

375. Peter Klason: Ueber das ätherische Oel des Holzes der Tanne (*Pinus abies* L.)¹⁾.

(Eingegangen am 9. August.)

Wenn man bei der Darstellung von Sulfitcellulose am Ende des Kochprocesses ist, werden gewöhnlich die Dämpfe im Kocher abgelassen. Es ist eine in der Technik wohlbekannte Thatsache, dass diese Dämpfe ein ätherisches Oel enthalten, und man hat, wie ich glaube, ganz allgemein dieses Oel für Terpentinöl angesehen. Durch meinen Freund V. Follin erhielt ich bedeutende Mengen eines solchen Oeles, welches sich im Behälter für die Sulfitlauge der Fabrik Hammorby in der Provinz Gestrikland in Schweden abgesetzt hatte. Durch Natronlauge von schwefliger Säure befreit, wurde es mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei geringe Mengen eines theerigen Rückstandes in der Retorte zurückblieben. Getrocknet und wiederholt über metallischem Natrium destillirt, gingen etwa 95 pCt. des Oeles bei 176.6° über. Spec. Gewicht 0.8626. Ging es schon hieraus hervor, dass das Oel kein Terpentinöl sein konnte, so wurde diese Annahme völlig bestätigt durch das vollständige Fehlen der Reactionen des Terpentinöles. Die Elementaranalyse:

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.55, H 10.45.

Gef. » 88.92, » 10.71,

und die übrigen hier angegebenen Constanten liessen erwarten, dass hier Cymol vorläge, was in der That der Fall ist.

Das Cymol wird unter Anderem durch Ueberführung in das Baryumsalz seiner Sulfosäure charakterisirt. Das Salz wurde nach den Vorschriften von Widman dargestellt. Die Schwefelsäure und das Oel wurden auf dem Wasserbade erhitzt. Wahrscheinlich hatte ich dabei eine stärkere Säure als er benutzt. Genug, ich bekam in der Hauptsache eine Disulfosäure. Ich behandelte daher den Kohlenwasserstoff in einem Schüttelapparate mit der fünffachen Menge concentrirter, reiner Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Das Oel löste sich dabei allmählich und fast vollständig in der Säure und zwar ohne Schwärzung. Das Baryumsalz krystallisirte in seidenglänzenden Krystallschuppen. Dabei wurden nur sehr geringe Mengen von einem isomeren, gummiartigen Salz erhalten. Das krystallisirte Baryumsalz verliert sein Krystallwasser bei 100° und gab bei der Analyse:

$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Ber. C 38.90, H 4.86, Ba 22.20, H_2O 8.75.

Gef. » 38.82, » 4.99, » 21.90, » 8.72.

Bei der Oxydation des Oeles mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde eine schwer lösliche Säure erhalten, welche ohne zu

¹⁾ Vorgetragen auf dem Congresse für angewandte Chemie in Paris, Juli 1900.

schmelzen sublimirte und bei der Analyse die für Terephtalsäure berechneten Zahlen gab:

$C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.61.

Gef. » 57.72, » 3.92.

Zugleich konnte Essigsäure nachgewiesen werden. Es lag somit unzweifelhaft Cymol vor, und man hat somit in der Fabrication der Sulfitcellulose eine nicht unbedeutende Quelle dieses werthvollen Kohlenwasserstoffes.

Cymol ist bekanntlich in verschiedenen Gewächsen nachgewiesen worden, am reichlichsten wohl im römischen Kümmelöl. Etwas befremdend ist es, dass während in den bis jetzt nachgewiesenen Fällen Cymol immer zusammen mit einem Terpen vorkommt, es hier gänzlich frei von Terpenkohlenwasserstoffen ist. Es kann aber kaum bezweifelt werden, dass auch hier ein Terpen der primäre Kohlenwasserstoff ist. Alles Terpentinöl soll ja auch nach den vorhandenen Angaben etwas Cymol enthalten, und im Holze sind die ätherischen Oele lange Zeit dem Einfluss der Luft ausgesetzt worden. Wie man nun diesen Uebergang im Lichte der Engler'schen Theorie der Autoxydation erklären soll, mögen künftige Untersuchungen darthun. Entweder wurden von der zunächst entstandenen superoxydartigen Verbindung zwei Wasserstoffatome direct wegoxydirt oder es entsteht intermediär ein Alkohol, welcher durch Wasserabspaltung in Cymol übergeführt wird. Ich erinnere an die Arbeiten von Fromm und Lischke (diese Berichte 33, 1192) und von Semmler (diese Berichte 33, 1455), welche Sabinol durch Wasserabspaltung glatt in Cymol überführten.

Stockholm, Technische Hochschule. Juli 1900.

376. D. Lawrow: Die Ausscheidung des Antipyrins aus dem Thierkörper.

(Aus dem Institut für medicin. Chemie und experimentelle Pharmakologie zu Königsberg i. Pr.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. August.)

Durch die Untersuchungen von F. Müller¹⁾, Cohn²⁾ und Anderen ist die Thatsache festgestellt, dass das an ein Thier verfütterte Antipyrin sich, als solches, im Harn nicht nachweisen lässt.

Eine Verbindung, in welcher das einverleibte Antipyrin im Harn auftritt, ist bis jetzt noch nicht ermittelt.

¹⁾ Centralblatt f. klin. Med. 1884, 36.

²⁾ Berlin. klin. Wochenschr. 1884, 36.