

und des Ammoniakrestes im Toluidin sei 1,2. Das Anilinmolecül (in der Formel mit I bezeichnet) verbindet sich mit Hülfe seines Stickstoffatoms etwa zuerst mit dem rechtsstehenden Toluidinmolecül (II), dieses wieder mit Hülfe seines (dem Methylradical direct benachbarten) Stickstoffatoms mit dem zweiten Toluidinmolecül (III), und dieses endlich wieder durch sein Stickstoffatom mit dem Anilinmolecül. Dabei bleibt nach meiner Formel der Stickstoff des Anilins direct mit seinem Kerne verbunden und die relative Stellung des Methyls und des Ammoniakrestes im Toluidin ungeändert. Bei der Kekulé'schen Formel ist dies nicht der Fall. Entweder muss man hier annehmen, dass das Stickstoffatom des Anilins seinen Kern verlasse, um die beiden Toluidinmolecüle zu verbinden, und dann haben CH_3 und Ammoniakrest in den letzteren die Stellung 1,3 — oder man nimmt an, der Stickstoff des Anilins behalte seinen Platz, und dann ist man genöthigt, in einem Toluidinmolecül die Stellung 1,2, in den anderen die Stellung 1,3 anzunehmen.

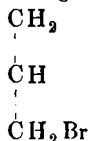
Desshalb scheint mir die von mir vorgeschlagene Formel, als die ungezwungener, den Vorzug zu verdienen.

161. Friedrich Geromont: Zur Constitution der Allylverbindungen.

(Eingegangen am 9. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

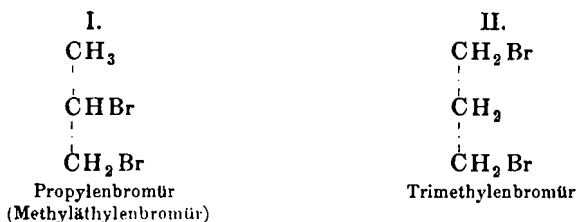
Die interessante Frage über die relative Constitution der Allylverbindungen, welche in letzterer Zeit zu lebhaften Discussionen führte, gab Veranlassung zur Anstellung von Versuchen, unter denen mich besonders zuletzt die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Allylbromür beschäftigte.

Von der Ansicht ausgehend, dass das Radical Allyl nicht, wie von verschiedenen Seiten angenommen wird, Methyl enthält, sondern dass dem Allylbromür die durch folgende Formel:



ausgedrückte Constitution zukomme, liefs sich nach dem Vorgang von Reboul*) erwarten, dass durch Addition von Bromwasserstoff zu Allylbromür zwei Verbindungen von folgender Constitution:

*) Ann. Ch. u. Pl. CLV, 29.



und zwar je nach den Bedingungen die eine oder die andere, oder beide gleichzeitig, entstehen können. — Diese letztere Annahme habe ich in der That durch das Experiment bestätigt gefunden. — Von dem Allylbromür ausgehend, ist es mir gelungen, beide Bromüre darzustellen. —

Mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt, erschien eine Abhandlung von Kolbe*): „Ueber die Structurformeln und die Lehre von der Bindung der Atome“, in welcher derselbe unter Anderem zur Erörterung seiner betreffenden Ansichten das Beispiel eines gechlorten Propylchlorids wählt und da Claus**) in einer mir dieser Tage zu Gesicht gekommenen Abhandlung die Absicht ausspricht, Versuche zur Erlangung dieses Chlorids anzustellen, so sehe ich mich veranlaßt, die Resultate meiner Versuche, so unvollständig diese auch im Augenblicke noch sind, zu veröffentlichen.

Das Allylbromür verbindet sich ausserordentlich leicht mit Bromwasserstoff. Die Reaction ist, bei Anwendung einer sehr concentrirten Bromwasserstoffsäure, in zugeschmolzenen Röhren bei 100° in wenigen Minuten der Hauptsache nach vollendet. Aus dem, auf bekannte Weise behandelten, Produkt erhält man durch Destillation eine bei 140 bis 164° siedende Flüssigkeit, welche zwei Bromüre von gleicher procentiger Zusammensetzung enthält. Durch sehr häufiges Fractioniren lässt sich diese Flüssigkeit in einen niedriger siedenden Antheil, welcher das bekannte Propylenbromür enthält, und einen höher siedenden zerlegen. — Dieser letztere, ungefähr $\frac{2}{3}$ der ganzen Menge betragende Theil enthält das Trimethylenbromür.

Das reine Trimethylenbromür siedet constant bei 160—163° (719^{mm} Druck, n. corrig.); das spec. Gewicht dieses Bromürs wurde bei 0° = 2,0177 gefunden.

Die beiden gleichzeitig entstehenden Bromüre lassen sich durch ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali sehr leicht nebeneinander erkennen. Das Propylenbromür giebt mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali Allylen, das Trimethylenbromür dagegen nur Allyläther.

Durch essigsäures Silber bei Gegenwart von Eisessig wird das

*) Journ. f. prakt. Ch. N. F. Bd. 3. 130.

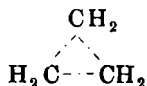
**) Ebendas. 271.

Trimethylenbromür leicht unter Bildung eines Essigsäureesters zersetzt.

Der reine Essigsäure-Trimethylenester ist eine farblose, äusserst schwach, aber angenehm riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche constant bei 203—205° (717^{mm} Druck n. corrig.) siedet. — Durch Verseifen dieses Esters mit Barythydrat erhält man den Trimethylenglycol, als eine dicke, süss schmeckende, nach vorläufiger Beobachtung zwischen 208 und 218° destillirende Flüssigkeit. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wurde durch Analysen bestätigt gefunden.

Die Versuche, welche bis jetzt mit dem Trimethylenbromür gemacht wurden, lassen wohl kaum bezweifeln, dass demselben die durch Formel II. ausgedrückte Constitution zukommt. Der aus diesem Bromür erhaltene Glycol ist demnach der Alkohol der Aethylenmilchsäure resp. Malonsäure.

Durch ein eingehenderes Studium der Derivate und Oxydationsproducte dieses Glycols hoffe ich in kürzester Zeit diese Ansichten durch weitere Thatsachen zu stützen und behalte mir daher die Fortsetzung dieser Untersuchungen vor. Auch werde ich versuchen Natrium auf eine ätherische Lösung des Trimethylenbromür einwirken zu lassen und glaube an die Möglichkeit, bei dieser Reaction einen Kohlenwasserstoff von folgender Constitution:



das Trimethylen zu erhalten.

Erlenmeyer's Laboratorium in München, Ende Mai 1871.

162. H. Hlasiwetz: Ueber das Umbelliferon.

(Eingegangen am 12. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die interessanten Aufklärungen, welche kürzlich H. Schiff über die Constitution des Aesculetins gegeben hat (Diese Berichte IV. 472), ermöglichen es, sich nunmehr auch über die Constitution des Umbelliferon's und der Umbellsäure, zweier Verbindungen, welche vor längerer Zeit Grabowski und ich zum Gegenstand einiger Versuche gemacht haben,*) ein Urtheil zu bilden.

Zwenger und Sommer entdeckten zuerst das Umbelliferon als Naturprodukt in der Rinde des Seidelbast's**) und fanden es später unter den Produkten der trockenen Destillation vieler Umbelliferonharze.

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX. 99

**) Ibid. CXV. 15.