

mehreren Estern des Myricylalkohols $C_{30}H_{61}OH$ mit mehr als 50 % freiem Myricylalkohol¹⁾ neben wenig Cerylalkohol. Die Säuren der Ester sind: Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$, Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$, Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ und eine geringe Menge nicht bestimmter Säuren von aromatischem Geruch. Der Melissinsäure- und der Cerotinsäure-Ester sind für sich in Alkohol unlöslich, die beiden anderen Ester schwer löslich, sämmtliche vorhandenen Ester gehen aber bei Gegenwart des vorhandenen grossen Ueberschusses an freiem Myricylalkohol in Lösung. Der in Alkohol unlösliche Theil des Körnerlackes besteht aus Resten von Insecten, noch nicht untersuchten stickstoffhaltigen Stoffen und einer bei $92^{\circ}C.$ schmelzenden, wachsartigen Substanz.

Zur Untersuchung der ätherischen Oele haben Schimmel & Co.²⁾ wiederum werthvolle Beiträge veröffentlicht. Sie machen zunächst darauf aufmerksam, dass der Werth eines ätherischen Oeles keineswegs immer von der Menge eines Hauptbestandtheiles abhängt. So besitzen die rosenartigen Oele — Palmarosenöl und Geraniumöl — gleich dem echten Rosenöle³⁾ einen Gehalt von 80—90 % Geraniol. Der überwiegende Werth des echten Rosenöles ist aber bedingt durch einen Gehalt von etwa 5 % honigartig riechender Bestandtheile, deren chemische Natur noch nicht erforscht ist, und die im Verein mit Geraniol den herrlichen Duft des echten Rosenöles bedingen. Man muss diese Verhältnisse bei der Qualitätsbestimmung der flüchtigen Oele stets sorgfältig im Auge behalten.

Was nun die einzelnen Oele betrifft, so wäre Folgendes zu erwähnen: Anisöl wird häufig mit den bei der Darstellung des Anethols

¹⁾ Derselbe schmilzt nicht, wie Brodie angibt, bei $85^{\circ}C.$, sondern bei 88° .

²⁾ Berichte vom April und vom October 1894.

³⁾ Das früher als Hauptbestandtheil des Rosenöles angesehene Rhodinol (Diese Zeitschrift **31**, 358) existirt nach den neusten Untersuchungen gar nicht; der betreffende Körper ist identisch mit dem Geraniol aus dem Geraniumöl, dem Palmarosenöl und dem Citronellöl. Die Darstellung geschah bei jedem Oele so, dass die Hauptfraction mit Chlorcalcium behandelt und damit die von Jacobsen entdeckte Chlorcalciumverbindung des Geraniols erhalten wurde. Durch Behandeln dieser Verbindung mit Wasser wurde Geraniol in Freiheit gesetzt. Das von Barbier durch Erhitzen des Linalools mit Essigsäure-Anhydrid dargestellte Licarhodol ist gleichfalls identisch mit Geraniol. Reines Geraniol ist eine farblose Flüssigkeit von schönem, rosenartigem Geruch, optisch inactiv, specifisches Gewicht 0,882—0,885 bei $15^{\circ}C.$, Siedepunkt $230^{\circ}C.$ Es ist leicht löslich in Alkohol, 1 Theil Geraniol gibt schon mit 12—15 Volumtheilen 50 procentigen Alkohols eine klare Lösung. An der Luft oxydirt es sich leicht.

erhaltenen flüssigen Rückständen verfälscht. Dieser Zusatz drückt natürlich den Schmelzpunkt des Anisöles¹⁾ herab. Da dieser Schmelzpunkt bei Anisöl, welches ja eine Mischung verschiedener Körper ist, nicht in der gewöhnlichen Weise festgestellt werden kann, so muss man folgendermaassen verfahren: Man kühlt das zu untersuchende Oel durch Einstellen in Eiswasser ab und bringt alsdann mittelst eines Stäbchens eine Spur krystallisirtes Oel hinzu. Es muss hierauf die ganze Masse zu einem Brei erstarren, welcher sich nicht unter 15° C. verflüssigen darf.

Im Baldrianöle hat Oliviero²⁾ Pinen und Kamphen nachgewiesen. Durch Einleiten trockner Salzsäure in die um 157° C. siedenden Antheile des Oeles entstand ein festes Chlorhydrat, welches beim Erhitzen mit Kaliumacetatlösung ein Gemisch von Pinenmonochlorhydrat und Kamphen gab, aus welchem das letztere durch fractionirte Destillation isolirt wurde. Im Schimmel'schen Laboratorium³⁾ ist gleichzeitig das Vorkommen des Kamphens im japanischen Baldrianöl, dem sogenannten Kesso-Oel constatirt worden. Die zwischen 159—161° C. siedende Fraction des Kesso-Oeles, welche eine Drehung von 61° 20' bei 100 mm Rohrlänge zeigte, wurde mit Essigsäure und Schwefelsäure hydratisirt. Hierbei entstand Isobornylacetat, aus welchem das bei 212° C. schmelzende Isoborneol gewonnen wurde.

Das Stearopten des Cassia-Oeles ist neuerdings von Schimmel & Co. isolirt und als Aldehyd der β -Methyläthercumarsäure $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 & (1) \\ CH=CH-COH & (2) \end{cases}$ erkannt worden. Es zeigt alle Eigenschaften eines ungesättigten Aldehydes. Mit Phenylhydrazin bildet es ein Hydrazon, welches in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 116—117° C. erhalten wird. Bei geeigneter Behandlung mit Hydroxylamin entsteht das Oxim vom Schmelzpunkt 125—126°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wurde Salicylsäure, bei der glatt verlaufenden Oxydation mit übermangansaurem Kali Methyläthersalicylsäure und bei der Oxydation mit feuchtem Silberoxyd die β -Methyläthercumarsäure erhalten.

Die Fähigkeit des Kamillen-Oeles, bei niederer Temperatur zu einer butterartigen Masse zu erstarren, wird bedingt durch einen

1) Das Arzneibuch für das Deutsche Reich fordert, dass die weisse, krystallinische Masse des Anisöles bei 15° C. zum Theil schmelzen soll.

2) Comptes rendus **117**, 1096.

3) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **49**, 18.

natürlichen Gehalt desselben an Paraffin.¹⁾ Letzteres ist schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich und hält hartnäckig den blauen Bestandtheil des Oeles zurück. In ganz reinem Zustande ist es schneeweiss, schmilzt bei 53—54° C. und besitzt alle Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffs der Paraffinreihe. Vermuthlich liegt ein Gemenge homologer Kohlenwasserstoffe vor.

Im Citronell-Oel haben Schimmel & Co. 1—2 % linksdrehendes Borneol ($\alpha_D = -31,82^\circ$ bei 100 mm Rohrlänge) vom Schmelzpunkt 203—204° C. nachgewiesen.

Zur Verfälschung des Bergamottöles dienen hauptsächlich folgende Producte:

1. Essenz aus den Schalen der kleinen Früchte, welche abfallen. Die Schalen werden mittelst kleiner Apparate zu Brei geschabt, aus welchem sich nach Verdünnung mit Wasser die Essenz abscheidet. Der rückständige Brei wird destillirt und dadurch das unter 3. genannte Verfälschungsmittel hergestellt. Die Essenz besitzt das specifische Gewicht 0,889 und 23,5 % Estergehalt.²⁾

2. Destillirte Essenz aus den ausgepressten frischen Bergamottfrüchten. Specifisches Gewicht 0,865, Estergehalt 12 %.

3. Destillirte Essenz aus den Schalen der kleinen Abfallfrüchte. Specifisches Gewicht 0,868, Estergehalt 6,6 %.

Ein Zusatz solcher Essenzen zu reinem gepressten Bergamottöl muss also den Estergehalt der Waare herabsetzen.

Zur Bestimmung des Estergehaltes verseifen Schimmel & Co. 1—2 g (genau gewogen) des zu untersuchenden Oeles mit 10—20 cc alkoholischer Halb-Normal-Kalilauge durch 1—2 stündiges Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, titriren zurück und bringen eventuell die dem Säuregehalt des Oeles entsprechende Kalimenge in Anrechnung. Aus der so erhaltenen und auf 1 g Oel in Milligrammen KOH berechneten Verseifungszahl kann man dann bei Oelen, deren Ester bekannt ist, leicht den Estergehalt berechnen. Bei den Bergamottölen des Handels schwankt der Estergehalt zwischen 34 und 43 %. Zur Ersparung jeder Rechnung haben Schimmel & Co. die folgende Tabelle veröffentlicht:

1) Nach B. Bömer (Inaugural-Dissertation, Erlangen 1891) lässt sich aus den Blüten der *Arnica montana* mit Petroläther ein Kohlenwasserstoff (oder ein Gemenge von solchen) der Reihe $C_n H_{2n+2}$ ausziehen, dessen Schmelzpunkt bei 63° C. liegt. Wahrscheinlich besteht auch der aus dem bitteren Orangeblüthenöl sich durch Kälte abscheidende Körper aus Paraffin.

2) Vergl. diese Zeitschrift 32, 490.

Tabelle zur Berechnung des Procentgehaltes an Estern der Formel $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$
 Linalylacetat, Geranylacetat, Bornylacetat aus den Verseifungszahlen.
 (V. Z. = Verseifungszahl.)

V. Z.	Procent	V. Z.	Procent	V. Z.	Procent	V. Z.	Procent	V. Z.	Procent
1	0,35	41	14,35	81	28,35	121	42,35	161	56,35
2	0,70	42	14,70	82	28,70	122	42,70	162	56,70
3	1,05	43	15,05	83	29,05	123	43,05	163	57,05
4	1,40	44	15,40	84	29,40	124	43,40	164	57,40
5	1,75	45	15,75	85	29,75	125	43,75	165	57,75
6	2,10	46	16,10	86	30,10	126	44,10	166	58,10
7	2,45	47	16,45	87	30,45	127	44,45	167	58,45
8	2,80	48	16,80	88	30,80	128	44,80	168	58,80
9	3,15	49	17,15	89	31,15	129	45,15	169	59,15
10	3,50	50	17,50	90	31,50	130	45,50	170	59,50
11	3,85	51	17,85	91	31,85	131	45,85	171	59,85
12	4,20	52	18,20	92	32,20	132	46,20	172	60,20
13	4,55	53	18,55	93	32,55	133	46,55	173	60,55
14	4,90	54	18,90	94	32,90	134	46,90	174	60,90
15	5,25	55	19,25	95	33,25	135	47,25	175	61,25
16	5,60	56	19,60	96	33,60	136	47,60	176	61,60
17	5,95	57	19,95	97	33,95	137	47,95	177	61,95
18	6,30	58	20,30	98	34,30	138	48,30	178	62,30
19	6,65	59	20,65	99	34,65	139	48,65	179	62,65
20	7,00	60	21,00	100	35,00	140	49,00	180	63,00
21	7,35	61	21,35	101	35,35	141	49,35	181	63,35
22	7,70	62	21,70	102	35,70	142	49,70	182	63,70
23	8,05	63	22,05	103	36,05	143	50,05	183	64,05
24	8,40	64	22,40	104	36,40	144	50,40	184	64,40
25	8,75	65	22,75	105	36,75	145	50,75	185	64,75
26	9,10	66	23,10	106	37,10	146	51,10	186	65,10
27	9,45	67	23,45	107	37,45	147	51,45	187	65,45
28	9,80	68	23,80	108	37,80	148	51,80	188	65,80
29	10,15	69	24,15	109	38,15	149	52,15	189	66,15
30	10,50	70	24,50	110	38,50	150	52,50	190	66,50
31	10,85	71	24,85	111	38,85	151	52,85	191	66,85
32	11,20	72	25,20	112	39,20	152	53,20	192	67,20
33	11,55	73	25,55	113	39,55	153	53,55	193	67,55
34	11,90	74	25,90	114	39,90	154	53,90	194	67,90
35	12,25	75	26,25	115	40,25	155	54,25	195	68,25
36	12,60	76	26,60	116	40,60	156	54,60	196	68,60
37	12,95	77	26,95	117	40,95	157	54,95	197	68,95
38	13,30	78	27,30	118	41,30	158	55,30	198	69,30
39	13,65	79	27,65	119	41,65	159	55,65	199	69,65
40	14,00	80	28,00	120	42,00	160	56,00	200	70,00

V. Z.	Procent	V. Z.	Procent	V. Z.	Procent	V. Z.	Procent	V. Z.	Procent
201	70,35	221	77,35	241	84,35	261	91,35	281	98,35
202	70,70	222	77,70	242	84,70	262	91,70	282	98,70
203	71,05	223	78,05	243	85,05	263	92,05	283	99,05
204	71,40	224	78,40	244	85,40	264	92,40	284	99,40
205	71,75	225	78,75	245	85,75	265	92,75	285	99,75
206	72,10	226	79,10	246	86,10	266	93,10	286	100,10
207	72,45	227	79,45	247	86,45	267	93,45		
208	72,80	228	79,80	248	86,80	268	93,80		
209	73,15	229	80,15	249	87,15	269	94,15		
210	73,50	230	80,50	250	87,50	270	94,50		
211	73,85	231	80,85	251	87,85	271	94,85		
212	74,20	232	81,20	252	88,20	272	95,20		
213	74,55	233	81,55	253	88,55	273	95,55		
214	74,90	234	81,90	254	88,90	274	95,90		
215	75,25	235	82,25	255	89,25	275	96,25		
216	75,60	236	82,60	256	89,60	276	96,60		
217	75,95	237	82,95	257	89,95	277	96,95		
218	76,30	238	83,30	258	90,30	278	97,30		
219	76,65	239	83,65	259	90,65	279	97,65		
220	77,00	240	84,00	260	91,00	280	98,00		

Das Citronenöl wird jetzt mit Hilfe eines Gemisches aus Pomeranzenöl und Terpentinöl in solchen Verhältnissen, dass das Gemisch dieselbe optische Drehung wie echtes Oel zeigt, verfälscht, es wird also neben der Untersuchung mit Hilfe des Polarisationsapparates noch eine quantitative Bestimmung des Citrals, oder vielmehr der Aldehyde erforderlich. O. Doebner¹⁾ hat nämlich mit Hilfe der von ihm angegebenen Aldehydreaction²⁾ aus Citral die in citronengelben

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 352.

2) Dieselbe ist nach Schimmel äusserst werthvoll für die Untersuchung der ätherischen Oele. Sie beruht auf der Bildung von α -Alkyl- β -Naptocinchoninsäuren beim Zusammenbringen eines Molecüls eines Aldehydes mit je einem Molecül Brenztraubensäure und β -Naptlylamin. Zur Ausführung der Reaction wird je 1 Molecül Brenztraubensäure und der betreffende Aldehyd (letzterer, beziehungsweise das denselben enthaltende Oel, in geringem Ueberschuss) in absolutem Alkohol gelöst, zu der Mischung 1 Molecül β -Naptlylamin, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben und die Mischung etwa 3 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. — Nach dem Erkalten scheidet sich die α -Alkyl- β -Naptocinchoninsäure, welche das in dem Aldehyd vorhandene Radical enthält, in krystallinischem Zustande aus und wird durch Auswaschen mit Aether gereinigt.

Blättchen krystallisirende Citryl- β -Naphtocinchoninsäure vom Schmelzpunkt 197° C. und aus dem Citronellaldehyd die Citronellon- β -Naphtocinchoninsäure, welche in farblosen, bei 225° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, dargestellt. Aus Citronenöl erhielt er nicht nur die dem Citral, sondern auch die dem Citronellon entsprechende Verbindung, es ist daher in diesem Oele neben Citral auch Citronellon enthalten.

Mit Ausarbeitung einer entsprechenden Untersuchungsmethode sind Schimmel & Co. beschäftigt.

Süßes Pomeranzenöl soll nicht unter $+ 96^{\circ}$, bitteres Pomeranzenöl nicht unter $+ 92^{\circ}$ im 100 mm langen Rohr drehen.

Aus dem Estragonöl hat Grimaux¹⁾ Estragol isolirt. Dasselbe siedet bei 215 — 216° C., bleibt auch im Kältegemisch flüssig und besitzt die Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 & (4) \\ CH_2 - CH = CH_2 & (1) \end{matrix}$ (Paramethoxyallylbenzol). Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung wird das Estragol in das isomere Anethol, $C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 & (4) \\ CH = CH - CH_3 & (1) \end{matrix}$ (Paramethoxypropylbenzol) verwandelt. Nach Schimmel ist das Estragol zweifellos identisch mit dem von Eijkman²⁾ zuerst dargestellten Methylchavicol.

Das Geraniumöl enthält neben Geraniol Ester desselben, und zwar vorwiegend Tiglinsäure-Geranylester. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Tiglinsäure, $C_5H_8O_2$, schmolz bei 64 — 65° C. Identificirt wurde sie durch die Silberbestimmung im Silbersalz und durch Ueberführung der in Schwefelkohlenstoff gelösten Säure in das bei 87° C. schmelzende Dibromid. Ausser Tiglinsäure mögen noch Buttersäure und Baldriansäure im Geraniumöl enthalten sein.

Der Gehalt an Estern variirt bei den verschiedenen Handelssorten, am reichsten ist das Réunion-Oel mit etwa 31 %.

Ausser dem Geraniol enthält das Réunion-Oel einen dem ersteren sehr ähnlichen, aber doch von ihm verschiedenen Alkohol, dessen Isolirung noch nicht gelungen ist.

Zur Bestimmung der alkoholartigen Bestandtheile der ätherischen Oele dient die Ermittlung der Acetylzahl. Am besten verfährt man hierzu in der Weise, dass man 10—20 cc des Oeles mit dem gleichen Volumen Acetanhydrid unter Zusatz von 1—2 g trockenem Natriumacetat in einem Glaskölbchen mit eingeschliffenem Kühlrohr 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden zum gleich-

1) Comptes rendus **117**, 1189.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2743.

mässigen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten zerstört man das überschüssige Acetanhydrid durch viertel- bis halbstündige Behandlung mit etwas Wasser auf dem Wasserbade, scheidet das Oel im Schütteltrichter ab, wäscht einige Male mit Wasser bis zur neutralen Reaction, trocknet über wasserfreiem Natriumsulfat und bestimmt in 1—2 g des trocknen Productes die Verseifungszahl. Die dem Estergehalt, welcher vor der Acetylirung im Oele vorhanden war, entsprechende Verseifungszahl ist natürlich bei der Berechnung zu berücksichtigen. Je mehr alkoholische Bestandtheile in dem Oele vorhanden waren, um so mehr Ester hatte sich neu gebildet, um so grösser war die durch die Acetylirung bewirkte Vergrösserung der Verseifungszahl. Lavendelöl, überhaupt linaloolhaltige Oele, geben jedoch keine guten Resultate, weil ein Theil des so leicht veränderlichen Linalools durch den Process in Terpene umgewandelt wird. Dagegen ist das Verfahren zur Bestimmung des Geraniols in den dasselbe enthaltenden Oelen sehr geeignet. Von Werth ist die Methode zur Unterscheidung von Spiköl und Rosmarinöl. Diese beiden Oele enthalten nur Spuren von Estern, dagegen Spiköl mindestens 30—40 % Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$, Linalool, Borneol, Terpeneol, während Rosmarinöl 13—15 % Alkohole, meist Borneol, enthält.

Aus der folgenden Tabelle sind die physikalischen Eigenschaften, der Ester- und Geraniol-Gehalt verschiedener Oele ersichtlich.

Bezeichnung der Oele	Spec. Gewicht bei 15° C.	Löslichkeit in 3 Vol. 70 proc. Spiritus	Opt. Drehung im 100 mm langen Rohr	Estergehalt, berechnet auf Tiglin-säure-Geranyl-ester	Verseifungszahl des acetylirten Oeles	Geraniolgehalt des Oeles
Geraniol, chemisch rein .	0,8835	löslich	± 0°	—	287,2	100,40%
Palmarosenöl	0,894	"	— 1° 55'	15,0%	259	90,5 "
Réunion - Oel	0,890	"	— 9° 15'	31,3 "	241	84,3 "
"	0,891	"	— 9°	31,1 "	242	84,6 "
"	0,893	"	— 8° 32'	33,3 "	243	84,9 "
"	0,891	"	— 8° 8'	32,5 "	229	80,0 "
"	0,891	"	— 8° 57'	34,1 "	227	79,3 "
Afrikanisches Geraniumöl	0,898	"	— 8° 45'	29,1 "	235	82,1 "
Spanisches "	0,898	"	— 8° 12'	23,7 "	233,5	81,5 "
Eignes Destillat aus selbst gezogenen Pflanzen . .	0,906	"	— 16°	27,9 "	212	74,1 "

Im Iva-Oel — und zwar der niedrigst siedenden Fraction eines selbst destillirten Postens — haben Schimmel & Co. mit Hilfe der Hirschsohn'schen Jodol-Reaction Cineol nachgewiesen. In den hoch siedenden Antheilen des Oeles ist der dasselbe färbende blaue Bestandtheil enthalten.

Bei Lavendelöl besitzen die feinsten Sorten den höchsten Estergehalt. Schimmel & Co. unterscheiden feine Lavendelöle mit etwa 30 % Estergehalt und feinste mit 36—40 %. Die besten Oele sind nicht gelblich, sondern schwach grünlich gefärbt. Wasserhelle Proben sind rectificirt und haben dadurch an Estergehalt und an Güte eingebüsst. Eine untersuchte Probe des ehemals berühmten Mitcham-Lavendel-Oeles zeigte nur 7 % Ester. Der besondere Nebengeruch desselben rührte wahrscheinlich von seinem erheblichen Gehalt an Cineol her.

Linaloë-Oel wurde bis 20 % mit Cocosöl verfälscht gefunden. Solches Oel erstarrte in Kältemischung zu einer butterartigen Masse; auf Zusatz von Alkohol blieb auch bei gewöhnlicher Temperatur ein weisser Bodensatz ungelöst. 1 Theil Linaloë-Oel muss, wenn es rein ist, mit 2 Theilen 70 procentigem Alkohol eine klare Lösung geben.

Das Linaloë-Holz aus Cajenne weicht wesentlich von der aus Mexico importirten Waare ab. Dasselbe liess bei verschiedenen Destillationen ein Oel gewinnen, welches a) 0,873 specifisches Gewicht und -16° optische Drehung, b) 0,877 specifisches Gewicht und $-15^{\circ}7'$ optische Drehung besass. Das Oel war stets in 2 Theilen 70 procentigem Alkohol löslich. Mexicanisches Holz gab ein Destillat von 0,889 specifischem Gewicht und $-7^{\circ}33'$ optischer Drehung. Auch dieses Oel war in 2 Theilen 70 procentigem Alkohol löslich. Das aus Mexico importirte Oel zeigt durchweg ein etwas niedrigeres specifisches Gewicht, was von der primitiven Darstellungsweise herrühren mag.

Orangeblüthenöl, welches Schimmel & Co. selbst destillirt hatten, besass a) ein specifisches Gewicht von 0,876 bei einer optischen Drehung von $-0^{\circ}52'$ (im 100 mm langen Rohr), b) ein specifisches Gewicht von 0,872 bei einer optischen Drehung von $-0^{\circ}40'$. Beide Oele waren in 80 procentigem Alkohol löslich; ihr Stearoptengehalt war sehr gering. Beide enthielten etwas freie Essigsäure, beide gaben die Verseifungszahl 21. Eine Verfälschung mit Petitgrainsöl oder Bergamottöl — deren Verseifungszahlen über 100 betragen — würde sich also durch Bestimmung der Verseifungszahl ermitteln lassen.

Die Zusammensetzung des amerikanischen Pfefferminzöles ist im Garfielder Laboratorium der Firma Schimmel durch F. B. Power und Cl. Kleber¹⁾ festgestellt worden. Nach den vorliegenden Mittheilungen enthält das aus frischem Kraut selbst dargestellte amerikanische Pfefferminzöl Acetaldehyd, Valeraldehyd, Essigsäure, Isovaleriansäure, Pinen (inactiv?), Phellandren, Links-Limonen, Cineol, Menthon, Menthol, Menthylacetat, Menthyl-Iso-Valerianat, Menthylester einer Säure $C_8H_{12}O_2$, ein Lakton, Cadinen. Zur Bestimmung des Mentholgehaltes wurden zunächst die Ester des Oeles durch Behandlung mit alkoholischem Natron zerstört, der von den Estern befreite Theil des Oeles wurde dann acetylirt und aus der Verseifungszahl des acetylirten Productes dessen Mentholgehalt berechnet. Das Menthon konnte aus der Zunahme des Menthols durch Behandlung einer alkoholischen Lösung des Oeles mit metallischem Natrium bestimmt werden. Im Einzelnen gestalten sich die erforderlichen Arbeiten folgendermaassen:

20 g Pfefferminzöl werden mit 30 cc einer alkoholischen Normal-Natronlauge²⁾ in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen etwa eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, und dann wird das nicht verbrauchte Alkali mit Normal-Schwefelsäure (Phenol-Phtalein als Indicator) zurücktitirt. Das so behandelte Oel wird nunmehr mit viel Wasser wiederholt ausgewaschen, dann eine Stunde lang mit dem gleichen Volumen Essigsäure-Anhydrid und 2 g wasserfreiem Natrium-Acetat in einem Kölbchen mit eingeschlifftem Rückflusskühler gekocht, nach dem Abkühlen mehrere Male mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und filtrirt. Mit 8—10 g dieses acetylirten Productes wird dann, wie eben beschrieben, die Verseifungszahl bestimmt. Da jedes für die Verseifung verbrauchte Cubikcentimeter Normal-Natronlauge 0,156 g Menthol oder 0,198 g Menthylacetat entspricht, so muss man, um den Procentgehalt an Menthol in dem ursprünglichen (nicht acetylirten, aber von Ester befreiten) Oele zu ermitteln, für jedes verbrauchte Cubikcentimeter Normal-Alkali 0,042 g (die Differenz von 0,198 und 0,156) von dem Gewichte des zur Verseifung gelangten acetylirten Oeles abziehen.

1) On the constituents of American Peppermint Oil and a Method for the quantitative determination of Menthol.

2) Erhalten durch Auflösen von 23 g metallischem Natrium in 950 cc 95 procentigem Alkohol und Auffüllen mit Wasser zu 1 l.

Zur Bestimmung des Menthons wird, nachdem in einem Theile des von Estern befreiten Oeles die Menge des vorhandenen Menthols bestimmt ist, ein anderer Theil, im zweifachen Volumen Alkohol gelöst, einige Zeit mit metallischem Natrium zum Sieden erhitzt. Von dem darauf durch Wasser abgeschiedenen Oele wird die Hälfte zur Mentholbestimmung benutzt, während die andere Hälfte erst nach nochmaliger Behandlung mit Alkohol und Natrium gleichfalls zur Mentholbestimmung dient.

Der Mentholgehalt ergab sich hierbei im ursprünglichen, jedoch von Estern befreiten Oele zu 54,5%, in dem einmal mit Natrium behandelten zu 67,0%, in dem zweimal mit Natrium behandelten zu 67,3%. Der Menthongehalt berechnet sich hiernach auf 12,3%.

Verfasser theilen nun eine interessante Serie Analysen der verschiedensten Pfefferminzöle mit, deren Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen. Im Allgemeinen ergibt sich aus denselben folgendes: Das spezifische Gewicht des Pfefferminzöles schwankt zwischen 0,905 und 0,916, das normale optische Drehungsvermögen scheint zwischen -25° und -35° zu liegen. Der Gehalt des als Ester vorhandenen Menthols bewegt sich zwischen 3,45 und 14,12%; für amerikanisches Pfefferminzöl kann man 6—10% annehmen. Die Menge des freien Menthols variirt von 24,2—72,7%; der Gehalt des normalen amerikanischen Oeles beträgt 40—50%. Mitcham-Oel, und besonders das japanische Oel sind reicher an Menthol als das amerikanische.

Im Spiköl, dem Oel von *Lavandula Spica* hat Bouchardat¹⁾ neuerdings Kamphen gefunden. Dasselbe wurde durch Zerlegung des Monochlorhydrates mit Kaliumacetat isolirt und durch Ueberführung in Borneol (mittelst krystallisirter Ameisensäure) charakterisirt. Fassen wir die Forschungen Bouchardat's über das Spiköl zusammen, so sind die Hauptbestandtheile dieses Oeles Cineol, Linalool und Kampher, während Terpeneol, Borneol und Geraniol, sowie die Terpene nur in geringen Mengen vorkommen. Diese Zusammensetzung erklärt auch den Geruch des Spiköles, welcher gleichzeitig an Rosmarin- und Lavendelöl erinnert. Das Rosmarinöl enthält nämlich neben Terpenen (Pinen) Cineol, Borneol und Kampher, das Lavendelöl besteht dagegen hauptsächlich aus Linalool und Estern desselben, sowie aus geringen Mengen von Geraniol.

1) Comptes rendus 117, 1094.

Bei Thymianöl soll der Gehalt normaler französischer Destillate an Phenolen mindestens 20 % betragen. Dieselben bestehen aus Thymol und Carvacrol, neben welchen im Oel bisher nur noch Cymol nachgewiesen worden ist. Schimmel & Co. glauben ausserdem jetzt noch Pinen, Borneol und Linalool gefunden zu haben. Es geschah dies auf folgende Weise: Aus 2 kg französischen Thymianöles wurden die Phenole durch wiederholtes Behandeln mit Natronlauge möglichst entfernt und das Oel alsdann der fractionirten Destillation unterworfen. Es liess sich zunächst in geringen Mengen eine zwischen 155—165 ° C. siedende Fraction isoliren, welche als Pinen erkannt wurde. Die zwischen 195—230 ° C. siedende Fraction besass einen deutlichen Geruch nach Borneol und Linalool. Das Gemenge konnte durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden: es wurde daher mit Chromsäure oxydirt und das Oxydationsproduct im Vacuum destillirt. Ein Theil desselben erstarrte alsbald und erwies sich als Kampher. Der Schmelzpunkt desselben lag nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 176 ° C., das Oxim schmolz bei 117—118 ° C. Ein anderer Theil lieferte beim Schütteln mit Natriumbisulfidlösung eine krystallisirte Verbindung, welche nach Auswaschen mit Alkohol und Aether durch Natronlauge zersetzt wurde. Sogleich schied sich eine intensiv nach Citral riechende Flüssigkeit ab. Beim Erhitzen mit gleichen Moleculen Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung entstand Citryl- β -Naphthocinchoninsäure vom Schmelzpunkt 197 ° C. Die Oxydationsproducte der zwischen 195 und 230 ° C. siedenden Fraction sind mithin Kampher und Citral. Aus der Bildung des ersteren lässt sich auf das Vorhandensein von Borneol, aus der des letzteren auf die Gegenwart von Linalool im Thymianöl schliessen.

Vetiver-Oel soll, wenn rein, mit $1\frac{1}{2}$ —2 Volumtheilen Alkohol von 80 Volumprocenten eine klare Lösung geben.

Eine Methode zur maassanalytischen Schätzung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten haben W. Kalmann und K. Meissels¹⁾ ausgearbeitet. Titirt man eine Phosphorsäure-Lösung mit Halb-Normal-Natron und Methylorange als Indicator, so tritt die Endreaction ein, sobald das Salz NaH_2PO_4 gebildet, also $\frac{1}{3}$ der Säure gesättigt ist. Verwendet man Phenolphthalein als Indicator, so tritt nach Bildung des Salzes Na_2HPO_4 Rothfärbung auf. Bei der acidimetrischen

1) Mittheilungen des technol. Gewerbemuseums zu Wien, 1894; im Sonderabdruck erhalten.