

welche wir uns bei Beginn unserer Versuche stellten, und welche auf völlige Klarstellung der chemischen Natur des Coniferins abzielte.

Das letztere ist danach ein Glucosid, welches durch Vereinigung der Moleculc des Traubenzuckers und des Methyl- Aethyläthers des Protocatechusäurealdehyds unter Austritt von Wasser entstanden ist.

Der enge Zusammenhang, in welchem der Protocatechusäurealdehyd, das Vanillin und das Spaltungsproduct des Coniferins stehen, fordert dazu auf, die Darstellung der letzten beiden Verbindungen rückwärts durch Aufbau aus der ersten zu versuchen; die nahen Beziehungen der Protocatechusäure und ihres Aldehyds zu Kreosol, dem primären Methyläther des Brenzcatechins, zu Anisaldehyd und Anisäure machen es wahrscheinlich, dass die Synthese des Vanillins und des Spaltungsproductes auch auf anderem Wege möglich sein wird.

Versuche in der angedeuteten Richtung behalten wir uns vor und hoffen, der Gesellschaft in Bälde darüber berichten zu können.

In der letzten Zeit hat uns Hr. Paul Meyer bei unseren Arbeiten freundlich unterstützen wollen und unterlassen wir nicht, demselben an dieser Stelle für die uns geleistete Hilfe unseren verbindlichen Dank zu sagen.

182. A. Oppenheim und S. Pfaff: Ueber Quecksilberamide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCV; vorgetragen in der Sitzung von
Hrn. Oppenheim.)

Die Quecksilberverbindungen der Säureamide, in welchen das Metall je einen Amidwasserstoff vertritt und so zwei Moleküle Amid zusammenhält, reizen zur Untersuchung schon durch die Leichtigkeit an, mit welcher das Quecksilber aus ihnen entfernt wird. Jod nimmt es als Quecksilberjodid, freier Schwefel nicht nur, sondern auch Schwefelkohlenstoff, Schwefelharnstoff, ja Senföle nehmen es schon bei wenig erhöhten Temperaturen als Sulfid heraus. Die Vermuthung, dass so leicht voranzuziehende und interessante Verbindungen übrig bleiben müssen, liess uns diesen Gegenstand verfolgen, obgleich das Quecksilberbenzamid die gewünschten Resultate nicht geliefert hatte¹⁾. Wir frugen uns, ob die Verbindungen stabiler und deshalb für die Reaction geeigneter werden, wenn man auch den zweiten Amidwasserstoff substituirt, und um zu solchen Verbindungen, wie sie bisher nicht vorliegen, zu gelangen, versuchten wir zunächst, ein phenylirtes Quecksilberacetamid (Quecksilberacetanilid) zu erhalten.

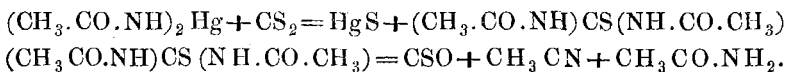
¹⁾ A. Oppenheim und v. Czarnomsky, diese Berichte VI, 1392.
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. VII.

Während Acetamid und Benzamid in wässriger Lösung von Quecksilberoxyd angegriffen werden, geht das Acetanilid erst beim Schmelzen damit eine Reaction ein. Es gelang uns so die gewünschte Verbindung $(C_2 H_3 O N C_6 H_5)_2 Hg$ zu erhalten. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 215^0 unter theilweiser Zersetzung schmelzen und von Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt werden. Ihre Zusammensetzung folgt aus den Quecksilberbestimmungen:

Gefunden.		Theorie.
I.	II.	
43.18	43.40	42.73.

Besonders gelang ihre Bildung, wenn die Reaction durch Verdünnungsmittel gemässigt wurde. Als in der Absicht, den Körper im Entstehungszustande auf einen Schwefelharnstoff einwirken zu lassen, Sulfocarbamilid dem Gemenge zugesetzt und damit geschmolzen wurde, blieb Quecksilberacetanilid übrig. Die Acetylgruppe verbrennt jedoch so leicht, dass man stets eine sehr unbefriedigende Ausbeute erhält. Schon beim Erhitzen des Quecksilberoxyds mit Acetanilid in Nitrobenzol wurde die Acetylgruppe vollständig verbrannt, und es blieb Anilin und metallisches Quecksilber zurück.

Wir wandten uns darum von dieser Verbindung ab und prüften die schön krystallisirte und in jeder Menge durch Kochen der Lösung mit Quecksilberoxyd erhaltbare Acetamidverbindung $Hg(NHC_2 H_3 O)_2$ auf ihr Verhalten gegen die genannten Reagentien. Jod (nicht in Ueberschuss genommen), Schwefelkohlenstoff und Sulfocarbamilid bilden damit grosse Mengen von Acetamid zurück. Die Einwirkung von CS_2 ward in geschlossenen Röhren bei 100^0 vorgenommen. Beim Oeffnen entwich Kohlenoxysulfid. Das Destillat lieferte im Wasserbad eine sehr flüchtige Acetylverbindung (Acetonitril), die als Essigsäure nachgewiesen wurde. Der Rückstand war Acetamid. Die Reaction bildet und zersetzt also gleichzeitig den gebildeten Diacetylschwefelharnstoff nach den Gleichungen:



Obgleich nicht nur Dessains, sondern später auch Strecker die Formel des Quecksilberacetamids bestimmt haben, veranlasste uns die leichte Rückbildung des Acetamids dazu, noch einmal festzustellen, dass kein fertig gebildetes Acetamid verbunden mit Quecksilberoxyd, sondern ein Substitutionsprodukt vorlag.

Der Körper gab als Schwefelquecksilber:

	Gefunden.	Verlangt.
Hg	63.94	63.29.

Derselbe wird in alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt. Nach Markownikoff soll dazu Schwefelammonium erforderlich sein. Die Erscheinungen des Quecksilberbenzamid¹⁾ und des Quecksilberacetamids sind also völlig analog. Auch bei der trocknen Destillation bilden beide viel Säureamid zurück, ausserdem Wasser und Ammoniak, während Kohle und metallisches Quecksilber hinterbleiben. Das Quecksilberbenzamid bildet gleichzeitig Benzonnitril. —

183. A. Oppenheim und S. Pfaff: Beiträge zur Kenntniss der Terpene.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Indem wir die Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ (Terpene) aufzuklären versuchen dadurch, dass wir sie in Cymole $C_{10}H_{14}$ verwandeln und die Natur der letzteren durch das Studium ihrer Oxydationsprodukte bestimmen, setzen wir eine Arbeit fort, welche von Einem von uns begonnen²⁾, seither mehrere andere Chemiker zu ähnlichen Versuchen angeregt hat. Zum Ausgangspunkt der unserigen wählten wir ätherische Oele von möglichst verschiedenem botanischen Herkommen, die uns durch ihre Bereitung und durch ihren Ursprung die möglichst grossen Garantien der Reinheit gaben. Wir berichten zunächst über 4 derselben, über Tereben, Borneen, Geranien und Eucalypten.

Das Tereben unterscheidet sich bekanntlich vom Terpentinöl durch seinen thymianartigen Geruch, sein verschiedenes Verhalten gegen Chlorwasserstoff und durch die Abwesenheit des optischen Drehungsvermögens. Als Kennzeichen seiner Reinheit diene uns die letztere Eigenschaft, zu deren Beobachtung Hr. Scheibler die Freundlichkeit hatte, uns ein vorzügliches Saccharimeter zur Verfügung zu stellen. Es zeigte sich, dass eine einmalige Behandlung des Terpentinöls mit $\frac{1}{20}$ Theil Schwefelsäure nach der von Deville angegebenen Methode nicht völlig ausreichte. Eine zweite Behandlung wandelte es in völlig inactives Tereben vom Siedepunkt 161 bis 165⁰ um. Die geringe Menge Cymol, die nach Riban gleichzeitig gebildet wird, suchten wir durch

¹⁾ Hier mögen noch einige von Hrn. v. Czarnomsky und Oppenheim erhaltene Hg-bestimmungen des Quecksilberbenzamid₂ $Hg(C_7H_5ONH)_2$ angeführt werden, die dessen Natur ausser Zweifel setzen. Dieselben geschahen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff:

Theorie.	Gefunden.		
	I.	II.	III.
45.25	45.18	45.35	45.20.

²⁾ Diese Ber. V, 628 und VI, 915.