

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  $171^{\circ}$ , 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 <sup>1)</sup>, 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

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

des verwendeten Malenals<sup>1)</sup> jedoch nur geringe Quantität eines ätherischen Oeles gewinnen, welches vollkommen den charakteristisch aromatischen Geruch und Geschmack der Betelblätter besass. Dieses Oel bildete (auch nach Jahren aufbewahrt in verschlossenen Gefässen) eine schwach grünliche bis gelbliche, klare Flüssigkeit, welche an der Luft allmählich goldgelbe und braune Farbe annimmt, auf der Zunge ein stark brennendes Gefühl erzeugt und einen übrigens schwer durch Vergleichung mit anderen Riechstoffen zu beschreibenden Geruch besitzt; derselbe ist angenehm, kräftig, erregend, zum Theil erfrischend an Mentha erinnernd, zum Theil citrenartig mit einem kreosotartigen Nebengeruch. Das Oel war schwach linksdrehend ( $-3.5^{\circ}$  pro 2 dm Schicht mit Natriumlicht) und besass ein spec. Gewicht von 0.959 bei  $27^{\circ}$ .

Mit starker Kalilauge geschüttelt ging unter allmählicher Braunfärbung ein ansehnlicher Theil (ca.  $\frac{1}{3}$ ) in Lösung, woraus verdünnte Schwefelsäure ein Phenol als braune Flüssigkeit ausschied. Dieses Phenol siedete bei der Destillation fast constant zwischen  $235^{\circ}$  und  $240^{\circ}$ , hatte ein spec. Gewicht von 1.0236 bei  $27^{\circ}$ , war völlig klar und farblos und besass einen eigenartigen etwas kreosotartigen Geruch. Auch wegen der gleichen Siedetemperatur erinnerte dieses Phenol an das im Pflanzenreich schon häufiger aufgefundene Carvacrol.

Das vom Phenol befreite Oel lieferte dann beim Fractioniren ansehnliche Mengen zwischen  $175-190^{\circ}$  und  $255-265^{\circ}$  siedender Antheile.

Nach Europa zurückgekehrt habe ich die genannten drei Portionen etwas weiter untersucht und die Resultate zur Mittheilung gebracht auf der Pharmaceutischen Section der Naturforscherversammlung in Köln (1888)<sup>2)</sup>.

Die Untersuchung hatte ergeben als Bestandtheile ein citrenartiges Terpen, ein Sesquiterpen und ein Paraallylphenol (Chavicol)  $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ C_3H_5 \end{matrix} (1)$ , für dessen Constitution ich die erforderlichen Beweise beibrachte. Hr. Prof. E. Schmidt erwähnte sodann, dass in dem laufenden Handelsberichte von Schimmel & Co. in Leipzig sich einige Angaben über ätherisches Betelöl fanden, die zu den von mir mitgetheilten Resultaten in Widerspruch standen. In dem Tageblatt der 61. Versammlung in Köln findet sich diesbezüglich Folgendes: »Nach den Angaben von Schimmel & Co. siedet das Betelöl zwischen  $250$  und  $260^{\circ}$  und besteht aus einem Phenol

<sup>1)</sup> Die Blätter werden auf dem Passar (Marktplatze) bei Zahl verkauft. 1000 Stück ( $\frac{1}{2}$  Mark) lieferte nur ein Paar cem ätherisches Oel.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 1888, 81; Pharmaz. Centralhalle XXIX, 41.

dessen Eigenschaften und Reactionen mit denen des Eugenols vollkommen übereinstimmen, sowie einem indifferenten Kohlenwasserstoff. Diese Angaben fanden völlige Bestätigung. Die untersuchte Oelprobe, welche der Fabrik von Schimmel & Co. entstammte, bestand etwa zu  $\frac{3}{4}$  aus einem bei 247—248° siedenden Phenol von den Eigenschaften des Eugenols und zu etwa  $\frac{1}{4}$  aus einem gegen 260° siedenden Kohlenwasserstoff.

Wiewohl das Vorkommen eines zweiten oder sogar mehrerer Phenole in den höher siedenden Antheilen des Betelöles nicht ausgeschlossen war, glaubte ich doch die Identität meines Phenols mit Eugenol bestimmt verneinen zu können und überhaupt an dem Vorkommen von Eugenol in dem Betelöl zweifeln zu müssen, weil ich weder bei den Blättern, noch beim destillirten Wasser, noch bei der häufigen Fractionirung des Phenols von dem sonst so charakteristischen Geruch des Eugenols etwas bemerkt, übrigens von einem in Java an Betelblättern wahrgenommenen eugenolartigen Geschmack oder Geruch nie etwas erfahren habe. Da ich jedoch keinen berechtigten Grund hatte, die Richtigkeit der Angaben seitens der Firma Schimmel & Co. und des Hrn. Prof. Schmidt anzuzweifeln, so konnte ich keine andere Erklärung finden als in dem Umstande, dass das Oel von Schimmel & Co. aus getrockneten, das Meinige dagegen an Ort und Stelle aus frischen Blättern dargestellt war. Dass die beiderseits untersuchten Blätter von verschiedenen Chavicaspecies herrühren würden und also ein Analogon vorlag, z. B. der Zimmtblätter, welche bei *Cinnamomum zeylanicum* Eugenol, bei *Cinnamomum aromaticum* dagegen Zimmtaldehyd enthalten u. s. w., schien mir weniger wahrscheinlich, weil die betelkauenden Orientalen wohl Unterschied machen würden zwischen eugenol- und davon in Geruch und Geschmack so sehr verschiedenen chavicolhaltigen Blättern.

In dem nachfolgenden Handelsberichte von Schimmel & Co. findet sich dann die Mittheilung, dass eine weitere Prüfung ihres Phenols auf Veranlassung meiner Angaben unternommen, ergeben hatte, dass das Phenol nicht Eugenol, sondern ein Isomeres desselben

war, nämlich  $C_6H_3$   $\left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \text{ (1)} \\ OH \text{ (2)} \\ C_3H_5 \text{ (4)} \end{array} \right.$ . Im Journal für praktische Chemie,

Bd. 39, 1889 publicirten die HHrn. Bertram und Gildemeister, Chemiker der Firma Schimmel & Co., die Beweise für diese Constitution. Die genannten Autoren ertheilen ihrem Phenol nun den allgemeinen Namen »Betelphenol« und erwähnen nicht, dass, vorausgesetzt die von mir für Chavicol gegebene Constitution sei die richtige, ihr Phenol als ein »Orthoxymethylchavicol« anzusprechen sei. Ich glaube hierin den Beweis erblicken zu müssen, dass die HHrn. Bertram

und Gildemeister die Richtigkeit meiner Beobachtungen in Zweifel ziehen, ein Zweifel der damals auf der Naturforscherversammlung in Köln durch die unbegründete Behauptung, es sei Eugenol im Betelöl vorhanden, bei manchem Fachgenossen wohl gehegt worden ist.

Würden indessen die genannten Chemiker die Existenz des von mir beschriebenen Betelphenols, des Chavicol, anerkennen, so würden zwei Betelphenole existiren und folglich auch für ihr Phenol ein mehr specieller Namen erwünscht gewesen sein. In dem kürzlich erschienenen neuen Handelsberichte der Firma Schimmel & Co. findet sich weiter unter Betelöl: »Es steht nunmehr fest, dass das Phenol des Betelöls nicht Eugenol, sondern ein Isomeres des Eugenols ist u. s. w. Chavicol als Bestandtheil des Betelöls wird nicht erwähnt. Ich halte es daher für angemessen, nochmals und etwas ausführlicher meine Resultate mitzutheilen. Der Hauptbestandtheil der täglich von vielen Millionen Menschen benutzten Betelblätter dürfte dieses Interesse wohl beanspruchen.

#### Chavicol.

Das in Java aus dem Betelöl abgeschiedene Phenol wurde zur weiteren Reinigung nochmals in starker Kalilauge gelöst, die Lösung durch Ausschütteln mit Aether von etwa vorhandenen nicht phenolartigen Körpern befreit und dann durch Säurezusatz das Phenol abgeschieden. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten eine kleine Menge eines Oeles von ausgesprochenem Pfeffer- oder Krausemünzgeruch. Das abgeschiedene braune Phenol wurde in Aether aufgenommen, wobei etwas braunes Harz ungelöst blieb, die ätherische Lösung mit etwas Wasser gewaschen und nach dem Abdestilliren des Aethers destillirt. Der weit grössere Theil destillirte zwischen 235 und 241° (uncorr.), der kleinere Theil zwischen 241 und 245°. Erstere Portion wurde dann wiederholt fractionirt, wobei derjenige Antheil, welcher in grösster Menge innerhalb des kleinsten Temperaturintervalles destillirte, bei ca. 237° als reines Phenol betrachtet wurde.

Das Chavicol bildet eine farblose, klare, ölige Flüssigkeit von dem früher erwähnten Geruch und Geschmack, liess sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether, Chloroform und Petroleumäther klar mischen und löste sich in wässriger, wie in starker Kalilauge (1:3) völlig klar auf. In Wasser, wie in Ammoniak löst sich das Phenol nur wenig. Die gesättigte wässrige Lösung wird unter geringer Lactescirung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid blau gefärbt, welche Farbe auf Zusatz von Weingeist verschwindet.

Auch die alkoholische Lösung des Phenols wird von alkoholischer Eisenchloridlösung nicht oder kaum gebläut, dagegen erzeugten die höher siedenden Antheile des Phenols ziemlich dunkle Blaufärbung, was auf das Vorhandensein eines zweiten Phenols hinweist. Durch starke Abkühlung bis — 25° konnte ich das Phenol nicht zum Kry-

stallisiren bringen. Das spec. Gewicht mittelst der Mohr'schen Waage bestimmt war 1.041 bei 13°, 1.034 bei 22°.

Durch Oxydation mittelst Permanganat liess sich nach dem Abfiltriren des Manganniederschlags, durch Ausschütteln des angesäuerten Filtrats mittelst Aether keine besondere aromatische Säure abscheiden. Ich erhielt dabei nur Krystalle, welche sich als Oxalsäure erwiesen. Das specifische Gewicht mittelst der Schwimmethode in einem Gemisch von Chloroform und Aethylenbromid bestimmt war 1.6535. Im Exsiccator verlor die Säure nahezu  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichtes, das Calciumsalz war in Essigsäure unlöslich u. s. w.

Elementaranalysen des Chavicol's ergaben folgende Resultate:

0.3100 g gaben bei der Verbrennung 0.9031 g Kohlensäure und 0.2113 g Wasser.

0.3091 g gaben bei der Verbrennung 0.9080 g Kohlensäure und 0.2143 g Wasser.

oder			Mittel	Ber. für $C_9H_{10}O$
C	79.4	80.1	79.75	80.6
H	7.6	7.7	7.65	7.5

Die Moleculargewichtsbestimmung geschah sowohl nach der kryoskopischen Methode, wie durch die Ermittlung der Dampfdichte. Bei der ersteren Methode benutzte ich den schon früher beschriebenen Apparat. (Chem. Zeitung 81, 1888. Zeitschrift für phys. Chemie Bd. IV, [5].)

In 12.5883 g Phenol (Molecular-Depression für äusserste Verdünnung 70–75).

gelöstes Chavicol	Procent-Gehalt	mg Moleküle pro 100 g	Depression in Celsiusgrade	Molecular-Depression
0.1014 g	0.799	59.6	0.44	73.8
0.1311 g	1.3134	135.3	1.01	74.6

Für die Dampfdichte wurde in verdünnter Wasserstoffatmosphäre in dem nachher zu beschreibenden Apparat gefunden:

$$\left. \begin{array}{l} 1^{\circ} 65.8 \text{ (Bestimmung bei } 194^{\circ}) \\ 2^{\circ} 67.4 \text{ (Bestimmung bei } 212^{\circ}) \end{array} \right\} \text{Ber. für } C_9H_{10}O_{67}.$$

Die optische Untersuchung mittelst eines Prismas, dessen Brechungswinkel zu  $52^{\circ} 31' 5''$  bestimmt wurde, ergab für die drei Wasserstofflinien  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  und die Natriumlinie:

$H_{\alpha}$ (C)	$33^{\circ} 30' 0''$	$n_{\alpha} = 1.54175$
(D)	$33^{\circ} 51' 8''$	$n_d = 1.54682$
$H_{\beta}$ (F)	$34^{\circ} 46' 24''$	$n_{\beta} = 1.56002$
$H_{\gamma}$	$35^{\circ} 33' 43''$	$n_{\gamma} = 1.57124$

Nach der zweigliedrigen Cauchy'schen Formel aus  $n_\gamma$  und  $n_\alpha$  berechnet ergibt sich dann für  $n_A = 1.51881$  und  $\log B = 1.99473 - 10$  und für die Molecularrefraction:

	Mol.-Refr.	Berechnet <sup>1)</sup>	} $C_9H_{10}O = 4$ MV. = 129.6.
$(A - 1) MV.$	67.1	67.35	
$\left(\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}\right) MV.$	39.3	40	
$\left(\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2}\right) MV.$	41.4	41.4	

Die Resultate einiger Versuche bezüglich der antiseptischen Wirkung des Chavicol im Vergleich zu Phenol und Eugenol dürften hier noch Platz finden. Es wurden mit einigen Bacterienarten Stich- und Strichculturen angefertigt in sterilisirten Röhrchen mit 8 proc. Nährgelatine, worin verschiedene Mengen der genannten Phenole gelöst waren. Als Grenze, wobei keine Entwicklung von Bacterien mehr sichtbar zu erkennen war, ergab sich als Mittelzahlen für:

	Phenol pCt.	Eugenol pCt.	Chavicol pCt.
Micrococcus B. B. . . . .	0.5	0.12	0.07
Micrococcus prodigiosus . . . .	0.20	0.08	0.04
Staphylococcus aureus . . . . .	0.25	0.08	0.05
Bac. febr. typhoid. . . . .	0.15	0.05	0.025
Vibrio Koch . . . . .	unter 0.1	unter 0.03	unter 0.02

<sup>1)</sup> Mittelst der Constanten: (Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 35. — Conrady, Zeitschr. für physik. Chem. III, [3] 226.)

	$(A - 1) M.-V.$	$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} M.-V.$	$\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2} M.-V.$
C'	4.86	2.43	2.501
C <sup>o</sup>	4.86	2.43	2.592
H	1.29	1.02	1.051
O—	2.71	1.56	1.521
O=	3.29	2.29	2.237
—O—	2.71	1.56	1.683
H	2	1.59	1.707

Das Chavicol stellt sich also als ein starkes Gift für Bacterien heraus, etwa 5 Male stärker als Phenol und circa 2 Male stärker als Eugenol<sup>1)</sup>.

### Aethylchavicol.

Dieser Aether wurde durch Erhitzen des Chavicols mit Kali, Aethyljodid und absolutem Alkohol dargestellt. Der grössere Theil siedete zwischen 231°—233°, der kleinere zwischen 233° und 235° (uncorr.). Die Fraction 232° hatte ein specifisches Gewicht von 0.955 bei 19°, bildete eine farblose, nach Anis riechende Flüssigkeit, welche durch starke Abkühlung nicht krystallisirte.

0.3010 g gaben bei Verbrennung 0.8951 g Kohlensäure und 0.2392 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C	81.1	81.5 pCt.
H	8.8	8.6 »

Bei der Oxydation mittelst Chromsäuregemisch wird eine Säure gebildet, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 194° (uncorr.) zeigte. (*p*-Aethoxybenzoësäure, Schmp. 195°.)

Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode, sowie durch Dampfdichtebestimmungen ergaben:

In 12.7502 g Phenol (Molecular-Depression für äusserste Verdünnung 70—75).

gelöstes Aethylchavicol	Procent- Gehalt	mg Moleküle pro 100 g	Depression	Molecular- Depression
0.2392	1.84	113.5	0.795	70
0.2361	3.593	221.2	1.59	71.9

In Stearinsäure 7.0199 g (Molecular-Depression für äusserste Verdünnung 40—45).

0.1794	2.492	154	0.652	42.5
0.1947	5.006	309	1.312	42.1

<sup>1)</sup> Die unter dem Namen Micrococcus B. B. angeführte Art stammte von einer Reincultur des Hrn. Prof. Pekelharing, von Beri-Beri Patienten herrührend. Dieselben wurden mir gütigst von Prof. Forster, dem Director des hiesigen Hygienischen Instituts, wo auch die Versuche ausgeführt wurden, zur Verfügung gestellt. Auffallend ist, dass, während die stark pathogenen Bacterienarten, wie Bac. febr. Thyph. und namentlich Vibrio Koch sich nur wenig widerstandsfähig den Antiseptica gegenüber verhielten, Micrococcus Beri-Beri in dieser Beziehung sich sehr abweichend zeigt.

Für die Dampfdichte wurde in verdünnter Wasserstoffatmosphäre bei 194° gefunden 83, berechnet für  $C_9H_9O$   $C_2H_5$  81.

Die Bestimmung der Brechungsindices mit dem vorigen Prisma ergab:

$H_\alpha$ (C)	31° 25' 36"	$n_\alpha = 1.51158$
(D)	31° 42' 50"	$n_d = 1.51600$
$H_\beta$ (F)	32° 33' 35"	$n_\beta = 1.52812$
$H_\gamma$	33° 13' 38"	$n_\gamma = 1.53780$

woraus folgt:  $n_A = 1.49118$  und  $\log B = 1.94369-10$  und

	Mol.-Refr.	Berechnet	
(A-1) MV.	83.2	82.2	$C_{11}H_{14}O^4$ . MV. = 169.5.
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ MV.	49.3	49	
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV.	51.2	50.9	

#### Methylchavicol.

Zur Darstellung des Methyläthers wurden die etwas höher siedenden Antheile des Phenols (238—243°) mit Kali und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung erhitzt. Der resultirende Aether besass ein spezifisches Gewicht von 0.986 bei 22° und destillirte zum grössten Theil bis 230°. Beim weiteren Fractioniren ging der grössere Theil bei ca. 226° über. Diese Fraction hatte ein spezifisches Gewicht von 0.967 bei 26° (durch Schwimmethode in verdünntem Weingeist bestimmt). Das Methylchavicol bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, die, ebensowenig wie das Phenol, durch starke Abkühlung (bis -25°) zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Der Geruch war wie der Geschmack deutlich anisartig, wiewohl weniger stark wie beim Anethol.

Die optische Prüfung ergab mittelst des vorigen Prismas:

$H_\alpha$ (C)	32° 31' 15"	$n_\alpha = 1.52756$
(D)	32° 50' 27"	$n_d = 1.53222$
$H_\beta$ (F)	33° 35' 0"	$n_\beta = 1.54294$
$H_\gamma$	34° 31' 10"	$n_\gamma = 1.55641$

woraus folgt:  $n_A = 1.50512$  und  $\log B = 1.98520-10$  und für die Molecular-Refractionen:

	Mol.-Refr.	Berechnet	
(A-1) MV.	76.3	74.8	$C_{10}H_{12}O^4$ . MV. = 151.
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ MV.	44.8	44.5	
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV.	46.8	46.22	



Durch Oxydation des Methyläthers mittelst Kaliumpermanganat in der Kälte wie in der Wärme wurde eine locker krystallisierende Säure erhalten, die aber bei jeder Darstellung einen verschiedenen Schmelzpunkt besass, der zwischen  $145^{\circ}$ ,  $154^{\circ}$ ,  $156^{\circ}$ ,  $172^{\circ}$  variierte. Durch weitere Behandlung während einiger Tage mit Permanganatlösung, Abfiltriren des Manganniederschlags, Uebersättigen des noch rothgefärbten Filtrats mit Schwefelsäure, wurde dann schliesslich beim Erkalten aus der in der Kochhitze entfärbten Lösung eine in langen, schweren Nadeln krystallisierende Säure erhalten vom Schmelzpunkt  $177-178^{\circ}$  (uncorr.). Während die niedriger schmelzenden Säuren ein höheres Aequivalentgewicht besaßen ( $159-162$ ), was durch Titration mit einer  $\frac{5.85}{N}$ -Barytlösung bestimmt wurde, zeigten die bei  $177-178^{\circ}$  (uncorr.) schmelzenden Nadeln genau die Sättigungscapacität der Anissäure (Schmelzpunkt  $178^{\circ}$ ).

0.142 g in wenig warmem Weingeist gelöst und mit Phenolphthaleïn versetzt, verlangten 5.45 ccm der Barytlösung, also Aequivalentgewicht der Säure  $\frac{5.85}{5.45} \cdot 0.142 = 152.4$ .

0.176 g einer anderen Darstellung verlangten 6.7 ccm der Barytlösung, woraus sich ergibt Aequivalent der Säure:  $\frac{5.85}{6.7} \cdot 0.176 = 153.6$ .

Dieselbe Menge käuflicher Anissäure brauchte 6.67 ccm der Barytlösung oder Aequivalent = 154.3. (Berechnet für Anissäure 152)<sup>1)</sup>.

Das spezifische Gewicht der Säure (mittelst der Schwimmethode in einem Gemische von Chloroform und Petroleumäther bestimmt) war 1.377 bei  $17^{\circ}$  (spezifisches Gewicht der Anissäure 1.375 bei  $\frac{m}{4}$ , Tabelle Landolt und Börnstein).

Die Filtrate der Anissäure lieferten nach dem Ausschütteln mit Aether eine auf dem Wasserbade unter dem Wasser schmelzende Säure, welche in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem gut löslich war. Die erhaltene geringe Menge gestattete eine völlige Reinigung nicht und konnte ich bloss durch Titration feststellen, dass die Säure ein Aequivalentgewicht besass von 168.6. Mit Rücksicht auf die Bildung der Anissäure als Endproduct der Oxydation dürfte diese Säure als *p*-Methoxyphenylessigsäure (= Homoanissäure, Aequivalentgewicht 166, Schmelzpunkt  $86^{\circ}$ , schwer löslich in Wasser) anzusprechen sein. Die Bildung von Anissäure beweist, dass im Chavicol nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette und zwar in der Parastellung vertreten ist und folglich die Constitution  $C_6H_4 < \begin{matrix} OH & (1) \\ C_9H_5 & (4) \end{matrix}$  sein muss.

<sup>1)</sup> In beiden Fällen krystallisirte das Barytsalz in schönen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Auch das Bleisalz krystallisirt in grossen perlmutterglänzenden Tafeln.

## Terpene u. s. w.

Ausser dem Chavicol und wahrscheinlich einer geringeren Menge noch anderer Phenole enthält das frisch destillierte Betelöl eine ansehnliche Menge anderer Bestandtheile. Aus der vom Phenol befreiten Fraction, 173—190°, welche an der Luft stark ozonosirend wirkt und in eine dickliche, gelbe Flüssigkeit übergeht, gelang es mir nicht, ein reines Terpen von genügend constantem Siedepunkt und in ausreichender Menge abzuscheiden zur Identification mit einem der Wallach'schen Terpene. Wahrscheinlich enthält das Oel mehrere Terpene, vielleicht auch Cymol, Cineol u. s. w., jedoch kein Pinen. Die leichter siedenden Antheile, Siedepunkt 173—176°, besaßen einen höchst feinen, an Citrus erinnernden Geruch, ein spec. Gewicht von 0.848 bei 16°, eine Rotation von  $-5^{\circ} 20'$  in 1 dcm Schicht für Natriumlicht, und wurde von Schwefelsäure orangeroth, von Brom in essigsaurer Lösung nicht gefärbt. Ein krystallinisches Bromid oder Hydrochlorat vermochte ich nicht zu erhalten.

Die Fraction, 190—220°, besaß ein noch stärkeres Rotationsvermögen als die terpenhaltige, so dass vielleicht noch ein anderer sauerstoffhaltiger, optisch activer Körper (möglicherweise Linksmenthon oder -menthol wegen des schon erwähnten deutlichen Menthageruchs) in den mittleren Fractionen vorliegt. Durch weiteres Fractioniren konnte ich jedoch keinen einheitlichen Körper gewinnen.

Derjenige Antheil, welcher höher siedet als das Phenol und von Brom in essigsaurer Lösung allmählich tief indigblau gefärbt wird (auch durch Essigsalzsäure), liefert beim Fractioniren einen farblosen, bei ca. 260° siedenden Kohlenwasserstoff von unbedeutendem, wenig charakteristischen Geruch. Specifisches Gewicht 0.917 bei 13°.

0.3081 g gaben beim Verbrennen 0.9888 g Kohlensäure und 0.3276 g Wasser.

		(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>x</sub>
C	87.5	88.2
H	11.8	11.8

Siedepunkt und Dichte weisen darauf hin, dass dieser Kohlenwasserstoff ein Sesquiterpen ist, was durch eine Moleculargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege bestätigt wurde.

In 12.11 g Phenol (Molec.-Depression für äusserste Verdünnung 70—75) gaben:

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Procent- gehalt	mg Moleküle pro 100 g	Depression	Molecular- Depression
0.0932 g	0.764	37.4	0.27	72
0.0846 »	1.447	70.9	0.52	73,5

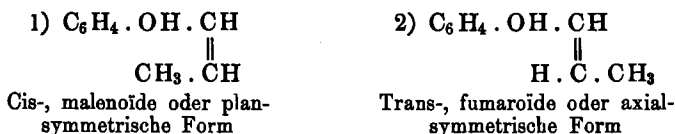
Bei der optischen Prüfung wurde gefunden:

$H_\alpha$ (C)	30° 41' 36"	$n_\alpha = 1.50080$
(D)	30° 54' 38"	$n_D = 1.50400$
$H_\beta$ (F)	31° 28' 27"	$n_\beta = 1.51228$
$H_\gamma$	31° 56' 46"	$n_\gamma = 1.51919$

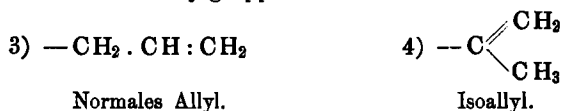
woraus sich ergibt  $n_A = 1.48649$  und  $\log B = 1.78964 - 10$  und

	Mol.-Refr.	Berechnet	} $C_{15}H_{24} = 2 \cdot MV. = 222.4.$
(A-1) MV.	108.2	107.9	
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ MV.	63.9	63.1	
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV.	65.9	66.1	

Durch das Vorhergehende dürfte festgestellt sein, dass die Formel des Chavicol,  $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ C_3H_5 \end{matrix} (1)$  ist. Zur Beantwortung bleibt noch die Frage, welche Structur die  $C_3H_5$ -Gruppe besitzt. Theoretisch sind vier Fälle möglich, nämlich zwei stereochemische Isomere der Propenylgruppe:



und zwei Isomere der Allylgruppe



Weil nun in dem Anethol  $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$  (1. 4) die Anwesenheit einer Propenylgruppe durch die Perkin'sche Synthese aus *p*-Methoxyphenylcrotonsäure (J. 1877, 382) sicher gestellt ist, so liegt, weil das Methylchavicol nur isomer und nicht identisch ist mit dem Anethol, in dem Chavicol jedenfalls nicht dieselbe Propenylgruppe vor, wie in dem Anethol. Die schwierige vollständige Oxydation der  $C_3H_5$ -Gruppe des Methylchavicol zu COOH unter anscheinend erheblicher Bildung intermediärer Säure ist durch die Propenyl-, wie auch Isoallylstruktur weniger gut zu deuten, so dass wahrscheinlich die normale Allylgruppe  $-CH_2 \cdot CH : CH_2$  vertreten ist.

Es liegt hier also ein ähnlicher Fall vor wie beim Eugenol, dessen  $C_3H_5$ -Gruppe ebenfalls diese Allylstruktur zugeschrieben wird wegen der Nicht-Identität des Eugenols mit dem durch Erhitzen der Homo-

ferulasäure mit Kalk dargestelltem Iseugenol und der Bildung intermediärer Säuren bei der Oxydation von Aceteugenol und Methyl-eugenol (Tiemann, Nagai, Matsumoto, Kraaz u. A.).

In Harmonie mit dieser Constitution des Methylchavicol und Eugenols als Allylbenzolderivaten sind ihre geringen Dichten und niedrigeren Siedepunkte in Vergleich zu denen der die Propenylgruppe enthaltenden Isomeren Anethol resp. Iseugenol. Deutlicher noch kommt diese peripherische Stellung der Doppelbindung in Vergleich mit der mehr centrischen Stellung in der Propenylgruppe zum Ausdruck in der Dispersion und den Brechungsindices. Zum Vergleich mit den für Methylchavicol ermittelten optischen Constanten habe ich dieselben auch für Anethol mit dem nämlichen Prisma bestimmt und gefunden:

$H_{\alpha}$ (C.)	$34^{\circ} 14' 0''$	$n_{\alpha} = 1.55230$
$H$ (D.)	$34^{\circ} 38' 42''$	$n_d = 1.55818$
$H_{\beta}$ (F.)	$36^{\circ} 5' 50''$	$n_{\beta} = 1.57881$
$H_{\gamma}$	$37^{\circ} 36' 2''$	$n_{\gamma} = 1.59990$

woraus sich ergibt  $n_A = 1.51527$  und  $\log B = 2.202663 - 10$ .

	Mol.-Refr.	Berechnet	
$(A - 1) MV.$	76.7	74.8	}
$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} MV.$	45	44.5	
$\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2} MV.$	47.9	46.2	

$C_{10}H_{12}O = 4 MV. = 149.$

Wie ersichtlich, sind die Brechungsindices für  $n_{\alpha}$  bis  $n_{\gamma}$ <sup>1)</sup> bedeutend höher wie beim Methylchavicol. Sehr stark tritt auch der Unterschied in der Dispersion hervor; während dieselbe beim Chavicol und seinen Aethern nahezu gleich gefunden wurde, z. B.  $\frac{H_{\gamma} - H_{\alpha}}{d} = 0.028$ , ist dieselbe für Anethol = 0.048, also bedeutend höher. Weil nun auch andere Benzolderivate, welche ein doppeltgebundenes Kohlenstoffpaar, wie in der Propenylgruppe, unmittelbar am Benzolring enthalten, hohe Dispersionen zeigen (Zimmtalkohol, Styrol<sup>2)</sup>, und andererseits Körper mit der Allylgruppe, wie Eugenol, Methyleugenol, kleinere mit der des Chavicol übereinstimmende Dispersionsvermögen besitzen, wie aus nachstehenden Bestimmungen hervorgeht, so schien es als-

<sup>1)</sup> Nasini fand  $n_{\alpha} = 1.55559$ ,  $n_{\gamma} = 1.59817$  bei  $d = 0.9913$  (14.9°).

<sup>2)</sup> J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 13, 17. Auch Körper wie Zimmtaldehyd, Aethylcinnamat zeigen abnorm hohe Dispersionen; dieselben sind z. Theil, namentlich bei den Aldehyden, auf den doppeltgebundenen Sauerstoff zurückzuführen. Beim Vergleich aber mit Benzaldehyd und Methylbenzoat tritt der starke Einfluss dieser Doppelbindung jedoch deutlich hervor.

ob überhaupt in diesen Dispersionsverhältnissen ein einfaches Mittel vorlag, um zwischen Allyl und Propenyl (und dergleichen Kenomerien) zu entscheiden. Ich habe dieses nun zunächst am Iseugenol geprüft und auch bestätigt gefunden. Dazu stand mir eine von Hrn. Prof. Tiemann dargestellte kleine Probe des Iseugenols zu Gebote, wofür ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Wegen der gelblichen Farbe, welche das Präparat mit der Zeit des Aufbewahrens angenommen hatte (eine Destillation liess die geringe Menge nicht ohne erheblichen Verlust zu), konnte ich  $n_D$  nicht bestimmen. Jedoch geht aus der Dispersion  $H_\beta - H_\alpha$  hervor, dass auch beim Iseugenol eine der des Anethols entsprechende hohe Dispersion vorliegt. Auch ist die Molecular-Refraction des Iseugenols wieder erheblich grösser, als beim Eugenol. Gefunden wurde:

	Eugenol	Aethyleugenol	Iseugenol
$n_D$	1.53310	1.52059	1.56170
$n_D$	1.53716	1.52530	1.56804
$n_D$	1.55126	1.53837	1.58684
$n_D$	1.56260	1.54829	—

woraus sich ergibt:

$n_D$	1.51005	1.49904	1.53110
log. B	1.99488—10	1.967536—10	2.119833—10

Die Molecular-Refractionen sind dann:

	Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2 = 4$ MV = 153.4		Aethyleugenol, $C_{12}H_{16}O_2 = 4$ MV = 188		Iseugenol, $C_{10}H_{12}O_2 = 4$ MV = 150.5	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
$(A - 1) MV.$	78.3	77.5	93.8	92.4	80.0	77.5
$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} MV.$	45.9	46.0	55.5	55.0	46.5	46.0
$\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2} MV.$	48.2	47.7	57.6	56.95	49.25	47.74

Nach diesem Ergebnisse liess sich nun auch beim Shikimol (Safrol), für welche Substanz ich vor einigen Jahren die Constitution:  $C_6H_3 \cdot O_2CH_2 \cdot C_3H_5$  ( $1 \cdot 2 \cdot 4$ ) feststellte, leicht zwischen einer Propenyl- und Allylgruppe entscheiden. Die Dispersion des Safrols<sup>1)</sup> entspricht nämlich der des Chavicol's und seiner Aether, und würde

<sup>1)</sup> Sur les principes constituants de l'Illicium religiosum (jap. Shikimi), Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas 1885, IV, 1.

demnach auch in diesem Körper eine Allylgruppe anzunehmen sein. Zur weiteren Controlle dieser Schlussfolgerung habe ich dann noch Isosafrol dargestellt und optisch untersucht.

Durch Erhitzen von Piperonal, Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid wurde leicht die schon von Lorenz <sup>1)</sup> dargestellte Methylen- $\alpha$ -homokaffeensäure,  $C_6H_4 \cdot O_2CH_2 \cdot CH:C(CH_3)COOH$ , erhalten. Aus einzelnen Grammten dieser Säure bekam ich dann beim Erhitzen mit Kalk im luftverdünnten Raume eine farblose, an der Luft sich etwas gelb färbende Flüssigkeit von eigenartig aromatischem Geruch und 1.1.9 spec. Gew. bei 21°. Den Siedepunkt habe ich der kleinen Quantität wegen nicht genauer bestimmt, derselbe lag in der Nähe von 240—245°, war also, wie die Dichte, höher als beim Safrol. In essigsaurer Lösung gab es mit Schwefelsäure allmählich schöne Violettfärbung. Eine Dampfdichtebestimmung ergab 80.25 anstatt: berechnet für Isosafrol = *m-p*-Methylenoxypropenylbenzol 81. Die optische Prüfung mittels eines Prismas, dessen Brechungswinkel = 55° 12' 15" war, lieferte folgende Zahlen:

H $\alpha$ (C.)	46° 26' 23"	n $\alpha$ = 1.56407
(D.)	46° 41' 47"	n $d$ = 1.57066
H $\beta$ (F.)	47° 29' 40"	n $\beta$ = 1.59113

woraus folgt n $A$  = 1.53113 und log. B = 2.151795—10 und:

	Mol.-Refr.	Berechnet	
(A — 1) MV.	76.9	74.9	}
$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}$ MV.	44.8	44.0	
$\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2}$ MV.	47.5	45.8	

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> = 4 MV. = 144.8.

Auch hier also wieder die erwartete, der Propenylgruppe entsprechende hohe Dispersion und eine Mol. Refraction erheblich höher, als die des Safrols, wofür früher (l. c.) gefunden wurde bei einer Dichte von 1.096, n $d$  = 1.53379, während ich jetzt mit einer Probe reinen Safrols aus der Fabrik von Schimmel und Co. mittelst des Pulfrich'schen Refractometers fand n $d$  = 1.53860 bei einer Dichte von 1.102, woraus in beiden Fällen genau übereinstimmend folgt  $\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2}$  MV. = 46, ber. 45.8. Die Bestimmung der Dispersion bietet deshalb ein wichtiges Hülfsmittel zur Unterscheidung zwischen der Allyl- und Propenylgruppe. In nachfolgender Tabelle finden sich übersichtlich die gefundenen Dispersionen zusammengestellt (neben den von Nasini

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 757.

für Allylparakresolat und Anethol und von Brühl für Zimmtalkohol gefundenen Werthen <sup>1)</sup>.

	$n_\gamma - n_\alpha/d$	$n_\beta - n_\alpha/d$	$n_\delta - n_\alpha/d$	
Allylparakresolat (N.) . .	—	0.0178	—	Allyl- derivate
Chavicol (E.) . .	0.0285	0.0177	0.0049	
Methylchavicol (E.) . .	0.0294	0.0157	0.0049	
Aethylchavicol (E.) . .	0.0275	0.0174	0.0046	
o-Oxymethylchavicol (E.) . .	0.0285	0.0151	0.0043	
Eugenol (E.) . .	0.0289	0.0178	0.0040	
Aethyl Eugenol (E.) . .	0.0271	0.0174	0.0043	
Safrol (E.) . .	0.0272	0.0168	0.0046	
Anethol (E.) . .	0.0476	0.0265	0.0059	Propenyl- derivate
» (N.) . .	0.0430	0.0258	0.0070	
Iseugenol (E.) . .	—	0.0231	0.0058	
Isosafrol (E.) . .	—	0.0242	0.0059	
Zimmtalkohol (B.) . .	0.0395	0.0238	0.0065	

Als Mittelzahlen ergeben sich dann für die Derivate des

	Allylbenzols	Propenylbenzols
$n_\gamma - n_\alpha/d$	0.028	0.043
$n_\beta - n_\alpha/d$	0.017	0.024
$n_\delta - n_\alpha/d$	0.0045	0.0063

Für die Molekularrefraktion der die Allylgruppe enthaltenden Körper fand ich z. B. für  $\frac{d^2-1}{d^2+2}$  MV. um 0.2 — 0.6 zu hohen Werthe, während bei den Propenylhaltigen diese Differenz im gleichen Sinne etwa 1.7 betrug. Es dürfte hieraus hervorgehen, dass, ebensowenig als der Einfluss einer Doppelbindung auf dem Mol. Volum bei gewöhnlicher Temperatur constant ist, auch der Refractionswerth einer Doppelbindung bei Anwendung der Formeln für die Mol.-Refraction, welche der Dispersion keinerlei Rechnung tragen, nicht als constant betrachtet werden kann. Das Bedürfniss nach einem Hilfsmittel um aus den Brechungsindices die Dispersion zu eliminiren, wird, nachdem von Brühl <sup>2)</sup> die Unhaltbarkeit aller bis jetzt vorgeschlagenen Formeln, auch der Cauchy'schen betont wurde, durch die angeführten Fälle um so mehr fühlbar.

Phenol von Bertram und Gildemeister (Schimmel und Co.)

Zum Vergleich des von den obengenannten Autoren aus getrockneten Siamesischen Betelblättern dargestellten Phenols mit dem Meinigen, erhielt ich auf Anfrage um eine kleine Probe ihres Prä-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 235.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 235, 233.

parates freundlichst von der Firma Schimmel und Co. einzelne Grammen Ihres Phenols, sowie etwa 15 g des von ihm benutzten ätherischen Oels zugeschickt. Folgende Unterschiede liessen sich leicht feststellen.

Aetherisches Oel.	Schimmel und Co.	Eykman.
Farbe	tiefbraun	farblos, mit schwach grün- bis gelblichem Stich,
Geruch	nicht als Betelgeruch zu erkennen, wie gewöhnliche, trockne Theeblätter	sehr angenehm, kräftig, erregend; reiner Betelgeruch.
Specifisches Gewicht Mit starker Kalilauge	1.024 bei 15°, tritt eine geringe dunklere Färbung ein	0.969 bei 15°, färbt sich allmählich dunkler, braun- bis etwa purpurroth.
Siedepunkt nach Entfernung des Phenols	unter 200° destilliren nur wenige Tropfen, ein geringer Theil geht zwischen 200 u. 250° über, die Hauptmenge bei 250—275°.	ansehnlicher Theil destillirt zwischen 173°—190°, eine ziemliche Menge zwischen 190 u. 250°, zwischen 250 u. 265°.

Phenol.	Schimmel und Co.	Eykman :
Geruch	Schwach, etwas zimmtartig, nicht an Betel erinnernd.	angenehm kräftig dem Betelgeruch eigen, etwas kreosotartig.
Spec. Gew.	1.067 bei 15°	1.030 bei 15°
Siedepunkt	254—255° (corr.?)	236—238° (uncorr.)
Löslich in Wasser	sehr wenig	ca. 3—4 mal mehr
Gesättigt wässrige Lösung mit Eisenchlorid	nicht gefärbt	blau gefärbt
In alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid	tief blau	kaum blau gefärbt
Mit 32 procent. Kalilauge (mehrfaches Volum)	scheidet sich als öliges Kaliumsalz aus	klar löslich

Schon hieraus geht deutlich hervor, dass die beiderseits untersuchten Betelöle und Betelphenole wesentlich verschieden sind \*). Weil

\*) Da B. und G. speciell erwähnen, dass ihr Phenol, so lange noch Verunreinigungen vorliegen, selbst im Kohlendioxidstrome nicht ohne Zersetzung destillirt, so habe ich, um dem Vorwurf zu entgehen, dass bei der häufig fractionirten Destillation bei normalem Luftdruck meines Phenols, dieses sich zersetzt haben würde, aus der mir noch restirenden Menge Oels, das Phenol



von B. und G. dieselben nicht ausgeführt wurden, habe ich mit dem Schimmel'schen Phenol Moleculargewichtsbestimmungen vorgenommen sowie auch die Brechungsindices bestimmt.

In 13.0141 g Phenol (Molec.-Depr. für äusserste Verdünnung 70—75) ergaben:

Substanz	Proc.-Geh.	Mgr. mol. p 100 g	Depression	Mol.-Depr. ber. für $C_{10}H_{12}O_2$
0.100 g	0.762	46.5	0.34 <sup>0</sup>	73.1
0.1377 g	1.794	109	0.80 <sup>0</sup>	73.1
0.2450 g	3.58	218	1.65 <sup>0</sup>	75.5
0.2913 g	5.605	342	2.64 <sup>0</sup>	77.3
0.3004 g	7.58	462	3.69 <sup>0</sup>	79.4

Für die Dampfdichte in verdünnter Wasserstoffatmosphäre fand ich 84.8, berechnet für  $C_{10}H_{12}O_2$  82.

Mittelst dem Prisma mit Brechungswinkel  $52^{\circ}21'5''$  fand ich

$H_{\alpha}$ (C)	$36^{\circ} 6' 31''$	$n_{\alpha} = 1.53609$
(D)	$33^{\circ} 25' 24''$	$n_d = 1.54066$
$H_{\beta}$ (F)	$34^{\circ} 13' 12''$	$n_{\beta} = 1.55211$
$H_{\gamma}$	$35^{\circ} 13' 7''$	$n_{\gamma} = 1.56634$

woraus folgt

$$n_A = 1.51256 \text{ und } \log B = 2.0057811 - 10 \text{ und}$$

$$\left. \begin{array}{l} (A - 1) \text{ MV} \\ \frac{A^2 - 1}{A^2 - 2} \text{ MV} \\ \frac{d^2 - 1}{d^2 + 2} \text{ MV} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 79.2 \\ 46.4 \\ 48.56 \end{array} \left. \begin{array}{l} 77.5 \\ 46 \\ 47.74 \end{array} \right\} C_{10}H_{12}O_2 = 4. \text{ MV} = 154.6.$$

Bertram und Geldmacher bewiesen nun die Identität des Methyläthers ihres Phenols mit dem des Eugenols und somit auch die der beiden  $C_3H_5$ -Gruppen. Völlig damit im Einklag, gab nun ihr Phenol niedrige Brechungsindices und eine Dispersion  $\frac{H_{\gamma} - H_{\alpha}}{d} = 0.0285$ , welche wieder derjenigen des Eugenols, Chavicol's, Safrol's völlig gleichkommt. Ich glaube daher, dass, wenn im Eugenol die Anwesenheit

abgeschieden, bei geringem Druck destillirt und soweit die geringe Menge von einzigen ccm zuliess auch fractionirt (es siedete bei  $115^{\circ}$  bei 11—12 mm, das Schimmel'sche Phenol bei  $131-132^{\circ}$  und 12—13 mm). Bei Temperaturen unter dem Siedepunkt gelegen, habe ich dann in verdünnter Wasserstoffatmosphäre Dampfdichtebestimmungen nochmals vorgenommen. Ich erhielt die Zahlen  $1^{\circ}$  66.1 bei  $194^{\circ}$ ,  $2^{\circ}$  66.4 bei  $232^{\circ}$ ; während ich früher fand 65.8 bei  $194^{\circ}$  (ber. für  $C_9H_{10}O$  67).

einer normalen Allylgruppe als bewiesen erachtet werden kann<sup>1)</sup>, die Relation der drei genannten Phenole sich folgendermaassen formuliren lässt:

Chavicol = *p*-Oxyallylbenzol.

Phenol (B u. G.) = *o*-Methoxychavicol = *o*-Methoxyparaoxyallylphenol.

Eugenol = *o*-Oxymethylchavicol = *m*-Oxy-*p*-methoxyallylbenzol.

Weil das Schimmel'sche Phenol bedeutend höher siedet, als das Chavicol, so wird es wahrscheinlich, dass die höchst siedenden Antheile meines Phenols, auch wegen der intensiven Blaufärbung mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung *o*-Oxymethylchavicol enthalten. Das Vorkommen beider Phenole im Betelöl macht ohne weiteres schon die Identität beider C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen annehmbar. Da nun das Schimmel'sche Betelöl keine unter 200° siedenden Antheile enthält, so scheint es als ob die von Schimmel und Co. benutzten getrockneten Betelblätter nur noch die höher siedenden Bestandtheile, *o*-Oxymethylchavicol und Sesquiterpen enthalten. Dass dabei das Chavicol ganz oder nahezu ganz verschwunden ist, ist wohl etwas schwer verständlich. Entweder müsste es mit den Terpenen u. s. w. verflüchtigt sein, oder auch leichter als *o*-Oxymethylchavicol verharzen. Möglich auch wäre, dass das Schimmel'sche Oel mittelst gespannten Dampfes ohne Cohobirung dargestellt war (diesbezügliche Angaben finden sich in der citirten Arbeit nicht) und in Folge dessen die höher siedenden Antheile vollständiger als bei der von mir befolgten gewöhnlichen Destillation zur Abscheidung gelangten, während die löslicheren Bestandtheile (Chavicol) in dem Destillationswasser gelöst blieben, bei mir dagegen durch die Cohobirung und das Ausschütteln des letzten Destillats mit Aether ohne erheblichen Verlust gewonnen wurden. Jedenfalls entbehrt das Schimmel'sche Oel diejenigen Bestandtheile,

<sup>1)</sup> Streng genommen war dieser Beweis m. E. nicht geführt worden. Die Nicht-Identität des Eugenols mit dem Iseugenol schliesst nur eine der stereochemischen Isomeren des Propenyls aus, und die Bildung intermediärer Säuren bei der Oxydation (Homoacetvanillin- und Dimethoxybenzoylcarbon-säure) lassen sich, wenn auch am besten durch die normale Allylstructure, durch alle C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> Formel erklären (vergl. Tiemann, diese Berichte XI, 665). Aus den optischen Verhältnissen darf aber der Schluss gezogen werden, dass keine der beiden stereochemischen Formel vorhanden ist, weil voraussichtlich beide abnorm hohe Dispersionen besitzen werden. Ferner wird wahrscheinlich die Isoallylstructure eine Dispersion besitzen, welche zwischen der des Propenyls und normalen Allyls liegt, sodass die vollkommene Gleichheit der Dispersionen von Chavicol, Eugenol, Safrol u. s. w. mit der des Allylparakresolats, worin das normale Allyl sicher enthalten ist, berechtigt in allen diesen Körpern die Gruppe — CH<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub> anzunehmen.

welche den Betelblättern ihren ganz charakteristischen und angenehmen Betelgeruch verleihen d. h., die niedrigst siedenden Antheile: Terpene, nach Mentha riechender Körper, Chavicol u. s. w. und kann dieses Oel deshalb schwerlich den Name Betelöl führen.

Amsterdam, 20. October 1889.

#### 494. J. F. Eykman: Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte bei geringem Druck.

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

Während bei den gewöhnlich befolgten Methoden zur Dampfdichtebestimmung das Volum gemessen wird, welches eine abgewogene Menge der Substanz beim Vergasen einnimmt (A. W. Hofmann, V. Meyer), habe ich bei den vorstehenden Bestimmungen die dadurch veranlasste Druckzunahme gemessen und daraus die Dampfdichte berechnet. Der Apparat, welchen ich dabei benutzte, findet sich in der Fig. I abgebildet und ist ohne Weiteres verständlich. Die Röhre *A* wird in dem blecheisernen, hartgelötheten Bade eingesetzt und dieses oben mit einem guten, durchschnittenen Korke, in dessen eine Hälfte ein Thermometer eingesetzt ist, verschlossen und mit etwas Leinsamenmehl lutirt. Die Schlifffläche der Röhrenmündung wird mit etwas hartem Fett eingerieben (Hähne seien vollkommen schliessend und ebenfalls gut eingefettet) und dann das Schliessstück *B* (Fig. II, nat. Grössen) aufgesetzt, nachdem man darin das die Substanz enthaltende Röhrchen eingehängt hat. Diese Röhrchen wurden zur Füllung durch die noch etwa 1 mm weite Oeffnung *a* in Berührung gebracht mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, bis sie sich bis etwa *d* angefüllt hatten (Fig. III). Die Endung *C* wird dann vor dem Gebläse dichtgeschmolzen, die Mündung *a* mit einem Stückchen Filtrirpapier von anhängender Flüssigkeit gereinigt und dann auch das Ende *a*, welches inmittelst durch die Abkühlung von *C* von Flüssigkeit befreit worden ist, zugeschmolzen. Durch Wägung des Röhrchens vor und nach der Füllung <sup>1)</sup> erfährt man die Menge der

<sup>1)</sup> Unerlässlich ist dabei durch Schleudern die im verengten Theil *a* sich befindende Luft durch Flüssigkeit zu ersetzen, was übrigens sehr leicht gelingt. Würde man dies versäumen, so würde beim Zerbrechen im Apparate diese Luft sich durch den geringen Druck stark expandiren und Substanz im oberen Theil der Röhre verspritzt und dann nicht vergast werden.