

## LXVI.

*Ueber das krystallisirte Pfeffermünzöl.*

Von

WALTER.

*(Compt. rend. T. VIII. p. 912.)*

In einer Notiz, welche ich die Ehre hatte der Academie zu überreichen, über das krystallisirte Pfeffermünzöl habe ich mich anheischig gemacht, zu untersuchen, ob diese Substanz in die Classe der Körper gehöre, deren Typus der Campher ist, oder ob ihr eine Stelle in der sehr nahe verwandten, und jetzt so zahlreichen Classe der Alkohole, deren Typus den Weingeist ist, anzuweisen sei. Die Versuche, welche ich darüber angestellt habe, entscheiden zu Gunsten der erstern Meinung; in der That sind die Wirkungen, welche die englische Schwefelsäure und das Phosphorchlorid auf das Oel ausüben und von denen ich unten im Detail sprechen werde, ganz der Ansicht entgegen, dasselbe als eine Art Alkohol betrachten zu wollen. Die Gruppe, und die dahin gehörenden Verbindungen sind zahlreicher, als man anfangs zu glauben geneigt sein sollte. Ich habe sie in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, in welcher mehrere Körper noch hypothetisch sind und Lücken darbieten, welche, wie ich hoffe, bald werden ausgefüllt werden.

$C_{20}H_{36} + H_4O_2$ Pfeffermünzöl.	$C_{20}H_{36}$ Menthen.
$C_{20}H_{32} + H_4O_2$ unbekannt.	$C_{20}H_{32}$ Terpentinöl.
$C_{20}H_{28} + H_4O_2$ Campher.	$C_{20}H_{28}$ Camphe'n.
$C_{20}H_{24} + H_4O_2$ unbekannt.	$C_{20}H_{24}$ unbekannt.
$C_{20}H_{20} + H_4O_2$ Anisöl.	$C_{20}H_{20}$ Anisën.
$C_{20}H_{16} + H_4O_2$ unbekannt.	$C_{20}H_{16}$ Naphthalin.

Das krystallisirte Pfeffermünzöl erscheint in der Form farbloser Prismen, von Geschmack und Geruch, die dem Pfeffermünzöl eigenthümlich sind. Es ist wenig in Wasser auflöslich; leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aëther und Terpentinöl. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $34^{\circ}C$ .; der Kochpunkt bei  $213^{\circ}C$ . bei 0,76 M. B. Die wasserfreie Phosphorsäure, die englische Schwefelsäure, das Phosphorchlorid, das trockne Chlor, sowohl in der Dunkelheit als unter Einwirkung des Sonnenlichts, bringen eigenthümliche Reactionen damit hervor. Meine Analysen stimmen mit denen des Hrn. Dumas überein, wie auch die Dichtigkeit des Dampfes, die ich gefunden habe.

Eine der Analysen ergab:

476 Walter, über das krystallisirte Pfeffermünzöl.

0,3225 Pfeffermünzöl gaben

0,9055 Kohlensäure

0,372 Wasser.

Diess sind 77,68 C

12,83 H

9,19 O.

Diese Werthe entsprechen der Formel  $C_{20}H_{40}O_2$ .

$C_{20} = 77,27$

$H_{40} = 12,62$

$O_2 = 10,11$ .

Die Dichtigkeit des Dampfes wurde zu 4,62 gefunden. Die Berechnung giebt 5,455. Ein Aequivalent des Oels enthält vier Volumina des Dampfes.

*Menthen.* Lässt man wasserfreie Phosphorsäure auf Pfeffermünzöl einwirken, so erhält man einen eigenthümlichen flüssigen Körper, welchem ich den Namen *Menthen* gegeben habe. Um ihn zu reinigen, genügt es, ihn ein- oder zweimal über wasserfreier Phosphorsäure zu destilliren. Die Flüssigkeit ist durchsichtig, von angenehmem Geruch, erfrischendem Geschmack, löslich in Alkohol und Aether. Es brennt mit russender Flamme, kocht bei  $163^\circ$  bei 0,76 M. B.; bei  $21^\circ$  ist seinspec. Gew. 0,851. Chlor und Salpetersäure wirken auf eine eigenthümliche Art auf dasselbe ein. Brom bringt damit eine sehr charakteristische rothe Färbung hervor.

Der Analyse unterworfen, lieferte es folgende Resultate:

0,372 Menthen gaben

1,178 C = 78,59% C

0,426 H = 12,71% H.

Diess stimmt vollkommen mit der Formel  $C_{20}H_{36}$ .

$C_{20} = 1530 = 87,18$

$H_{36} = 225 = 12,82$ .

Die Dichtigkeit des Dampfes habe ich zweimal bestimmt und sie zu 4,9 gefunden; nach der angeführten Formel ist sie 4,8. Ein Atom Menthen enthält also vier Volumina Dampf.

Englische Schwefelsäure übt in der Kälte keine bemerkbare Einwirkung auf das Pfeffermünzöl aus, nur nimmt das Gemenge eine rothe Farbe an; wenn man es aber im Wasserbade erhitzt, so bilden sich zwei Schichten, eine farblose flüssige, und eine dickliche, stark roth gefärbte. Wird die obere Schicht mehrmals mit Schwefelsäure in der Kälte behandelt, so zeigt sie alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Menthen.

Die andere dicke Flüssigkeit wurde mit verschiedenen Basen gesättigt, zeigte aber nichts, woraus ich auf die Existenz eines Monohydrats des Menthens oder einer Sulfomenthensäure hätte schliessen können.

*Chloromenthen.* Um ein chlorwasserstoffsäures Menthen darzustellen, wie z. B. das chlorwasserstoffsäure Methylen, liess ich auf das Pfeffermünzöl Phosphorchlorid einwirken. Die Reaction war sehr lebhaft; es entwickelte sich eine sehr grosse Menge von Chlorwasserstoffsäure. Das Ganze wurde über einem geringen Ueberschusse von Phosphorchlorid destillirt; in der Vorlage sammelte sich zuerst Phosphorchlorür, dann Phosphorchlorid, endlich ein öliger Körper an. Das Gemenge wurde mit Wasser behandelt, auf dessen Oberfläche diese ölige Substanz erschiên, die mit Wasser und einer Auflösung von kohlen-saurem Natron gewaschen, noch 2mal über Phosphorchlorid destillirt, von Neuem gewaschen und auf geschmolzenes Chlorcalcium gegossen, in das Vacuum gebracht und nun endlich der Analyse unterworfen wurde.

0,240 Substanz gaben 0,608 C, 0,214 H.

0,3565 — — durch glühenden Kalk zersetzt, 0,3 Chlorsilber.

In 100 Th. beträgt diess:

Kohlenstoff	70,09
Wasserstoff	9,89
Chlor	20,87.

Diess stimmt mit der Formel des Chloromenthens vollkommen überein:

C <sub>20</sub>	69,91
H <sub>34</sub>	9,77
Cl <sub>2</sub>	20,82.

Das Chloromenthen ist eine hellgelbe Flüssigkeit; sein Geruch ist aromatisch und erinnert an die Muscatblüthen, sein Geschmack ist erfrischend. Es kocht bei 204°, brennt mit russender, an den Rändern grün gefärbter Flamme. Eine concentrirte Kalilauge ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Man kann aus allen diesen Eigenschaften schliessen, dass das Menthen und das Chloromenthen 2 Körper von demselben Typus sind und in demselben Verhältnisse zu einander stehen wie das öl-bildende Gas und das Gas chloroléfiant, oder die Essigsäure und die Chloressigsäure.

478 Walter, üb. d. krystallisirte Pfeffermünzöl.

Die Einwirkung, welche das Chlor auf das Pfeffermünzöl ausübt, erzeugt Verbindungen von complicirter Zusammensetzung. Lässt man einen trocknen Chlorstrom durch Pfeffermünzöl gehen, so entwickelt sich sehr viel Chlorwasserstoffsäure, und man erhält zuletzt eine gelbe Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, und die, auf gewöhnlichem Wege gereinigt, bei der Analyse folgende Resultate gab:

0,338 Substanz gaben 0,70 C; 0,22 H.

0,365 — — 0,557 Chlorsilber.

Diess beträgt in 100 Th.:

Kohlenstoff	49,92
Wasserstoff	6,29
Chlor	37,60
Sauerstoff	6,19.

Diess stimmt mit der Formel  $C_{20}H_{31}Cl_5O_2$  überein.

$C_{20}$	=	1530	=	50,4
$H_{31}$	=	193	=	6,3
$Cl_5$	=	1106	=	36,5
$O_2$	=	200	=	6,7.

Wird diese Verbindung der gleichzeitigen Einwirkung des Chlors und des Sonnenlichtes ausgesetzt, so wird sie heller, schleimig verliert noch 6 At. Wasserstoff, welche durch 6 At. Chlor ersetzt werden.

Bei der Analyse dieser Substanz fand ich folgende Zusammensetzung:

0,321 Substanz gaben 0,411 C; 0,112 H.

0,283 — — 0,643 Chlorsilber.

In 100 Th. ist diess:

Kohlenstoff	34,42
Wasserstoff	3,87
Chlor	56,00
Sauerstoff	5,71.

Diess stimmt mit der Formel  $C_{20}H_{25}Cl_{11}O_2$ .

$C_{20}$	1530	35,4
$H_{25}$	156	3,6
$Cl_{11}$	2434	56,3
$O_2$	200	4,6.

Die Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf das Meuthen ein; aber damit erwärmt, bringt sie eine sehr heftige Reaction hervor. Es entwickeln sich reichliche pomeranzenfarbene Dämpfe und Kohlensäure. Die Reaction bietet mit einem

Worte sehr viele Schwierigkeiten dar. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit, welche in Alkohol und Wasser löslich ist und, den gehörigen Reinigungen unterworfen, mir bei der Analyse folgende Resultate gab:

0,374 Substanz gaben 0,582 C; 0,222 H oder:  
                                   43,05 C  
                                   6,50 H  
                                   56,45 O.

Diess stimmt mit der Formel  $C_{10}H_{18}O_9$ . Die Reaction der Salpetersäure erfordert noch ein ganz besonderes Studium.

Lässt man trocknes Chlor in Menthen treten, so wirkt jenes darauf sehr heftig ein und verwandelt es in eine dике, syrupartige, gelb gefärbte Flüssigkeit, welche, gereinigt und im luftleeren Raume getrocknet, folgende Resultate gab:

0,311 Substanz gaben 0,441 C 0,138 H.  
 0,282 — — 0,653 Chlorsilber.

Diess sind in 100 Th.:

Kohlenstoff	39,2
Wasserstoff	4,8
Chlor	57,1.

Diess führt auf die Formel  $C_{20}H_{26}Cl_{10}$ .

$C_{20}$	=	1530	=	39,18
$H_{26}$	=	162	=	4,16
$Cl_{10}$	=	2213	=	56,66.

Das Menthen hat hierbei 10 At. Wasserstoff verloren, welche durch eine gleiche Menge Atome von Chlor ersetzt sind.

Alle meine Bemühungen, um mit dem Pfeffermünzöl und den verschiedenen Reactionsmitteln Verbindungen hervorzubringen, welche denen analog sind, die der Alkohol, Holzgeist, das Aethyl uns unter ähnlichen Umständen darbieten, sind gescheitert. Die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und das Phosphorchlorid haben mir immer neue und eigenthümliche Resultate gegeben und den Schluss festgestellt, dass man das Pfeffermünzöl nicht als einen Alkohol betrachten kann. Man muss es vielmehr in die Classe des Camphers und des Acetons setzen, mit denen es sehr viel Aehnlichkeit hat.