reichte, gab 10,76 % CaO. Das Salz wird danach vielleicht als $\text{C}^{28}\text{H}^{64}\text{O}^2 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} > \text{Ca}$ aufzufassen sein.

Aus den obigen Resultaten geht hervor, dass das Cinchocerotin kein Wachs oder Fett ist. Es besitzt jedenfalls ein sehr hohes Moleculargewicht, wie man aus dem Verhalten der Cinchocerotinsäure schliessen kann, so dass wohl die einfache Formel $\text{C}^{27}\text{H}^{48}\text{O}^2$ kaum der Moleculargrösse des Cinchocerotins entsprechen dürfte. Seinen Eigenschaften und seinem Vorkommen nach zu schliessen, gehört es wahrscheinlich in die Nähe des Betulins und Cerins.

Zuletzt fühle ich mich verpflichtet, Herrn Professor Flückiger für die Freundlichkeit zu danken, mit welcher er mich bei Ausführung dieser Untersuchung unterstützt hat.

Ueber Carvol.

Von A. Beyer aus Copenhagen.

Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Strassburg.

Wir kennen bis jetzt nur drei Pflanzen, welche Carvol enthalten: diejenige des Kümmels, den Dill und die Krauseminze.

Aus Gladstone's Untersuchungen¹ hatte sich ergeben, dass die physikalischen, hauptsächlich die optischen Eigenschaften des Dillcarvols mit denen des Kümmelcarvols beinahe übereinstimmen. Ferner zeigte Prof. Flückiger,² dass das Carvol des Oeles von *Mentha crispa*, der deutschen Krauseminze, die Polarisationssebene des Lichtes nach links ablenkt und zwar vermuthlich eben so stark, wie das in entgegengesetztem Sinne drehende Kümmelcarvol, da Gladstone für das Carvol von *Mentha viridis* eine ähnliche Beobachtung gemacht hatte. Es schien deshalb nicht überflüssig, die drei Carvole nochmals sorgfältig in optischer Hinsicht zu vergleichen.

Da die Schwefelwasserstoffverbindungen derselben bisher nicht optisch geprüft waren, so wurden diese ebenfalls mit in das Bereich der Untersuchung gezogen. Zugleich seien einige Versuche mitgetheilt, welche angestellt wurden, um die völlige chemische Iden-

1) Journal of the chemical. Soc. X. (1872) 1.

2) Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 1876. 468.

tität des Krauseminzcarvols mit den rechts drehenden Carvolen darzuthun.

Das Material, welches zur Verwendung stand, war theilweise schon durch fractionirte Destillation möglichst an Carvol bereichertes Oel, welches in zuverlässigster Weise nach Angabe von Prof. Flückiger in der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig dargestellt worden war.

Wir benutzten von:

Kümmelöl	eine Fraction, die bei 223°
deutschem Krauseminzöl	- - 215—230°
und eine	- - 200—215° siedete
Dillöl,	das rohe Oel.

Zuerst wurde aus allen Oelen die Schwefelwasserstoffverbindung $(C^{10}H^{14}O)^2SH^2$ dargestellt, indem die Oele mit $\frac{1}{4}$ Vol. Weingeist verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit einer nicht allzu kleinen Menge wässrigen Ammoniaks versetzt wurde. Man braucht etwa 15 bis 20 g. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. auf 400 g. Oel, um die ganze Menge der Verbindung zum Auskrystallisiren zu bringen. Wenn man zu wenig Ammon angewandt hat, so verwandelt sich nicht alles Carvol in die Schwefelwasserstoffverbindung.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit kaltem Alkohol gut gewaschen und aus einer Mischung von 3 Theilen Chloroform und 1 Theil Alkohol umkrystallisirt, da wir die von anderen Autoren benutzte Methode des Umkrystallisirens aus Alkohol wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in kaltem Alkohol unzweckmässig fanden.

Die Ausbeute an Schwefelwasserstoffsäure betrug aus dem

Kümmelöl 88 %.

Dillöl 40 -

Krauseminzöl, Fraction 215—230:50 %.

- - 200—215:30 -

Es verdient hier erwähnt zu werden, dass deutsches Krauseminzöl mehr Carvol enthält als das amerikanische Spearmintöl. Wie Flückiger fand, gab von Schimmel & Co. dargestelltes rohes deutsches Krauseminzöl, welches bei 50 mm. Rohrlänge einen Ablenkungswinkel von $-21,4^\circ$ zeigte, eine Ausbeute von 56 %, während das amerikanische Spearmintöl, welches bei 50 mm. eine Ablenkung von $-18,2^\circ$ zeigte, nur 35,5 % lieferte.

Die Krystalle der verschiedenen Schwefelwasserstoffcarvole zeigten nun folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt: 187° C. für alle drei Carvolverbindungen.

Die spec. Drehung: Es wurde eine 10% haltige Lösung der Krystalle in Chloroform untersucht; die Ablenkung und das spec. Gewicht wurde bei 20° bestimmt, das spec. Gewicht war auf Wasser von 4° bezogen und die Wägung auf dem luftleeren Raum reducirt:

(α)D betrug so für das Schwefelwasserstoffcarvol des	
Kümmelöls	+ 5,53
Dillöls	+ 5,44
Krauseminzöls	— 5,55.

Bezüglich der krystallographischen Verhältnisse sind wir durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Arzruni in den Stand gesetzt, die Resultate der von Herrn Bärwald ausgeführten Messungen¹ anzuführen:

Schwefelwasserstoffcarvol des Kümmelöls.

Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a : b : c = 0,9654 : 1 : 1,0530$$

$$\beta = 85^{\circ} 1.$$

Beobachtete Formen: 100 : 010; 001, 110, 101.

Tafelförmig nach 001.

Beobachtet.	Berechnet.
100.110 = $43^{\circ} 53$	—
001.100 = $85^{\circ} 1$	—
001.101 = $50^{\circ} 12$	—
110.010 = $46^{\circ} 9$	$46^{\circ} 7$
101.100 = $44^{\circ} 46$	$44^{\circ} 47$
110.001 = $86^{\circ} 21$	$86^{\circ} 24.$

Sehr vollkommen spaltbar nach 001 und nach 100. Optische Axeebene, Symmetrieebene: Durch 001 eine Axe sichtbar.

Schwefelwasserstoffcarvol des Krauseminzöles.

Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a : b : c = 0,9654 : 1 : 1,0423$$

$$\beta = 85^{\circ} 3.$$

1) Derselbe wird die Messungen in Groth's Zeitschrift für Krystallographie ausführlicher mittheilen.

Beobachtete Formen 100, 010, 001, 110, 101. Wasserhelle, glasglänzende, nach 001 tafelförmige Krytalle.

Beobachtet	Berechnet
100.110 = 43° 63	—
001.100 = 85° 3	—
001.101 = 49° 52	—
101.100 = 45° 5	45° 5
110.110 = 92° 18	92° 14
110.010 = 46° 9	46° 7
001.110 = 86° 12	86° 26
101.110 = 59° 23	59° 24 1/2.

Sehr vollkommen spaltbar nach 001 und nach 110. Optische Axeebene Symmetrieebene. In physikalischer Beziehung vollkommen identisch mit dem Schwefelwasserstoffcarvol aus Rechts-Carvol. Auch in krystallographischer Hinsicht sind keine Unterschiede wahrnehmbar.

Die Krystalle lösen sich in:

kaltem Alkohol	140 Th.
siedendem -	32 -
- Benzol	9—10 -
- Chloroform	3—4 -

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die weingeistige Lösung der Krystalle erhielten wir von allen drei Verbindungen amorphes Thiocarvol ($C^{10}H^{14}S$) $_2SH^2$.

Aus den Schwefelwasserstoffverbindungen wurden die Carvole hergestellt, indem wir 3 Theile Krystalle in einer kalten Lösung von 1 Theil Kalihydrat und 20 Theilen Alkohol lösten, 3 bis 4 Stunden kalt stehen liessen und das Carvol durch Zusatz der 10fachen Menge des Alkohols an kaltem Wasser ausschieden. Die Ausbeute betrug so nur 60—70 %.

Durch Eindampfen der Mutterlauge liess sich kein Carvol weiter gewinnen.

Die ausgeschiedenen Carvole wurden mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und zeigten dann folgende Eigenschaften:

Siedepunkt.

Kümmel-Carvol	224°
Dill -	224°
Krauseminz -	223—224°.

Spec. Gew. bei 20° bezogen auf Wasser von 4° Wägung reducirt auf luftleeren Raum:

Kümmel - Carvol	0,9598
Dill -	0,959
Krauseminz -	0,9593.

Die spec. Drehung der Flüssigkeiten bei 2° (α)_D für:

Kümmel - Carvol	+ 62,07
Dill -	+ 62,32
Krauseminz -	— 62,46.

Wir finden also hier wie bei den Schwefelwasserstoffverbindungen die erwartete Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften, mit Ausnahme des Sinnes der Drehung des Krauseminz-carvols.

Schliesslich wurden aus dem Krauseminzöl nach der Methode von Schweizer¹ mittelst Metaphosphorsäure das Carvacrol dargestellt. Da dieselbe auf die Fraction des Oeles von 215 bis 230° ziemlich energisch einwirkte, so wurde nur $\frac{1}{15}$ des Gewichtes des Oeles an Metaphosphorsäure zugesetzt, zu dem abdestillirten Producte nach und nach mehr Phosphorsäure und Oel zugegeben, und das Zurückgiessen und Erhitzen wiederholt, bis das Oel grösstentheils in Carvacrol verwandelt war. Das rohe Carvacrol wurde in 20 % tiger wässriger Kalilauge gelöst, die Lösung filtrirt, mit Schwefelsäure zersetzt und das Carvacrol mit Chlorcalcium getrocknet. Es zeigt folgende Eigenschaften:

Erstarrungspunkt — 20° (deutlich krystallisirt!)

Siedepunkt 230—231°.

Spec. Gew. (bei 20° auf 4° in luftleeren Raum reducirt) 0,9757

Drehung : 0.

Bei der Verbrennung des mit gepulvertem Kupferoxyd gemischten Carvacrols im Sauerstoffstrom (es ist ziemlich schwer verbrennlich) erhielten wir folgende Zahlen:

Berechnet nach der Formel $C^{10}H^{14}O$

C	80,1 %	C	80,00 %.
H	9,5 -	H	9,33 -

Ferner wurde eine Carvacrolsulfonsäure in der Weise dargestellt, dass gleiche Volumina Carvacrol und englische Schwefelsäure in einem

1) Schweizer, Journ. f. pr. Chemie. Bd. 24. S. 267.

geschlossenen Glase einen Tag über verweilen. Die mit wenig Wasser verdünnte Lösung wurde mit Barythydrat gesättigt und hierauf durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Baryum befreit. Aus der eingedampften und über Schwefelsäure gestellten Lösung krystallisirte das carvacrolsulfonsaure Baryum in schönen Nadeln. Nach diesen Erfahrungen ist es sicher, dass das Carvacrol aus dem Links-Carvol identisch ist, mit dem aus den rechts drehenden Carvacrolen dargestellten.

Von dem Krauseminzöl haben wir als Nebenproduct einen Kohlenwasserstoff gewonnen, dessen Siedepunkt zwischen 168° und 171° liegt. Weil wir zu wenig Substanz hatten, konnten wir den Kohlenwasserstoff nicht völlig rein bekommen; dass diese Fraction aber ein Terpen ist, geht daraus hervor, dass wir schon von einer Fraction des rohen Oeles zwischen 180° und 200° , welcher weniger Terpen enthalten musste, Terpinkrystalle erhielten. Die Fraction 168° — 171° drehte bei 25 mm. 6,9 links und gab bei Verbrennung die Zahlen

C	82,9 %
H	10,9 -

woraus hervorgeht, dass dieselbe noch einen sauerstoffhaltigen Antheil enthalten müsste.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Flückiger, welcher mich zu dieser Arbeit angeregt hat, meinen besten Dank für die liebenswürdige Unterstützung desselben auszusprechen.

B. Monatsbericht.

Ueber das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Weine. — Aus den Analysen einer grossen Anzahl von reinen Naturweinen gewann E. Borgmann die Ueberzeugung, dass der Glyceringehalt der Weine dem Alkoholgehalt gegenüber (wie es sich in dieser Beziehung beim Bier verhält, vergl. Archiv, Märzheft) nur in gewissen Grenzen schwankt, und da die Frage, in welchen Grenzen solche Schwankungen stattfinden, bei Beurtheilung von Weinen von Wichtigkeit ist, unternahm Verf. eine Reihe von Versuchen, um fest-