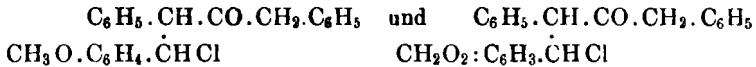


und Diphenylaceton mit aromatischen Aldehyden eingehend studirt worden.

Im Anschluss hieran habe ich Hrn. R. Hertzka veranlasst, noch andere Aldehyde mit Dibenzylketon durch Salzsäuregas zu condensiren; die bei Anwendung von Anisaldehyd und Piperonal entstehenden Ketone:



p-Methoxychlorbenzyl-dibenzylketon und *m-p*-Methylen-dioxychlorbenzyl-dibenzylketon zeigten beim Umkrystallisiren aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol ein Verhalten, das bei keiner der früher studirten analogen Verbindungen beobachtet worden ist.

Während diese zumeist anstandslos aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden können, — nur in vereinzelt Fällen wird hierbei Salzsäure, unter Bildung eines ungesättigten Ketons, abgespalten — wird in den genannten Ketonen das Chlor mit grösster Leichtigkeit durch $\cdot\text{OCH}_3$ oder $\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ ersetzt.

Die Beobachtung, welche Werner nun zur allgemeinen Kenntniss bringt, ist demnach das vollständige Analogon jener Hertzka's, dessen von Werner übersehene Abhandlung am 15. December 1904 der Wiener Akademie vorgelegt, im Februarheft¹⁾ der »Monatshefte« 1905 erschienen ist. In einer im Drucke befindlichen Arbeit hat stud. Schimetscheck, an einer Reihe analoger Condensationsproducte aus Dibenzylketon und *o*-, sowie *p*-substituirten Nitro-, Chlor- und Oxy-Benzaldehyden den Nachweis geführt, dass diese Substituenten die Reactionsfähigkeit des Halogens nicht zu beeinflussen vermögen.

92. R. Schmidt und K. Weillinger: Neue ätherische Oele. (Eingegangen am 8. Februar 1906.)

Das K. Biologisch-Landwirthschaftliche Institut in Amani (Deutsch-Ost-Afrika) hat es sich in dankenswerther Weise zur Aufgabe gemacht, u. a. die Colonie nach gewerblich verwerthbaren einheimischen Pflanzen zu durchforschen. Dabei wird auch auf solche Pflanzen Rücksicht genommen, welche zur Gewinnung ätherischer Oele brauchbar erscheinen. Dem Leiter der botanischen Abtheilung genannten Institutes, Hrn. Prof. Dr. A. Zimmermann verdanken wir die Ueberlassung von Proben einiger neuer, ätherischer Oele, welche auf seine An-

¹⁾ Chem. Centralbl. 1905, I, 935.

regung von dem Chemiker des Institutes, Hrn. Dr. Schellmann, dargestellt und bereits im Jahre 1904 auf der Colonialausstellung in Dar-es-Salaam gezeigt wurden.

I. Oel aus der Rinde von *Ocotea usambarensis* Engl.

Das Oel wurde aus der Rinde des zur Familie der Lauraceen gehörenden Baumes in einer Ausbeute von 0.15 pCt. gewonnen. Diese Ausbeute dürfte sich bei einer Herstellung im Grossen durch vervollkommnere Apparate unzweifelhaft wesentlich erhöhen lassen. Die Stammpflanze findet sich in ziemlicher Menge in den Urwäldern, sodass das Oel in grösseren Mengen zu beschaffen sein wird. Die Rinde zeigt beim Anschneiden bereits einen starken Cineol-Geruch¹⁾.

Das ätherische Oel von *Ocotea usambarensis* ist dünnflüssig, von gelber Farbe und intensivem Geruch. Letzterer lässt die Anwesenheit von Cineol bereits deutlich erkennen.

Sdp. (10 mm) 50—160⁰ und zwar zu $\frac{3}{4}$ unter 100⁰. — Spec. Gewicht bei 20⁰ 0.913, Refraction $n_d = 1.476$, Polarisation α_1 bei 20⁰ = - 11⁰ 12', Stickstoff und Schwefel sind nicht vorhanden.

4.475 g Oel gebrauchten zur Neutralisation 1.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, zur Verseifung 11.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge und nach der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid 22.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. Daraus berechnen sich: Säurezahl 1.2; Esterzahl 12.5, Ester berechnet als $C_{10}H_{17}.O.COCH_3$ 4.5 pCt.

Freie Alkohole berechnet als $C_{10}H_{18}O$ 4.5 pCt.

Durch Ausschütteln von 200 g Oel mit Kalilauge wurden 0.6 g = 0.3 pCt. Phenol gewonnen, aus dem eine krystallisirte Benzoylverbindung nicht erhalten wurde.

Mit saurer Natriumbisulfidlösung liess sich aus dem Oele 1 pCt. Aldehyd von kräftigem, erfrischendem Geruch abscheiden. Der Aldehyd lieferte ein bei 100—101⁰ schmelzendes Semicarbazon.

$C_{15}H_{31}N_3O$. Ber. C 66.81, H 11.52, N 15.61.
Gef. » 67.01, » 11.79, » 16.18.

Das Semicarbazon war identisch mit dem aus synthetischem Myristinaldehyd dargestellten Semicarbazon.

Das isolirte Myristinaldehyd-Semicarbazon liess sich durch Phtalsäureanhydrid im Dampfstrom glatt spalten. Der wiedergewonnene Aldehyd wurde durch Kaliumpermanganat zur Säure oxydirt, und diese durch ihr bei 80—81⁰ schmelzendes Anilid mit Myristinsäure identificirt.

¹⁾ Die vorstehenden Angaben entnehmen wir der lebenswürdigen Mittheilung des Hrn. Prof. Zimmermann, dem wir auch an dieser Stelle für die Ueberlassung der Proben unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Zur Prüfung auf Ketone wurde das vom Aldehyd befreite Oel mit Hydrazinbenzolsulfosäure (nach v. Baeyer) geschüttelt. Dadurch wurde ein Keton in minimaler Menge abgeschieden und in Form seines bei 197° schmelzenden Semicarbazons isolirt. Für eine Analyse war aber nicht genügend Material vorhanden.

Die Prüfung auf primäre und secundäre Alkohole mittels Phtalsäureanhydrid, welche mit dem verseiften Oele vorgenommen wurde, ergab ein negatives Resultat. Die Alkohole sind demnach tertiärer Natur. Der Gehalt an solchen dürfte daher auch ein wesentlicher höherer sein als durch die Acetylierung bestimmt war; denn tertiäre Alkohole lassen sich mit Essigsäureanhydrid nur theilweise acetyliren.

Zur weiteren Untersuchung wurde das von Phenol, Aldehyd, Keton und Estern befreite Oel einer mehrfach fractionirten Destillation unterworfen. Dabei wurden folgende Fractionen gewonnen:

1. 70 pCt., Sdp. 12 mm, 70—90° (in der Hauptsache 180—198° bei 750 mm siedend).
2. 10 pCt., Sdp. 12 mm, 100—110°.
3. 10 pCt., Sdp. 12 mm, 135—155°.

Die erstere Fraction, Sdp. 180—198°, hatte bei 20° spec. Gewicht 0.891. Refraction $n_D = 1.468$, Polarisation $\alpha_D = 3^{\circ} 50'$.

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.92, H 11.04.

Gef. » 82.35, » 11.63.

Die Fraction besteht demnach in der Hauptsache aus Verbindungen der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ neben etwas Kohlenwasserstoff.

Die Fraction wurde nunmehr mit dem gleichen Volumen Benzin verdünnt und nach Abkühlen in Kältemischung mit trockner Salzsäure gesättigt. Die zunächst entstehenden Krystalle lösten sich bald wieder auf. Das mit Wasser und Sodalösung gewaschene Product liess sich durch fractionirte Destillation in zwei gleiche Theile zerlegen, welche unter 12 mm Druck a) bei 65—85° und b) bei 113—122° siedeten.

Die Fraction a) zeigte nach nochmaligem Uebersieden folgende Daten: Sdp. (12 mm) 59—63°, spec. Gewicht bei 20° = 0.888. Refraction $n_D = 1.4739$, Polarisation $\alpha_D = -0^{\circ} 18'$. Mit Jodol gab sie in guter Ausbeute die bekannte, bei 112° schmelzende Cineol-Verbindung; sie besteht daher in der Hauptsache aus Cineol. Der Gehalt des ursprünglichen Oeles an Cineol beträgt etwa 40 pCt.

Die bei 12 mm Druck von 113—122° siedende Fraction erstarrte in der Kälte vollständig. Die auf Thon abgesaugten und aus Alkohol umgelösten Krystalle schmolzen bei 46° und waren optisch-inactiv.

$C_{10}H_{18}Cl_2$. Ber. Cl 33.97. Gef. Cl 34.05.

Es lag demnach Dipenten-dichlorhydrat vor, was durch Zusammenschmelzen mit einem aus Limonen gewonnenen Präparate be-

stätigt wurde. Da die Fraction 1 aber nur eine geringe Menge Kohlenwasserstoff enthielt, so muss das Dipentendichlorhydrat aus Terpeneol entstanden sein.

Die Fraction 2 des Oeles von *Ocotea usambarensis*, Sdp. (12 mm) 100–110°, zeigte folgende Daten:

Spec. Gewicht bei 20° = 0.922, Refraction $n_D = 1.484$, Polarisation $\alpha_D = -37^\circ 6'$.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 77.92, H 11.04.

Gef. » 79.21, » 11.76.

Beim Einleiten von Salzsäure erstarrte die ganze Masse zu inactivem Dipenten-dichlorhydrat, Schmp. 46°. Die Fraction bestand demnach in der Hauptsache aus linksdrehendem Terpeneol.

Die Fraction 3, Sdp. (12 mm) 135–155°, wurde mehrmals über Natrium destillirt und zeigte alsdann: Sdp. (12 mm) 136–142°, spec. Gewicht bei 20° = 0.915, Refraction $n_D = 1.505$, Polarisation $\alpha_D = +7^\circ 46'$.

$C_{15}H_{24}$. Ber. C 88.22, H 11.78.

$C_{15}H_{26}$. Ber. » 87.36, » 12.62.

Gef. » 86.79, » 12.37.

Durch Einleiten von trockner Salzsäure wird das Sesquiterpen in ein Dichlorhydrat verwandelt, das, aus Essigester krystallisirt, bei 116–117° schmolz, mit Cadinendichlorhydrat aber nicht identisch war.

$C_{15}H_{26}Cl_2$. Ber. C 64.99, H 9.39.

$C_{15}H_{28}Cl_2$. Ber. » 64.52, » 10.04.

Gef. » 63.67, » 10.12.

Ein krystallisirendes Nitrosylchlorid konnte nicht erhalten werden, sodass eine Identificirung des Kohlenwasserstoffes mit einem bekannten Sesquiterpen nicht erfolgen konnte.

Das Oel von *Ocotea usambarensis* Engl. besteht nach vorstehenden Untersuchungen aus: 1 pCt. Myristinaldehyd, 40 pCt. Cineol, 40 pCt. Links-Terpeneol, 10 pCt. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ oder $C_{15}H_{26}$, 4 pCt. Estern, neben Spuren Keton (Semicarbazon, Schmp. 197') und geringen Mengen Terpenen.

Oele von *Ocotea*-Arten wurden bisher nur in wenigen Fällen destillirt. Bezüglich seiner Zusammensetzung ist nur das Licari-Oel bekannt, das wahrscheinlich von *Ocotea caudata* Mez gewonnen wird (J. Moeller, Pharm. Post 29, Heft 46–48 [1895], sowie Gildemeister und Hoffmann, Aether. Oele 1899, S. 646). Dieses Oel besteht fast ausschliesslich aus Links-Linalool. Cineol und Terpeneol sind darin nicht gefunden worden. Diese Verbindungen kommen dagegen in anderen Lauraceen-Oelen vor. Neu ist das Auftreten von Myristinaldehyd in einem ätherischen Oel.

II. Oel von Piper Volkensii. C. D. C.

Das Oel wurde in einer Ausbeute bis zu 0.3 pCt. aus den Blättern von Piper Volkensii gewonnen. Die zur Familie der Piperaceen gehörige Species wächst in beträchtlichen Mengen in dem feuchten Regenwalde Usambaras.

Das Oel besitzt eine hellbraune Farbe und einen kräftigen, angenehmen Geruch. Es siedete, abgesehen von einem geringen Rückstande, zwischen $90-175^{\circ}$ unter 12 mm Druck. Die physikalischen Constanten waren: Spec. Gew. bei $20^{\circ} = 0.934$. Refraction $n_D = 1.5017$. Polarisation $\alpha_D = -8^{\circ} 24'$.

Das Oel ist frei von Stickstoff und Schwefel. Bei der Prüfung auf Phenole, Aldehyde und Ketone wurden in jedem Falle nur geringe Spuren abgeschieden, welche keinen ausgesprochenen Geruch zeigten und nicht durch irgend welche Derivate zu charakterisiren waren.

5.065 g Oel verbrauchten zur Verseifung 15.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Die Esterzahl beträgt demnach 17, der Gehalt an Ester als Geranylacetat berechnet 6 pCt.

Nach der Acetylirung des Oeles mit Essigsäureanhydrid betrug die Esterzahl dagegen 66, entsprechend einem Gehalt des Oeles an freiem Alkohol $C_{10}H_{18}O$ von 14 pCt. Durch die Verseifung des Oeles war der Geruch nicht wesentlich verändert, wenn auch etwas schwächer geworden.

Durch Veresterung mit Phtalsäureanhydrid wurden dem verseiften Oele 4 pCt. primäre Alkohole entzogen. Sdp. (16 mm) $118-123^{\circ}$. Spec. Gewicht 0.870 bei 20° . Der Geruch des Alkohols war dem Geraniol ähnlich; doch wurde mit Diphenylharnstoffchlorid nur ein flüssiges Urethan erhalten. Es liegt daher möglicherweise Citronellol vor.

Die Hauptmenge, 70 pCt. des verseiften Oeles, siedete nach Entfernung des Alkohols bei 15 mm Druck zwischen 135° und 148° .

Spec. Gewicht bei $20^{\circ} = 0.968$. Refraction $n_D = 1.501$. Polarisation $\alpha_D = -24^{\circ} 30'$.

Die Analyse ergab 81.10 pCt. C, 14.01 pCt. H und 4.89 pCt. O.

Es liegt demnach eine Mischung eines Sauerstoff enthaltenden Körpers mit einem Sesquiterpen vor.

Die mit Chloroform verdünnte Mischung addirte beträchtliche Mengen Brom, indem sie sich zunächst tiefblau, dann grün färbte; die nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibende Masse gab beim Verreiben mit wenig Essigester Krystalle, welche, aus Essigester krystallisirt, bei 122° schmolzen.

$C_{11}H_{12}O_3Br_2$. Bor. C 37.50, H 3.40, Br 45.45.
Gef. » 37.86, » 3.63, » 45.63.

Aus diesem Bromid wurde nach den Angaben Wallach's (Ann. d. Chem. 286, 123) mit Zinkstaub und Eisessig der ursprüngliche Körper $C_{11}H_{12}O_3$ regeneriert.

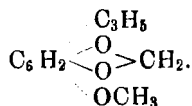
Sdp. (12 mm) 136—140°. Spec. Gewicht bei 20° = 1.137. Refraction $n_D = 1.5416$. Optisch-inactiv.

$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68.75, H 6.25.
Gef. » 68.55, » 6.70.

Das Product liefert mit Brom wieder das Dibromid vom Schmp. 122°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid bleibt die Verbindung unverändert; ein freies Hydroxyl konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab 14.1 pCt. OCH_3 , während $C_{11}H_{12}O_3$ mit einem Methoxyl 16.1 pCt. verlangen. Es liegt demnach ein Benzolderivat mit einer Methoxylgruppe und einer Aethylenbindung vor.

Die Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ ist möglicherweise ein methoxylirtes Saffrol:



Die geringe Menge der noch zur Verfügung stehenden Substanz gestattete indessen nicht, diese Vermuthung durch den Abbau zur methoxylirten Piperonylsäure zu bestätigen.

Die Mutterlaugen von der Bromirung der Oelfraction, Sdp. (15 mm) 135—148° wurden in Benzin aufgenommen und im Eisschranke stehen gelassen. Dabei schieden sich langsam neue Krystalle aus, welche mehrfach aus Benzin krystallisirt, bei 154° schmolzen.

$C_{15}H_{24}Br_6$. Ber. C 26.31, H 3.50, Br 70.17.
Gef. » 26.79, » 3.42, » 70.64.

Es ist also das Hexabromid des neben dem Körper $C_{11}H_{12}O_3$ vorhandenen Sesquiterpens.

Zur weiteren Charakterisirung des Sesquiterpens wurde in die Oelfraction, Sdp. (15 mm) 135—148°, nach Zusatz von etwas Aether trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Aether in offener Schale verdunsten gelassen und der Rückstand mit etwas Alkohol angerieben. Die sich hierbei abscheidenden Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 79—80°.

$C_{15}H_{27}Cl_3$. Ber. C 57.41, H 8.61, Cl 33.97.
Gef. » 58.04, » 8.68, » 33.88.

H. E. Burgess und H. Page (Proc. chem. Soc. 20, 62 und Journ. chem. Soc. 85, 414) fanden im Limetteöl ein Sesquiterpen,

Limen, welches ebenfalls 3 Moleküle Salzsäure addirt und ein bei 79—80° schmelzendes Trichlorhydrat lieferte. Durch die Schmelzprobe wurde festgestellt, dass das aus dem Oel von Piper Volkensii dargestellte Sesquiterpentrichlorhydrat mit dem aus Limetteöl zu erhaltenden identisch ist. Burgess und Page geben auch an, dass das Limen 6 Atome Brom addirt. Sie haben das Hexabromid aber nicht in reinem Zustande, wie oben beschrieben, isolirt.

Andere Stoffe als Limen und die Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ konnten in der Fraction, Sdp. (15 mm) 135—148°, nicht aufgefunden werden. Letztere dürfte demnach zu etwa $\frac{1}{3}$ aus Limen und $\frac{2}{3}$ aus $C_{11}H_{12}O_3$ bestehen, sodass das Oel von Piper Volkensii annähernd 25 pCt. Limen und 45 pCt. $C_{11}H_{12}O_3$ enthält.

Laboratorium der Firma Haarmann & Reimer. Chemische Fabrik zu Holzminden.

93. P. Walden: Ueber den Zusammenhang zwischen Molekulargrösse und Drehungsvermögen eines gelösten activen Körpers.

(Eingegangen am 6. Februar 1906.)

In dem von mir im December 1904 vor der Deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag »über das Drehungsvermögen optisch activer Körper«¹⁾ habe ich unter anderem auch die Frage nach dem etwaigen Zusammenhang zwischen den Aenderungen der Molekulargrösse und des Drehungsvermögens gelöster Stoffe beleuchtet. »Die Association könnte in dreierlei Weise die Drehung beeinflussen: 1. es ist denkbar, dass ihre Wirkung gleich null ist; 2. die Wirkung ist vorhanden, und die Wechselbeziehung ist eine einfache, indem der Einfluss auf die Drehung um so grösser ist, je grösser die Association ist, oder 3. die Wirkung wird complicirt durch andere, mit der Association parallel laufende Factoren. Von diesen Eventualitäten ist durch die bisherigen Versuche die zweite widerlegt und die erste sehr wahrscheinlich gemacht« (S. 383). Um eigenes Material zur Klärung dieser Fragen herbeizuschaffen, wurden von mir fünf active Ester in verschiedenen Solventien bei verschiedenen Temperaturen auf das Drehungsvermögen untersucht — parallel wurden auch die Molekulargrössen ebullioskopisch ermittelt. Nach tabellarischer Mittheilung dieser Daten leitete ich folgende Schlüsse ab:

¹⁾ Diese Berichte 33, 345 [1905].