

Die Ausbeute an Isodinaphtyl war, wenn die von der Theorie angedeuteten Mengen genommen wurden, eine recht erfreuliche, so dass der einlässlichen Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs nun kein weiteres Hinderniss mehr im Wege steht.

Es sei ferner erwähnt, dass das Zinntetrachlorid c. p. noch leichter auf das Naphtalin einwirkt wie das Trichlorid des Antimons, dabei bilden sich sehr viel Chlorwasserstoff, Zinnchlorid und metallisches Zinn, Isodinaphtyl aber zudem, wie es scheint, auch stets gechlorte Produkte.

Wie das Isodinaphtyl so entstehen bei Anwendung von flüchtigen Metallchloriden auch andere Kohlenwasserstoffe um vieles leichter. Derart habe ich aus Benzol bei Anwendung namentlich von Zinntetrachlorid in kurzer Zeit sehr reichliche Mengen von Diphenyl erhalten.

Es ist meine Absicht die hier berührten Reactionsverhältnisse weiter zu verfolgen, dann auch das Isodinaphtyl einer gründlichen Untersuchung zu unterziehen und hoffe ich, hierüber später ausführlich berichten zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1876.

131. F. A. Flückiger: Ueber Carvol.

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Völckel hat 1840 gezeigt, dass das Kümmelöl aus einem Kohlenwasserstoffe und einem sauerstoffhaltigen Antheile besteht, welcher letztere, von Berzelius ¹⁾ Carvol benannt, 1841 von Schweizer genauer untersucht worden ist. Er fand, dass dasselbe durch Behandlung mit Aetzkali, mit glasiger Phosphorsäure oder mit Jod in auffallender Weise verändert, namentlich in Kali löslich wird und sehr scharfen Geschmack annimmt, weshalb Schweizer dieses Produkt als Carvacrol bezeichnete. Nachdem Claus 1842 durch Kochen von Campher mit Jod das Champhokreosot dargestellt, erkannte Schweizer sofort dessen Uebereinstimmung mit Carvacrol; 1844 erhielt er dasselbe auch durch die gleiche Behandlung des Oeles von *Thuja occidentalis* und in neuerer Zeit haben sich die Wege zur Gewinnung dieses jetzt gewöhnlich als Oxycymol, passender wohl Oxycymen, betrachteten Körpers weiter zu vermehren begonnen. So erhielt es Pott z. B. durch Schmelzen des cymensulfonsauren Kaliums mit Kalihydrat; das hierbei verwendete Cymen war mit Phos-

¹⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie 1843. 322. Die übrige Literatur in Gmelin's Handb. der organ. Chemie IV, 371—376.

phorsulfid aus Campher dargestellt¹⁾. H. Müller²⁾ schmolz mit demselben Erfolge Natron mit cymensäurem Natrium, indem er von dem Cymen (Cymol) des Oeles der Ajowanfrüchte (von *Ammi copticum* L. = *Ptychotis Ajowan* und *Ptychotis coptica* De Cand.) ausging. Da nun überhaupt jedes beliebige der zahllosen ätherischen Oele $C^{10}H^{16}$ und noch viele, wenn nicht alle diejenigen, welche sich durch Zutritt von O oder OH^2 von jener Formel unterscheiden, bei geeigneter Behandlung Cymen liefern, ganz abgesehen von solchen Oelen, welche dasselbe schon von Hause aus enthalten, so fehlt es nicht an Material zur Gewinnung von Oxycymen (Carvacrol). Nach den ausführlichen Arbeiten der letzten Jahre über das Cymen darf wohl die chemische Identität desselben bei verschiedenster Abstammung angenommen werden; der optischen Beschaffenheit dieses Oeles scheint jedoch nur von Schiff und Guareschi Aufmerksamkeit geschenkt worden zu sein³⁾. Es bleibt zu beweisen übrig, ob Cymen aus andern Quellen dasselbe Rotationsvermögen besitzt wie z. B. das aus Cyminumöl von Guareschi dargestellte. Dem künstlich, sei es synthetisch, sei es durch Reduction von $C^{10}H^{16}$, $C^{10}H^{16}O$ oder $C^{10}H^{18}O$ erzeugten Cymen wird jene Eigenschaft wohl durchweg abgehen.

Während also die optischen Verhältnisse des Cymens je nach seiner Abstammung wohl noch weitere Unterschiede erwarten lassen, ist vermuthlich das Oxycymen immer optisch unwirksam. So habe ich wenigstens das aus Kümmelöl gewonnene „Carvacrol“ nicht drehend gefunden.

Das Oxycymen hat durch die Arbeiten von Kekulé und Fleischer⁴⁾ sowohl als diejenige von Bechler⁵⁾ ein erhöhtes Interesse gewonnen. Ich gestatte mir weiter meinerseits nur darauf hinzuweisen, dass es im Gegensatze zu Carvol durch weingeistiges Eisenchlorid dauernd grün gefärbt wird, auffallend lichtbrechend wirkt und sich äusserlich sogar dadurch schon vom Carvol unterscheidet, dass es weit weniger in Kork eindringt und ihm beim Reiben am Glashalse kaum jene Eigenschaft des Knirschens ertheilt wie das Carvol und andere dünnflüssige, ätherische Oele. Bei der Darstellung des Oxycymens aus Carvol vermittelt Phosphorsäure wurde übrigens in meinem Laboratorium nicht eine explosionsartige, ja nicht einmal eine heftige Einwirkung wahrgenommen.

Das Carvol ist meines Wissens das einzige Oel, welches sich, nach Varrentrapp's merkwürdiger Wahrnehmung (1849), direct mit

¹⁾ Diese Berichte II, 121.

²⁾ Ebendasselbst 130.

³⁾ Ann. der Chemie und Pharm. 171 (1874) 147.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 1087.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chemie 8 (1874) 170.

SH² zu verbinden im Stande ist. Ich habe mich hauptsächlich dieser Eigenschaft bedient, um zu prüfen, ob das Carvol in der Natur auch so wenig verbreitet ist, wie der zugehörige Kohlenwasserstoff, das Cymen oder Cymol. Selbst kleinere Mengen Carvol lassen sich direct nachweisen, wenn man Varrentrapp's Verfahren etwas abändert. Ich ziehe vor, das zu prüfende Oel mit $\frac{1}{4}$ Volum Weingeist (0.830 spec. Gew.) verdünnt mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Gibt man hierauf nur wenig concentrirtes Ammoniak, oder besser mit Ammoniak gesättigten, absoluten Alkohol zu dem Gemenge, so erstarrt es zu einem Krystallbrei von Schwefelwasserstoffcarvol (C¹⁰H¹⁴O)²SH² oder C²⁰H³⁰O²S. Man hat nicht nöthig, sich zur Darstellung dieser Verbindung erst reines Carvol zu bereiten; ich erhielt dieselbe eben so gut aus dem rohen und dem rectificirten, käuflichen Kümmelöle. Wenn die Krystalle sich nicht augenblicklich oder nach einer Stunde abscheiden, so erfolgt dieses doch sehr bald, wenn man nochmals einige Blasen Schwefelwasserstoff einleitet. Die Krystalle lassen sich mit kaltem Weingeist gut abwaschen und bieten nach weiterer Reinigung durch Umkrystallisiren zuletzt weder Geruch noch Geschmack dar. Durch wenig weingeistiges Natron kann man sie in gelinder Wärme zersetzen und durch Verdünnung mit heissem Wasser reines Carvol abscheiden.

Das Carvol des Kümmelöles dreht die Polarisationssebene stark nach rechts¹⁾ in einer 25 Millimeter langen Säule beobachtete ich im Wild'schen Polaristrobometer, bei Natriumlicht, eine Ablenkung von nicht weniger als 15⁰.6.

Auf diese Beobachtungen stützte ich mich zunächst, um Bolley's Andeutung²⁾ bezüglich des Vorkommens von Carvol im Curcumaöle einer Prüfung zu unterwerfen. Derselbe führt darüber Folgendes an: „Bei der Destillation bemerkt man die ersten Tropfen schon bei 130—135⁰. Grössere Mengen des flüchtigen Körpers gehen zwischen 220 und 250⁰ über. Bei 250⁰ kocht es; wenige Grade über 250⁰ tritt unter starkem Aufwallen Zersetzung ein. Geht man mit der Erwärmung nicht über 230 bis 245⁰, so bleibt ein zäher, bräunlicher, terpentinartiger Körper von scharfem Geruche zurück. Der zwischen 230 und 250⁰ aufgefangene Theil des Oeles wurde einer Analyse unterworfen. Dasselbe zeigte die Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
C	79.38	79.51	79.4
H	9.92	9.77	9.9
O			10.7.

¹⁾ Der Kohlenwasserstoff des Kümmelöles, das Carven, dreht noch weit stärker nämlich unter obigen Umständen um 26⁰.8 und dürfte wohl eine der am stärksten rechtsdrehenden Flüssigkeiten sein.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie 103, (1868) 475.

„Die Formel $C^{10}H^{14}O$ erfordert:

C	80.000
H	9.033
O	10.666

Um die Annahme zu begründen, das untersuchte Oel sei isomer mit dem Carvol, dürfte vielleicht sein Verhalten gegen weingeistige Lösung von Schwefelammonium angeführt werden. . . . Ich brachte eine kleinere, mir noch zu Gebote stehende Menge des Curcumaöles mit derselben Lösung zusammen und erhielt bald einen ganz ähnlichen, starren, krystallinischen Körper.“

Durch Destillation mit Wasser gewann ich 1 pCt. schön gelbes, nicht fluorescirendes Oel aus der Curcuma, welches jedoch erst zwanzig Grade höher als das Carvol in lebhaftes Kochen gerieth und das Quecksilber sehr bald weit über 320° trieb. Vier verschiedene, getrennt aufgefangene Antheile zeigten schwach steigendes Drehungsvermögen, nämlich Ablenkungen von $4^{\circ}.5$ bis 6° nach rechts; Siedepunkt und Rotation des Curcumaöles stimmen also nicht überein mit Kümmelcarvol. Dasselbe gilt auch von dem Verhalten zu Schwefelwasserstoff; keiner der vier Antheile, noch das rohe Oel selbst, lieferten mir die Krystalle $C^{20}H^{30}O^3S$.

Bolley's Krystalle dürften Schwefelammonium gewesen sein, dessen Bildung bei dem von mir erwähnten Verfahren leichter vermieden wird. Bei einiger Uebung lernt man Krystalle von Schwefelammonium und von Schwefelwasserstoff-Carvol auch ohne nähere Untersuchung bald unterscheiden. Ich halte mich also für berechtigt anzunehmen, dass im Curcumaöle nicht Carvol vorhanden ist.

Es lag mir besonders nahe, zweitens auch das Myrrhenöl zu vergleichen, welchem nach Rinkoldt's Analysen¹⁾ (1845) die Formel des Carvols $C^{10}H^{14}O$ zukäme. Ich fand das von mir selbst dargestellte Oel guter Myrrhe unter den schon erwähnten Umständen 15° links drehend und erhielt keine krystallisirte Schwefelwasserstoffverbindung. Aber auch die Elementaranalyse spricht nicht für Carvol. Hr. Buri fand in meinem rohen Oele $C = 84.70$, $H = 9.98$ pCt. und in dem bei 262 bis 263° übergehenden Hauptantheile $C = 84.70$ und $H = 10.26$. Die Formel $C^{32}H^{32}O$ würde verlangen:

C	84.62
H	10.25
O	5.13.

Oele von der Zusammensetzung $C^{10}H^{14}O$ sind mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit ferner nachgewiesen in Muscatnussöle²⁾ und Eucalyptusöl³⁾. Schon Gladstone hat ge-

¹⁾ Archiv der Pharm. 91 (1845), 11.

²⁾ Gladstone, Journ. of the Chemical Soc. X (1872), 1 und folg.

³⁾ Faust und Homeyer, diese Berichte VII, 1430.

zeigt, dass der betreffende Bestandtheil des erstern mit Schwefelwasserstoff keine Verbindung eingeht; ich kann dieses sowohl für das Oel der Muscatnuss als auch für Macisöl (beide selbst destillirt) bestätigen. Ebenso wenig erhielt ich aus Eucalyptusöl Schwefelwasserstoffcarvol, doch benutzte ich zu diesem Versuche nur käufliches Oel.

Das Oel der Dillfrüchte (*Anethum graveolens*) lieferte hingegen Gladstone einen Antheil, der sich in jeder Hinsicht so verhielt wie das Carvol des Kümmelöles. Die chemische Identität beider Oele ist durch Nietzki ¹⁾ vollkommen festgestellt worden. Bei dem Dillöle finde ich es ebenfalls unnöthig, das Carvol durch Rectification abzuscheiden; das rohe Oel gewährt schon eine reichliche Ausbeute von Krystallen $C^{20}H^{30}O^2S$. Auch in optischer Hinsicht scheint das Carvol aus Dillöl mit dem des Kümmels übereinzustimmen, wenigstens ist dieses der Fall bei Dillöl und Kümmelöl. Ersteres fand ich bei 25^{mm} Säulenlänge 20° rechts drehend und Kümmelöl 19°, also so nahe übereinkommend, als man von Gemengen nur irgend erwarten darf. Im Geruche gehen diese beiden Oele nicht weiter auseinander, als z. B. manche Sorten Terpentinöl oder etwa Citronenöl und Limonenöl unter sich.

Gladstone hat auch Carvol abgeschieden aus dem Oele der in England und Amerika unter dem Namen Spearmint verbreiteten *Mentha viridis*, dasselbe aber als Menthol bezeichnet, eine Benennung, welche im Hinblick auf Oppenheim's Menthol (1861) unstatthaft ist.

Der deutsche Jahresbericht der Chemie für 1872, S. 816 übersetzt irrigerweise Spearmint mit Pfeffermünze; *Mentha viridis* und *Mentha piperita* erzeugen aber durchaus verschiedene Oele ²⁾. Pfefferminzöl enthält kein Carvol, wenigstens ist es mir bei der Prüfung mehrerer Proben desselben nicht gelungen, Krystalle des Schwefelwasserstoff-Carvols daraus zu erhalten. Wohl aber stimmt das deutsche Krauseminzöl überein mit dem Speerminzöl (Spearmint), obgleich die Krauseminze des Continents wahrscheinlich eine Form der *Mentha aquatica* L ist, die englische Speerminze *Mentha viridis* hingegen von *Mentha silvestris* L abstammen scheint. Da in England gegenwärtig Krauseminzöl aus Deutschland als Spearmintöl verkauft wird, so ist es nicht unmöglich, dass Gladstone ersteres in Händen gehabt hat. Ich habe Krauseminzöl von Schimmel & Co. in Leipzig geprüft und 9°.3 links drehend gefunden. Behandelte ich dasselbe in oben

¹⁾ Archiv der Pharm. 204 (1874), 320.

²⁾ Die Verschiedenheit des Krauseminzöles von dem Pfefferminzöle lässt sich bei nicht zu alten Oelen prächtig vorführen durch einen Tropfen Salpetersäure (1.2 bis 1.4 sp. G.), den man mit 10 bis 15 CC. Oel schüttelt, indem das Pfefferminzöl nach einigen Stunden blaue oder grüne Farbe und starke, kupferrothe Fluorescenz annimmt, Krauseminzöl aber dadurch nur geringe Veränderung erleidet.

angedeuteter Weise mit Schwefelwasserstoff, so entstanden in Kurzem die Krystalle $C^{20}H^{30}O^2S$; der davon abgegossene, in gelindeste Wärme von Weingeist und Schwefelwasserstoff befreite Antheil, etwa 70 pCt. des rohen Oeles betragend, zeigte nun ein vermindertes Drehungsvermögen, nämlich (immer bei 25 Millim. Säulenlänge beobachtet) nur $7^{\circ}.0$ links. Dieser nicht auf Schwefelwasserstoff reagirende Theil setzt in der Kälte allmählig noch etwas jener Krystalle ab und fährt man fort, Schwefelwasserstoff durchzuleiten und gelegentlich etwas Ammoniak zuzugeben, so scheidet sich zuletzt dickflüssiges Oel ab, das nach dem Auswaschen zu jenem glasartigen Körper $C^{20}H^{30}S^3$ oder $(C^{10}H^{14}S)^2SH^2$ erstarrt, der von Varrentrapp aus Kümmelcarvol erhalten, im Gmelin¹⁾ als Hydrothionschwefelcarvol und im neuen Handwörterbuche, Artikel Carvum S. 446, als Thiocarvol aufgeführt ist. Diese so sehr schwefelreiche Verbindung zeigt anfangs einen angenehmen, würzigen Geruch, ist aber vollkommen rein ganz geruchlos. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie zunächst ohne Bildung von Schwefelsäure heftig angegriffen, nicht aber das krystallisirte Schwefelwasserstoffcarvol $C^{20}H^{30}O^2S$. Aus der Lösung des immer nur amorphen Hydrothionschwefelcarvols in mässig concentrirter, kalter Salpetersäure fällt auf Zusatz von Wasser eine schön krystallisirende Säure heraus.

Da das Krauseminzöl links dreht, so muss das darin vorkommende Carvol bei aller chemischen Uebereinstimmung in physikalischer Hinsicht doch vom Carvol des Dills und des Kümmels abweichen. Ich hatte vermuthet, es drehe vielleicht um denselben Betrag wie Kümmelcarvol, nur in entgegengesetztem Sinne, doch erscheint schon die Linksrotation des rohen Krauseminzöles und seines Kohlenwasserstoffes allzu schwach. Carvol aus der krystallisirten Verbindung $C^{20}H^{30}O^2S$ des Krauseminzöles abgeschieden, bot in der That nur eine Ablenkung von ungefähr 9° nach links dar. Ich kann sie nicht mit Genauigkeit angeben, weil die 25 Millimeter lange Röhre schliesslich einen allerdings nur sehr geringen Zusatz von Weingeist empfangen musste, um ganz gefüllt werden. Es gibt also auch ein linksdrehendes Carvol; nach Gladstone dreht das Krauseminzcarvol (sein „Menthol“) nahezu so viel links wie das Dillcarvol nach rechts, was ich indessen nicht bestätigen kann. Es wird nun von einigem Interesse sein, Linkscarvol und Rechtscarvol eingehender zu vergleichen; auch ersteres dürfte wohl ein optisch indifferentes Oxyecymän (Carvacrol) liefern und sich in die Derivate überführen lassen, welche von Kekulé und Fleischer aus Kümmeloxycymän und von Flesch²⁾ aus Campherthiocymän dargestellt worden sind.

¹⁾ Org. Ch. IV, 375.

²⁾ Diese Berichte VI, 478.

Dann wären damit weiter zu vergleichen die in der Natur wie es scheint so wenig verbreiteten mit Carvol isomeren Oele, deren Reindarstellung z. B. aus der Muscatnuss und den Eucalyptusblättern noch nicht befriedigend gelungen ist.

In Betreff des Carvols selbst habe ich eine grössere Zahl ätherischer Oele geprüft, aber dasselbe in keinem andern als der hier genannten angetroffen.

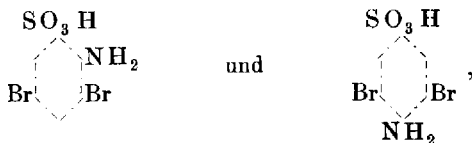
132. H. Limpriht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Derivate der Metamidodisulfobenzolsäure. Ueber die Einwirkung des Broms auf diese Säure sind schon früher ¹⁾ einige Mittheilungen gemacht, die jetzt nach Untersuchungen von Beckurts vervollständigt werden können. — Auf Zusatz von 2 und 3 Mol. Brom zur heissen, wässrigen Lösung der Säure entstehen Dibrom- und Tribrommetamidodisulfobenzolsäure, auf Zusatz von mehr Brom wird Bromanil, aber keine Spur von Tribromanilin gebildet. Das Bromanil scheidet sich zum Theil sogleich, zum Theil erst beim Eindampfen der Flüssigkeit in gelben Schuppen ab und wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Benzol und durch Sublimation gereinigt. — Die Analyse gab genau die berechneten Zahlen, die Eigenschaften stimmten vollkommen mit den von andern Chemikern beobachteten überein und endlich wurde es durch Erhitzen mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid in das bei 220° schmelzende Hexachlorbenzol übergeführt.

Gegen Chlor verhält sich die Metamidodisulfobenzolsäure wie gegen Brom, es scheidet sich bei Behandlung der Lösung mit überschüssigem Chlorgas oder mit Salzsäure und chlórsaurem Kalium Chloranil ab.

Die Metamidodisulfobenzolsäure weicht daher in ihrem Verhalten gegen Brom wesentlich von ihren beiden Isomeren ab, welche bekanntlich ²⁾ zwei Säuren liefern



¹⁾ Diese Berichte VIII, 1069.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1430.