

463. Bruno Grosser: Ueber das ätherische Oel der Früchte von *Coriandrum sativum*.

Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

(Eingegangen am 28. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das ätherische Oel der Früchte von *Coriandrum sativum*, dessen Untersuchung ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Poleck im Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität Breslau ausführte, gehört nach den bisher darüber veröffentlichten Untersuchungen der Gruppe der Terpenhydrate an.

Es ist zuerst von Trommsdorff¹⁾, dessen Abhandlung mir leider nicht zugänglich war, und dann, und zwar im Jahre 1852 von A. Kawalier²⁾ untersucht worden.

Das specifische Gewicht des von K. untersuchten Oels war bei 14° R. 0.871, der Siedepunkt 150°.

Das über Chlorcalcium getrocknete Oel gab in zwei Analysen

	I.	II.
C	77.62	78.01 pCt.
H	11.64	11.69 -

Dann wurde das Oel bei einer Temperatur, bei der es nicht zum Sieden kam, abgedunstet; der zuletzt übergehende Theil wurde analysirt und gefunden

C	77.73 pCt.
H	11.63 -

und daraus die Formel $C_{10}H_{18}O$ abgeleitet.

Ein aus einer anderen Quantität Coriander mit Wasserdämpfen destillirtes Oel gab bei der gleichen Behandlungsweise vor (I) und nach (II) der nochmaligen Destillation bei der Analyse die Zahlen:

	I.	II.
C	85.67	85.47 pCt.
H	11.58	11.59 -

wonach es der Formel $C_{40}H_{66}O = 4(C_{10}H_{16})H_2O$ entspricht.

Ausserdem erhielt Kawalier durch Einwirkung von Salzsäuregas auf durch Eis gekühltes Oel eine flüssige Chlorwasserstoffverbindung, der er die Formel $C_{40}H_{70}Cl_4O = 4(C_{10}H_{16}HCl)H_2O$ giebt.

Durch wiederholte Destillation des Corianderöls über Phosphorsäureanhydrid wurde ein widerlich riechendes Terpen erhalten.

Dies sind die Originalangaben Kawalier's.

¹⁾ Trommsdorff, Arch. d. Ph. 2., Bd. 2, 114,

²⁾ Ph. Centralbl. 1852, 746. — Journ. f. pr. Ch., Bd. 58, 226. — Arch. d. Ph., Bd. CXIII (CXXIII). 178. — Sitz.-Ber. d. Kais. Academie d. Wissenschaften, Bd. IX.

Nun findet sich im Handwörterbuch der Chemie (2. Aufl.) von v. Fehling unter Bezugnahme auf die Kawalier'sche Arbeit folgende Angabe:

„Das Corianderöl ist ein Gemenge verschiedener Oele, es enthält ein flüchtiges sauerstoffhaltendes und ein weniger flüchtiges sauerstoffarmes, oder wahrscheinlich sauerstofffreies Oel. Das rohe Oel fängt bei 150° an zu siedend, der Siedepunkt bleibt aber nicht constant; zuerst geht ein Oel über, welches der Formel $C_{10}H_{18}O$ entspricht, also isomer mit dem Borneocamphor, in dem weniger flüchtigen Antheil des Oels fand Kawalier weniger als 3 pCt. Sauerstoff, wonach es der Formel $C_{40}H_{66}O$ entspricht.“

Kawalier erwähnt dagegen in seiner Arbeit ausdrücklich, dass das zuerst Abgedunstete dieselbe Zusammensetzung wie das zuletzt Abgedunstete hat.

Fraktionirt hat Kawalier überhaupt nicht, sondern die Oele zweier verschiedenen Darstellungen untersucht, denen er allerdings die oben angeführten Formeln giebt.

Die gleiche Angabe, wie in dem Handwörterbuch der Chemie findet sich in dem „Ausführlichen Lehrbuch der organischen Chemie“ von Kolbe, III. Bd. II. Abth. bearbeitet von v. Fehling, jedoch ohne Bezugnahme auf die Kawalier'sche Untersuchung.

Das von mir in Untersuchung genommene Corianderöl, unter Garantie seiner Reinheit von Gehe & Co. in Dresden bezogen, war durch die Zuvorkommenheit genannter Firma auf Ansuchen des Hrn. Prof. Poleck frisch bereitet worden und bestand die Gesamtmenge desselben in 600 g.

Das specifische Gewicht des Oels betrug bei $15^{\circ} C$. 0.8719, eine Zahl, die mit der von Kawalier ermittelten 0.871 sehr nahe übereinkommt, während Trommsdorff für das von ihm untersuchte Oel ein specifisches Gewicht von 0.859 angiebt.

Das Oel gab in dem ein Decimeter langen Rohr des Wildschen Polaristrobometers eine Linksdrehung von 80.66° .

Hieraus berechnet sich

$$\text{bei } t = 15^{\circ} C.$$

$$\alpha_D = -92.55^{\circ}.$$

Das Brechungsvermögen wurde mit Hilfe des Abbé'schen Refraktometers bestimmt und zu 1.464 gefunden.

Zwei Elementaranalysen des rohen Oels gaben die nachstehenden Resultate:

I. 0.2450 g Substanz gaben 0.7025 g CO_2 , 0.2582 g H_2O

II. 0.3225 g Substanz gaben 0.9248 g CO_2 , 0.3381 g H_2O

	I.	II.
C	78.15	78.21 pCt.
H	11.71	11.65 -

Es sind dies Zahlen, welche mit den von Kawalier für das zuerst untersuchte Oel gefundenen sehr nahe übereinstimmen. Die Angabe Kawalier's, dass das Oel unterhalb seines Siedepunkts sich unzersetzt verflüchtigt, kann ich ebenfalls bestätigen.

Um die von H. v. Fehling¹⁾ erwähnten, durch fraktionirte Destillation abzuscheidenden Oele zu erlangen, wurde ein Theil des rohen über Chlorcalcium getrockneten Corianderöls der fraktionirten Destillation unterworfen.

Das Sieden begann bei 150° und resultirten neun Fraktionen, von denen zwei, nämlich 165—170° und 190—196° in beträchtlicherer Menge erhalten wurden; aus 100 g Rohöl etwa 25.0 g der Ersteren und 30.0 g der Letzteren.

Die Destillation wurde in vollkommen trocknen Geräthschaften ausgeführt und beim Beginn des Siedens, von 150—170°, die Beobachtung gemacht, dass das Destillat milchig trübe überging, indem eine Abspaltung von Wasser eintrat, während sie über der Temperatur von 170° wieder vollkommen aufhörte.

Die Analyse der Fraktion 190—196° ergab folgende Resultate:

- I. 0.4519 g Substanz gaben 1.2962 g CO₂, 0.4631 g H₂O
- II. 0.4460 g Substanz gaben 1.2745 g CO₂, 0.4456 g H₂O
- III. 0.3625 g Substanz gaben 1.0362 g CO₂, 0.2818 g H₂O

Es folgt hier die Zusammenstellung der Analysen des Rohöls mit denen der Fraktion 190—196°:

	Rohöl		Fraktion 190—196°		
	I.	II.	I.	II.	III.
C	78.15	78.21	78.1	77.9	77.95 pCt.
H	11.71	11.65	11.3	11.6	11.7 -
O	10.14	10.14	10.6	10.5	10.35 -

Diese Zahlen ergeben als einfachsten Ausdruck die Formel C₁₀H₁₈O, welche verlangt:

C	77.92 pCt.
H	11.69 -
O	10.39 -

Die Analysen des Oels der Fraktion 165—170° ergaben folgende Resultate:

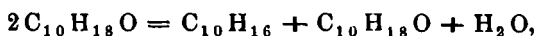
- I. 0.2260 g Substanz gaben 0.18785 g C, 0.026977 g H
- II. 0.3215 g Substanz gaben 0.2665 g C, 0.03794 g H

¹⁾ Dessen Handwörterbuch der Chemie.

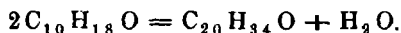
	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{34}O$
	I.	II.	
C	83.1	82.88	82.76 pCt.
H	11.93	11.81	11.72 -
O	4.97	5.31	5.56 -

Aus den hier angeführten Daten geht hervor, dass das Corianderöl eine Zusammensetzung besitzt, für welche die Formel $C_{10}H_{18}O$ der einfachste Ausdruck ist, dass ferner das Corianderöl nur unter 150° unzersetzt flüchtig ist, während sich beim Erhitzen über 150° , mit beginnendem Sieden, Wasser abspaltet und zwischen 165 und 170° ein Oel übergeht, dessen Analyse zu der Formel $C_{20}H_{34}O$ führt; der höher siedende Antheil ($190 - 196^{\circ}$) hat wieder die Zusammensetzung des rohen Oels.

Für die Abspaltung des Wassers sind zwei Fälle möglich. Entweder die Reaktion erfolgt nach der Gleichung



wobei sich annehmen lässt, dass der Siedepunkt der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ durch das entstandene Terpen soweit herabgedrückt wird, dass beide zusammen überdestilliren, oder aber es verläuft die Reaktion in der Weise, dass sich aus zwei Molekülen $C_{10}H_{16}O$ ein Molekül Wasser abspaltet, indem $C_{20}H_{34}O$ entsteht



Bevor ich darauf eingehe, welcher von beiden Fällen hier vorliegt, will ich nicht unterlassen zu erwähnen, dass das Verhalten des Corianderöls im direkten Widerspruch zu den v. Fehling'schen Angaben¹⁾ steht, wonach das Oel einen flüchtigeren sauerstoffreicheren und einen weniger flüchtigen sauerstoffärmeren Antheil enthält, denn gerade der höher siedende Theil ($190 - 196^{\circ}$) ist der an Sauerstoff reichere, während der niedriger siedende den geringeren Sauerstoffgehalt besitzt.

Sodann müsste man, falls das Corianderöl ein Gemenge von $C_{10}H_{18}O$ mit einer sauerstoffärmeren, resp. sauerstofffreien Verbindung wäre, annehmen, dass das Rohöl, dessen Analyse auch zu der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ führt, trotz des Trocknens über Chlorcalcium noch Wasser enthalten habe, da ja sonst die Kohlenstoffbestimmung im Rohöl wesentlich höher ausgefallen sein würde.

Die Annahme eines Wassergehalts wird aber dadurch hinfällig, dass erst über 150° beim Sieden des Oels Wasser auftrat, während etwa vorhandenes fertig gebildetes Wasser, wenn auch nicht bei 100° , so doch jedenfalls weit unter 150° übergegangen sein müsste.

¹⁾ Kolbe, Lehrb. Bd. III Abth. II bearb. v. H. v. Fehling. — Fehling, Handwörterbuch der Chemie.

Das Corianderöl sowohl, wie die bei 190—196° siedende Fraktion des Oels lösen sich vollständig und ohne Veränderung in kalter alkoholischer Schwefelsäure, eine Eigenschaft, die sie mit dem von Flawitzky dargestellten Monohydrat des linksdrehenden Terpentins¹⁾ theilen. — Es wurde eine Mischung von

2 Theilen 90 pCt. Alkohol und

1 Theil Schwefelsäure spec. Gew. 1.840 auf

2 Theile Oel angewendet.

Das Oel der Fraktion 165—170° zeigt ein etwas abweichendes Verhalten. — Es löst sich zwar unter den gleichen Bedingungen ebenfalls vollständig klar, aber schon nach wenigen Minuten beginnt eine Trübung der Lösung und beim Stehen scheidet sich nach einigen Stunden eine Oelschicht ab, die sich bei näherer Prüfung als ein Terpen erwies.

Es wurden nun molekulare Mengen von $C_{10}H_{18}O$ (Frakt. 190 bis 196°) und von dem Terpen $C_{10}H_{16}$, das auf dem weiter unten beschriebenen Wege aus Corianderöl dargestellt war, mit einander gemischt und in derselben Weise mit alkoholischer Schwefelsäure behandelt.

Das Gemenge löst sich darin überhaupt nicht klar, indem das Terpen von vornherein ungelöst bleibt, der beste Beweis dafür, dass die Fraktion 165—170° ein Gemenge von $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}$ nicht sein kann.

Die Annahme, dass hier wirklich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O$ vorliegt, wird noch weiter unterstützt durch den Umstand, dass bei wiederholter vorsichtiger Destillation der bei weitem grösste Theil zwischen 168 und 170° übergang, der Siedepunkt also ziemlich constant war und dass bei mehreren der weiter unten angeführten Operationen, nämlich der Einwirkung von Essigsäure und beim Spalten der Natriumverbindung des Oels, eine Verbindung von der Zusammensetzung, die der genannten Formel entspricht, und von dem Siedepunkt 170° erhalten wurde.

Ganz neuerdings, nach Abschluss meiner Arbeit, gelangte, ebenfalls von Gehe & Co. in Dresden, eine Quantität Corianderöl in meine Hände, das, von derselben Darstellung stammend, sich von dem zuerst bezogenen Oel durch eine etwas dunklere, mehr gelbliche Färbung unterschied.

Dasselbe zeigte ein etwas geringeres Drehungsvermögen, nämlich

$$\alpha_D = -88.4$$

und ein spezifisches Gewicht von 0.8720.

¹⁾ Flawitzky, diese Berichte XII, 2354.

Bei ätherischen Oelen ist man in erster Linie geneigt, die Veränderungen, die sie beim Aufbewahren erleiden, einem Oxydationsprocess zuzuschreiben; die Analysen des Oels führten aber zu Zahlen, welche für den vorliegenden Fall diese Annahme widerlegen.

I. 0.2855 g Substanz gaben 0.8140 g CO_2 , 0.3025 g H_2O

II. 0.3135 g Substanz gaben 0.8063 g CO_2 , 0.3304 g H_2O

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$
	I.	II.	
C	77.96	77.97	77.92 pCt.
H	11.76	11.71	11.69 -
O	10.28	10.32	10.39 -

Das Oel zeigte gegen alkoholische Schwefelsäure genau das Verhalten des Oels erster Sendung, indem es sich unter den oben angegebenen Bedingungen klar löste, indess zeigte sich schon nach kurzer Zeit eine geringe Trübung der Mischung, so dass man dadurch zu der Annahme gedrängt wird, dass schon beim blossen Aufbewahren des Corianderöls eine geringe Wasserabspaltung eintritt, indem dadurch Spuren der Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ gebildet werden.

Verhalten des Corianderöls gegen höhere Temperaturen.

Von Kawalier ist festgestellt worden, dass das Corianderöl durch wiederholte Destillation über Phosphorsäureanhydrid unter Wasserabspaltung ein Terpen bildet und diese Angabe wird durch einen Versuch, den Hr. P. Richter, bevor ich die vorliegende Arbeit übernahm, im hiesigen Laboratorium ausführte, bestätigt.

Da das Oel bei der Destillation eine so weitgehende Wasserabspaltung nicht gezeigt hatte, war es interessant zu ermitteln, ob überhaupt durch blosses Erhitzen vollkommene Wasserabscheidung bis zur Terpenbildung zu erreichen sei.

Es wurden 6.0 g Oel im zugeschmolzenem Rohr 48 Stunden lang auf 200° erhitzt.

Schon nach kurzer Wärmeeinwirkung zeigte sich die Abscheidung von Wassertröpfchen, deren Menge sich im weiteren Verlauf der Operation bedeutend vermehrte.

Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, die Oelschicht vom Wasser getrennt, getrocknet und analysirt;

I. 0.3146 g Substanz gaben 1.0130 g CO_2 , 0.3375 g H_2O

II. 0.4235 g Substanz gaben 1.3650 g CO_2 , 0.4546 g H_2O

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C	88.23		87.82	87.91 pCt.
H	11.77		11.92	11.90 -

Der hier gebildete Kohlenwasserstoff ist übrigens nicht reines Terpen $C_{10}H_{18}$, sondern es liegt ein Gemenge von $C_{10}H_{18}$ mit polymeren Modifikationen vor, wie aus dem von 164 bis über 360° steigenden Siedepunkt hervorgeht.

Ich unterliess eine nähere Untersuchung des Gemenges, weil es mir nur darauf ankam, zu konstatiren, ob durch blosses Erhitzen vollständige Wasserabspaltung, wie dies in der That der Fall ist, erreicht wird.

Einwirkung von Natrium.

Beim Zusammenbringen von metallischem Natrium mit Corianderöl trat Wasserstoffentwicklung ein und nach mehrtägiger Einwirkung hatte sich das Ganze in eine gelbbraune Salzmasse verwandelt, die nun von dem eingeschlossenen überschüssigen Natrium getrennt und durch Abpressen zwischen Fliesspapier von dem noch anhängenden Oel möglichst befreit wurde. — Die letzten Spuren des Oels wurden durch Abwaschen mit Aether entfernt.

Eine Natriumbestimmung, die mit 1.2335 g der Substanz ausgeführt wurde, ergab 0.3805 g Na_2CO_3 .

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{17}ONa$
Na	13.38	13.03 pCt.

Hierdurch gewinnt die Vermuthung, dass sich eine dem Borneolnatrium analoge Verbindung gebildet habe, sehr an Wahrscheinlichkeit.

Zudem würde ein etwa entstandenes Gemenge von Natriumhydroxyd und Terpen das letztere an Aether abgeben haben.

Es wurde nun, um die Rückbildung von $C_{10}H_{18}O$ zu versuchen, die Salzmasse durch verdünnte Salzsäure gespalten. Dabei schied sich eine Oelschicht ab, die gewaschen und vorsichtig, unter Vermeidung des Siedens, rektificirt wurde.

Bei der Analyse dieser Substanz, die sich in alkoholischer Schwefelsäure klar löste, während nach einiger Zeit Trübung der Lösung eintrat, wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. 0.2400 g Substanz gaben 0.7269 g CO_2 , 0.1974 g H_2O
 II. 0.3155 g Substanz gaben 1.0221 g CO_2 , 0.3345 g H_2O

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{14}O$
C	82.5	82.61	82.76 pCt.
H	11.9	11.78	11.72 -
O	5.6	5.61	5.52 -

Der Siedepunkt der Substanz liegt bei 168—170°.

Eine Rückbildung von $C_{10}H_{18}O$ hatte somit nicht stattgefunden, sondern es war die auch bei der fraktionirten Destillation erhaltene Verbindung $C_{20}H_{34}O$ entstanden.

Bei der Behandlung des Corianderöls mit Natrium bei 150—170° am Rückflussekühler resultirte eine dunkelgefärbte Harzmasse, aus der sich nach dem Behandeln mit Salzsäure eine dickflüssige Oelschicht abschied, die bei der Rektifikation einen bei 178—180° siedenden Kohlenwasserstoff gab, während ein beträchtlicher Theil als dickflüssige, zähe Masse zurückblieb, deren Siedepunkt, wie der der Polyterebene, über 360° lag.

Die Analysen des bei 168—170° siedenden Antheils ergaben folgendes Resultat:

- I. 0.3260 g Substanz gaben 1.0508 g CO₂, 0.3471 g H₂O
 II. 0.4525 g Substanz gaben 1.1284 g CO₂, 0.4834 g H₂O

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₁₀ H ₁₆
C	87.91	88.1	88.23 pCt.
H	11.83	11.87	11.77 -

Es hatte somit bei der genannten Temperatur durch die Einwirkung des Natriums Wasserabspaltung bis zur Terpenbildung stattgefunden.

Versuche zur Bildung zusammengesetzter Aether.

Die Isomerie des Corianderöls C₁₀H₁₈O mit dem Borneol sowohl, wie mit dem von Flawitzky aus linksdrehendem Terpentinöl erhaltenen Terpenmonohydrat¹⁾ wies, zusammen mit dem Verhalten des Oels gegen Natrium, auf die Möglichkeit des Vorhandenseins einer Hydroxylgruppe hin, und wurde deshalb die Darstellung zusammengesetzter Aether versucht.

Zu diesem Zweck wurden zuerst molekulare Mengen von Corianderöl und Essigsäure (15.4 g C₁₀H₁₈O und 6.0 g C₂H₄O₂) 24 Stunden lang in zugeschmolzenem Glasrohr auf 150—180° erhitzt.

Das Oel hatte sich mit grosser Leichtigkeit in der Essigsäure gelöst. — Nach Beendigung der Operation zeigte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden, eine saure wässrige, und eine darüber schwimmende, schwach gelblich gefärbte Oelschicht.

Es war jedoch nicht möglich, nach dem Waschen in der Oelschicht auch nur eine Spur Essigsäure zu ermitteln.

Um die Natur des abgeschiedenen Oels festzustellen, wurde vorsichtig fraktionirt.

Der bei Weitem grösste Theil ging bei 170° über, während eine geringe Menge bedeutend höher siedenden (über 300°) Rückstandes erhalten wurde.

¹⁾ Flawitzky, diese Berichte XII, 2354.

Die Analysen des Destillats, dessen Menge zu wiederholter Fraktionirung zu gering war, ergaben:

- I. 0.2190 g Substanz gaben 0.6765 g CO_2 und 0.2290 g H_2O .
 II. 0.2034 g Substanz gaben 0.6274 g CO_2 und 0.2084 g H_2O .

	I.	II.
C	83.70	83.8 pCt.
H	11.61	11.3 -

Diese Zahlen kommen sehr nahe mit denen überein, welche die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ (siehe oben) verlangt. Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt erklärt sich leicht aus einer theilweise weiter gegangenen Wasserabspaltung, wie auch daraus hervorgeht, dass sich das Oel in alkoholischer Schwefelsäure nicht ganz klar löste, also etwas Terpen beigemischt war.

Da das Misslingen des vorigen Versuchs zum Theil vielleicht der zu hohen Temperatur zuzuschreiben war, wurde eine neue Portion Oel mit Essigsäureanhydrid, das sich möglicherweise als reaktionsfähiger erwies, bei $130-140^\circ$ im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden lang erhitzt, dann der Inhalt der Röhre gewaschen, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Natriumbicarbonatlösung und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Analyse des erhaltenen Produkts ergab bei Anwendung von 0.3252 g Substanz 0.9553 g CO_2 , 0.3343 g H_2O :

C	80.12 pCt.
H	11.43 -

Es sind dies Zahlen, welche ebensogut auf ein Gemenge von $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ mit $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$, als auf $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}$ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$) und $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ hindeuten können.

Es wurde nun vorsichtig fraktionirt. Ein Theil der Flüssigkeit ging bis 200° über, während die grössere Menge zwischen $228-236^\circ$ siedete.

Der Rückstand zeigte beim Erhitzen bis 240° theilweise Zersetzung unter Auftreten saurer Dämpfe von dem Geruch der Essigsäure.

Aus der Fraktion $228-236^\circ$ liess sich durch wiederholte Destillation eine Substanz von constantem Siedepunkt nicht erhalten, es wurde daher der bei 234° übergehende Antheil analysirt.

Er zeigte vollkommen neutrale Reaktion und wurden nach dem Verseifen eines Theils mit Kalilauge die Reaktionen der Essigsäure, Eisenreaktion, sowohl, wie Kakodylreaktion erhalten.

Bei der Verbrennung wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 0.3615 g Substanz gaben 0.9972 g CO_2 , 0.3618 g H_2O .
 II. 0.3063 g Substanz gaben 0.8441 g CO_2 , 0.3052 g H_2O .

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{10}H_{17}O (C_2H_5O)$	$C_{10}H_{18}O$
C	75.23	75.16	73.47	77.92 pCt.
H	11.12	11.07	10.2	11.69 -
O	13.65	13.77	16.33	10.39 -

Die gefundenen Zahlen liegen somit unter den für $C_{10}H_{18}O$ verlangten in Bezug auf die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, und nähern sich denen für $C_{10}H_{17}O(C_2H_5O)$.

Hierin liegt der sichere Beweis der Bildung eines Acetats, und somit auch des Vorhandenseins einer Hydroxylgruppe im Corianderöl.

In der Hoffnung, dass sich vielleicht bei Anwendung von Benzoëssäure ein besser charakterisirter und rein zu erhaltender Aether gewinnen liesse, wurden molekulare Mengen Benzoylchlorid und Corianderöl in zugeschmolzenem Rohr 12 Stunden lang auf 140^0 erhitzt.

Beide Flüssigkeiten hatten sich klar und ohne Veränderung mit einander gemischt, während sich nach dem Erhitzen der Inhalt der Röhre als ein dunkelgefärbtes Krystallmagma erwies.

Die Krystalle wurden durch Absaugen und Pressen von der Flüssigkeit getrennt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Sie erwiesen sich als reine Benzoëssäure.

Die abgesaugte Flüssigkeit, durch Waschen und Trocknen gereinigt, gab beim Erhitzen unter Schwärzung des Rückstandes reichliche Mengen von Salzsäure, und musste wegen der beim Erhitzen eintretenden Zersetzung von einer Fraktionirung derselben Abstand genommen werden.

Chlorwasserstoffverbindung.

Trocknes Chlorwasserstoffgas wird mit grosser Heftigkeit unter Wasserbildung von Corianderöl absorbirt.

Es wurde ein langsamer Strom durch Schwefelsäure getrockneten Salzsäuregases in 30.0 g Corianderöl geleitet, und die Reaktion durch Kühlen mit Wasser gemässigt. Wird das Abkühlen versäumt, so ist die Einwirkung so heftig, dass unter tiefer gehender Zersetzung ein sehr dunkelgefärbtes Produkt erhalten wird.

Nach Beendigung der Operation wurde das Oel bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Das erhaltene Produkt ist eine schwach gelblich gefärbte, neutral reagirende Flüssigkeit von nicht unangenehmem, camphorähnlichen Geruch, einem specifischen Gewicht von 0.9527 bei 15^0 , beim Erhitzen sich unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen zersetzend.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.3782 g Substanz gab 0.9624 g CO_2 , 0.3438 g H_2O .
- II. 0.4225 g Substanz gab 1.0761 g CO_2 , 0.3764 g H_2O .

Zur Chlorbestimmung wurden 0.5654 g mit chlorfreiem Aetzkalk erhitzt und nach dem Lösen in chlorfreier Salpetersäure 0.4594 g Chlorsilber erhalten.

Zur Controlle wurden 0.6185 g Substanz mit 1.5 g Silbernitrat und einigen Tropfen Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden lang auf 130° erhitzt und dabei 0.5225 g Chlorsilber erhalten.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $C_{10}H_{17}Cl$
C	69.4	69.5	69.56 pCt.
H	10.1	9.9	9.85 -
Cl	20.1	20.9	20.68 -
	99.6	100.3	100.0 pCt.

Jodwasserstoffverbindung.

Um zu versuchen, ob durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure eine dem Chlorid analoge Verbindung zu erhalten sei, liess ich möglichst trocknes Jodwasserstoffgas, das aus Jodphosphonium entwickelt wurde, auf das Oel einwirken.

Auf die direkte Einwirkung von Jod und Phosphor zur Jodirung des Oels musste ich von vornherein verzichten, da das Corianderöl selbst mit den kleinsten Jodmengen aufs heftigste verpufft.

Die Jodwasserstoffsäure wurde im Anfang der Operation, wo sie zudem noch durch die im Apparat befindliche Luft verdünnt war, ruhig absorbiert.

In dem Maasse, als sich das Oel trotz des Kühlens mit kaltem Wasser erwärmte, wurde die Absorption energischer, so dass zuletzt unter Bräunung des Oels der ganze Apparat mit heftiger Explosion zertrümmert wurde.

Dieser Misserfolg hinderte jedoch nicht eine Wiederholung des Versuchs, und es gelang durch sehr sorgfältige Abkühlung des vorgelegten Oels unter gleichzeitiger Anwendung eines sehr langsamen Jodwasserstoffstroms — die Jodirung von 20 g Oel wurde in etwa vier Stunden beendet — ein gelblich gefärbtes Liquidum von ähnlichem Geruch, wie die eben beschriebene Chlorverbindung, zu erhalten, das durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit und über Chlorcalcium getrocknet wurde.

Der Analyse stellte sich die Schwierigkeit entgegen, dass die Flüssigkeit selbst bei sehr vorsichtigem Erwärmen schon unter 100° sich unter heftiger Explosion und Ausstossung von Joddämpfen zersetzte.

Es konnte daher nur eine Jodbestimmung, die auch erst nach ein paar vergeblichen Versuchen gelang, in der Weise vorgenommen werden, dass das Jodid mit zerriebenem Silbernitrat in der Kälte behandelt

wurde und erst nach vierundzwangigstündiger Einwirkung der Reaktion durch Erwärmen im Wasserbad zu Ende geführt wurde.

0.5725 g Substanz gaben 0.4862 g AgJ = 0.2651 J = 46.3 pCt., $C_{10}H_{17}J$ verlangt 48.1 pCt.

Die Differenz von 1.8 pCt. ist bei den oben angeführten Verhältnissen, die sowohl die Jodirung des Oels, wie die Analyse des erhaltenen Produkts so sehr erschwerten, erklärlich.

Versuche über die Entstehung von Cymol.

Da bisher aus allen Körpern der Terpen und Camphorgruppe Cymol erhalten worden ist, soweit sie überhaupt in dieser Richtung untersucht sind, war es von Interesse, zu ermitteln, ob aus dem Corianderöl, das sich in vieler Beziehung wesentlich anders als die genannten Körper verhält, wie namentlich aus den weiter unten zu beschreibenden Oxydationsversuchen hervorgeht, nicht dennoch ebenfalls Cymol zu erhalten sei.

Die Versuche, durch direkte Einwirkung von Brom oder Jod Cymol zu erhalten, lieferten ein negatives Resultat. Mit besserem Erfolge wurde dagegen das oben beschriebene Jodid verarbeitet.

Die noch vorhandene Menge des Jodids, etwa 30 g betragend, hatte sich beim Aufbewahren sehr bald zu zersetzen angefangen und stellte nun, nach längerem Stehen, eine dickflüssige, freies Jod enthaltende Masse dar, so dass sich annehmen liess, es habe bei der eingetretenen Zersetzung das freiwerdende Jod eine sehr allmähliche Jodirung des Kernes bewirkt.

Diese Masse wurde nun vorsichtig am Rückflusskühler erhitzt, eine Operation, die jetzt sehr glatt von Statten ging, während das frisch bereitete Jodid sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzte.

Nach halbstündigem Erhitzen auf 140°, während dessen sich reichliche Mengen von Jod und Jodwasserstoff entwickelten, wurde abdestillirt.

Es ging zuerst unter fortwährender Entwicklung von Joddämpfen bis 200° ein dünnflüssiges Liquidum über, während sich der Rückstand völlig entfärbt hatte, und nun destillirte unter raschem Steigen des Thermometers bis über 360°, so dass dieses schleunigst entfernt werden musste, ein dickflüssiges, wenig gefärbtes Oel von äusserst unangenehmem Geruch über, das, nach seinem hohen Siedepunkt zu urtheilen, wahrscheinlich ein polymeres Terpen ist.

Das bis 200° Uebergegangene wurde mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und rektificirt.

Es traten hierbei nochmals Jodwasserstoff und Joddämpfe auf, deshalb musste das Destillat einer wiederholten Behandlung mit Kalilauge unterworfen werden.

Beim Fraktioniren der nunmehr jodfreien Flüssigkeit ging der grösste Theil zwischen 160 und 180° über. Diese Portion wurde nochmals fraktionirt und das zwischen 175 und 180° Uebergehende für sich aufgefangen. Dieses betrug etwa 4.0 g und erwies sich als fast ganz in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löslich.

Aus dieser Lösung wurde nach dem Uebersättigen mit Baryumcarbonat ein Baryumsalz erhalten, das in der für cymolsulfonsaures Baryum so charakteristischen Form glänzender Blättchen krystallisirte.

Von einer Elementaranalyse des oben erhaltenen Cymols wurde abgesehen, da dasselbe sehr wahrscheinlich geringe Mengen der beiden von Bayer¹⁾ und Berthelot und später von Henry E. Armstrong²⁾ aus Terpenen gewonnenen Kohlenwasserstoffe enthielt, deren Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ das Resultat einer Analyse, selbst wenn sie in sehr geringer Menge vorhanden, unbrauchbar machen musste.

Dagegen wurde das cymolsulfonsaure Baryum einer Analyse unterworfen: 0.6225 g Baryumsalz verloren beim Trocknen bei 105° bis zur Gewichtsconstanz 0.0535 g $H_2O = 8.59$ pCt.

$(C_{10}H_{13}SO_3)_2 Ba + 3H_2O$ verlangt 8.75 pCt.

Bei der Bestimmung des Baryumgehalts wurden erhalten aus 0.5690 g Baryumsalz 0.2342 g $BaSO_4 = 41.16$ pCt.

$(C_{10}H_{13}SO_3)_2 Ba$ verlangt 42.38 pCt.

Diese Zahlen beweisen evident, dass hier wirklich cymolsulfonsaures Baryum vorlag, dass somit aus dem Corianderöl Cymol erhalten worden war.

Oxydationsversuche.

Die Oxydation des Corianderöls wurde zuerst mit Salpetersäure versucht, da Trommsdorff angiebt, dass durch die genannte Säure eine grüne nicht näher untersuchte Harzmasse erhalten werde.

Eine Salpetersäure von dem specifischen Gewicht 1.185 (30 pCt. HNO_3) bewirkte schon beim gelinden Erwärmen im Wasserbad heftige Verpuffung des Oels. Auch nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser war die Einwirkung noch so heftig, dass beim Erhitzen der grösste Theil des Inhalts aus dem Gefäss, in welchem die Oxydation vorgenommen werden sollte, herausgeschleudert wurde.

Eine weiter verdünnte Säure wirkte dagegen auch bei längerem Erhitzen fast gar nicht auf das Oel ein.

Es wurde daher ein anderes Oxydationsmittel, und zwar Kaliumpermanganatlösung gewählt.

Da es sich in erster Linie um die Gewinnung von Säuren handeln musste, wurde anfangs in schwach alkalischer Lösung gearbeitet.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 276.

²⁾ Diese Berichte XII, 1756.

Ich wandte eine kalt gesättigte Kaliumpermanganatlösung an, der auf je 100 ccm 10.0 g Kalilauge vom specifischen Gewicht 1.33 zugesetzt waren.

Beim Zusammenbringen von 10.0 g Corianderöl mit 50 ccm dieser Lösung trat eine so heftige Reaktion ein, dass unter bedeutender Erhitzung der Flüssigkeit und stürmischer Entwicklung von Kohlensäure der Inhalt des Gefässes grösstentheils herausgeschleudert wurde.

Auch ein weiterer Versuch mit einer durch die dreifache Menge Wasser verdünnten Lösung verlief trotz sorgfältigen Abkühlens noch äusserst stürmisch; es konnten aber durch Anwendung eines sehr geräumigen Gefässes und sehr allmählichen Zusatz des Oels, mit dem solange fortgefahren wurde, bis die über dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd stehende Flüssigkeit die rothe Farbe des Permanganats verloren hatte, wenigstens Verluste vermieden werden.

Die von dem Mangansuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit zeigte alkalische Reaktion und entwickelte auf Zusatz von Säuren in reichlicher Menge ein Gas, das leicht als Kohlensäureanhydrid erkannt wurde.

Ausserdem waren in der Flüssigkeit nur noch Essigsäure und Oxalsäure, welche letztere, ausser ihren qualitativen Reaktionen, durch das Verhalten ihres Silbersalzes identificirt wurde, enthalten.

Ausser den genannten Säuren hatte sich keine andere in irgend nachweisbarer Menge gebildet, ein Resultat, das nach der neuesten Arbeit von M. Ballo „Zur Constitution der Camphorverbindungen“¹⁾, wonach er als letzte Oxydationsprodukte des Camphors Kohlensäure, Essigsäure und Adipinsäure erhielt, nicht auffallen kann.

Ich komme auf diese Arbeit Ballo's und die Entgegnungen, die J. Kachler an demselben Ort veröffentlicht, am Schlusse meiner Arbeit zurück.

Um eine so weitgehende Oxydation zu vermeiden, wurde von der Anwendung alkalischer Lösungen abgesehen, und, während vorher das Corianderöl dem Oxydationsgemisch zugesetzt worden war, ein neuer Versuch in der Weise eingeleitet, dass zu 60.0 g Corianderöl unter sorgfältiger Abkühlung Kaliumpermanganatlösung (10.0 g KMnO_4 im Liter) zugesetzt wurde, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit nur noch wenige Oeltröpfchen zu bemerken waren.

Nach Beendigung der Operation wurde von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt, und das etwas über vier Liter betragende Filtrat in einer Retorte mit vorgelegter Kühlvorrichtung, um etwaige flüchtige Oxydationsprodukte nicht zu verlieren, abgedampft, bis sich in der Retorte Spuren von Krystallisation zu zeigen anfangen.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1597.

Der Rückstand, der nach dem Erkalten die Consistenz dünnen Honigs hatte, erwies sich als schwach alkalisch durch entstandenes Kaliumcarbonat.

Es wurde mit absolutem Alkohol behandelt und löste sich darin bis auf einen Rückstand, der sich nach wiederholtem Auswaschen mit Alkohol als Kaliumcarbonat und frei von Oxalat erwies.

Die gewonnene alkoholische Lösung wurde zur Verjagung des Alkohols im Wasserbad bis zur Consistenz eines dicken Syrups abgedampft. Dieser zeigte auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure durchaus keine Neigung zu krystallisiren.

Da bei einem vorläufigen Versuch, etwaige flüchtige Säuren durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure abzuscheiden, schon beim Beginn des Erwärmens Schwärzung des Retorteninhalts eintrat, wurde zu demselben Zweck nun Phosphorsäure angewandt.

Die in Wasser gelöste Salzmasse wurde mit einem Ueberschuss dieser Säure versetzt, und dabei eine sehr geringe Menge eines flockigen Niederschlags erhalten. Dieser wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und stellte eine in kaltem Wasser nicht, in heissem sehr wenig, dagegen leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Substanz von deutlich saurer Reaction dar, deren Schmelzpunkt noch unter dem Siedepunkt des Wassers liegt, da sie beim Verdunsten der Lösungsmittel im Wasserbade schmilzt.

Die ganze Menge der noch schwach gelblich gefärbten Säure, noch nicht 0.2 g betragend, war zu gering, um die weitere Reinigung und Feststellung ihrer Natur erfolgreich erscheinen zu lassen.

Das Filtrat, welches ausser Kaliumphosphat und freier Phosphorsäure noch sämtliche übrigen entstandenen Säuren enthielt, wurde nun vorsichtig destillirt, und zwar wurde die Destillation mittelst eines durchgeleiteten kräftigen Dampfstromes so lange fortgesetzt, bis die anfangs stark saure Reaction des Ueberdestillirenden neutral geworden war.

Das Destillat reducirte ammoniakalische Silberlösung nicht, enthielt also keine Ameisensäure.

Es wurde nun mit Barytwasser gesättigt, ein geringer Barytüberschuss durch Koblersäure gefällt, filtrirt, abgedampft, nochmals filtrirt, um das während des Abdampfens ausgeschiedene Baryumcarbonat zu entfernen, und zur Krystallisation gebracht. Das erhaltene Baryumsalz, von blendend weisser Farbe, gab sämtliche Reactionen der Acetate.

Zur Analyse wurde absichtlich von der Darstellung des Silber-salzes abgesehen, um mit Sicherheit die ganze Menge des erhaltenen Salzes als essigsäures zu constatiren, und so den Beweis zu liefern, dass ausser Essigsäure keine andere flüchtige Säure entstanden war.

2.3565 g des lufttrocknen Salzes verloren bis zur Gewichtsconstanz bei 105° getrocknet

$$0.5770 \text{ g} = 6.31 \text{ pCt. H}_2\text{O.}$$



Die Differenz von beinahe 0.7 pCt. erklärt sich aus dem Umstand, dass das Salz aus heisser bis zur beginnenden Krystallisation eingedampfter Lösung erhalten und vielleicht auch etwas verwittert war.

Der Baryumgehalt wurde behufs Ermittlung des Molekulargewichts in 0.5770 g des getrockneten Salzes als BaSO_4 bestimmt. Nun ist das Molekulargewicht des Baryumsulfats 233. Es wurden erhalten

$$0.5275 \text{ BaSO}_4 \text{ folglich } 0.5275 : 0.5770 = 233 : x = 254.8,$$

$$264.8 - 137 + 2 = 119.8. \quad \frac{119.8}{2} = 59.9,$$

eine Zahl, welche dem Molekulargewicht der Essigsäure = 60 bis auf 0.1 gleich ist.

Es geht hieraus zusammen mit den qualitativen Reaktionen zwar schon mit absoluter Gewissheit hervor, dass hier Baryumacetat vorlag, ich schritt aber doch zur Ausführung von Elementaranalysen, die mir gleichzeitig dazu dienten, die Genauigkeit einer Methode zu prüfen, die sich bei der Untersuchung der weiter unten zu beschreibenden wasserlöslichen, nichtflüchtigen Säure als die einzig anwendbare erwies, und die ich für alle die Fälle, in denen sich Säuren als solche zur Verbrennung nicht eignen, sowie für Säuren, bei denen die Darstellung der Silbersalze auf Schwierigkeiten stösst, als ganz zuverlässig empfehlen kann.

Es wurde nämlich das Baryumsalz selbst zur Verbrennung angewandt und diese bei möglichst schwacher Rothglühhitze im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Es ist nöthig, hier auf das Verhalten des Baryumcarbonats in der Hitze etwas näher einzugehen.

Früher war man der Ansicht, dass Baryumcarbonat durch Erhitzen überhaupt nicht zerlegt werde¹⁾. Nach Abbich²⁾ verliert das Baryumcarbonat alle Kohlensäure im heftigen Gebläsefeuer; nach Priestley, Gay-Lussac, Thenard³⁾ leichter, wenn man Wasserdämpfe darüber leitet.

Fresenius bestätigt in der neuesten Auflage seiner analytischen Chemie die letztere Angabe mit dem Zusatz, dass beim Glühen mit Kohle ebenfalls schon bei Rothgluth kaustischer Baryt unter Bildung von Kohlenoxyd entstehe, während das Baryumcarbonat für sich in Rothglühhitze unveränderlich sei.

¹⁾ Berzelius, Lehrb. 1856., 3, 371.

²⁾ Poggend. Ann. 23, 314.

³⁾ Recherches. d. Ch. 2, 180.

Ich habe nun durch eigene Versuche constatirt, dass ein Gemenge von Baryumcarbonat und Kohle, wie es beim Erhitzen des Baryumsalzes einer organischen Säure erhalten wird, nicht im geringsten kaustisch wird, wenn man dasselbe im Sauerstoffstrom (in einem Rose'schen Tiegel) glüht, wofern nur genügend Sauerstoff vorhanden ist, und man nicht die Temperatur durch Anwendung eines Gebläses zu hoch steigert.

Die folgenden Analysen des Baryumacetats bestätigen diese Voraussetzung vollkommen, der im Platinschiffchen befindliche Rückstand von Baryumcarbonat wurde in jedem einzelnen Falle auf einen etwaigen Gehalt an Aetzbaryt geprüft und zeigte sich niemals kaustisch.

Hier folgen die Resultate der Analysen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_2H_4O_2$
C	39.93	39.68	39.97	40.00 pCt.
H	6.76	6.81	6.92	6.67 -
O	53.31	53.51	53.11	53.33 -

Die bei der Oxydation des Corianderöls entstehende einzige flüchtige Säure ist somit zweifellos Essigsäure.

Feste nichtflüchtige Säure.

Der oben beim Abdestilliren der Essigsäure erhaltene Rückstand, welcher ausser Kaliumphosphat und der überschüssig zugesetzten Phosphorsäure die etwa noch entstandenen nichtflüchtigen, wasserlöslichen Säuren enthielt, wurde im Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation des Kaliumphosphats abgedampft und wiederholt mit Aether aufgenommen.

Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine dickflüssige syrupartige Masse zurück, die nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum keine Spur von Krystallisation zeigte.

Da die Substanz sich als etwas phosphorsäurehaltig erwies, und diese Verunreinigung möglicher Weise die Krystallisation verhinderte, so wurde das Ganze in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat, zuletzt mit Barytwasser gesättigt, filtrirt, Kohlensäure zur Entfernung des Barytüberschusses eingeleitet, filtrirt, abgedampft, das sich hierbei ausscheidende Baryumcarbonat nochmals abfiltrirt und nun im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdunstet.

Es resultirte eine gummiartige, gelblich gefärbte Salzmasse, die erst nach langem Stehen über Schwefelsäure Spuren von Krystallisation zeigte.

Ein Versuch, die vorhandenen Säuren durch vorsichtige Zersetzung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure abzuscheiden, lieferte ebenfalls einen zähen Syrup, der nach langem Stehen über Schwefel-

säure im Vacuum zu einer gelatineartigen Masse eintrocknete, die auch unter dem Mikroskop durchaus keine Neigung zum Krystallisiren erkennen liess.

Es wurde nun versucht, unlösliche Metallsalze durch doppelte Zersetzung zu gewinnen und zu diesem Zweck die Lösung des Baryumsalzes mit neutralen salpetersauren Lösungen von Silber, Blei, Kupfer, Kobalt und Nickel, sowie mit Platin- und Quecksilberchlorid versetzt, ohne dass ein Niederschlag erhalten wurde, der zu einer Trennung oder zur Charakterisirung der erhaltenen Säuren Anhaltspunkte gewährt hätte.

Dagegen erzeugte Mercuronitratlösung einen Niederschlag, Eisenchlorid eine geringe Trübung.

Mit basischem Bleiacetat wurde ein weisser Niederschlag erhalten, von dessen Verwendung zur Analyse aber abgesehen werden musste, da er möglicher Weise ein basisches Salz darstellte.

Ein Versuch zur Gewinnung eines Silbersalzes mittelst Silbersulfat scheiterte an der leichten Zersetzbarkeit der entstandenen Silberverbindung.

Das Ammonium- und das Kaliumsalz, deren Darstellung mittelst der entsprechenden Sulfate ausgeführt wurde, stellen ebenfalls zähe, erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure Spuren von Krystallisation zeigende Massen dar. Das geeignetste Material zur weiteren Untersuchung schien somit immer noch das Baryumsalz zu sein.

Dieses ist äusserst hygroskopisch und erwies sich als vollkommen löslich in absolutem Alkohol.

Das Baryumsalz wurde in Wasser gelöst und zur Entfernung der noch vorhandenen Färbung mit Thierkohle digerirt, dann filtrirt und abgedampft. Es wurde in derselben gummiartigen Form, jetzt aber völlig farblos erhalten.

Erst nach längerem Austrocknen im Luftbad bei 110° unter wiederholtem Zerreiben des in der Kälte spröden, beim Erwärmen immer wieder zusammenfliessenden Salzes zeigte dasselbe ein einigermassen constantes Gewicht.

Das Salz ist so hygroskopisch, dass es schon während des Wägens nicht unbedeutend an Gewicht zunimmt.

Es wurde nun versucht, durch Behandeln mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen absoluten Alkohols eine Trennung des möglicher Weise vorliegenden Gemenges zu erreichen.

Es wurden successive vier Lösungen erhalten, jede derselben für sich verdampft und im Luftbad bei 110° getrocknet.

In allen vier Salzmenngen wurde der Baryumgehalt aufs Vorsichtigste als Baryumcarbonat bestimmt.

Zur Elementaranalyse wurde das Baryumsalz aus erster und letzter Lösung gewählt.

Die bei den Baryumbestimmungen sowohl, wie bei den Elementaranalysen gefundenen Zahlen nähern sich sehr denen, welche die Formel $C_6H_8BaO_4$ resp. $C_6H_{10}O_4$ verlangt.

Nachstehend folgt die Zusammenstellung der in den Analysen gefundenen Zahlen mit denen, welche die eben angeführten Formeln verlangen.

Baryumbestimmungen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_8BaO_4$
	I.	II.	III.	IV.	
Ba	47.93	47.84	48.1	48.05	48.75 pCt.

Elementaranalysen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	48.6	48.7	49.31 pCt.
H	6.83	6.82	6.85 -

Aus diesen Zahlen geht wohl mit ziemlicher Gewissheit hervor, dass durch das allmähliche Lösen in absolutem Alkohol eine Trennung in Baryumsalze von verschiedener Zusammensetzung nicht erfolgt ist und dass mit hoher Wahrscheinlichkeit hier nur das Baryumsalz einer einzigen Säure vorlag.

Allerdings haben die Baryumbestimmungen sämtlich ein um 0.7—0.8 pCt. zu niedriges Resultat ergeben, ein Umstand, der jedoch in der grossen Neigung des Salzes, Wasser anzuziehen, theilweise seine Erklärung findet.

Diese Differenz im Baryumgehalt beeinflusst auch die Berechnung der Elementaranalysen. — Legt man dabei nicht das aus den Baryumbestimmungen sich ergebende Molekulargewicht von 285, sondern das für $C_6H_8BaO_4$ verlangte 281 zu Grunde, so nähern sich die Resultate in folgender Weise:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	49.3	49.39	49.31 pCt.
H	6.92	6.91	6.85 -

Es sind dies Zahlen, welche so nahe übereinstimmen, dass der Schluss gerechtfertigt erscheint, es habe hier in der That eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$ vorgelegen.

Die erhaltene Säure selbst, so wie ihre Salze unterscheiden sich hinlänglich von denen der Adipinsäure, die einmal leicht krystallisirt zu erhalten ist, und deren Ammonsalz mit den Lösungen der schweren Metalle charakteristische Niederschläge giebt.

Es ist jedoch nicht zu bezweifeln, dass hier eine der Adipinsäure isomere Säure vorliegt, wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure und zwar auf Grund der Uebereinstimmung, der für diese Säure von

Wislicenus¹⁾ angegebenen Reaktionen, der Fällbarkeit durch Bleiessig und durch Eisenchlorid, die am unten genannten Ort für die aus β -Jodpropionsäure neben Adipinsäure entstehende und auch aus α -Brompropionsäure erhaltene Dimethylbernsteinsäure angeführt sind.

Intermediäres Oxydationsprodukt.

Auf dem Destillat, das beim Abdampfen der von dem Mangansuperoxyd befreiten Lösung der Kalisalze erhalten wurde, zeigten sich Oeltröpfchen, die einen von dem des Corianderöls vollständig verschiedenen Geruch besaßen und die bei der Isomerie des Corianderöls mit dem Borneol an die Möglichkeit der Bildung eines dem Laurencamphor entsprechenden Oxydationsproduktes denken liessen.

Zur Gewinnung einer grösseren Menge dieser Substanz wurde eine neue Portion Oel mit einer zur vollständigen Oxydation unzureichenden Menge Kaliumpermanganatlösung behandelt und nach Beendigung der Reaktion die aufschwimmende Oelschicht mit gespanntem Wasserdampf überdestillirt. Der wässrige Theil des Destillats wurde von dem Oel getrennt und letzteres getrocknet.

Es wurde nun versucht, durch Abkühlung bis auf -37° das Oel ganz oder theilweise zum Erstarren zu bringen, jedoch ohne Erfolg.

Von einer Trennung durch fraktionirte Destillation wurde Abstand genommen, um nicht durch die beim Erhitzen eintretende Spaltung des jedenfalls noch beigemengten unveränderten Corianderöls die Zusammensetzung des Gemenges noch mehr zu compliciren.

Gegen alles Erwarten zeigte das erhaltene Gemenge nach wochenlangem Stehen mit einer Natriumbisulfitlösung Neigung zur Bildung einer krystallinischen Verbindung, indem sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten feste Theilchen ausschieden.

Es liess sich hoffen, dass dieser Umstand zu einer Reindarstellung der entstandenen Verbindung benutzbar sei und wurde in folgender Weise operirt.

Zuerst wurde die Alkoholmenge ermittelt, welche einer vorhandenen Natriumbisulfitlösung zugesetzt werden konnte, ohne dass eine Fällung eintrat.

Das Oel wurde nun mit einem Ueberschuss von Natriumbisulfitlösung zusammen gebracht und die vorher ermittelte Alkoholmenge zugesetzt. Es schied sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag aus, der durch Absaugen und Abpressen von der Flüssigkeit befreit wurde.

Derselbe verflüssigte sich schon beim Berühren mit den Fingern und verkohlte beim Erhitzen.

¹⁾ Diese Berichte II, 720.

Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, schieden sich Oeltröpfchen aus, die durch Ausschütteln mit Aether, Verdunsten desselben und Waschen mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet wurden.

Es resultirte ein gelblich gefärbtes öltartiges Liquidum, das ein specifisches Gewicht von 0.8970 zeigte und dessen Siedepunkt bei 185—186° liegt.

I. 0.2750 g Substanz gaben 0.7945 g CO₂, 0.2655 g H₂O.

II. 0.3235 g - - 0.9351 g - 0.3090 g -

	Gefunden		Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ O
	I	II	
C	78.77	78.83	78.94 pCt.
H	10.72	10.6	10.52 -

Die entstandene Substanz unterscheidet sich demnach durch ein Minus von H₂ vom Corianderöl und scheint zu diesem in der Beziehung eines Ketons zu einem secundären Alkohol zu stehen.

Bei der Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganatlösung wurden dieselben Oxydationsprodukte wie bei der Oxydation des Corianderöls erhalten, nämlich Essigsäure, Kohlensäure und die Säure C₈H₁₀O₄, eventuell bei weiterer Oxydation noch Oxalsäure.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen vereinigen sich nur diejenigen Ketone mit Natriumbisulfit, welche eine Methylgruppe direkt mit der Carbonylgruppe verbunden enthalten¹⁾. Es muss, wenn dies richtig ist, das aus Corianderöl erhaltene Keton C₁₀H₁₆O die

Formel $\begin{Bmatrix} \text{C}_8\text{H}_{13} \\ \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$ erhalten, das Corianderöl somit die Zusammensetzung

$\begin{Bmatrix} \text{C}_8\text{H}_{13} \\ \text{CHOH} \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$ haben. Damit steht auch die Thatsache im Einklang, dass

bei weiterer Oxydation als einzige flüchtige Säure Essigsäure erhalten wird, indem nach der von Popoff²⁾ aufgestellten Oxydationsregel die Carbonylgruppe sich stets mit dem niedrigeren Kohlenwasserstoffrest abspaltet und unter Aufnahme einer Hydroxylgruppe eine Säure, hier Essigsäure bildet.

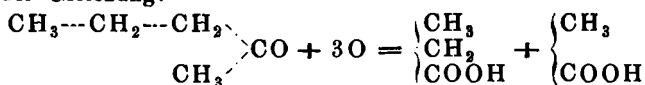
Was nun die Constitution des höheren Radikals C₈H₁₃ anlangt, so giebt das Verhalten des Corianderöls und seines Ketons darüber einigen Aufschluss, wenn man die Gültigkeit des Popoff'schen Oxydationsgesetzes auch hierfür zugiebt.

Danach geht das höhere Radikal in eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt über, sofern es ein primäres ist; so giebt z. B.

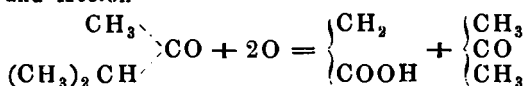
¹⁾ v. Richter, Lehrb. (1880) S. 198.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 300.

Methylpropylketon bei der Oxydation Essigsäure und Propionsäure nach der Gleichung:

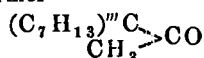


Ein secundäres Radikal geht zunächst in ein Keton über, das dann eventuell weiter oxydirt wird, so giebt Methylisopropylketon, Essigsäure und Aceton



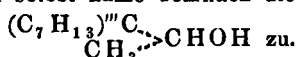
Wenn das höhere Radikal ein tertiäres ist, so wird es direkt weiter gespalten.

Dieser letztere Fall scheint hier vorzuliegen, so dass demnach das Keton des Corianderöls als zu den Pinakolinen gehörig zu betrachten und ihm die Formel



zu geben wäre.

Dem Corianderöl selbst käme demnach die Formel



Für die Constitution des Restes $(\text{C}_7\text{H}_{13})'''$ einen Formelausdruck aufzustellen, ist mir eben so unmöglich, als es bis jetzt nicht gelungen ist, für die übrigen Körper der Terpen- und Camphorgruppe Formeln zu geben, die ihrem Verhalten in jeder Beziehung entsprechen.

Zusammenstellung der Resultate vorliegender Arbeit.

Das Corianderöl hat die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, und ist somit isomer dem Borneol und dem Monohydrat des Terpinöls.

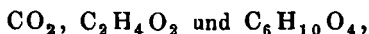
Es spaltet sehr leicht Wasser ab, indem dabei entweder aus zwei Molekülen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ein Molekül Wasser abgespalten wird, und $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ entsteht, oder es spaltet sich, entweder beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid, oder für sich im zugeschmolzenen Rohr, aus einem Molekül $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ein Molekül Wasser ab, indem ein Terpen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ entsteht.

Dem entsprechend giebt das Corianderöl beim Behandeln mit Jod Cymol.

Das Corianderöl bildet eine feste Natriumverbindung sowie zusammengesetzte Aether, es muss demnach eine Hydroxylgruppe enthalten und ihm daher die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ gegeben werden. Die Chlorverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ und die Jodverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{J}$ unterstützen diese Ansicht.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung wird erhalten: als erstes Oxydationsprodukt ein Keton $C_{10}H_{16}O$, für das auf Grund seines oben dargelegten Verhaltens die Formel $C_7H_{13} \overset{m}{CH_3} C > CO$ als wahrscheinlich anzusehen ist.

Bei weiterer Oxydation durch neutrale, verdünnte Kaliumpermanganatlösung resultiren:



letztere isomer mit Adipinsäure und höchst wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure.

Bei vollständiger Oxydation mit concentrirter, alkalischer Permanganatlösung werden nur Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure erhalten.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, auf die widersprechenden Angaben M. Ballo's und J. Kachlers¹⁾ über die letzten Oxydationsprodukte des Camphors zurückzukommen.

Ersterer giebt an, Adipinsäure erhalten zu haben, während letzterer behauptet, dass die Adipinsäure Ballo's Camphoronsäure gewesen sei.

Um dies zu entscheiden und zugleich vergleichende Anhaltspunkte über das Verhalten von Terpenen und Camphor gegen das von mir angewandte Oxydationsmittel zu gewinnen, oxydirte ich Terpentinöl sowohl, wie Camphor, mit Kaliumpermanganat.

Terpentinöl wird durch neutrale Permanganatlösung sehr glatt schon in der Kälte oxydirt, obschon es viel schwieriger angegriffen wird, als das Corianderöl.

Es verträgt ganz gut die Anwendung kalt gesättigter Permanganatlösung, während beim Corianderöl sehr verdünnte Lösungen angewandt werden mussten, um zu stürmische Einwirkung zu vermeiden.

Der Camphor dagegen wurde von kalter, neutraler Permanganatlösung fast gar nicht angegriffen, wenig mehr beim Kochen, dagegen leicht oxydirt bei Anwendung einer kochenden, alkalischen Lösung.

Ich will hier noch darauf aufmerksam machen, dass, wenn schon die so sehr verschiedene Oxydationsfähigkeit von Camphor, Terpentinöl und Corianderöl eine völlig verschiedene Constitution wahrscheinlich macht, dieselbe durch die Verschiedenheit der Oxydationsprodukte zur Gewissheit wird. Während das Corianderöl ausser Kohlensäure nur Essigsäure und eine Säure $C_6H_{10}O_4$, dagegen fast gar keine oder doch nur Spuren einer in Wasser unlöslichen Säure giebt, lieferte das Terpentinöl in reichlicher Menge in Wasser unlösliche Säuren, deren Untersuchung von anderer Seite im pharmaceutischen Institut fortgeführt wird.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1597; XIII, 487.

Der Camphor dagegen gab als einziges, in Wasser unlösliches Oxydationsprodukt Camphorsäure.

Was nun die Angabe Kachler's anlangt, dass als letzte Oxydationsprodukte des Camphors von nichtflüchtigen Säuren Camphorsäure und Camphoronsäure gebildet würden, so muss ich dem schon deshalb widersprechen, weil die Camphorsäure selbst beim Kochen mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung weiter oxydirt wird, sodass durch ihre Oxydationsprodukte möglicher Weise die Angaben Ballo's bestätigt werden könnten.

Breslau, Laboratorium des Prof. Poleck.

464. O. Loew und Th. Bokorny: Ueber die Aldehydnatur des lebenden Protoplasmas.

(Eingegangen am 2. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ausgehend von einer Hypothese über die Bildung des Albumins, welche der eine von uns im vergangenen Jahre aufgestellt hatte (Pflüger's Archiv XXII), haben wir vor einiger Zeit die Thatsache gefunden, dass lebende Zellen sich chemisch verschieden von todtten verhalten, indem das lebende Protoplasma durch das Vermögen, ausserordentlich verdünnte alkalische Silberlösungen zu reduciren, Aldehydnatur verräth, das todtte aber nicht. Wir haben zuerst in Pflüger's Archiv (XXIV) diese Erscheinung beschrieben und Argumente beigebracht, welche eine andere Deutung jener Reaktion als die von uns gegebene nach unserer Ansicht ausschlossen.

Nun hat sich J. Reinke (diese Berichte XIV, 2150) gegen unsere Deutung ausgesprochen und geglaubt, dass wenigstens ein Theil jener Reaktion auf Rechnung einer flüchtigen, aldehydartigen Substanz, welche nach seinen Untersuchungen in grünen Zellen sehr verbreitet ist und welche er für Formaldehyd zu halten geneigt ist, zurückzuführen sei. Doch können wir die triftigsten Beweise für die Richtigkeit unserer Ansicht beibringen, und wir würden mit Recht den Vorwurf eines grossen Leichtsinnes zu tragen haben, wenn ein solcher Einwurf begründet werden könnte.

Schon gleich bei unseren ersten Versuchen warfen wir uns selbst die Frage auf, ob hier vielleicht ein Stoff in Betracht kommen könne, der nichts mit den Lebensfunktionen zu thun habe. Schon damals war es unsere Meinung, dass wir hier den Formaldehyd¹⁾, das lange gesuchte erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure im Pflanzenleibe,

¹⁾ Ueber die Bildung des Formaldehyds aus Kohlensäure hat wohl Erlenmeyer (Bayr. Akad. Ber. 1877, S. 292) die plausibelste Ansicht aufgestellt.