

### 108. G. Bruylants: Ueber den Zusammenhang der chemischen Verbindungen in den flüchtigen Oelen.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die flüchtigen Oele bestehen gewöhnlich aus einem Gemisch von verschiedenen Körpern; in gewissen Fällen sind diese mehrere Kohlenwasserstoffe, in andern findet man Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Substanzen vor. Ich will versuchen zu beweisen, dass eine Verwandtschaft zwischen den Theilen ein und derselben Oele vorhanden ist.

Man kann im Allgemeinen annehmen, dass der Kohlenwasserstoff das ursprüngliche chemische Individuum ist; man weiss eben von diesem zu dem Alkohole, Aldehyde, der Säure u. s. w. überzugehen. Diese Hydratations-Oxydations-Reductionsprocesse erleidet der Kohlenwasserstoff vielleicht in der Pflanze während des Lebens. Eine solche Verwandtschaft bemerkt man in den meisten bis jetzt chemisch gut bekannten Oelen, z. B.

Dryobalanops-Campher-Oel	$C_{10} H_{16}, C_{10} H_{18} O$
Kümmel-Oel . . . . .	$C_{10} H_{16}, C_{10} H_{14}, C_{10} H_{12} O$
Thymian-Oel . . . . .	$C_{10} H_{16}, C_{10} H_{14} O$
Dill-Oel . . . . .	$C_{10} H_{16}, C_{10} H_{14} O$
Carvi-Oel . . . . .	$C_{10} H_{16}, C_{10} H_{14} O$
Eucalyptus-Oel . . . . .	$C_{10} H_{16}, C_{10} H_{14}, C_{10} H_{16} O, C_{10} H_{14} O$
Sassafras-Oel . . . . .	$C_{10} H_{16}, C_{10} H_{10} O_2$ .

Ich halte es für überflüssig noch mehr Beispiele anzugeben.

Diese Art Derivationsgesetz ist aber bei einzelnen nicht vorhanden; z. B. beim Baldrian-Oel, in welchem man folgende Substanzen vorgefunden hat: ein Terpen  $C_{10} H_{16}$ , einen campherartigen Körper  $C_{12} H_{24} O$  oder  $C_{10} H_{18} O$ , das Valerol  $C_8 H_{10} O$  und Baldriansäure  $C_5 H_{10} O_2$ .

Ich will hier die Resultate meiner Untersuchungen über das Baldrian-Oel und über das bis jetzt chemisch unbekannt, in der Natur sehr verbreitete Rainfarn-Oel mittheilen.

#### I. Rainfarn-Oel<sup>1)</sup>.

Das Rainfarn-Oel ist eine bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, welche leicht unter vereiniger Wirkung der Luft und des Lichtes braun wird; sein Geruch ist stark und erinnert an den vom Campher.

<sup>1)</sup> Das Rainfarn-Oel ist schon der Gegenstand der Forschungen von Liebig, Zeller, Persoz und Vohl gewesen. Die beiden ersten studirten seine physikalischen Eigenschaften. Persoz hat festgestellt, dass es unter Einwirkung eines oxydirenden Gemisches von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure Kampfer liefert. Vohl hat diese Thatsache bestätigt. (Journal für prakt. Chemie XXV, 60; Archiv für Pharmacie LXXIV, 16.)

Die Dichtigkeit in flüssigem Zustande und bei  $15^{\circ}$  ist 0.923; wenn man die Flüssigkeit erhitzt, so fängt sie gegen  $192^{\circ}$  an zu kochen und destillirt zum grössten Theile zwischen  $194^{\circ}$  und  $207^{\circ}$ . Nachher steigt das Thermometer schrittweise bis zu  $270^{\circ}$  —  $280^{\circ}$ . In der Retorte bleibt eine harzähnliche Masse zurück, welche ungefähr den zehnten Theil des Oeles ausmacht. Trotz einer grossen Anzahl von fractionirten Destillationen bin ich nicht dazu gekommen, einen Körper zu isoliren, der einen bestimmten Kochpunkt hat.

Wenn man Rainfarn-Oel mit seinem Volumen concentrirter Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron mischt und hierzu zwei Volumen Alkohol hinzufügt, so löst sich ein Theil der Flüssigkeit auf, ein anderer dagegen schwimmt in Form von ölartigen Tröpfchen auf derselben, vorausgesetzt, dass man vorher die Flüssigkeit geschüttelt habe. Bald bemerkt man die Bildung von Krystallen in der Flüssigkeit, die Tröpfchen scheinen zu gerinnen und fallen in Form von Krystallschüppchen auf den Boden des Gefässes. Wenn die letzten Oeltröpfchen verschwunden sind, sammelt man die Krystalle und fügt zu der filtrirten alkoholischen Flüssigkeit zwei Volume Aether hinzu.

An der Berührungslinie der beiden Flüssigkeiten setzen sich die Krystalle dieser Verbindung an, welche der hinzugefügte Aether aus dem Alkohol scheidet. Man wäscht die krystallinische Masse mit alkoholischem Aether, dann mit wasser- und alkoholfreiem Aether, um das nicht verbundene Oel zu entfernen, und dann lässt man sie bei  $25^{\circ}$  —  $30^{\circ}$  trocknen. Wenn man eine frisch bereitete Lösung von  $\text{NaHSO}_3$  angewendet und die Verbindung mit dem Oele in geschlossenem Gefässe ausgeführt hat, so sind die Krystalle beinahe ganz rein. Eine quantitative Bestimmung des Natrons hat gezeigt, dass sie 9.20 pCt. Natrium enthalten; die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NaSO}_3$  verlangt 8.94.

Diese Verbindung, welche wir schwefligsaures Tanacetyl-Natrium nennen, besteht aus perlmutterähnlichen, in Aether und Benzol unlöslichen Schüppchen. Sie lösen sich in verdünntem Alkohol auf, aber nach einiger Zeit wird die Lösung trübe; schwefligsaures Natron wird gebildet und das organische Produkt wird frei.

Wenn man die Krystalle auf Platinblech erhitzt, so brennen sie mit Flamme und lassen ein Gemisch von schwefligsaurem und schwefelsaurem Natron zurück. Wenn man sie in Wasser suspendirt schweben lässt und mit Säure oder verdünntem Alkali behandelt, so schwimmt das organische Produkt auf demselben. Diese Reaction hat man angewendet, um das verbundene Oel zu isoliren. Die Krystalle wurden mit einer verdünnten Lösung von kohlenensaurem Natron erhitzt; die organische Verbindung ist mit den Wasserdämpfen destillirbar. Das ölige Produkt, welches auf dem Wasser schwimmt, wird abgegossen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der erhaltene Körper ist flüssig, hell

und in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich; der Geruch erinnert nur schwach an den der Pflanze. Er bleibt flüssig bis  $-15^{\circ}$ , seine Dichtigkeit bei  $4^{\circ}$  ist gleich 0.918. Er siedet bei  $195^{\circ}$ — $196^{\circ}$ . Eine Verbrennung gab der Formel  $C_{10}H_{16}O$ . entsprechende Zahlen Die Dampfdichte wurde 5.07 gefunden und 5.25 berechnet.

Folglich kommt diesem Körper die Formel  $C_{10}H_{16}O$  zu und er ist mit dem Campher der Lorbeerpflanze isomer.

Unter Einwirkung von Wasserstoff giebt das Tanacetyl-Hydrür einen Alkohol, dessen Formel  $C_{10}H_{18}O$  ist

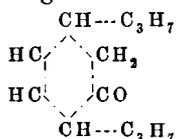
Erhitzt man es mit Phosphorpentasulfid, Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorür oder Jod, so erhält man das Cymol  $C_{10}H_{14}$ .

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorür bildet sich Tanacetenchlorür  $C_{10}H_{16}Cl_2$ , Monochlortanaceten  $C_{10}H_{15}Cl$  und Cymol  $C_{10}H_{14}$ .

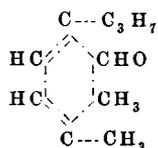
Erhitzt man eine Zeit lang eine ammoniakalische Lösung von  $AgNO_3$  mit Tanacetylhydrür, so bildet sich der für die Aldehyde charakteristische Silberspiegel. Durch Chromsäure oxydirt, liefert es ein Gemisch von Essig- und Propionsäure, Salpetersäure aber verwandelt es in Camphersäure.

Die meisten dieser chemischen Eigenschaften sind die des Kampfers der Lorbeerpflanze. Tanacetylhydrür unterscheidet sich jedoch von ihm durch seine directe Verbindung mit Wasserstoff und mit saurem schwefligsaurem Natron und auch durch die Bildung des Aldehydspiegels bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber.

Wenn man den gewöhnlichen Campher als Keton bezeichnet und ihm die folgende Formel giebt



so muss man das Tanacetyl-Hydrür in die Reihe der Aldehyde stellen; seine Constitutions-Formel ist wahrscheinlich folgende:



Bestandtheil des Rainfarn-Oels welcher sich mit  $NaHSO_3$  nicht verbindet.

Nach der Filtrirung, durch die man die Krystalle von  $C_{10}H_{15}NaSO_3$  getrennt hat, wird zu der flüssigen Masse noch Aether hinzugefügt, dann wird die ätherische Flüssigkeit abgossen und der fractionirten Destillation unterworfen. Das von dem Gemisch von Aether und

Alkohol freigewordene Oel fängt bei  $170^{\circ}$  an zu sieden. Dann steigt das Thermometer rasch bis gegen  $200^{\circ}$ — $205^{\circ}$  und dann bis  $230^{\circ}$ . Nachdem ich verschiedene Male die fractionirte Destillation des Körpers, der vor  $180^{\circ}$  destillirte, wiederholt habe, habe ich ein Produkt isolirt, welches über Natrium rectificirt, zwischen  $155^{\circ}$ — $160^{\circ}$  destillirt. Das Betreffende verbindet sich heftig mit Jod und reagirt energisch auf ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure. Seine Dampfdichte wurde 5.00 gefunden und 4.79 berechnet. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigen, dass wir es mit einem Terpen  $C_{10}H_{16}$  zu thun haben. Die Flüssigkeit, welche zwischen  $200^{\circ}$ — $210^{\circ}$  aufgenommen wurde, destillirte nach mehrmaliger fractionirter Destillation bei  $203^{\circ}$ — $205^{\circ}$ . Erhitzt man den Körper mit  $HCl$ , so giebt er ein Produkt, dessen Chlorbestimmung genügend mit der Formel  $C_{10}H_{17}Cl$  stimmende Resultate gegeben hat. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, giebt er einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ , der bei  $160$ — $165^{\circ}$  siedet.

Einige Gramme davon wurden im Wasserbade mit einem Gemisch von  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$  erwärmt bis die Flüssigkeit grün war; dann wurde die Masse der Destillation unterworfen und dabei ein wenig gewöhnlicher Campher<sup>1)</sup> erhalten.

Dem Produkt, welches bei  $203^{\circ}$ — $205^{\circ}$  kocht, kommt also die Formel  $C_{10}H_{18}O$  zu und muss es als ein Alkohol betrachtet werden.

Die Zusammensetzung des Rainfarn-Oels ist also folgende:

ein Terpen . .	$C_{10}H_{16}$	ungefähr	1 pCt.
ein Aldehyd . .	$C_{10}H_{16}O$	-	70 -
ein Alkohol . .	$C_{10}H_{18}O$	-	26 -

## II. Baldrian.

Das Baldrian-Oel ist zu wiederholten Malen der Gegenstand der Forschungen zahlreicher Chemiker gewesen. Ettling und Kraus legen ihm die Zusammensetzung des Terpentins-Oels bei. Gerhardt und Cahours<sup>2)</sup> erkannten das Vorhandensein von zwei verschiedenen Produkten, einem Kohlenwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Körper. Rochleder<sup>3)</sup> bemerkte, dass unter Einwirkung eines oxydirenden Gemisches von  $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$  das Oel den gewöhnlichen Campher liefert. Er glaubte mit Unrecht, wie wir es später sehen werden, dass diese Erscheinung von der directen Oxydation des Terpens  $C_{10}H_{10}$  herrühre. Später veröffentlichte Gerhardt über diesen Körper eine zweite Abhandlung, deren Schlussfolgerungen klassisch geworden sind. Wir geben hier kurz den Inhalt derselben an.

1) Ohne Zweifel ist der Campher, der durch HH. Persoz und Vohl in dem Oxydationsprodukte des Rainfarn-Oels vorgefunden wurde, der directen Oxydation des Alkohols  $C_{10}H_{18}O$  zuzuschreiben.

2) Gerhardt et Cahours. Ann. de chim. et de phys. (3) T. I, p. 60.

3) Rochleder. Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 34, S. 1.

Das Baldrian-Oel enthält: 1)  $C_{10}H_{16}$ ; 2) Borneol  $C_{10}H_{18}O$  <sup>1)</sup>; 3) Valerol  $C_6H_{12}O$ ; 4) Baldriansäure  $C_5H_{10}O_2$ .

Pierlot <sup>2)</sup> giebt dem Oele folgende Zusammensetzung:

1) Valeren  $C_{10}H_{10}$ ; 2) Baldriansäure  $C_5H_{10}O_2$ ; 3) Valerol. Das letzte Produkt soll nach dem Autor ein Gemisch von Stearopten  $C_{12}H_{20}O$ , von Harz und von Wasser sein.

Das frisch bereitete Baldrian-Oel ist etwas säuerlich und hat eine Farbe, welche mit der Baldrianart, die zu seiner Darstellung angewendet worden ist, wechselt. Es ist grün, wenn es von dem Waldbaldrian herrührt, und gelb wenn die Wurzeln auf feuchtem Boden gesammelt worden sind. Es ist geruchlos wenn es frisch und rectificirt ist; in der Berührung mit der Luft wird es harzig und nimmt einen sehr unangenehmen Geruch an. Wenn man Baldrian-Oel erhitzt, so fängt es bei  $120^{\circ}$  zu sieden an. Dann steigt das Thermometer schnell bis zu  $160^{\circ}$ . Die Destillation geht alsdann regelmässig vor sich bis  $350$ — $400^{\circ}$ . Bei der Destillation findet man keinen Körper, der einen bestimmten Siedepunkt besitzt. Erst nach mehrmaliger, fractionirter Destillation ist es mir gelungen das rohe Oel in verschiedene Theile zu trennen, auf die wir näher eingehen wollen.

Der erste Theil siedet bei  $155^{\circ}$ — $160^{\circ}$ , der zweite bei  $200^{\circ}$ — $205^{\circ}$ , der dritte bei  $225^{\circ}$ — $230^{\circ}$ , der vierte bei  $235^{\circ}$ — $240^{\circ}$ , der fünfte bei  $255^{\circ}$ — $260^{\circ}$ , der sechste bei  $300^{\circ}$ .

1) Der Theil welcher bei  $155^{\circ}$ — $160^{\circ}$  siedet. Diese Flüssigkeit enthält immer ein wenig von einem sauren Körper, welcher unlöslich ist und nach einiger Zeit sich niederschlägt. Ich habe denselben gesammelt und mit  $BaCO_3$  neutralisirt. Das Bariumsals hat mit einer Lösung von  $AgNO_3$  nach kurzem Sieden einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber gegeben. Mit Bleiacetat giebt es einen krystallinischen Niederschlag von ameisensaurem Blei. Nach dem Kochen des Gemisches von Barytsalz und  $AgNO_3$  gab die filtrirte Lösung beim Erkalten Krystalle von einem Silbersalz, welches nach der Analyse folgende Zahlen gegeben hat:

Silbersalz 0.3261 Gr., Silber 0.1902 = 58.02 pCt. Diese Zahl nähert sich der der Silbermenge, welche im propionsauren Salz enthalten ist; aber sie entspricht auch einem Gemische von Essig und Baldriansäure. Ich hatte zu wenig von diesem Produkte um eine Trennung vornehmen zu können; wir werden aber später sehen, dass man diese letzte Behauptung vorziehen muss. Die Flüssigkeit, welche bei  $155^{\circ}$  bis  $160^{\circ}$  siedet, wurde wiederholt über Natrium destillirt. Darauf

<sup>1)</sup> Nach Gerhardt findet man dieses nur im alten Oele vor, welches mit der Luft in Berührung war oder mit Aetzkali behandelt worden ist.

<sup>2)</sup> Pierlot. Ann. de chim. et de phys. (3) T. XIV, p. 295.

habe ich die Dampfdichte bestimmt und sie = 4.90 gefunden; die berechnete Dampfdichte für die Formel  $C_{10}H_{16}$  ist = 4.70. Wenn man diesen Körper mit Jod behandelt, so reagirt er heftig und giebt nach einige Stunden langem Kochen grosse Mengen HJO und einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{14}$ , der bei der Oxydation Toluyl- und Terephtalsäure giebt.

Er nimmt reichlich Salzsäure auf und verbindet sich zu einer Krystallmasse  $C_{10}H_{16}HCl$ . Diese Eigenschaften zeigen, dass wir es mit einem Terpen  $C_{10}H_{16}$  zu thun haben.

2) Der Theil welcher bei  $205^0$ — $215^0$  siedet. Wenn man diese Flüssigkeit erhitzt und dann ein Stück Natrium hinein wirft, so tritt eine heftige Reaction ein. Es entwickelt sich Wasserstoff, und die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten. Die Verbrennung hat für die Formel  $C_{10}H_{18}O$  entscheidende Zahlen gegeben. Die Dampfdichte wurde = 5.00 gefunden, die berechnete Dampfdichte ist = 5.30.

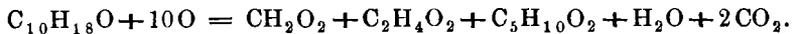
Wir können diesem Körper also die Formel  $C_{10}H_{18}O$  geben; er ist isomer mit dem Borneol und kann wie dieses in die Reihe der Alkohole gestellt werden. Mit Salzsäure giebt er ebenfalls eine Verbindung von der Formel  $C_{10}H_{17}Cl$ . Mit Phosphorsäureanhydrid giebt er ein Terpen  $C_{10}H_{16}$ , welches durch die Dampfdichte und seine Wirkung auf Jod identificirt wurde. Ich habe diese Art Borneol durch ein Gemisch von  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$  oxydirt und dabei erhalten

1) Campher  $C_{10}H_{16}O$

2) ein Gemisch von Ameisen-, Essig- und Baldriansäure.

Also muss man annehmen, dass das Borneol den Kampher liefert, welchen Rochleder als ein Oxydations-Produkt des Terpens  $C_{10}H_{16}$  betrachtete. Wenn man denselben dem nämlichen Oxydationsmittel unterwirft, so liefert er keinen Campher.

Die Ameisen-, Essig- und Baldriansäure, die ich als directe Oxydationsprodukte des Borneols erhielt, wurden durch Aschoff in dem Destillationsprodukt der Baldrianwurzel mit mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhalten und durch Erlenmeyer in der Säure, welche dieser Chemiker aus denselben Wurzeln darstellte. Man kann annehmen, dass die Säuren in den Pflanzen durch directe Oxydation des sich dort befindenden Borneols gebildet werden.



Die Oxydation geht in den lebenden und in den schon gesammelten Wurzeln vor sich. Man kann in der That die Pflanze als ein Bündel Haarröhrchen betrachten. Die Flüssigkeiten befinden sich dort in sehr vertheiltem Zustande und die Luft ist mit ihnen in sehr inniger Berührung. Uebrigens muss man auch bemerken, dass das Baldrian-Oel eine sehr beträchtliche Menge Terpen enthält, welche

wie gewöhnliches Terpentingöl an der Luft sehr energische Oxydationseigenschaften erlangt<sup>1)</sup>.

Wenn man frische Baldrian-Wurzeln mit trockenem Schwefelkohlenstoff behandelt, so erhält man ein neutrales, etwas säuerliches Oel, aber wenn man in demselben Lösungsmittel alte Wurzeln auszieht, so erhält man eine sehr saure Lösung. Dieser Unterschied kommt daher, dass die Säure, welche sich während des Lebens der Pflanze bildet, durch Basen neutralisirt wird, welche aus dem Boden gezogen sind, und auch durch das Borneol, das bei der Hydratation des Terpens entsteht<sup>2)</sup>. In den gesammelten Wurzeln wird die Oxydation des Borneols fortgesetzt.

Bestandtheil, welcher bei 225°—230° siedet. Die quantitative Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes dieser Flüssigkeit, sowie ihre Dampfdichtebestimmung hat Resultate gegeben, welche für die Formel  $C_{11}H_{18}O_2$  passen.

Wenn man diese Körper im geschlossenen Gefäss zwei Stunden lang in siedendem Wasser erwärmt und dann das Reactions-Produkt destillirt, so erhält man einen bei 205°—210° siedenden Körper, welcher im Kühlapparat gerinnt. In der Retorte bleibt eine harzige Masse mit einem Kalisalze und überschüssigem Aetzkali zurück. Dieser Rückstand wurde später mit verdünnter Schwefelsäure destillirt; die erhaltene Flüssigkeit gab beim Behandeln mit kohlen-saurem Baryt ein Gemisch, welches grösstentheils aus Ameisensäurem Baryt und einer geringen Masse von Essigsäurem Baryt bestand. Was die in dem Kühlapparate geronnene Campher-masse angeht, so ist diese einfach Borneol  $C_{10}H_{18}O$ . Er wurde durch seine Schmelz- und Siedepunkte und durch seine Umwandlung mit Phosphorsäureanhydrid mit Terpen  $C_{10}H_{16}$  identificirt.

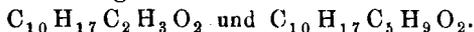
Die nämliche Zersetzung findet auch statt, wenn man das Produkt, welches bei 230° siedet mit Wasser und Säure behandelt. Die Verseifung ist bei der Behandlung mit Wasser unvollständig; dagegen ist sie vollkommen, wenn Salzsäure angewendet wird, wobei im ersten Fall freie Säure und Borneol, und im zweiten Fall freie Säure und Borneol, Salzsäure und Aether gebildet wird.

1) Wenn man in ein Gemisch von Terpen und Borneol des Baldrian-Oels, welche vorher von den Säuren befreit worden sind, einen Streifen Lakmus-Papier hält, und hierdurch einen Strom von kohlen-säurefreier Luft leitet, so bemerkt man nach einigen Tagen, dass das blaue Papier roth geworden ist.

2) Diese Reaction giebt die drei Körper  $C_{10}H_{17}CHO_2$ ,  $C_{10}H_{17}C_2H_3O_2$ ,  $C_{10}H_{17}C_5H_9O_2$ , welche wir in den andern Theilen des Oeles vorfinden werden. Bei der Einwirkung von Wasserdämpfen zersetzen sich diese Aether, und aus dem Grunde geben die frischen Wurzeln, welche beim Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff eine fast neutrale Flüssigkeit liefern, bei der Destillation ein Oel, welches eine bestimmte Quantität Säure enthält; so erklärte sich auch, warum die Ausbeute an Säure grösser wird, wenn man Baldrianwurzeln, welche vorher der Luft ausgesetzt oder mit KHO behandelt wurden, mit mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser destillirt.

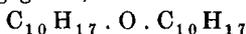
Theile, welche bei 235°—240°, 255°—260° sieden. Diese beiden Produkte sind auf gleiche Weise behandelt worden, und man hat die nämlichen Resultate erhalten, mit dem Unterschied, dass der Theil, welcher bei 235° siedet, essigsaures Kali mit Spuren von Ameisensäure und baldriansaurem Kali liefert, wogegen der Theil, welcher bei 255° siedet, baldriansauren und Spuren von essigsaurem Kali liefert.

Uebrigens gaben die Verbrennungen und Dampfdichtebestimmungen passende Zahlen für folgende Formeln:



Die Flüssigkeit, welche bei 285°—290° siedet, ist eine syrupähnliche, grünliche, schwach ätherisch riechende Masse; mit Wasserdämpfen destillirt ist sie farblos; sie wird selbst nicht von geschmolzenem Aetzkali angegriffen; bei dieser Behandlung nimmt sie eine indigoblaue Farbe an.

Mit gewöhnlicher Salpetersäure behandelt, liefert sie eine gelbe, harzartige Masse nebst etwas Essig- und Ameisensäure. Die Elementaranalyse hat Resultate gegeben, welche mit dem Borneoloxyd



übereinstimmen.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor,

1) dass das Baldrian-Oel ein Gemisch ist von:

α. Terpen  $C_{10}H_{16}$ ,

β. Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ ,

γ. Ameisen-, Essig-, Baldrian-Oel, Borneol und Aether  
 $C_{10}H_{17}CHO_2$ ,  $C_{10}H_{17}C_2H_3O_2$ ,  $C_{10}H_{17}C_5H_9O_2$ ,

δ. Einfaches Aether-Borneoloxyd



2) Baldrian-Oel unterwirft sich dem Derivations-Gesetz.

Loewen, 9. März 1878.

### 109. H. B. Hill: Ueber das Pyroxanthin.

(Eingegangen am 8. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe schon früher eine orangegelbe, schön krystallinische Substanz beschrieben<sup>1)</sup>, die sich durch die Einwirkung von Kalilauge auf einen das Furfurol im Nachlaufe eines besonderen Holzgeistes begleitenden Körper bildete, deren Eigenschaften genau mit denen des von Scanlan<sup>2)</sup> entdeckten, von Apjohn und Gregory<sup>3)</sup> näher untersuchten Pyroxanthins übereinstimmen. Seitdem habe ich diesen Körper in etwas grösserer Menge unter die Hände bekommen und

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 937.

<sup>2)</sup> Gmelin's Handbuch VII, 156.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 21, 143.