

Orthochinon herleiten. Mir erscheint es aber wahrscheinlicher, dass die Färbung des Fluoresceins sowie seiner Salze auf den Fluoraning zurückzuführen ist. Obwohl das Fluoran selbst farblos ist, so können doch die Hydroxylderivate gefärbt sein, da ja bei dem Xanthon und dem Benzophenon einerseits und deren Oxyderivaten andererseits dieselbe Erscheinung auftritt. In Bezug auf Gefärbtsein ist zwischen Fluorescein und Phenolphtalein sowie der meisten Phtaleine ein grosser Unterschied. Der Uebergang des farblosen Phenolphtaleins in die intensiv gefärbten Salze findet durch Bernthsen's Ansicht eine befriedigende Erklärung und ist ja bei demselben eine chinonartige Atomlagerung möglich, da die Hydroxyle in Parastellung stehen. Die Färbung des Fluoresceins ist aber kaum von derjenigen der Salze verschieden. Auch die Beobachtungen von Friedländer¹⁾ über das Verhalten des Phenolphtaleins und des Fluoresceins in alkalischer Lösung gegen Hydroxylamin sprechen für eine Verschiedenheit der Constitution der Salze dieser beiden Phtaleine und gegen die chinonartige Natur des Fluoresceins.

7. O. Wallach: Ueber Oxymethylenverbindungen einiger Ketone der Terpenreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

In seiner interessanten und wichtigen Arbeit²⁾ über die Oxymethylenverbindungen und speciell den Oxymethylen-Campher zeigt Claisen, dass man Ketone, welche dem Carbonyl benachbartes Methylen — also die Gruppe CH_2CO — enthalten, leicht an ihrer Reactionsfähigkeit gegenüber dem Ameisenester erkennen könne: nur Substanzen, welche jene Gruppe aufweisen, lieferten ihm Oxymethylen-Verbindungen. Mit bereitwilliger Zustimmung des Hrn. Claisen, für welche ich ihm zu bestem Dank verbunden bin, sind nun hier einige Ketone der Terpenreihe auf ihr diesbezügliches Verhalten geprüft worden. Das Ergebniss dieser Versuche, welche ich gemeinsam mit meinem Privatassistenten Dr. Holste ausführte, soll im Folgenden kurz mitgetheilt werden³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 26, 172 und 2258.

²⁾ Diese Berichte 21, 1135, 1144; Ann. d. Chem. 281, 315.

³⁾ Ueber die Resultate der Versuche habe ich in der chem. Gesellschaft in Göttingen am 11. December berichtet. Veröffentlicht sollten dieselben erst später in Zusammenhang mit anderen Arbeiten werden. Einer Notiz in der Chemiker-Zeitung vom 26. December entnehme ich aber, dass Hr. von Baeyer das Hydrocarvon auch auf sein Verhalten gegen Ameisenester geprüft hat und das veranlasst mich, entgegen meiner ursprünglichen Absicht, zu der vorstehenden Mittheilung.

Oxymethylen-Carvon.

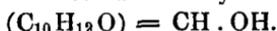
Genau nach der von Claisen l. c. gegebenen Vorschrift, wurde *d*-Carvon in ätherischer Lösung mit Amylformiat bei Gegenwart von Natrium in Umsetzung gebracht und das Reactionsproduct entsprechend verarbeitet. Es wurde — in ziemlich mangelhafter Ausbeute — eine in Alkali leicht lösliche, ausserordentlich veränderliche, bei 12 mm bei 132° siedende Flüssigkeit erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$.

Procente: C 74.16, H 7.87.

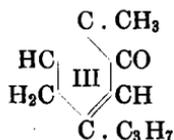
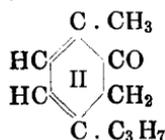
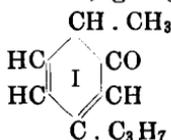
Gef. » » 74.04, 74.08, » 8.11, 8.03.

Die Analysen stimmen also auf ein Oxymethylencarvon

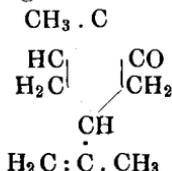


An der Luft verharzt dasselbe sehr leicht und es wollte bisher nicht gelingen, krystallisirte Umsetzungsproducte mit Säuren oder Basen daraus herzustellen. Mit Eisenchlorid liefert es eine tief violette Färbung.

Die Bildung des Oxymethylen-Carvons weist darauf hin, dass im Carvon die Gruppierung $COCH_2$ enthalten ist. Nun kommen, wie ich anderen Orts ¹⁾ gezeigt habe, für das Carvon drei Formeln in Betracht:



Goldschmidt schreibt dem Carvon Formel I zu, während v. Baeyer neuerdings ²⁾ Formel III für die Verbindung in Anspruch nimmt, beide Formeln tragen der eben mitgetheilten Thatsache aber nicht Rechnung. Formel II würde sie erklären, ist aber aus anderen Gründen weniger wahrscheinlich als I. Die Auffassung, dass Carvon ein α -Keto-Bihydro-*p*-Cymol sei, zu verlassen — wie einige Chemiker es jetzt thun — hat, meiner Ansicht nach, nicht eher Berechtigung, bis nachgewiesen ist, dass andere Formeln die glatteste und wichtigste Umformung des Carvons, nämlich die in Carvacrol ebenso gut erklären als die Ketohydrocymol-Formel es vermag. Von der letzthin von Wagner ³⁾ aufgestellten Formel ⁴⁾



¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 107.

²⁾ Diese Berichte 27, 814.

³⁾ Diese Berichte 27, 2270.

⁴⁾ Ich berichtige den augenscheinlichen Druckfehler den die Formel l. c. aufweist und schreibe sie vergleichbar mit den obigen.

wird man das wohl aber schwerlich behaupten können. Die Constitutionsbestimmung innerhalb der Terpengruppe bietet eben immer noch eigenthümliche Schwierigkeiten, die nur durch ein noch eingehenderes und umfassenderes Studium des Verhaltens der Verbindungen überwunden werden können.

Oxymethylenhydrocarvon.

Nach dem, was ich kürzlich über die Reduction des Carvons mitgetheilt habe¹⁾, ist das Hydrocarvon ein leicht zugänglicher Körper geworden. Die Verbindung ist daher von mir nach verschiedenen Richtungen näher untersucht worden und u. A. ist schon vor längerer Zeit ein flüssiges, bei 15 mm um etwa 115° siedendes Oxymethylen-derivat daraus dargestellt. Da ich, wie schon bemerkt, soeben aus der Chemikerzeitung ersehen habe, dass Hr. von Baeyer die Verbindung auch bereitet hat, verzichte ich auf eine Besprechung derselben.

Oxymethylenthujon.

Diese Verbindung bildet sich leicht und in ausgezeichneter Ausbeute, wenn man nach dem Verfahren von Claisen reines Thujon mit Natrium und Amylformiat in ätherischer Lösung versetzt. Das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Oxymethylenthujon erstarrt in der Kälte und schmilzt erst wieder bei etwa 40°. Der Siedepunkt wurde bei 16 mm bei 115–118° gefunden.

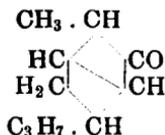
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_2$.

Procente: C 73.33, H 8.89.

Gef. » » 72.83 und 72.87, » 9.02 und 8.95.

Das krystallisirte Oxymethylenthujon verschmiert beim Liegen an der Luft schon nach wenigen Stunden, in zugeschmolzenen Röhren kann es gut aufbewahrt werden. Nach der Destillation im Vacuum kann das Präparat lange flüssig bleiben, erstarrt aber dann bei starker Abkühlung. Mit Eisenchlorid giebt es eine sehr intensive Reaction.

Die Formel:



welche Semmler jüngst für das Thujon (Tanacetone) aufgestellt²⁾ hat, verliert durch die Bildung des Oxymethylenthujon sehr an Wahrscheinlichkeit.

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 377.

²⁾ Diese Berichte 27, 896.

Verhalten des Fenchons.

Keine Verbindung ähnelt im allgemeinen Verhalten dem Campher so sehr wie das isomere Fenchon. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Substanzen hat sich nun in ihrem Verhalten gegen Amylformiat und Natrium herausgestellt. Unter den gleichen Bedingungen, unter denen z. B. Thujon ganz glatt in die Oxymethylen-Verbindung übergeht, konnte aus dem Fenchon keine alkali-lösliche Verbindung erhalten werden. Bei der entsprechenden Behandlung entstand zwar eine Substanz, welche mit Eisenchlorid eine Farb-reaction gab, aber in so untergeordneter Menge, dass ihre Bildung möglicherweise auf das Vorhandensein kleiner Verunreinigungen im angewandten Fenchon geschoben werden muss. Im Fenchon scheint eben die Gruppierung CH_2CO nicht vorhanden zu sein.

Andere Ketone sind wieder mit positivem Erfolg der Claisen-schen Reaction unterworfen worden. Die Versuche sind aber bisher nur in kleinem Maasstabe ausgeführt. Ich will daher für heute nur noch erwähnen, dass die mit Campher isomere Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, welche ich aus dem Oxydationsproduct des Terpeneols, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$, durch Behandlung mit Schwefelsäure erhielt¹⁾, die Reaction auch zeigt. Es ist das deshalb von Interesse, weil damit wiederum der Keton-charakter jener Verbindung bestätigt wird, der in allen ihren chemischen Reactionen hervortritt, während ihr physikalisches Verhalten sie als einen Alkohol (ein Carveol) erscheinen liess.

S. H. Kiliani: Ueber Maltol.

(Eingegangen am 7. Januar.)

Zur Ergänzung der früheren Publication theile ich noch die Resultate der krystallographischen Messung des Maltols mit, welche ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. Osann verdanke:

Maltol. Monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.5902 : 1 : 0.3996$

$\beta = 70^\circ 33' 40''$.

Habitus der Krystalle prismatisch oder tafelförmig nach $\{010\}$. Beobachtete Formen: $\infty \text{P} \infty \{010\}$, $\infty \text{P} \{110\}$, $\infty \text{P} 3 \{310\}$, $\infty \text{P} \frac{4}{3} \{340\}$, $\text{P} \infty \{011\}$, $\frac{1}{2} \text{P} \infty \{012\}$. Häufig Zwillinge nach $+ \frac{3}{4} \text{P} \infty$. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Optische Axen normalsymmetrisch.

Eine ausführlichere Mittheilung über diese Verhältnisse wird in Groth's Zeitschrift erscheinen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 122.