

Der Durchmesser der Platte ist 46.75 mm, also deren Oberfläche  
 $a = 1705.665 \text{ qmm.}$

Im Augenblick, wo die Platte abfällt, taucht die Glasröhre zur Höhe  
 $h = 12.5 \text{ mm}$

ein. Nach obiger Formel  $G = a \cdot h \cdot s$ , wäre also

$$s = \frac{20650}{1705.67 - 12.5} = \frac{20650}{21320.875} = 0.96853.$$

Nach Kohlrausch's Leitfaden der praktischen Physik beträgt das specifische Gewicht des destillirten Wassers von  $16^\circ s = 0.99900$ . Wenn man aber das Gewicht der Platte auf den leeren Raum bezieht, so vergrössert sich  $G$ , also auch  $s$  und wird sich sehr stark der Zahl 0.99 nähern, also ist mit Hülfe dieser Methode noch immer eine genauere Messung zu erzielen, als mit unseren gewöhnlichen Aräometern, die das specifische Gewicht nur auf eine Decimale angeben. Je schwerer die Platte (natürlich bis zu einer gewissen Grenze) wird, um so tiefer taucht der Apparat ein, um so genauer wird die Messung. Der von mir angewandte Apparat wäre vorzugsweise für leichtere Flüssigkeiten zu gebrauchen, kann aber auch für schwere durch Befestigen eines Metallringes mittelst Wachs auf der Scheibe Verwendung finden. Der Apparat hat also den Vorzug vor den gewöhnlichen Aräometern, dass man nicht zwei Exemplare nöthig hat für Flüssigkeiten, die leichter oder schwerer als Wasser sind. Endlich sei noch bemerkt, dass die Dicke der Platte der Rechnung keinen Eintrag thut, wenn man sie nur bei der Bestimmung der Höhe  $h$  mit berücksichtigt.

### 36. Fr. Landolph: Zusammenstellung von Anetholderivaten.

(Eingegangen am 8. Decbr. 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe bereits früher das Anethol einem genaueren Studium unterzogen, und ich bin dabei zu Resultaten gelangt, die mich veranlassten, eine eigenthümliche Theorie über die Constitution dieses Körpers aufzustellen. Was mich vorzugsweise zur Verdoppelung der Anetholformel bewog, war erstens das Auftreten eines campherartigen Körpers, der bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Anisaldehyd sich bildete und somit einer anderen Reihe anzugehören schien, sowie zweitens das Vorkommen eines Kohlenwasserstoffes von der Formel  $C_{12}H_{22}$  bei der Reduction des Anethols mit Jodwasserstoffsäure.

Das Einfachste wäre nun freilich gewesen, die bereits von Ladenburg aufgestellte Formel des Anethols, welche uns dasselbe als Allylanisol erscheinen lässt, beizubehalten, und davon ausgehend, sämtliche Derivate abzuleiten. Die Untersuchungen von Perkin haben denn nun auch unzweifelhaft dargethan, dass das Anethol wirklich

als Allylanisol aufgefasst werden muss, indem dieser Körper durch Erhitzen von Methylparaoxyphenylcrotonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure sich bildet.

Ich habe natürlich somit keinen Grund mehr, meine über die Constitution des Anethols gegebene Theorie aufrecht zu erhalten, und die vorliegende Abhandlung hat denn auch einzig zum Zweck eine kurze Zusammenstellung der von mir erhaltenen Anetholderivate zu geben.

### I. Anetholdihydrür.

Das Anethol wird bei seiner Siedetemperatur durch einen continuirlichen Strom von Fluorbor unter Abscheidung von Kohle geradeauf in zwei Verbindungen zerlegt, nämlich in Anisol, und in einen mit der Formel  $C_{10}H_{14}O$  übereinstimmenden Körper. Die Resultate der Analysen sind denn auch für diese zweite Verbindung folgende:

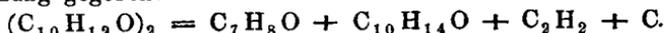
	I.	II.	Berechn. f. $C_{10}H_{14}O$
C	79.90	79.56	80.00
H	9.55	9.43	9.33.
	Dampfdichte		Berechn. f. $C_{10}H_{14}O$
	I.	II.	
D	5.47	5.32	5.18.

Der Siedepunkt dieses Spaltungsproduktes liegt bei  $220^{\circ}$ . Es hat einen eigenthümlichen, campherartigen Geruch, und kann selbst durch eine Kältemischung von Schnee und Chlorwasserstoffsäure nicht zum Krystallisiren gebracht werden, ein Beweis, dass es nicht mit Anethol verunreinigt und von demselben vollständig verschieden ist.

Die Constitutionsformel dieser Verbindung muss offenbar folgende sein:  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$ .

Es wurde somit unter dem Einfluss des Fluorbors die Allylgruppe in die Propylgruppe übergeführt, und es muss in Folge dessen dieser Körper als Propylanisol, oder als der Methyläther des Propylphenols aufgefasst werden.

Die Spaltung des Anethols durch Fluorbor wird durch folgende Gleichung gegeben:



Ob bei dieser Reaction wirklich Acetylen auftritt oder nicht, was übrigens in vorliegendem Falle von ganz untergeordneter Bedeutung ist, habe ich nicht nachgewiesen.

### II. Anetholtetrahydrür oder Anetholcampher.

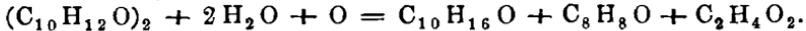
Wird Anethol mit Salpetersäure oxydirt, so erhält man neben Anisaldehyd einen eigenthümlichen, campherartigen, bis jetzt völlig übersehenen Körper.

Diese Verbindung siedet von 190—193° und hat einen sehr scharfen Camphergeruch. Mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, erhält man eine in langen Nadeln krystallisirende, bei 175° schmelzende Säure, die wahrscheinlich auch mit Anissäure übereinstimmen wird.

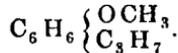
Die Analysen führen zu der Formel  $C_{10}H_{16}O$ .

	I.	II.	III.	IV.	Berechn. f. $C_{10}H_{16}O$
C	79.45	78.94	78.49	78.73	78.95
H	10.03	10.33	10.08	10.20	10.53.

Die Bildung dieses Anetholderivats neben Anisaldehyd und Essigsäure bei der Oxydation des Anethols mit Salpetersäure entspricht der Gleichung:



Die Constitutionsformel des Anetholcamphers wird gegeben durch:



Es werden somit vier Wasserstoffatome bei dieser Reaction von einem der Anetholmoleküle fixirt, wobei zwei Atome mit dem Benzolkern in nähere Verbindung treten und so eine der drei Doppelbindungen aufheben.

### III. Anetholhexahydrür oder Anetholborneol.

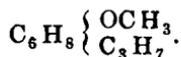
Wenn man Anetholtetrahydrür oder Anetholcampher mit alkoholischer Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit erhitzt, so erhält man eine dem Borneol isomere Verbindung. Gleichzeitig bildet sich bei dieser Reaction eine Säure, deren Kalisalz in langen, feinen Nadeln, die ich aber nicht Gelegenheit hatte genauer zu untersuchen, krystallisirt.

Das Anetholhexahydrür ist bei gewöhnlicher Temperatur eine syrupartige, wasserhelle Flüssigkeit, die genau bei 198° siedet. Sie krystallisirt sehr leicht bei 0° in langen, feinen, strahlförmig gruppirten Nadeln, die zwischen 18° und 19° schmelzen. Es ist diese Verbindung specifisch leichter als Wasser, unlöslich in Kalilauge, und besitzt dieselbe einen ganz eigenthümlichen, durchdringenden, unangenehmen, schimmeligen Geruch. Die Zusammensetzung dieses Körpers stimmt mit der Formel  $C_{10}H_{18}O$  gut überein.

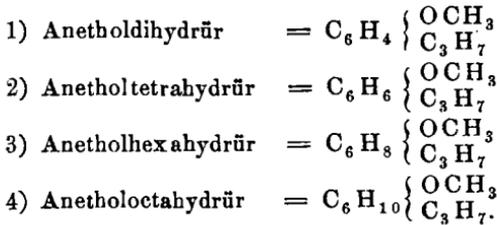
Man hat nämlich:

	I.	II.	Berechn. f. $C_{10}H_{18}O$
C	76.88	77.09	77.92
H	11.79	11.75	11.70.

Die Constitutionsformel dieser Verbindung wird sein:



Wir haben somit folgende vom Anethol direct sich herleitende wasserstoffreichere Substanzen:



Die zuletzt angeführte und dem Menthol der Campherreihe entsprechende Verbindung wird höchst wahrscheinlich durch eine geeignete Reaction aus einem der vorhergehenden Glieder der Anetholreihe gewonnen werden können.

#### IV. Condensationsprodukte des Anethols.

##### 1. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Anethol.

Bei der Behandlung von Anethol in zugeschmolzenen Röhren mit alkoholischer Kalilauge erhält man zwei verschiedene, phenolartige Derivate.

Wir haben:

a) Einen der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$  entsprechenden Körper. Es ist derselbe flüchtig mit Wasserdämpfen, fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die aus einer heiss gesättigten Lösung erhaltenen Krystalle schmelzen bei  $87^\circ$ . Die Resultate der Analyse sind folgende:

	I.	II.	III.	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ .
C	74.36	73.98	74.52	74.42
H	7.11	7.18	7.26	6.97.

Es spielt diese Verbindung die Rolle eines Diphenols, wie sich dies aus der Analyse des Essigsäureäthers leicht ersehen lässt.

Man hat:

		Berechn. f. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$
C	70.00	70.17
H	6.58	6.43.

Es ist dieser Aether eine syrupartige, gelbliche, und durch die Hitze leicht zersetzbar Substanz.

b) Einen mit der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$  übereinstimmenden Körper. Dieses Condensationsprodukt tritt bei der gleichen Reaction, aber im Allgemeinen in weit grösserer Menge auf, und es wird dasselbe durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen es nicht flüchtig ist, von der soeben beschriebenen Verbindung getrennt. Durch längere Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wird übrigens das erste Umwandlungsprodukt vollständig in das zweite übergeführt.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$	
C	78.30	77.86	C	77.80
H	7.73	7.99	H	7.40

— Dieses Anetholderivat ist eine harzartige, schwach gelb gefärbte, spröde und bei  $65^{\circ}$  schmelzende Masse.

Der einfach essigsäure Aether dieser Verbindung ist eine röthlichgelbe, bei  $40^{\circ}$  schmelzende, harzartige Substanz.

Die Zusammensetzung dieses Aethers entspricht genau der Formel  $C_{16}H_{18}O_3$ .

Man hat nämlich:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_3$	
C	74.15	74.38	74.32	C	74.47
H	7.22	7.01	7.17	H	6.98.

## 2. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Monochloranethol.

Durch Behandlung von Anethol mit Phosphorchlorid gewonnenes Monochloranethol erleidet durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge eine ganz ähnliche Umwandlung wie das Anethol selbst. Man erhält dabei ebenfalls zwei verschiedene Condensationsprodukte.

a) Das Hauptprodukt, das bei dieser Reaction gebildet wird, stellt eine wasserhelle, etwas schwerflüssige, und von  $268—270^{\circ}$  siedende Verbindung dar. Es hat dieselbe einen angenehmen, ätherartigen, Geruch, ist unlöslich in Wasser und Kalilauge, und kann nicht durch Erkaltenlassen zum Krystallisiren gebracht werden. Ihre Zusammensetzung stimmt mit der Formel  $C_{16}H_{20}O_3$  überein.

	I.	II.	Berechn. f. $C_{16}H_{20}O_3$	
C	74.05	73.90	73.85	
H	8.19	8.21	7.70.	

b) Das zweite Condensationsprodukt ist ebenfalls flüssig, löslich in Kalilauge, aber sehr schwierig rein darzustellen. Die vorhergehende Verbindung wird durch längere und wiederholte Einwirkung von alkoholischer Kalilauge vollständig in diesen phenolartigen Körper übergeführt. Analysen liegen, in Folge Mangels an reiner Substanz, nicht vor. Es ist ohne Zweifel dieser Körper ebenfalls ein durch Abspaltung der beiden Methylgruppen in zwei Molekülen Anethol entstandenes Phenol.