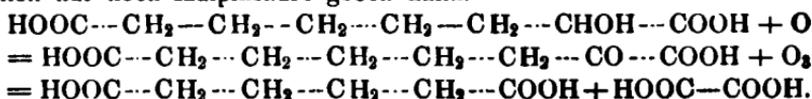


auch bei vorhandener α -Stellung der Hydroxylgruppe ohne Zwang. Jedenfalls wird zunächst die alkoholische Gruppe, ---CH(OH) , in die CO-Gruppe verwandelt, und diese spaltet sich nun zugleich mit der Carboxylgruppe als Oxalsäure ab, während der Rest bei der Oxydation nur noch Adipinsäure geben kann.



Jedenfalls ist diese Oxydation der Oxykorksäure zu Adipinsäure ein weiterer Beweis für die normale Constitution der Oxydationskorksäure, denn die Adipinsäure muss wegen ihrer Synthese aus β -Jodpropionsäure als eine normale Säure angesehen werden.

Stuttgart. Chemisches Laboratorium des Polytechnikums
(organisch-synthetische Abtheilung). März 1855.

162. L. Chasanowitz und Carl Hell: Ueber die Einwirkung des Broms auf Eugenol.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. März.)

Das Verhalten des Eugenols gegen Brom ist bis jetzt von Cahours¹⁾ und Wassermann²⁾ näher untersucht worden, ohne dass es den beiden gelang, bei dieser Reaktion fassbare Produkte zu erhalten. Cahours giebt an, dass sowohl das Eugenol als auch das Aethyleugenol mit Brom klebrige, zähe, nicht flüchtige Produkte, welche nicht gereinigt werden konnten, bilden. Von Wassermann wurde zwar aus Aethyleugenol und Brom eine krystallisirte Verbindung dargestellt, welche als das Dibromid des einfach gebromten Aethyleugenols, $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$, betrachtet werden muss. Dagegen gelang es ihm unter keinen Umständen aus dem Eugenol, auch nicht mittelst der von Ladenburg³⁾ bei der Darstellung eines krystallisirten Bromids des Anethols erfolgreich angewandte Methode — Eintröpfeln von Brom in die abgekühlte ätherische Lösung des Eugenols — eine krystallisirte Verbindung zu erhalten. Es resultirte stets eine dunkelbraune, dickflüssige Masse, welche weder entfärbt noch bei der stärksten Abkühlung krystallisirt erhalten werden konnte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 108, 320.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 383.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 94.

Trotz dieser zu einer Wiederholung der Versuche wenig einladenden Angaben haben wir, veranlasst durch analoge Untersuchungen mit dem Anethol, welche uns verhältnissmässig leicht zu krystallisirten Produkten führten und deren genauere Mittheilung in nächster Zeit erfolgen soll, auch die Einwirkung des Broms auf Eugenol in den Kreis unserer Beobachtungen gezogen, sind aber dabei zu ganz anderen Resultaten gelangt.

Nimmt man nur wenig Brom (1—2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Eugenol), so erhält man allerdings keine oder erst nach langer Zeit krystallisirende Produkte. Lässt man jedoch mindestens 3 Moleküle Brom auf 1 Molekül Eugenol einwirken, entweder dass man in einem verschlossenen Raum das Brom langsam von dem Eugenol absorbiren lässt oder besser, dass man in das mit dem gleichen Volumen Aether verdünnte Eugenol das Brom langsam eintropfen lässt, so erhält man nach kurzer Zeit eine feste harte Masse, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol von dunkel gefärbten schmierigen Produkten befreit und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten werden kann.

Sie bildet dann starkglänzende quadratische oder stumpfe rhombische Tafeln, welche zwischen $118-119^{\circ}$ schmelzen und in ihrer Zusammensetzung einem

Dibromeugenoldibromid, $C_6HBr_2(OCH_3)(OH)C_3H_5Br_2$, entsprechen.

Zwei Brombestimmungen ergaben:

66.50 und 66.46 pCt. Br;

die Formel $C_{10}H_{10}Br_4O_2$ verlangt: 66.4 pCt. Br.

Das Dibromeugenoldibromid ist in kaltem Alkohol und auch in Aether schwer löslich. Zinkstaub wirkt auf die heisse alkoholische Lösung sehr energisch ein unter Entziehung von 2 Atomen Brom. Es bildet sich Dibromeugenol, $C_6HBr_2(OCH_3)(OH)(C_3H_5)$, das in Alkohol sehr leicht löslich ist, und daher erst aus der ganz concentrirten alkoholischen Lösung herauskrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten seiner kalten alkoholischen Lösung wird es in schönen glänzenden prismatischen Krystallen des hexagonalen Systems erhalten. Es schmilzt gegen 59° . Eine Brombestimmung ergab: 49.56 pCt. Br. Die Formel $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ verlangt: 49.68 pCt. Br. Durch Brom wird es wieder in das ursprüngliche Dibromid verwandelt.

Eine genauere Untersuchung dieser Verbindungen und ihrer Derivate wird gegenwärtig im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Stuttgart. Chem. Laboratorium des Polytechnikums

(organisch-synthet. Abtheil.). März 1885.