JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

173. Band.

Untersuchungen aus dem chemischen
Laboratorium des Prof. F. Beilstein in
St. Petersburg.

(Eingelaufen den 19. April 1874.)

3. Ueber einige ätherische Oele;

von *Ap. Kurbatow.*

1. *Weihrauch.*

Nach Braconnot*) besteht der Weihrauch aus 5 pC. ätherischem Oel, 56 pC. Harz, 30 pC. Gummi und 6 pC. Bassorin. Stenhouse**) erhielt 4 pC. Oel, das bei 162° siedete und der Formel $C_{35}H_{56}O$ entsprach; doch bemerkte Löwig***), daß das Oel aus einem sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Antheile bestehe. Nach Hekmeyer†) ist das Gummi identisch mit Arabinsäure. F. W. Johnston††) unterscheidet zwei Harze im Weihrauch.

*) Gmelin, Handbuch der Chemie 7, 1830.

**) Diese Annalen 35, 306.

***) Löwig, Chemie der org. Verbindungen 2, 1627.

†) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1858, 482.

††) Diese Annalen 42, 332.

Zur Trennung der Bestandtheile des Weihrauchs unterwirft man denselben einer Destillation mit Wasser aus gußeisernen Retorten. Die von mir benutzte Handelswaare lieferte 7 pC. Oel. Den Retortenrückstand kocht man wiederholt mit Wasser aus und filtrirt durch Leinwand. Das rückständige Harz (72 pC.) hält noch Gummi, von dem man es durch Lösen in Alkohol trennt.

Versucht man den Weihrauch direct mit Wasser zu behandeln, so quillt das Gummi derart auf, daß eine Filtration kaum durchzuführen ist. Kocht man den Weihrauch mit Alkohol aus, so bleibt wohl das Gummi ungelöst, aber beim Abdestilliren des Alkohols verflüchtigt sich ein ansehnlicher Theil des Oels mit dem Alkohol.

Das *ätherische Oel* des Weihrauchs siedet bei 160 bis 170°. Nach wiederholtem Fractioniren geht die Hauptmenge unter 160° über, der andere Antheil siedet über 175°. Die flüchtigere Portion entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$; ich nenne sie *Oliben*.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C_{10}	120	88,2	87,7	88,1
H_{16}	16	11,8	11,7	11,6
	136.			

Oliben ist eine angenehme aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 156 bis 158° siedet. Spec. Gewicht = 0,863 (bei 12°). Salpetersäure verharzt es. Nach Schwanert *) entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Olibanum Camphresinsäure.

Das über 175° siedende Oel erwies sich als sauerstoffhaltig.

	Gefunden
C	83,55
H	5,57
O	10,88
	100,00.

*) Diese Annalen 128, 123.

Durch Destilliren über Natrium konnte ihm der Sauerstoff nicht entzogen werden.

Salzsaures Oliben $C_{10}H_{16}.HCl$. Trockenes Salzsäuregas wird von Oliben reichlich absorbirt. Beim Abkühlen scheiden sich Krystalle aus, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt der Formel $C_{10}H_{16}.HCl$ entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	20,5	20,48

Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol, besonders in warmem. Sie schmelzen bei 127° und riechen campherartig.

Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit ist dunkelbraun gefärbt und hält 16 pC. Cl. Wird sie mit Salzsäuregas gesättigt und dann abgekühlt, so scheidet sich eine neue Menge der Krystalle aus. Wahrscheinlich wird sich alles Oliben in die Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ umwandeln lassen.

Das Harz des Weihrauchs bildet, nach dem Abdunsten des Alkohols, eine braune, spröde Masse, die leicht schmilzt und beim Erhitzen einen angenehmen aromatischen Geruch entwickelt. Gefunden wurde darin:

		Johnston	
		a.	b.
C	76,96	74,15	78,04
H	10,97	9,98	10,72
O	12,07	15,87	11,24
	100,00	100,00	100,00.

Das a-Harz erhielt Johnston durch Auslesen der runden, undurchsichtigen, matten und spröden Stücke, das b-Harz bildeten die gelben, durchsichtigen, weicheren, weniger spröden langen Thränen des käuflichen Weihrauchs. Der trocknen Destillation unterworfen lieferte das Harz eine halbweiche Masse, aus der Wasser Spuren flüchtiger Säuren auszog. Das in Wasser Unlösliche siedete über 360° , lieferte anfangs ein braunes Oel (1), dann eine halbflüssige Masse (2), und endlich ein Harz (3). Die Zusammensetzung dieser drei Antheile

	1.	2.	3.
C	83,47	84,56	83,46
H	11,11	11,22	10,05
O	5,42	4,22	6,49
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

läßt vermuthen, daß dieselben aus Condensationsproducten eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ bestehen.

Der Retortenrückstand von der Destillation des Harzes bestand aus aschehaltiger Kohle.

2. Calmusöl.

Das ätherische Oel der Wurzel von *Acorus calamus* hält nach Schnedermann *) 1,5 pC. Sauerstoff. Bei der fractionirten Destillation geht zunächst ein sehr flüchtiges Oel über, dann ein bei 195° siedendes sauerstoffhaltiges und endlich ein bei 260° nicht unzersetzt siedendes Oel. Nach Gladstone **) besteht die Hauptmenge des Oeles aus einem bei 260° siedenden Kohlenwasserstoff. Zuletzt geht wenig eines blauen Oeles über.

Beim Rectificiren des käuflichen Oeles wurden die zwischen 170° und 280° siedenden Antheile fractionirt, doch blieb ein ansehnlicher Theil zurück, der über 360° siedete. Aus dem unter 170° Siedenden konnte leicht, nach wiederholtem Destilliren über Natrium, eine constant bei 158° bis 159° siedende Fraction abgeschieden werden. Dieselbe entsprach der Formel $C_{10}H_{16}$.

0,235 Grm. gaben 0,2645 H_2O und 0,7545 CO_2 .

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	88,2	87,5
H_{16}	16	11,8	12,5
	<u>136</u>	<u>100,0.</u>	

Das Terpen des Calmusöles siedet bei 158 bis 159° ;

*) Diese Annalen 41, 374.

**) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1863, 454.

Spec. Gew. = 0,8793 (bei 0°). Es verbindet sich mit trockenem Salzsäuregas und bildet eine farblose krystallisirte Verbindung, die gegen 63° schmilzt.

Aus den höher siedenden Antheilen konnte eine gröfsere Fraction zwischen 250° und 255° abgeschieden werden. Was darüber überging, zeigte keinen constanten Siedepunkt und war tiefblau gefärbt. Auch das bei 250° bis 255° Siedende ist blau, durch zweitägiges Kochen mit Natrium liefs sich dasselbe aber entfärben. Der Siedepunkt hatte sich dabei erhöht, er wurde, nach wiederholtem Destilliren, bei 255° bis 258° beobachtet.

0,205 Grm. gaben 0,2185 H₂O und 0,6625 CO₂.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	88,2	88,1
H ₁₆	16	11,8	11,3
	136	100,0	

Auch dieser Bestandtheil des Calmusöles ist also ein flüssiges Terpen. Es siedet bei 255° bis 258°; spec. Gew. = 0,942 (bei 0°) und 0,9323 bei 14°. Leicht in Aether, in Alkohol schwer löslich. Farblos, geruchlos. Mit Chlorwasserstoff verbindet es sich nicht.

Vom flüchtigeren Terpen (158° bis 159°) erhielt ich 5 pC. Fast die Hälfte des rohen Oeles siedete zwischen 240° und 270°, doch konnte ich von dem reinen, bei 255° bis 258° siedenden Kohlenwasserstoff nur 2,5 pC. isoliren.

3. Ueber Propionsulfosäure;

von Demselben.

Diese Säure wurde von Buckton und Hofmann *) durch Behandeln des Propionsäureamids oder Nitrils mit rau-

*) Diese Annalen 100, 151.