

204. Walter Halle und Ernst Přibram: Zur Chemie des Tabaks. Die ätherischen Öle des Tabaks (Tabak-Aroma)¹⁾.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem k. k. Serotherapeutischen Institut, Chemische Abteilung, in Wien.]

(Eingegangen am 15. April 1914.)

Im Chemischen Zentralblatt²⁾ wurde vor kurzem der Inhalt einer Arbeit von F. Traetta-Mosca (Rom) mitgeteilt, was uns veranlaßt, schon jetzt über einige Resultate von Untersuchungen über die ätherischen Öle des Tabaks zu berichten, die wir bereits im Winter 1912 ausgeführt haben. Die Veröffentlichung der gefundenen Daten sollte erst erfolgen, bis diese nochmals überprüft und durch neues Beobachtungsmaterial vermehrt worden waren. Wir behalten uns eine eventuelle Korrektur einzelner Angaben in einer späteren Mitteilung vor, in der auch die einschlägige Literatur eine eingehende Berücksichtigung finden wird. Wir glauben, die Literaturbesprechung um so eher auf einen späteren Zeitpunkt verschieben zu dürfen, als fast alle in Betracht kommenden Arbeiten älteren Datums sind und unsere Befunde von denen anderer Autoren stark abweichen.

Wir gingen bei unseren Untersuchungen von einem Tabak-Extrakt aus, der in einer ungarischen Fabrik aus ca. 300 kg ungarischen Tabaks mittlerer Sorte mit einem organischen Lösungsmittel in der Wärme gewonnen worden war. Aus diesem Extrakt gewannen wir nach einem später zu publizierenden Verfahren ca. 140 g eines gelben Öles, das betäubend stark nach Tabak roch. Die Rohausbeute an Öl beträgt demnach ca. 0.047% vom Gewichte der angewendeten Tabakmenge. Das Öl war völlig N-frei, reagierte stark lackmus-sauer, und wurde deshalb in Äther aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung, die ätherische Lösung dann gegen Wasser geschüttelt, der Äther verdampft und das nun zurückbleibende, gegen Lackmus neutrale Öl im Vakuum, im N-Strome destilliert. Das fast wasserhelle, von 77–100° (26 mm) übergehende Destillat wurde in 8 Fraktionen aufgefangen, das zwischen 100–133° (22 mm) übergehende in 4 Fraktionen aufgeteilt. Schon nach ganz kurzer Zeit reagierten sämtliche Fraktionen von neuem lackmus-sauer; es wurden deshalb die niedriger siedenden 8 vereinigt, in Äther aufgenommen und in der oben beschriebenen Weise durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung usw. von der Säure

¹⁾ Die Anregung, über das Tabak-Aroma zu arbeiten, erhielt der eine von uns (Halle) im Jahre 1906 von S. Fränkel im Laboratorium der Spiegler-Stiftung, wo diese Arbeit auch begonnen wurde.

²⁾ C. 1914, 272. F. Traetta-Mosca G. 48, II, 440–445.

befreit. Ebenso wurden die 4 höher siedenden Fraktionen behandelt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurden die entsäuerten, niedriger siedenden 8 Fraktionen neuerlich im Vakuum fraktioniert und abermals in 8 Portionen geteilt aufgefangen. Die einzelnen Fraktionen, wasserhelle Öle, reagierten vollkommen neutral und wurden durch Bestimmung der spezifischen Gewichte, der Brechungsindices und der optischen Aktivität einzeln charakterisiert (s. Tabelle). Die 4 höher siedenden Fraktionen wurden ebenfalls nach dem Entsäuern im Vakuum destilliert und wieder in 4 Teilen aufgefangen. Die physikalischen Konstanten sind in der Tabelle verzeichnet. Die 8 Fraktionen wogen zusammen ca. 100 g, die höher siedenden 4 ca. 30 g; die ersteren rochen weniger intensiv nach Tabak als die letzteren. Jene reagierten unter minimaler Gasentwicklung, ohne Verharzung mit metallischem Natrium, diese stürmisch damit und unter schneller Verharzung. Dadurch sind die ersteren als sauerstoff-frei charakterisiert oder enthalten nur geringe Mengen sauerstoff-haltiger Körper, während die letzteren die Gegenwart von sauerstoff-haltigen Verbindungen verlieten. Diese Beobachtungen wurden auch durch die Elementaranalysen bestätigt, die in der Tabelle wiedergegeben sind.

Die Beobachtung der nachträglichen Säurebildung wurde an allen diesen Fraktionen wieder gemacht und auch nach abermaliger Entziehung der Säure durch Soda. Schließlich gelang es, aus den ersten 8 Fraktionen ca. 60 g einer zwischen 72—89° (18 mm) übergehenden Fraktion zu erhalten, die selbst nach längerem Stehen nicht mehr sauer wurde und mit metallischem Natrium nicht mehr reagierte. Dagegen reagierten die zwischen 95—140° (25 mm) siedenden Ölanteile nach einigem Stehen stets sauer; es gelang nicht, dauernd neutrale Fraktionen zu erhalten.

Aus den mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelten sauren Portionen konnte durch Ansäuern der Natriumcarbonat-Lösung und mehrfaches Ausholen mit Äther eine Säure gewonnen werden, die durch Geruch, Siedepunktsbestimmung, Bestimmung des spezifischen Gewichtes, Titration und Analyse des Bariumsalzes als Isovaleriansäure, $C_5H_{10}O_2$, identifiziert wurde. Dabei wurden die einzelnen Fraktionen getrennt verarbeitet, und es zeigte sich, daß die aus ihnen gewonnene Säure identisch war. Aus ca. 140 g Öl wurden ca. 1.5—1.7 g Isovaleriansäure erhalten. Sie bildet sich scheinbar spontan, wahrscheinlich aus der Fraktion des Öls, die zwischen 95—140° (25 mm) siedet. In den niedriger siedenden Anteilen scheint sie nur aus Beimengungen entstanden zu sein, welche den höher siedenden, Sauerstoff enthaltenden Fraktionen angehören. Wir vermuten, daß sie für die Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen eine

Tabelle.

Fraktion	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	I.	II.	III.	IV.
Siedepunkt . . . ° (Druck) . . mm	77-80 (26)	80-81.5 (26)	81.5-83 (26)	83-85 (26)	85-87 (26)	87-89 (26)	89-99 (26)	99-100 (26)	98-104 (22)	104-108 (22)	108-122 (18)	122-133 (17)
Spez. Gewicht . . . $d_4^{t_0}$	t = 15° 0.8164	t = 15° 0.8201	t = 16° 0.8192	t = 16.5° 0.8219	t = 16° 0.8220	t = 16.5° 0.8192	t = 16.5° 0.8229	t = 16.5° 0.8250	t = 14° 0.8499	t = 17° 0.8593	t = 17° 0.8649	t = 17° 0.8742
Brechungsindex t = 19°	1.4530	1.4527	1.4524	1.4518	1.4516	1.4511	1.4506	1.4508	1.4596	1.4640	1.4699	1.4774
Drehungswinkel im 5-cm-Rohr t = 20°	+ 0.20°	+ 0.39°	+ 0.30°	+ 0.29°	+ 0.36°	+ 0.30°	+ 0.43°	+ 0.62°	+ 0.59°	+ 0.61°	—	+ 0.30°(?)
Elementaranalyse: % C % H	86.56 13.31	86.60 13.10	86.58 13.57	86.80 13.36	86.14 13.29	86.48 13.52	— —	82.70 12.32	82.25 12.34	81.91 11.78	— —	82.96 12.00

Rolle zu spielen haben wird. Wir konnten überdies die Isovaleriansäure auch aus dem als Ausgangsmaterial dienenden Extrakt isolieren; ob sie in allen Tabaken oder nur im ungarischen vorkommt, und ob sie als solche vorhanden ist oder sich erst aus den ätherischen Ölen (Tabak-Aroma) in der beobachteten Weise bildet, haben wir bis jetzt noch nicht festgestellt, behalten uns aber vor, auf diese Frage nächstens zurückzukommen.

Der zwischen 72—82° bei 18 mm siedende Anteil (Siedepunkt unter 755 mm Druck: 170—185°) wurde mehrfach im Vakuum, Stickstoffstrom, unter Benutzung einer gut wirkenden Kolonne, destilliert und ergab schließlich als Hauptmenge ca. 45 g einer Flüssigkeit, die konstant zwischen 73—76° (20 mm) siedete. Durch Elementaranalyse, Molekularbestimmung nach Beckmann, Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer und Molekularrefraktions-Berechnung wurde die Bruttoformel $C_{11}H_{20}$ bestimmt. Möglicherweise kommt auch die Formel $C_{10}H_{18}$ in Betracht oder es liegt ein Gemisch von beiden Kohlenwasserstoffen vor. Die in Betracht zu ziehenden Kohlenwasserstoffe scheinen der Reihe mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2} anzugehören. Wir behalten uns vor, die angegebenen Werte noch zu kontrollieren. Die Fraktion entfärbt soda-alkalische Permanganat-Lösung und addiert Brom in Eisessig-Lösung, scheint also entweder einen hydrierten Benzolkern oder eine Doppelbindung zu enthalten. Da Versuche, durch Anlagerung von Nitrosylchlorid kristallisierte Körper zu erhalten, kein Resultat ergaben, so glauben wir, daß es sich um einen hydrierten Benzolkern handelt.

Um die Konstitution des Kohlenwasserstoffs (wir nahmen an, daß es sich nur um einen handelt) zu ermitteln, haben wir den Abbau zuerst durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßrig-alkalischer Lösung, anfangs unter Kühlung, dann bei gewöhnlicher, schließlich bei höherer Temperatur versucht. Der Kohlenwasserstoff verhält sich gegen dieses Oxydationsmittel unter den angegebenen Bedingungen sehr resistent, und es gelang bei jedem Versuch, nur geringe Mengen von Spaltprodukten zu fassen. Mit Chloroform ließen sich die sauren Oxydationsprodukte in 2 Partien zerlegen, von denen die eine, in Chloroform unlösliche, einen Körper enthielt, der beim Erhitzen ohne zu schmelzen sublimiert und nach seinen Löslichkeitsverhältnissen und den Eigenschaften seines Bariumsalses, mit Terephthalsäure, $C_8H_6O_4$, identisch zu sein scheint. Die andre, in Chloroform lösliche Portion, schmilzt bei ca. 40—42° und riecht stark nach Schweiß. Sie ist wachsartig weich, wenig löslich in heißem Wasser, dem sie saure Reaktion verleiht; wir haben ein Calciumsalz dargestellt, dessen Ca-Gehalt auf Isobutyl-essigsäure hinweist. Es wäre also möglich,

daß in dem in Chloroform unlöslichen Teil Isobutyl-essigsäure vorhanden ist, die ja auch durch einen Schweißgeruch charakteristisch ist.

Wir haben auch versucht, den sauerstoff-haltigen, höher siedenden Anteil des Öles mit alkalischer Permanganat-Lösung zu oxydieren, und haben auch in diesem Falle die Bildung des schon erwähnten, in Chloroform unlöslichen Körpers beobachtet. Auch dieser zeigte die Eigenschaft, zu sublimieren, ohne vorher zu schmelzen, und konnte nur in geringer Menge erhalten werden, trotzdem ein erheblicher Überschuß von Oxydationsmittel verwendet worden war. Wir haben auch hier aus dem Chloroform-Auszuge den wachsartigen Rückstand erhalten, der Schweißgeruch zeigte. Er ist in heißem Wasser schwer löslich, und wir haben durch Neutralisation und Kochen der wäßrigen Lösung mit Bariumcarbonat ein Bariumsalz dargestellt.

Das experimentelle Material soll nach genauer Überprüfung in der nächsten Mitteilung gebracht werden. Ebenso sollen die biologischen Versuche einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

205. Walter Halle und Ernst Pribram: Chemische und physikalisch-chemische Beobachtungen bei der Herstellung kolloider Goldlösungen.

[Aus dem k. k. Serotherapeutischen Institut, Chemische Abteilung, in Wien.]
(Eingegangen am 15. April 1914.)

Zu einer Untersuchung über den Einfluß der Elektrolyt-Konzentration auf die Teilchengröße (gemessen am Farbumschlag) benötigten wir einer sehr empfindlichen, roten, kolloiden Goldlösung von möglichst gleichem Dispersitätsgrad, die ohne Zusatz eines Schutzkolloids für die Dauer jedes Versuches beständig blieb¹⁾. Wir hofften, eine solche nach dem Verfahren zu erhalten, das J. Donau auf dem Kongreß Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien (September 1913) demonstrierte. Man läßt eine Wasserstoff-Flamme über die Oberfläche einer wäßrigen Goldlösung streichen, deren Konzentration 1 : 50000 — 100000 beträgt. Schon nach ganz kurzer Zeit beginnt von der Stelle aus, wo die Wasserstoff-Flamme die Oberfläche des Wassers be-

¹⁾ Bei Bredigs Darstellung kolloider Goldlösungen durch Zerstäuben eines Golddrahtes unter Wasser mittels eines Lichtbogens erhält man wohl elektrolyt-freie Goldlösungen; diese sind jedoch von blauer oder blauvioletter Färbung.