

Die zweite Januar-Sitzung, welche den Gepflogenheiten der Gesellschaft gemäss am Montag, den 27. Januar stattfinden sollte, ist, weil auf diesen Tag Kaisers-Geburtstag fällt, auf Dienstag, den 28. Januar verlegt worden.

2. Zu Anfang des Jahres 1890 sind fünf und zwanzig Jahre verflossen, seitdem A. Kekulé seine folgenreiche Hypothese über die Constitution der aromatischen Verbindungen veröffentlicht hat. Der Vorstand beschliesst aus diesem Anlass am 11. März 1890 eine Kekulé-Feier zu veranstalten, zu welcher A. von Baeyer den Fest-Vortrag übernommen hat.

Eine aus den Herren: J. F. Holtz, E. Jacobsen, C. A. Martius, C. Scheibler, H. Wichelhaus und O. N. Witt bestehende Commission wird mit den Vorbereitungen dieser Feier betraut.

|                  |                    |
|------------------|--------------------|
| Der Vorsitzende: | Der Schriftführer: |
| J. Wislicenus.   | Ferd. Tiemann.     |

## Mittheilungen.

### 562. J. F. Eykman: Zur Constitution des Asarons.

(Eingegangen am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dem ätherischen Oele von *Asarum europaeum* sind zwei sauerstoffhaltige aromatische Körper aufgefunden worden, wovon namentlich der eine, das krystallinische, von Gräger entdeckte Asaron häufig Gegenstand von Untersuchungen war<sup>1)</sup>. Dieselben führten zu der Constitution:



Die Stellung der drei Methoxylgruppen sind durch die Forschungen Will's festgestellt worden, während die  $\text{C}_3\text{H}_5$ -Gruppe wahrscheinlich die *m-p*-Stellung der beiden benachbarten Methoxyle einnimmt, weil auch in dem zweiten, von Poleck und Petersen aufgefundenen

<sup>1)</sup> Butlerow und Rizza, diese Berichte XVII, 1159; XX, Ref. 222. Poleck und Petersen, diese Berichte XVII, 1415; XXI, 1057. W. Will, diese Berichte XXI, 614.

Bestandtheile zwei benachbarte Methoxyle neben einer  $C_3H_5$ -Gruppe vorhanden sind, welche in der Stellung 1:2:4 vorkommen.

Dieser zweite, flüssige Bestandtheil ist nämlich nach Petersen identisch mit Eugenolmethyläther,  $C_6H_3(OCH_3)_1(OCH_3)_2(C_3H_5)_4$ .

Das Nebeneinandervorkommen analog constituirter Verbindungen, welche nur um ein Mehrgehalt einer Methoxylgruppe im Asaron differiren, führt auch zu der Wahrscheinlichkeit, dass beide  $C_3H_5$ -Gruppen identisch sind. Weil nun im Eugenolmethyläther die normale Allylgruppe vertreten ist<sup>1)</sup>, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch im Asaron dieselbe Allylconstitution des  $C_3H_5$  vorliegt. In den Arbeiten der genannten Forscher findet sich aber diesbezüglich nicht die gewünschte Uebereinstimmung. Wiewohl immer von einer Allylgruppe die Rede ist und eine solche auch wegen der Identität des flüssigen Asarumbestandtheils mit Methyleugenol anzunehmen wäre, findet sich in den angegebenen Formeln meistens die Propenylgruppe (vergl. diese Berichte XXI, 615 und 1063). Der Grund hierfür liegt wohl in dem Fehlen genügender chemischer Thatsachen, welche mit Sicherheit auf die Constitution der  $C_3H_5$ -Gruppe schliessen lassen. Weil ich nun (diese Berichte XXII, 2746) in den optischen Verhältnissen ein einfaches Mittel fand, um zwischen Allyl und Propenyl zu entscheiden, so schien es mir erwünscht, auch das Asaron in dieser Richtung zu prüfen.

Zunächst habe ich eine Dampfdichtebestimmung des Asarons mit dem früher beschriebenen Apparat<sup>2)</sup> vorgenommen, weil Petersen<sup>3)</sup> die Möglichkeit erörtert, dass das Asaron anstatt einer  $C_3H_5$ - eine  $C_4H_7$ -Gruppe enthält.

$V_T = 0.2335$  L,  $V_t = 0.019$  L,  $w = 0.00005797$  L,  $P = 0.0327$  g,  $p = 14.171$  g,  $T = 232^\circ$ ,  $t = 31^\circ$ ,  $h = 54.2$  mm,  $H = 72.2$  mm, woraus sich berechnet nach der Formel:

$$D (H = 1) = 422.4 \frac{w}{p} \frac{1000 P}{\frac{V_T}{273 + T} + \frac{V_t + (h + H) w}{273 + t}}$$

$$D = 102.9 \text{ (ber. für } C_{12}H_{16}O_3, 104).$$

Um nun bezüglich der Dispersion des Asarons mit den früher (l. c.) für die Allyl- resp. Propenylgruppe gefundenen vergleichbare Zahlen zu erhalten, habe ich die Bestimmung der optischen Constanten nicht bei dem ziemlich hochliegenden Schmelzpunkt des reinen Asarons, sondern mit einem Gemische von 1 Theil Safrol und 1.841 Theilen Asaron vorgenommen. Die geschmolzene Mischung hielt sich bei mittlerer Tagetemperatur genügend lange klar, um die Bestimmung

1) Vergl. diese Berichte XXII, 14, 2736.

2) Diese Berichte XXII, 2754.

3) Diese Berichte XXI, 1063.

der Brechungsindices vornehmen zu können. Das spezifische Gewicht der flüssigen Mischung war bei der Temperatur, wobei die Bestimmungen geschahen, 1.104 (mittels der Schwimmethode), das des Safrols 1.105.

Mittelst des früher benutzten Prismas, dessen brechende Winkel =  $52^{\circ} 31' 5''$ , fand ich:

|                    | Ablenkungswinkel,<br>$\delta$ | Brechungswinkel,<br>$\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \delta)^1$ |                         |
|--------------------|-------------------------------|--|-------------------------|
| H $_{\alpha}$ (C.) | 34° 9' 50"                    | 43° 20' 27"  | n $_{\alpha}$ = 1.55128 |
| (D.)               | 34° 38' 55"                   | 43° 35' —  | n $_d$ = 1.55823        |
| H $_{\beta}$ (F.)  | 35° 54' 45"                   | 44° 12' 55"  | n $_{\beta}$ = 1.57619  |
| H $_{\gamma}$      | 37° 8' 40"                    | 44° 49' 52"  | n $_{\gamma}$ = 1.59314 |

woraus sich ergibt nach der zweigliedrigen Cauchy'schen Formel, aus n $_{\gamma}$  und n $_{\alpha}$  berechnet,

$$n_A = 1.51872.$$

Mit dem nämlichen Prisma und bei der gleichen Temperatur fand ich für Safrol:

|                    | $\delta$    | $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \delta)$ |                         |
|--------------------|-------------|--|-------------------------|
| H $_{\alpha}$ (C.) | 33° 5' 5"   | 42° 48' 5"                               | n $_{\alpha}$ = 1.53574 |
| (D.)               | 33° 26' 56" | 42° 59' 0"                               | n $_d$ = 1.54100        |
| H $_{\beta}$ (F.)  | 34° 22' 56" | 43° 27' 0"                               | n $_{\beta}$ = 1.55441  |
| H $_{\gamma}$      | 35° 11' 55" | 43° 51' 30"                              | n $_{\gamma}$ = 1.56606 |

woraus sich berechnet n $_A$  = 1.51215 und

|                                 | Mol.-Refr. <sup>2)</sup> Berechnet |      |  |
|---------------------------------|------------------------------------|------|--|
| (A - 1) M.-V.                   | 75.1                               | 74.9 | } C $_{10}$ H $_{10}$ O $_2$ = <sup>4</sup> ; M.-V. = 146.6. |
| $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}$ M.-V. | 44.0                               | 44.0 |  |
| $\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2}$ M.-V. | 46.1                               | 45.8 |  |

Aus diesen Data ergibt sich dann:

|                           | Asaronsafrol-Mischung | Safrol  |
|---------------------------|-----------------------|---------|
| (A - 1)                   | 0.51872               | 0.51215 |
| $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}$ | 0.30338               | 0.30015 |
| $\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2}$ | 0.32250               | 0.31424 |

<sup>1)</sup> In meiner früheren Mittheilung (diese Berichte XXII, 2736) finden sich nur die Ablenkungswinkel  $\delta$ , mit Ausnahme bei Isosafrol, wo an Stelle derer die Brechungswinkel  $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \delta)$  aus Versehen eingesetzt wurden.

<sup>2)</sup> Diese Zahlen stimmen genau mit den früher gefundenen überein. — Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 1885, IV, I, diese Berichte XXII, 2749.

Mit Hülfe der Gleichung:  $R \frac{p_1 + p_2}{d} = r_1 \frac{p_1}{d_1} + r_2 \frac{p_2}{d_2}$ , worin  $R$  die obigen Refractionswerthe  $A - 1$ ,  $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}$  und  $\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2}$ ,  $p$  die Mischungsgewichte und  $d$  die Dichten bedeuten, lassen sich nun die Molecular-Refractionen des reinen Asarons berechnen. Man findet dann:

|                                 | Mol.-Refr. | Berechnet mittelst<br>der Constanten |
|---------------------------------|------------|--------------------------------------|
| $(A - 1)$ M.-V.                 | 98.45      | 95.1                                 |
| $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}$ M.-V. | 57.5       | 56.6                                 |
| $\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2}$ M.-V. | 61.6       | 59.                                  |

Wie ersichtlich, sind die gefundenen Zahlen erheblich höher als die berechneten. Wenn dieses auch zum Theil auf die nicht strenge Gültigkeit obiger Gleichung zurückgeführt werden darf, so machen sie es doch sehr wahrscheinlich, dass nicht, wie zu erwarten war, die Allylgruppe, sondern Propenyl anwesend ist. Diese Annahme wird durch die Berechnung der Dispersionen völlig bestätigt.

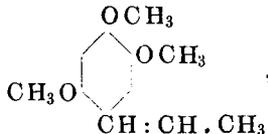
Wäre im Asaron eine Allylgruppe vorhanden, so würde nach dem früher Erörterten die Dispersion des Asaron-Safrol-Gemisches ungefähr der des Safrols gleich sein müssen. Anstatt dessen zeigte dieses Gemisch aber eine bedeutend höhere Dispersion. Berechnet man daraus die Dispersion des reinen Asarons nach der Gleichung:

$$\Delta \frac{P}{d} = \Delta_1 \frac{p_1}{d_1} + \Delta_2 \frac{p_2}{d_2} + \dots,$$

worin  $\Delta$  die Differenzen der Brechungsindices,  $H_\gamma - H_\alpha$  u. s. f. sind, so ergibt sich:

|                         | Asaron | Safrol |
|-------------------------|--------|--------|
| $H_\gamma - H_\alpha/d$ | 0.0436 | 0.0274 |
| $H_\beta - H_\alpha/d$  | 0.0256 | 0.0169 |
| $H_d - H_\alpha/d$      | 0.0071 | 0.0048 |

Vergleicht man diese Zahlen für Asaron mit den für die Allyl- und Propenylgruppe (l. c.) gegebenen, so zeigt sich eine derartige Uebereinstimmung, dass sie wohl keinen Zweifel lassen über die Propenylconstitution der  $C_3H_5$ -Gruppe. Das Asaron ist demnach Trimethoxypropenylbenzol,



worin nur die Stellung der Propenylgruppe noch der weiteren Beweisführung bedarf.

Ist nun der zweite, flüssige Bestandtheil des Asarumöls, wie Petersen angiebt, mit Methyleugenol identisch, so würde die vermuthete Analogie in der Constitution der  $C_3H_5$ -Gruppe beider Körper nicht mehr vorhanden sein. Andererseits scheint mir aus den Angaben Petersen's hervorzugehen, dass er die Bildung erheblicher Mengen Essigsäure bei der Oxydation, die Bildung eines Additionsproducts mit salpetriger Säure, zwar nicht als Beweise, jedoch zu Gunsten der Formel  $—CH:CH.CH_3$  gelten lassen will. Der Körper ist dann aber nicht mit Methyleugenol, sondern würde mit dem noch nicht dargestellten Methyläther des Iseugenols identisch sein. Die optische Prüfung könnte auch in diesem Falle leicht die gewünschte Aufklärung geben <sup>1)</sup>).

Amsterdam, den 25. November 1889.

**563. G. Ciamician und C. U. Zanetti: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Pyrrole.**

(Eingegangen am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem haben wir der Gesellschaft in einer ausführlichen Abhandlung <sup>2)</sup> einige Versuche mitgetheilt, welche die Annahme, dass das Pyrrol durch die Einwirkung von Hydroxylamin in das Succindialdoxim verwandelt werde, ausserordentlich wahrscheinlich erscheinen liessen. Den endgiltigen Beweis, dass in dem von Ciamician und Dennstedt entdeckten, bei  $173^{\circ}$  schmelzenden Körper wirklich das Oxim des Bernsteinsäurealdehyds vorliege, konnten wir jedoch damals nicht liefern. Zur Entscheidung dieser Frage boten sich zwei verschiedene Wege dar: erstens konnte durch die Darstellung des freien Aldehyds aus dem Oxim die Constitution dieses letzteren in unzweideutiger Weise festgestellt werden; zweitens waren aber auch aus dem Verhalten des  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrols gegen Hydroxylamin wichtige Aufschlüsse zu erwarten, denn bei unserer Auffassung der Reaction war in dem letzteren Falle die Bildung des schon beschriebenen Dioxims des Acetylacetons zu gewärtigen.

<sup>1)</sup> Ich beabsichtige eine Reihe anderer Körper in der angegebenen Richtung zu prüfen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1968.