

chlorid und Kalilauge weisse alkalilösliche Verbindungen, welche beträchtliche Mengen Schwefel enthalten. Eine nähere Untersuchung dieser Eiweissderivate wird von Interesse sein, wenn es gelingt, dieselben in krystallisirter Form zu erhalten.

Freiburg i./B., im August 1890.

Universitätslaboratorium (Abth. von Prof. Baumann).

#### 476. F. W. Semmler: Ueber indisches Geraniumöl. II. Oxydation des Geraniols.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Greifswald.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meinem letzten Bericht über das Geraniol<sup>1)</sup> hatte ich angegeben, dass sowohl chemische wie physikalische Verhältnisse darauf hindeuten, dass in diesem Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  eine chemische Verbindung mit kettenförmiger Anordnung der Atome vorliege. Ich hatte ferner darauf hingewiesen, dass wahrscheinlich nicht nur das Geraniol, sondern auch andere ätherische Oele, welche die empirische Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  besitzen, gleiche kettenförmige Structur haben. Versuche, welche ich inzwischen mit dem Corianderöl, Bergamottöl und anderen ätherischen Oelen anstellte, haben diese Annahme durchaus bestätigt; es werden diese Oele, speciell die Untersuchung der in ihnen enthaltenen Körper  $C_{10}H_{18}O$ , den Gegenstand späterer Berichte bilden. Wenn ich mir die Untersuchung der Körper  $C_{10}H_{18}O$  nach den angegebenen Gesichtspunkten hin vorbehielt, so will ich hier noch hinzufügen, um nicht missverstanden zu werden, dass ich bei diesen Untersuchungen das Arbeitsgebiet anderer Forscher niemals berühren werde<sup>2)</sup>.

Betrachten wir die Beweise, welche bisher für die Alkoholnatur des Geraniols dargebracht wurden, so muss hervorgehoben werden,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1098.

<sup>2)</sup> Hrn. Prof. Wallach möchte ich auf seine Worte (Ann. Chem. Pharm. 258, Anm.) nur erwidern, dass ich jede seiner Arbeiten viel zu hoch schätze, als dass ich nicht jede derselben kennen sollte; ich brauche wohl nicht noch einmal zu erwähnen, dass ich fremdes Arbeitsgebiet niemals betreten werde. Es lag mir nur daran, die Untersuchung über Geraniol ungestört fortsetzen zu können, resp. zu erfahren, wieweit andere Forscher bis zu meinem Vorbehalt sich mit diesem Gegenstande beschäftigt hätten.

dass die erhaltenen Derivate, wie der Geranioläther, das Geraniol-sulfid u. s. w., immer an dem Uebelstand litten, keine krystallinischen Verbindungen einzugehen, welche zur Charakterisirung einer Substanz und zu ihrer Reindarstellung so überaus wichtig sind. Aber nicht nur beim Geraniol, sondern auch bei vielen anderen ätherischen Oelen gleicher empirischer Zusammensetzung ist es bisher nicht gelungen, krystallinische Körper zur Reindarstellung ihrer Derivate zu erhalten. Mein Streben ging nun darauf hin, durch Oxydation das Derivat  $C_{10}H_{16}O$  zu gewinnen, welches sodann zum Geraniol im Verhältniss eines Aldehydes resp. Ketons zum primären resp. secundären Alkohol stehen musste, und welches sodann eventuell mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung eingehen musste. Die Lösung dieser Aufgabe ist nun als vollkommen gelungen zu betrachten, und zwar nicht nur für das Geraniol, sondern auch für andere, bereits oben kurz angedeutete ätherische Oele alkoholartiger Natur; wir sind dadurch im Stande, hierher gehörende Körper schnell und sicher charakterisiren zu können.

Je nach dem Oxydationsmittel, welches man anwendet, erhält man aus dem Geraniol äusserst verschiedene Producte. Salpetersäure ergab bisher nicht befriedigende Resultate; Kaliumpermanganat wirkt in saurer und alkalischer Lösung anders ein. Für den vorliegenden Fall wendet man, um den Körper  $C_{10}H_{16}O$  zu erhalten, Chromsäuregemisch an; man verfährt am besten auf folgende Weise:

Zu einer Lösung von 10 g Kaliumbichromat in 12.5 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Wasser fügt man auf einmal 15 g Geraniol, indem man das Gemenge anfangs kalt hält, sodann der allmählich eintretenden Selbsterwärmung überlässt. Bei fortwährendem kräftigen Umschütteln ist die Reaction nach einer halben Stunde vollkommen beendigt. Beim Zusammenbringen des Geraniols mit dem Chromsäuregemisch tritt sofort Gelbfärbung und allmählich vollkommene Dunkelfärbung ein, indem Nebenreactionen auftreten; nur bei Anwendung von Eisessig an Stelle der concentrirten Schwefelsäure lassen sich diese dunkeln Nebenproducte harzartiger Natur vermeiden, jedoch treten dafür andere Nebenreactionen auf. Nach beendigter Einwirkung des Chromsäuregemisches auf das Geraniol destillirt man mit Wasserdämpfen ab, nachdem das Ganze vorher schwach alkalisch gemacht war. Es destillirt mit den Wasserdämpfen ein überaus angenehm nach Apfelsinen und Citronen riechendes Oel über. Es ist jedoch das übergehende Oel durchaus kein einheitliches Product, sondern enthält neben dem Hauptoxydationsproduct  $C_{10}H_{16}O$  andere ätherische Oele, welche von der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Geraniol  $C_{10}H_{18}O$  herrühren; es sind dies namentlich Terpene. Die Oelschicht hebt man sodann ab und schüttelt sie mit einer frisch bereiteten gesättigten Natriumbisulfitlösung.

Nach wenigen Augenblicken erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei; es konnte jedoch die krystallographische Bestimmung dieser Doppelverbindung bisher nicht vorgenommen werden.

Nach 24 stündigem Stehen der Natriumbisulfitverbindung filtrirt man ab, presst zwischen Filtrirpapier und zieht die zurückbleibenden Krystalle mit Aether aus, um das anhaftende Oel, welches mit Natriumbisulfit keine Verbindung eingeht, zu entfernen: es bleiben schnee-weiße Krystalle zurück. Um aus denselben das ätherische Oel wiederzugewinnen, setzt man überschüssiges Natriumcarbonat hinzu und destillirt mit Wasserdämpfen ab; es hat sich nicht empfohlen, zur Zersetzung der Doppelverbindung Schwefelsäure anzuwenden. Mit den Wasserdämpfen geht ein wasserhelles, farbloses, den oben angegebenen angenehmen Geruch zeigendes Oel über.

Eigenschaften des Oxydationsproductes:

Verbrennungen:

- |     |                |                           |              |
|-----|----------------|---------------------------|--------------|
| I.  | 0.1738 g Oel = | 0.5021 CO <sub>2</sub> =  | 78.79 pCt. C |
|     |                | 0.1691 H <sub>2</sub> O = | 10.81 » H    |
| II. | 0.1812 g Oel = | 0.5231 CO <sub>2</sub> =  | 78.67 » C    |
|     |                | 0.1722 H <sub>2</sub> O = | 10.56 » H    |

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O verlangt: 78.95 pCt. C, 10.525 pCt. H, 10.525 pCt. O.

Dampfdichtebestimmungen ergaben die Moleculargröße 152, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O verlangt ebenfalls 152. Es ist demnach zweifellos, dass wir einen Körper von der Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O vor uns haben, entstanden aus Geraniol C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Die genaue Angabe der weiteren physikalischen Daten kann erst später erfolgen, da ich die Thätigkeit im Laboratorium unterbrechen musste.

Es liegen nun die Möglichkeiten vor, dass dieser Körper C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O ein Aldehyd oder Keton ist; alle Reactionen sprechen bisher für den ersteren Fall, denn die leichte Verbindungsfähigkeit mit Natriumbisulfit, ferner Reduction einer Silberlösung, die Eigenschaft, durch Schwefligsäure entfärbte Fuchsinlösung sofort wieder zu färben, ferner das Eintreten der für Aldehyde so überaus charakteristischen Reaction mit Diazobenzolsulfosäure — alle diese Reactionen machen die Natur dieses Körpers als Aldehyd wahrscheinlich. Die Versuche, aus diesem Aldehyd event. die Säure darzustellen, sind im Gange.

Ehe ich meinen heutigen Bericht schliesse, möchte ich noch kurz erwähnen, dass ich durch Oxydation der Körper C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung mehratomige Alkohole erhalten habe, welche durchaus in die Reihe der Zuckerarten zu stellen sind. War der Körper C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O ein Alkohol, so entstand durch Oxydation der Aldehyd und gleichzeitig traten an Stelle der doppelten Bindungen Hydroxylgruppen ein; jedoch setzen sich der Reindarstellung und

genauen Charakterisirung dieser Verbindungen noch grosse Schwierigkeiten entgegen. Sollte es gelingen, den Zusammenhang dieser zuckerartigen Körper mit dem Ausgangsmaterial  $C_{10}H_{18}O$  genau festzustellen, so können wir auch den umgekehrten Schluss mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit machen, dass viele ätherische Oele in ihrer Entstehung in naher Beziehung zu den Kohlehydraten stehen; die Terpene wären sodann das letzte Reductionsproduct derselben.

Greifswald, im September 1890.

**477. A. van Bylert: Eine quantitative Bestimmung des Antimons nach dem Marsh'schen Verfahren.**

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Arbeit der HHrn. Kühn und Saeger, »Versuche zur quantitativen Bestimmung des Arsens nach dem Marsh'schen Verfahren«<sup>1)</sup>, veranlasst mich zur Mittheilung einiger ebenfalls auf Marsh's Methode gegründeten Versuche zur Bestimmung kleiner Antimonmengen in Zinn-Silber-Antimonlegirungen.

Das Marsh'sche Verfahren ist dazu derart modificirt angewandt, dass eine möglichst quantitative Ueberführung des Antimons in Antimonwasserstoff erzielt wird. Dazu wurde nach Lösung in Quecksilber durch Zusatz von Natrium, als Amalgam, die Umwandlung in Antimonnatrium bewirkt und dies durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt.

Zur Ausführung diente eine dreifach tubulirte Woulff'sche Flasche, einerseits mit einem Kohlensäure-Entwicklungsapparat verbunden, andererseits mit dem bei Marsh's Verfahren benutzten Chlorcalciumrohr und schwer schmelzbaren Glasrohr.

Im mittleren Tubulus befindet sich zur bequemen Einführung des Natriumamalgams ein möglichst weites, eng anschliessendes Glasrohr, bis auf den Boden eingelassen; unmittelbar oberhalb des Tubulus hat dieses Rohr denselben Umfang wie dieser. Ein über das hervorragende weite Ende und den Tubulus geschobenes Kautschukrohr

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1798. Ich bemerke, was den HHrn. Kühn und Saeger entgangen ist, dass schon Gautier (Bull. Soc. Chim. 1875, 2, 250) »Sur la recherche et le dosage de l'arsenic, contenu dans les matières animales) eine quantitative Arsenbestimmung auf das Marsh'sche Verfahren gründete.