

**492. Emil Fischer und Francis Passmore:
Ueber die Bildung der Phenylhydrazide.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entstehen die Phenylhydrazide gerade so wie die Amide durch Einwirkung der Base auf die Chloride, Anhydride und Ester der organischen Säuren, sowie durch blosses Erhitzen der freien Säuren mit Phenylhydrazin¹⁾. Die letztere Methode hat Bülow²⁾ benutzt um die Hydrazide der Aepfelsäure, Weinsäure Schleimsäure und Phenyllessigsäure zu gewinnen. Ferner bilden sich Hydrazide beim Erwärmen von Lactonen mit essigsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung³⁾. Unter denselben Bedingungen erhielt Maquenne⁴⁾ die Doppelhydrazide der Zuckersäure und Schleimsäure und dasselbe beobachtete endlich Michael⁵⁾ für die Citraconsäure.

Wir haben nun gefunden, dass die Hydrazidbildung in wässriger Lösung bei den mit Sauerstoff stark beladenen Oxysäuren der Zuckergruppe allgemein sehr leicht erfolgt. Die betreffenden Producte sind in kaltem Wasser schwer löslich, lassen sich leicht durch Krystallisation reinigen und können ebenso leicht durch Kochen mit Barytwasser in die Säure zurückverwandelt werden. Sie bilden deshalb ein vortreffliches Mittel, um jene häufig schwer erkennbaren Verbindungen aus wässriger Lösung abzuscheiden.

Man versetzt für den Zweck die nicht zu verdünnte, etwa 10procentige Lösung der Säure oder des Lactons mit einem mässigen Ueberschuss von Phenylhydrazin und der gleichen Menge 50procentiger Essigsäure und erhitzt eine halbe bis zwei Stunden auf dem Wasserbade. Zuweilen erfolgt die Abscheidung des Hydrazids schon in der Wärme, gewöhnlich erscheint dasselbe erst beim Erkalten.

Die Hydrazide der einbasischen Oxysäuren sind sämmtlich in heissem Wasser ziemlich leicht, die Doppelhydrazide der mehrbasischen Säuren dagegen schwer löslich. Enthält die Flüssigkeit freie Mineralsäuren, so muss sie vorher mit Natronlauge oder Soda neutralisirt werden. Grössere Mengen von Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoff werden zweckmässig vor dem Zusatz des Hy-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 125.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 194.

³⁾ W. Wislicenus, diese Berichte XX, 401. Vergl. auch V. Meyer und Münchmeier, diese Berichte XIX, 1707.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, R. 186.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 1387.

drazins, mit welchem sie ziemlich schwer lösliche Salze bilden, durch Baryt oder Bleicarbonat oder Bleiacetat ausgefällt. Man beachte ferner, dass das oxalsaure Phenylhydrazin in Wasser schwer löslich ist.

Enthält die Flüssigkeit neben den Oxysäuren Zucker, so entsteht durch die Wirkung des Hydrazins gleichzeitig ein Osazon, welches in den meisten Fällen durch Krystallisation des Hydrazids aus heissem Wasser entfernt werden kann.

Die Hydrazide sind gewöhnlich leicht analysenrein zu erhalten und können deshalb für die Feststellung der Formel der betreffenden Säuren benutzt werden. Weniger brauchbar sind sie für die Unterscheidung der zahlreichen Isomeren, da sie in Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt vielfach sich sehr ähnlich sehen. Es ist zum Beispiel nicht möglich, Gluconsäure, Galactonsäure und Arabinosecarbonsäure durch ihre Hydrazide mit Sicherheit von einander zu unterscheiden. Man ist daher hier genöthigt, aus dem Hydrazid die Säure zu regeneriren. Zu dem Zwecke wird dasselbe mit der 30 fachen Menge einer Barytlösung, welche 100 g krystallisirtes Barythydrat im Liter enthält, eine halbe Stunde gekocht, wobei klare Lösung erfolgt, vorausgesetzt, dass das Barytsalz in Wasser löslich ist. Aus der erkalteten Flüssigkeit wird das Phenylhydrazin durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entfernt, dann die Lösung sammt dem manchmal entstehenden Niederschlage zum Sieden erhitzt und der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen die freie Säure resp. das Lacton und kann zur Bereitung aller Salze benutzt werden.

Das Verfahren ist anwendbar für alle einbasischen Säuren der Zuckergruppe. Wir haben es geprüft bei der Gluconsäure, Galactonsäure, Arabinosecarbonsäure, Dextrosecarbonsäure, Mannosecarbonsäure, Rhamnosecarbonsäure und dem Saccharin. In allen Fällen entstand ein schön krystallisirendes Hydrazid, welches in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die Zuckersäure, Schleimsäure, Metazuckersäure liefern wie bekannt unter denselben Bedingungen fast unlösliche Doppelhydrazide.

Dagegen war das Resultat negativ bei der Glycolsäure, Milchsäure und Glycerinsäure. Die Grenze für das verschiedene Verhalten der Oxysäuren liegt wahrscheinlich zwischen der Erythroglucinsäure und Arabonsäure. Diese Beobachtungen liessen vermuthen, dass die Hydrazidbildung mit der Fähigkeit, Lactone zu bilden, zusammenhängt. Das scheint aber nicht der Fall zu sein; denn die Ameisensäure und die sauerstoffreichen mehrbasischen Säuren, Bernstein-, Aepfel- und Weinsäuren werden unter den gleichen Bedingungen in die neutralen Hydrazide verwandelt. Dasselbe gilt für manche aromatische Säuren, z. B. Zimmt- und Gallussäure. Etwas anders verhält sich die Malonsäure; sie liefert selbst bei mehrstündigem Er-

wärmen das saure Hydrazid, welches in Form des Salzes $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot N_2H_3 \cdot C_6H_5$, auskrystallisirt. Die Leichtigkeit, mit welcher die Hydrazide sich bilden, ist offenbar abhängig von dem electronegativen Charakter der Säure. Hat der letztere eine gewisse Grösse erreicht, so erfolgt die Hydrazidbildung bereits in verdünnter wässriger Lösung unter 100° . Ist die Säure weniger negativ, so muss die Temperatur gesteigert werden. Die Gegenwart von Wasser ist dabei nicht hinderlich. Erhitzt man zum Beispiel eine verdünnte wässrige Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 130° , so krystallisirt beim Erkalten eine reichliche Menge von Acetylphenylhydrazin. Unter denselben Bedingungen liefert die Benzoësäure Benzoylphenylhydrazin und werden ferner Glycerinsäure und Milchsäure in die Phenylhydrazide verwandelt; aber die betreffenden Producte krystallisiren sehr schwer und sind weder für die Abscheidung noch für die Erkennung der beiden Säuren zu brauchen. Quantitativ verläuft übrigens die Hydrazidbildung bei höherer Temperatur in wässriger Lösung nicht, weil umgekehrt ein Theil des Hydrazids durch das Wasser wieder verseift wird.

Durch die Beobachtung, dass manche organische Säuren in wässriger Lösung mit Phenylhydrazin schwer lösliche Verbindungen liefern, wird scheinbar der Werth der Base als Reagens für Aldehyde und Ketone vermindert. Das ist jedoch nicht der Fall; denn die Hydrazide können sehr leicht von den Hydrazonen unterschieden werden. Im Gegensatz zu den letzteren geben sie alle in ausgezeichneter Weise die von Bülow ¹⁾ zuerst beobachtete rothviolette Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchloridlösung. Ferner werden sie durch Alkalien oder Barytwasser sehr leicht unter Freiwerden von Phenylhydrazin gespalten.

Die Hydrazide sind sämmtlich farblos und schmelzen grösstentheils nicht ganz constant unter lebhafter Gasentwicklung.

Aus den nachfolgenden Beispielen ist der Verlauf der Reaction und ihre Brauchbarkeit für die Isolirung organischer Säuren zn erkennen.

Gluconsäurephenylhydrazid.

Erhitzt man 1 Theil Gluconsäure in 10 Theilen Wasser mit 1 Theil Phenylhydrazin und 1 Theil 50 procentiger Essigsäure $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet die klare kaum gefärbte Flüssigkeit beim Abkühlen das Hydrazid als schwach gelb gefärbte Krystallmasse ab. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie. Als die Mutterlauge nochmals 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt war, fiel beim Erkalten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

eine weitere beträchtliche Menge von Hydrazid aus, so dass die gesammte Ausbeute 81 pCt. der Theorie erreichte. Zur Reinigung wurde das Product in heissem Wasser gelöst und mit wenig Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat krystallisirte das Hydrazid in farblosen, glänzenden, kleinen Prismen. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	50.30	50.35 pCt.
H	6.34	6.29 »
N	9.86	9.79 «

Beim raschen Erhitzen sintert sie gegen 195° und schmilzt völlig gegen 200° unter starker Gasentwicklung. In kaltem Wasser und heissem Alkohol ist sie recht schwer löslich und in Aether fast unlöslich. Dagegen wird sie von heissem Wasser in reichlicher Menge aufgenommen. 100 Theile Wasser lösten bei $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen 15.1 Theile Hydrazid. Durch Barytwasser wird die Verbindung leicht gespalten. Wir haben den Versuch absichtlich mit einer kleinen Menge ausgeführt, um den Werth der Methode für den Nachweis der Gluconsäure zu zeigen.

1 g Hydrazid wurde mit 3 g reinem Barythydrat und 30 g Wasser zehn Minuten gekocht, dann die erkaltete Lösung zur Entfernung des Hydrazins fünfmal ausgeäthert, jetzt wieder sammt dem auskrystallisirten Baryt zum Sieden erhitzt und genau mit Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat wurde mit überschüssigem Calciumcarbonat längere Zeit erwärmt, bis die Lösung neutral blieb. Die abermals filtrirte Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen reinen sofort krystallisirenden gluconsauren Kalk. Die Ausbeute betrug 85 pCt. der Theorie.

Da die Bildung des Hydrazids auch in Lösungen erfolgt, welche unorganische Salze und andere organische Verbindungen enthalten, so ist diese Methode gewiss das bequemste Mittel, um Gluconsäure daraus abzuscheiden und durch das Calciumsalz zu identificiren.

Galactonsäurephenylhydrazid.

Die Verbindung entsteht auf dieselbe Art wie die vorhergehende. Für ihre Darstellung kann man auch rohe Galactonsäure benutzen, wie folgender Versuch zeigt. 10 g Galactose wurden nach der Vorschrift von Kiliani in 50 g Wasser gelöst und mit 20 g Brom versetzt. Nach dreitägigem Stehen wurde das überschüssige Brom weggedampft, die Bromwasserstoffsäure mit Bleiweiss entfernt und die filtrirte Flüssigkeit mit 10 g Phenylhydrazin und der gleichen Menge 50 procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit begann schon in der Wärme die Krystallisation des Hydrazins. Nach einstündigem Erhitzen war der grösste Theil der Galactonsäure

umgewandelt. Nach dem Erkalten wurde das Hydrazid abfiltrirt und und aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Es bildet farblose, glänzende Blättchen, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$
C	50.25	50.35 pCt.
H	6.49	6.29 »
N	9.92	9.79 »

Beim raschen Erhitzen schmilzt es zwischen 200 und 205°, ebenfalls unter lebhafter Gasentwicklung. Es löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in heissem Alkohol.

Arabinosecarbonsäurephenylhydrazid.

Dasselbe entsteht aus der freien Säure oder dem Lacton unter denselben Bedingungen wie die vorhergehenden Hydrazide, mit welchen es auch in Krystallform und Löslichkeit grosse Aehnlichkeit zeigt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$
C	50.43	50.35 pCt.
H	6.35	6.29 »

Es schmilzt zwischen 214 und 216° unter Gasentwicklung.

Dextrosecarbonsäurephenylhydrazid.

Für den Versuch diente das Lacton. Das Hydrazid bildet sich sehr leicht und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in feinen Prismen von der Zusammensetzung $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	49.34	49.36 pCt.
H	6.33	6.33 »
N	9.16	8.86 »

In heissem Wasser ist es leicht löslich, viel schwerer in Alkohol. Es schmilzt niedriger als die anderen Hydrazide bei 171—172° und zwar zunächst ohne Zersetzung; aber nach kurzer Zeit beginnt in der geschmolzenen Masse eine Gasentwicklung, welche erst langsam, schliesslich aber sehr lebhaft wird und mit totaler Zersetzung endigt.

Mannosecarbonsäurephenylhydrazid.

Für den Versuch diente mannosecarbonsaurer Baryt. 3 g des Salzes wurden mit 3 g krystallisirter Soda und 30 g Wasser bis zur vollständigen Umsetzung gekocht, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt, mit 3 g Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Essigsäure versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Schon in der Hitze scheidet sich ein Theil des Hydrazids ab. Nach dem Erkalten betrug die Menge desselben 2.7 g. Aus der Mutterlauge

wurden durch weiteres einstündiges Erhitzen 0.5 g gewonnen, so dass die Ausbeute nahezu quantitativ ist. Für die Analyse war das Hydrazid aus heissem Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$
C	49.41	49.36 pCt.
H	6.56	6.33 «
N	8.98	8.86 »

Beim raschen Erhitzen schmilzt die Verbindung zwischen 220 und 223° unter starker Gasentwicklung. Sie ist in heissem Wasser etwas schwerer löslich als die anderen Hydrazide und fällt beim Erkalten rasch in sehr kleinen Prismen aus.

Rhamnosecarbonsäurephenylhydrazid.

Dasselbe wurde wie die vorherige Verbindung aus dem Barytsalz dargestellt. Es krystallisirt erst beim Erkalten der Lösung. Die Ausbeute ist ebenfalls sehr gut. Gereinigt wurde das Product durch Krystallisiren aus heissem Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$
C	51.87	52.00 pCt.
H	6.60	6.66 »

Es schmilzt unter Zersetzung nicht ganz constant gegen 210° und krystallisirt aus Wasser in kleinen, schiefen, sechsseitigen Blättchen.

Saccharinsäurephenylhydrazid.

Dasselbe entsteht beim einstündigen Erhitzen von Saccharin unter denselben Bedingungen, wie die vorhergehenden. Es scheidet sich aber aus der erkalteten Lösung recht langsam ab. Für die Analyse wurde es aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$
C	53.12	53.33 pCt.
H	6.74	6.66 »

Die Verbindung schmilzt bei 164—165° ohne Zersetzung und krystallisirt aus Alkohol in äusserst feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. Sie ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich wie die vorhergehenden Verbindungen und wird am besten aus Alkohol umkrystallisirt. Will man die Verbindung für die Erkennung des Saccharins benutzen, so ist die grössere Löslichkeit wohl zu beachten.

Von den Fettsäuren scheint nur die Ameisensäure in wässriger Lösung ein Hydrazid zu bilden. Dasselbe entsteht schon beim 10 Minuten langen Erwärmen einer verdünnten Lösung von ameisen-saurem Phenylhydrazin und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus. Die Reaction verläuft aber nicht ganz glatt, da sie von einer stetigen schwachen Gasentwicklung begleitet ist. Das Product ist schon bekannt.

Die ebenfalls bereits auf anderem Wege dargestellten neutralen Hydrazide der Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure bilden sich auch in 10procentiger wässeriger Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Nur geht die Reaction langsamer von Statten; sie erfordert 3 bis 4 Stunden, wobei die in Wasser schwer löslichen Hydrazide schon in der Wärme auskrystallisiren. Wir haben für die betreffenden Producte durchwegs höhere Schmelzpunkte gefunden, als von anderer Seite angegeben ist.

Succinylphenylhydrazin schmilzt ohne Gasentwicklung bei 217° bis 218° (Freund und Goldsmith¹⁾ fanden $208-209^{\circ}$).

Aepfelsäurediphenylhydrazid schmilzt nicht ganz constant zwischen 220 und 223° und zersetzt sich bald darauf. (Bulöw²⁾ fand 213° .)

Weinsäurediphenylhydrazid schmilzt beim raschen Erhitzen nicht ganz constant erst gegen 240° unter starker Gasentwicklung (Bulöw²⁾ giebt 226° an).

Wir haben alle diese Verbindungen analysirt, um die Reinheit zu controliren. Wahrscheinlich beruht die Abweichung der früher angegebenen Zahlen auf der verschiedenen Art des Erhitzens.

Durch qualitative Versuche wurde auch bei der Tricarballylsäure und Citronensäure die Bildung von sehr schwer löslichen Hydraziden in wässeriger Lösung nachgewiesen.

Auf das abweichende Verhalten der Malonsäure wurde früher hingewiesen. Die Reaction bleibt hier in wässeriger Lösung stehen bei der Bildung des sauren Hydrazids, $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, welches

Phenylhydrazidmalonsäure

genannt werden mag. Erhitzt man 1 Th. Malonsäure mit 3 Th. Phenylhydrazin, 3 Th. verdünnter Essigsäure und 10 Th. Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich aus der erkalteten Lösung beim längeren Stehen das Phenylhydrazinsalz der Säure krystallinisch aus. Dasselbe wurde für die Analyse aus heissem Wasser und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{18}N_4O_3$
C	59.65	59.60 pCt.
H	6.24	5.96 „
N	18.82	18.54 „

Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich und zersetzt sich bei $141-143^{\circ}$ unter starker Gasentwicklung.

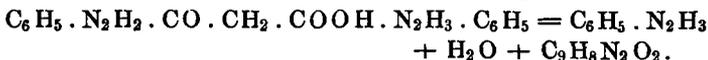
Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Salzes extrahirt Aether die Phenylhydrazidmalonsäure, welche beim Verdunsten in feinen Nadeln krystallisirt. Die Verbindung liefert die Hydrazid-Reaction, reagirt stark sauer, reducirt Fehling'sche Lösung

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2462.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

bei Erwärmung und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Sie schmilzt bei 154° unter lebhafter Gasentwicklung.

Wird das phenylhydrazidmalonsaure Phenylhydrazin 15 Minuten auf 200° erhitzt, so zerfällt es nach der Gleichung:



Das letzte Product entspricht in der Zusammensetzung dem Phtalylphenylhydrazin und ist wahrscheinlich nach der Formel $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ constituirt. Wir nennen es

Malonylphenylhydrazin.

Die Schmelze erstarrt beim Erkalten und liefert beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser feine weisse Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
C	61.23	61.36 pCt.
H	4.75	4.54 »
N	16.29	15.91 »

Die Substanz schmilzt bei 128° ohne Zersetzung und ist in Alkohol leicht löslich.

Bei den aromatischen Säuren zeigt sich ein ähnlicher Unterschied in der Hydrazidbildung, wie bei den fetten Verbindungen. Benzoësäure und Mandelsäure liefern beim mehrstündigen Erhitzen in 10procentiger Lösung keine nachweisbare Menge von Hydrazid. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisiren die Phenylhydrazinsalze. Dagegen erhielten wir aus der Zimmtsäure bei 4stündigem Erhitzen unter denselben Bedingungen das von Knorr¹⁾ schon beschriebene Cinnamylphenylhydrazin. Allerdings ist die Ausbeute hier nicht besonders gut.

Bei der elektronegativeren Gallussäure endlich verläuft die Reaction wieder sehr glatt.

Gallussäurephenylhydrazid.

Dasselbe entsteht beim einstündigen Erhitzen in grosser Menge und scheidet sich beim Erkalten aus. Für die Analyse war es aus Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$
C	59.96	60.00 pCt.
H	4.79	4.62 »
N	10.55	10.77 »

Es ist in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in langen Prismen, welche ungefähr bei 187° unter Zersetzung schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1108.

Im Anschluss an die obigen Versuche haben wir bei den Säuren der Zuckergruppe auch die Anilidbildung in wässriger Lösung untersucht. Die Reaction findet in der That unter denselben Bedingungen statt, wie die Entstehung der Hydrazide; aber sie erfordert längeres Erhitzen und die Producte sind in Wasser viel leichter löslich, wie folgendes Beispiel zeigt.

Gluconsäureanilid.

5 g Gluconsäure wurden mit 5 g Anilin, 50 g Wasser und der zur Lösung der Base nöthigen Menge Essigsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Flüssigkeit bis auf 25 ccm concentrirt war. Aus der erkalteten Lösung fiel das Anilid erst beim mehrtägigen Stehen krystallinisch aus. Dasselbe wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}O_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$
C	53.18	53.13 pCt.
H	6.36	6.27 „

Die Verbindung schmilzt bei 171° , ist in heissem Wasser sehr leicht und in kaltem Wasser ebenfalls in beträchtlicher Menge löslich.

Für die Abscheidung der Gluconsäure und verwandter Verbindungen sind mithin die Anilide kaum zu gebrauchen.

**493. J. F. Eykman: Ueber das ätherische Oel
der Betelblätter.**

(Eingegangen am 26. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren (1885) habe ich im botanischen Garten in Buitenzorg (Java) eine Anzahl Pflanzen einer vorläufigen Prüfung unterzogen ¹⁾, worunter auch die Blätter von *Chavica Betle* Miq. = *Piper Betle* L. Wiewohl diese Blätter (jav. Sirih) in Ost-Indien eine besondere Bedeutung besitzen, insofern sie von den Eingeborenen mit etwas Kalk und Catechu gekaut und zu diesem Zwecke überall cultivirt werden, lagen jedoch keinerlei Angaben über deren Bestandtheile vor.

Durch Destillation einer grossen Menge der frischen Blätter mit Wasser unter Cohobirung konnte ich eine ziemliche, im Verhältnisse

¹⁾ Haaxman's Tydschr. v. Pharm. April-Mai 1887. Ann. du jard. bot. de Buitenzorg 1888.