

Acetamidin pikrat,  $\text{CH}_3\text{C}_3(\text{NH})(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , scheidet sich aus der heissen Lösung beim langsamen Erkalten in langen, flachen Nadeln, bei schnellem Abkühlen in diamantglänzenden Schüppchen ab. — Schmp.  $245^\circ$ .

0.2416 g Substanz gaben 55 ccm Stickstoff bei Barom. = 716 mm Druck und Temp. =  $19\frac{1}{2}^\circ \text{C}$ .

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| N | 24.48    | 24.39 pCt. |

Benzenylamidin pikrat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ , aus heisser Lösung in gelben Nadeln erhalten. — Schmp.  $228^\circ$ .

0.131 g Substanz gaben 24.8 ccm Stickstoff bei Barom. = 715 mm Druck und Temp. =  $20^\circ \text{C}$ .

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| N | 20.29    | 20.06 pCt. |

#### 84. J. W. Brühl. Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[VII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

##### Ueber das ätherische Oel der Lorbeer-Beeren; von Ferdinand Müller.

Gladstone<sup>1)</sup> giebt an, dass das Lorbeer-Beeren-Oel aus einem bei  $171^\circ$  siedenden Antheile bestehe, dessen Analysen mit der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  übereinstimmten, und ferner aus einer bei  $252^\circ$  übergehenden Fraction, deren chemische und physikalische Eigenschaften dieselbe als Eugenol erkennen liessen.

Das obige Terpen hätte mit den Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$   $\left[= \right]$  den Siedepunkt gemein, in dem übrigen physikalischen Verhalten, namentlich in der Molecularrefraction, würde es sich aber den Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$   $\left[ \approx \right]$  nähern. Auf Grund dieser Beobachtungen, welche zu bezweifeln keine Veranlassung vorlag, wurde von Brühl<sup>2)</sup> angenommen, dass das »Lauren« einen von den anderen Terpenen verschiedenen Körper darstelle. Da indessen jede chemische Untersuchung dieser Substanz fehlte, so war es wünschenswerth, jene An-

<sup>1)</sup> J. H. Gladstone, Jour. Chem. Soc. 17, 5 und 18 (1864).

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 157 und 176 (1888).

nahme einer weiteren Prüfung zu unterziehen, welche Aufgabe mir von Hrn. Prof. Brühl übertragen wurde. Die nachstehend beschriebenen Versuche sind bereits im Sommersemester 1888 ausgeführt worden. Obwohl seither von Hrn. Wallach<sup>1)</sup> eine Mittheilung über das Lorbeeröl erschienen ist, glaube ich doch auch über meine Ergebnisse berichten zu sollen.

Es wurde  $\frac{1}{2}$  kg des ätherischen Oeles, welches in der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig aus den Beeren von *Laurus nobilis* frisch destillirt worden war, in Arbeit genommen. Das Oel war dickflüssig, von grünlich gelber Farbe und eigenthümlichem, in verdünntem Zustande an Fichtenadeln erinnernden Geruch. Es zeigte stark saure Reaction. Eine Probe ging bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zwischen 175—275° über, einen syrupösen Rückstand hinterlassend.

Zur Aufklärung der Natur des »Laurens« war es von Wichtigkeit zunächst festzustellen, ob in dem Lorbeeröl thatsächlich, wie Gladstone angiebt, Blas<sup>2)</sup> aber bestreitet, Eugenol vorhanden ist.<sup>3)</sup> Der ganze Vorrath des rohen Lorbeeröls wurde zu diesem Zwecke anhaltend mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, der alkalische Auszug mit Kohlensäure gesättigt und mit Dampf destillirt. *In dem Uebergegangenen war nach dem üblichen Verfahren nicht die geringste Spur von Eugenol nachzuweisen.*

Bei der Behandlung des alkalischen Auszuges mit Kohlensäure fällt ein flockiger, gelblich gefärbter Körper aus, welcher aus keinem Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen war. Durch mehrfaches Aufnehmen in verdünnter Kalilauge und Ausfällen mit Kohlensäure wird ein nahezu farbloses, amorphes Pulver erhalten. Der Körper bildet mit Metallen Salze, die alle flockig ausfallen. Wahrscheinlich liegt hier eine phenolartige Substanz vor. Da sie nur in verhältnissmässig geringer Menge vorlag und auch keine Garantie der Einheitlichkeit bot, konnte sie nicht näher untersucht werden.

Nach dem Ausfällen dieser phenolartigen Substanz mit Kohlensäure scheidet Salzsäure eine harzige Masse aus der Kalilauge aus, welche langsam erstarrte und aus Alkohol umkrystallisirt bei 43° schmolz. Es lag also Laurinsäure vor (F. P. 43°, 6 nach Heintz), die auch von Blas in dem ätherischen Lorbeeröl aufgefunden worden war. Ihre Menge war nicht unbedeutend.

Das mit Kalilauge ausgeschüttelte Lorbeeröl ist, selbst bei vermindertem Druck (30—40 mm) nicht ohne Zersetzung destillirbar, da das Uebergegangene stets stark sauer reagirt. Um die sauerstoff-

<sup>1)</sup> O. Wallach, Lieb. Ann. 252. 94 (1889).

<sup>2)</sup> C. Blas, Lieb. Ann. 134, 1 (1865).

<sup>3)</sup> Man vergl. J. W. Brühl, loc. cit. S. 176.

haltigen Bestandtheile, welche offenbar bei der Destillation Zersetzungserfahren, abzuscheiden, wurde der Rest des Oeles (ca. 400 cc), nach vorgegangenem Abblasen mit Dampf und Trocknen des Destillats, mit Natrium im Wasserstoffstrom unter Rückfluss im Oelbade so lange erhitzt, bis das zuerst sehr heftig reagirende Metall unangegriffen blieb. Alsdann wurde bei 25 mm Druck in einer Wasserstoffatmosphäre abdestillirt und so 72 gr einer zwischen 70—90° (bei 25 mm) siedenden Flüssigkeit erhalten. Der ganze Rest war mit dem Natrium zurückgeblieben.

Das Destillat war nun leicht beweglich, farblos, neutral, von angenehmem, etwas süßlichem, an Terpentinöl erinnernden Geruch. Bei gewöhnlichem Druck gingen nur wenige Tropfen zwischen 166.5 bis 167° über, der Rest bis 176°, die Hauptmenge zwischen 167 und 171°. Eine ansehnliche Quantität vom Siedepunkt 171° (Gladstone) konnte herausfractionirt werden.

Es wurde nun zunächst die Einwirkung von Brom auf die verschiedenen Fractionen versucht, wobei sich Schwefelkohlenstoff als zweckmässigstes Verdünnungsmittel erwies. Unter Abschluss von Feuchtigkeit wurde die auf — 20° abgekühlte Terpenlösung mit einer Bromlösung bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt. Es schieden sich stets, namentlich in den höheren Fractionen, schöne lange Nadeln aus. Aller Wahrscheinlichkeit nach lag hier die von Wright und Lambert<sup>1)</sup> zuerst beobachtete und von Wallach und Brass<sup>2)</sup> näher beschriebene Verbindung des Cineols,  $C_{10}H_{18}O \cdot Br_2$  vor, deren ausserordentliche Zersetzlichkeit bei der herrschenden hohen Sommer-temperatur die nähere Untersuchung vereitelte. Die thatsächliche Anwesenheit von Cineol wurde später durch die von Wallach und Gildemeister<sup>3)</sup> empfohlene Methode — Einleiten von Bromwasserstoff in eine Ligroinlösung des Terpens — bestätigt. Es entstand in reichlicher Menge die nadelförmig krystallisirende Verbindung  $C_{10}H_{18}O \cdot HBr$ , welche nach dem Auswaschen mit Ligroin zwischen 56 bis 59° schmolz (nach W. u. G. 56—57°) und sich ebenfalls ziemlich rasch zerlegte. Mit Chlorwasserstoffgas lieferte dagegen keine Fraction des Terpens, weder für sich, noch in Lösungen eine feste Abscheidung. Es entstanden nur ölige, braune Tropfen, die nicht zum Erstarren zu bringen waren. Nach Wallach und Gildemeister ist die, ebenfalls krystallisirende, aber sehr zersetzliche Salzsäureverbindung des Cineols aus manchen ätherischen Oelen (*Eucalyptus amygdalina*) nicht abzuscheiden und dasselbe gilt also auch für das Lorbeeröl.

1) Wright und Lambert, diese Berichte VII, 598 (1874).

2) O. Wallach und W. Brass, Ann. Chem. Pharm. 225, 302 (1884).

3) O. Wallach und E. Gildemeister, Ann. Chem. Pharm. 246, 280 (1888).

Das Verhalten des Oeles gegen Chlorwasserstoff zeigt aber zugleich, dass in demselben Pinen, welches die sehr beständige Verbindung  $C_{10}H_{17}Cl$  liefert, jedenfalls nicht in überwiegender Menge vorhanden sein kann. Denn eine Mischung von gleichen Raumtheilen Cineol und Therebenthen (Linkspinen) giebt, wie besondere Versuche zeigten, mit Chlorwasserstoff massenhaften Niederschlag. Die Gegenwart von Pinen wurde jedoch durch Darstellung der von Tilden<sup>1)</sup> entdeckten und von Wallach<sup>2)</sup> näher untersuchten Nitrosylchloridverbindung  $C_{10}H_{16}.NOCl$  nachgewiesen. Es wurde hierbei genau nach der von Wallach gegebenen Vorschrift, die zuerst an reinem Terebenthen (Linkspinen) ausprobiert worden war, verfahren. Aus der zwischen  $167-169^{\circ}$  siedenden Fraction des Oeles wurde in der That ein durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Methylalkohol gereinigter Niederschlag erhalten, welcher schöne Blättchen bildete, ganz ähnlich dem Pinennitrosylchlorid, jedoch etwas höher schmelzend als Tilden und Wallach angeben, nämlich bei  $107-108^{\circ}$  anstatt  $103^{\circ}$ . Die Quantität war indessen eine so geringe, dass auf eine weitere Reinigung verzichtet werden musste. Eine Fraction  $169-171^{\circ}$  schied noch weniger des Nitrosylchlorids aus und die höher siedenden gar nichts mehr. Pinen ist somit im Lorbeerbeerenöl allerdings, wie Wallach angiebt, vorhanden, jedoch nur in geringer Menge.

Die um  $170^{\circ}$  übergegangenen Fractionen wurden auch auf Phellandren untersucht. Mit Natriumnitrit und der berechneten Menge Essigsäure konnte aber die von Pesci<sup>3)</sup> beschriebene charakteristische Verbindung  $C_{10}H_{16}.N_2O_3$  nicht erhalten werden, während ein Vergleichspräparat von Phellandren die Reaction sehr schön zeigte.

Zur physikalischen Untersuchung wurde die auch von Gladstone angewandte Fraction (Sdp.  $171^{\circ}$ ) benutzt und hierbei erhalten:

| Dichte<br>$d_4^{18}$            | Brechungsindices bei $18^{\circ}$ |                         |                     |                         |
|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
|                                 | $H_{\alpha}$                      | Na                      | $H_{\beta}$         | $H_{\gamma}$            |
| 0.8785                          | 1.46189                           | 1.46476                 | 1.47181             | 1.47783                 |
| $\mathfrak{N}_{\alpha}$         | $\mathfrak{N}_{Na}$               | $\mathfrak{M}_{\alpha}$ | $\mathfrak{M}_{Na}$ | $\mathfrak{M}_{\gamma}$ |
| 0.3129                          | 0.3145                            | 42.55                   | 42.78               | 43.81                   |
| Berechnet für $C_{10}H_{16} =:$ |                                   | 43.13                   | 43.54               | 1.20                    |

Diese Beobachtungen weichen von denjenigen Gladstone's beträchtlich ab. Die Brechungsindices sind zwar wenig verschieden, wohl aber die Dichte, für welche Gladstone den sehr viel niedrigeren Werth von 0.8510 bei  $20^{\circ}$  fand. Aus Gladstone's Messungen ergibt sich die Molecularrefraction  $\mathfrak{M}_{\alpha}$  zu 43.68, während das vorliegende

<sup>1)</sup> W. A. Tilden, Journ. Chem. Soc. 13, 514 ff. (1875).

<sup>2)</sup> O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 245, 251 (1888).

<sup>3)</sup> L. Pesci, Gazz. chim. 16, 225 (1886).

Präparat den Werth 42.55 lieferte, also eine erheblich verschiedene Zahl.

Die obigen Werthe  $M_a$  und  $M_{Na}$  sind bedeutend kleiner als alle bisher für Terpene der Saturationsformel  $C_{10}H_{16}$  beobachteten. So hat kürzlich Hr. Prof. Brühl<sup>1)</sup> für Terebenthen  $M_a = 43.67$  und  $M_{Na} = 43.89$  angegeben. Sie sind auch merklich kleiner als die von der Formel  $C_{10}H_{16}$  von der Rechnung verlangten. Es ist daher die Gegenwart sauerstoffhaltiger Producte (Cineol), welche das Brechungsvermögen erniedrigen, in dem bei 171° siedenden Antheil des Lorbeeröles auch schon auf Grund der physikalischen Untersuchung anzunehmen. Und dies ist dann auch durch die Analyse bestätigt worden, welche ergab:

0.1933 g Substanz, 0.6030 g Kohlensäure, 0.2062 g Wasser.

|             | Gefunden | Berechnet          |                     |
|-------------|----------|--------------------|---------------------|
|             |          | für $C_{10}H_{16}$ | für $C_{10}H_{18}O$ |
| Kohlenstoff | 84.85    | 88.24              | 77.92 pCt.          |
| Wasserstoff | 11.82    | 11.76              | 11.69 »             |

Die chemische und die physikalische Untersuchung des flüchtigen Antheils des Lorbeeröles führen demnach zu dem übereinstimmenden Resultate, dass dasselbe, und auch die um 171° siedende Fraction, kein einheitliches Terpen darstellt, sondern ein Gemenge von Cineol mit Kohlenwasserstoffen, unter welchen, wenn auch nur in kleiner Menge vorhanden, Pinen nachgewiesen werden konnte. Es steht dies im Einklang mit den von Wallach mitgetheilten Versuchen und es ist demnach nicht daran zu zweifeln, dass das für ein besonderes Terpen gehaltene »Lauren« vom Sdp. 171° nicht existirt.

Der leicht flüchtige Antheil des rohen Lorbeeröles bildet indessen keineswegs seinen Hauptbestandtheil. Ausser den vorher erwähnten phenolartigen Verbindungen und der Laurinsäure sind keton- oder alkoholartige Substanzen, wie Campher und Borneol mit Natrium feste Verbindungen bildend, in grosser Menge vorhanden. Aus den Natriumverbindungen (s. oben) können die Körper mit Wasser in Freiheit gesetzt werden und bilden ein zähflüssiges Oel, welches bei 20 mm Druck zwischen 71 und 184° übergeht. Es lag ausserhalb meiner Aufgabe, aus diesem complicirten Gemenge die betreffenden Verbindungen zu isoliren, zu deren Reindarstellung sehr viel grössere Quantitäten des kostbaren Ausgangsmaterials, als mir zur Verfügung standen, nothwendig sein würden.

Heidelberg, im Februar 1892.

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXV, 153 ff. (1892).