren identisch ist.

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{13}H_{10}O_2$	$C_{13}H_8O_2$	$C_{13}H_8O$
C	76.55	78.7	79.5	86.66 pCt.
H	4.46	5.0	4.0	4.45 -

Am wahrscheinlichsten (aber allerdings nicht sicher) ist die erste Formel; völlig ausgeschlossen die letzte. Auch für die Formel  $C_{13}H_8O_2$  stimmt die Analyse durchaus nicht, und ebensowenig die Krystallform und der Schmelzpunkt, welcher um  $170^{\circ}$  liegt, aber nicht genau ermittelt werden konnte, weil die Substanz sich beim Schmelzen zum Theil unter Verkohlung zersetzt. In Alkalien war das Produkt unlöslich, also vermutlich keine Säure.

Dass das Sequojen noch viel weniger als mit dem Fluoren etwa mit einem der Diphenylenmethane von Carnelley (Journ. Chem. Soc. 37, 701) oder dem Benzhydrolen von Linneemann (Annal. 133, 1) identisch ist, geht aus einer Vergleichung der Eigenschaften mit voller Bestimmtheit hervor. Seine Individualität ist demnach als festgestellt zu erachten.

Dass neben dem Sequojen bei der Destillation erhaltene flüssige Produkt, ein rothbraunes Oel, wurde durch wiederholte fraktionirte Destillation in folgende drei Theile zerlegt.

1. Ein farbloses Oel, bei  $155^{\circ}$  siedend, vom specifischen Gewicht 0.8522 bei  $15^{\circ}$ , von angenehmem, terpentinartigem Geruch und brennendem Geschmack. Dieses bildete die grösste Menge des gesammten Destillationsproduktes aus den Nadeln der Sequoja. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_6$
	I.	II.	
C	86.09	87.90	88.20 pCt.
H	12.68	12.30	11.80 -

Die Dampfdichtebestimmung nach der Luftverdrängungsmethode von V. Meyer im Diphenylaminbade ergab, auf H = 1 bezogen, 69.67, während  $C_{10}H_6$ : 68 verlangt. Es liegt also in der That ein Terpen vor, aber ein neues, welches sich von den bisher beschrie-

benen nicht nur durch seinen eigenthümlichen Geruch, sondern auch durch sein Verhalten im polarisirten Lichte unterscheidet. Nach Beobachtungen mit einem Wild'schen Polaristrobometer dreht eine Säule von 20 cm Länge die Polarisationsebene im Natronlichte bei  $15^{\circ}$  um  $40^{\circ}$  nach rechts, also  $[\alpha] = 23,8$ , was von allen anderen Terpenen (vergl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 222) abweicht. Das Sequoja-Terpen muss also als ein neues angesehen werden. Es verbält sich im übrigen ganz wie seine Isomeren und bildet auch mit trockenem Salzsäuregas weisse, kampherartige Nadeln, analog dem gewöhnlichen Terpentinöl.

2. Ein farbloses, bei längerem Aufbewahren etwas gelb werdendes Oel von stark aromatischem Geruch, an den des Pfeffermünzöls erinnernd, und von äusserst brennendem Geschmacke. Siedepunkt  $227-230^{\circ}$ ; spec. Gew. 1.0450. Es besitzt eine schwache positive Drehung, etwa  $+6^{\circ}$ , aber zu einer genauen Bestimmung derselben reichte das vorliegende Material nicht hin. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für
	I	II
C	76.284	76.313
H	6.804	7.213

$C_{18}H_{20}O_3$

Das Oel ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig; unlöslich in Natronlauge, ein wenig löslich beim Erwärmen mit Ammoniak; beim Erwärmen trübt sich diese Lösung milchig. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid zeigte sich keine Entwicklung von Salzsäure; mit ammonikalischer Silberlösung erwärmt, entstand kein Silberspiegel, noch wurde überhaupt Silber reducirt. Metallisches Natrium bewirkte keine Gasentwicklung. Ein Oxydationsversuch mit Chromsäure in Eisessiglösung gab kein greifbares Resultat. Diese negativen Reaktionen liessen sich aus Mangel an Material nicht durch Versuche in etwas grösserem Maassstabe ergänzen, so dass ein Schluss auf den Charakter dieser Substanz nicht gezogen werden kann.

3. In ganz geringer Menge, so dass eine Untersuchung ausgeschlossen war, wurde ein schweres, gelbliches Oel von brenzlich-aromatischem Geruche erhalten, welches zwischen  $280-290^{\circ}$  siedete. Seine Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denjenigen des vorigen Oeles.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.