

sicht zu beachten hat, dass nur ganz kurz aufgeköcht wird, da sonst die Lösung sich färbt, erhält man den Körper in langen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 165°. Pesci fand den Schmp. 162°. Die Substanz besitzt basische Eigenschaften; sie löst sich leicht in verdünnten Säuren auf. Schwefelammonium bildet in der Kälte kein Schwefelquecksilber — zwei Reactionen, die gegen Pesci's Formulirung sprechen.

Beweisend für die Constitution ist Folgendes. Löst man die Verbindung in verdünnter Essigsäure und fällt mit Kochsalzlösung, oder schlämmt man sie in Wasser auf und kocht mit Kochsalzlösung, so erhält man ein und dasselbe Chlorid, das aus Chloroform, in welchem es schwer löslich ist, in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 225° unter Blaufärbung schmelzen. Denselben Schmelzpunkt geben Michaelis und Rabinerson für ihr aus *p*-Quecksilberdimethylanilin und Quecksilberchlorid erhaltenes *p*-Dimethylaminophenylquecksilberchlorid an. Zur sicheren Identificirung wurde ein Präparat nach dieser Vorschrift hergestellt; es erwies sich als vollkommen identisch mit unserer Verbindung. Somit ist der aus Dimethylanilin und Quecksilberacetat erhaltene Körper *p*-Dimethylaminophenylquecksilberacetat.

Ueber die Mercurirung von Phenolen und anderen aromatischen Verbindungen wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte Näheres mitgetheilt werden.

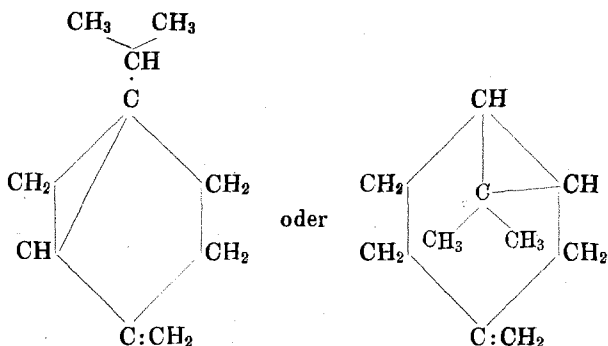
334. F. W. Semmler: Ueber Sabinen.

(Eingegangen am 21. Mai 1902; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Sadebaumöl befindet sich ein Terpen $C_{10}H_{16}$, über dessen Eigenschaften und Derivate ich im Mai 1900¹⁾ der Gesellschaft berichtete. Dieses Terpen war ein neuer Repräsentant dieser Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$; es war das erste streng bewiesene Pseudoterpen, welches also eine semicyclische Doppelbindung von Kohlenstoff nach dem Kern hin aufweist; auf Grund dieser eigenthümlichen Eigenschaft konnten die Pseudoterpene von den übrigen Terpenen abgetrennt werden. Bei dem systematischen Abbau des Sabinens wurde ohne Umlagerung als erstes Oxydationsproduct das Sabinenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, erhalten; dieses lieferte bei weiterer Oxydation die Sabinensäure, $C_{10}H_{16}O_3$, welche sich als α -Oxysäure erwies. Bei dem weiteren Abbau der Letzteren durch Oxydation mit Bleisuperoxyd wurde Sabinenketon, $C_9H_{14}O$, erhalten. Hierbei wurden also nur Reagentien in Anwendung gebracht, bei denen schlechterdings eine Umlagerung ausgeschlossen ist.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1455 [1900].

Aus den physikalischen Daten des Sabinens muss gefolgert werden, dass nur eine doppelte Bindung im Molekül enthalten ist, dass wir demnach das Sabinen zu den bicyclischen Terpenen rechnen müssen. Einen weiteren Einblick in die Constitution des Moleküls ergaben das Glykol $C_{10}H_{16}(OH)_2$ und die α -Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$; beide führten zu Abkömmlingen von Benzolderivaten, zum Dihydrocuminalkohol resp. zur Dihydrocuminsäure. Hieraus musste gefolgert werden, dass wir im Sabinen einen Sechsring, in *p*-Stellung eine Isopropyl- und Methylene-Gruppe vor uns haben. Unaufgeklärt blieb die Brückenbindung; wir konnten haben:

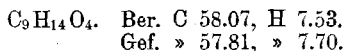


Im ersteren Falle haben wir es mit dem Tanacetontypus, im letzteren Falle mit dem Carontypus zu thun. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Sabinenketon, $C_9H_{14}O$, welches die Brückenbindung zweifellos noch intact enthält, näher untersucht.

Sabinenketon, $C_9H_{14}O$.

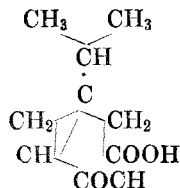
Bei der Oxydation des Sabinens mit Kaliumpermanganat erhält man beim Abtreiben der Oxydationsflüssigkeit mit Wasserdampf im Destillat unverändertes Sabinen und das Keton $C_9H_{14}O$, welche sich beide durch fractionirte Destillation trennen lassen, da das Sabinen bei ca. 163° und das Keton bei ca. 212° siedet. Der zweite Weg zur Darstellung dieses Ketons geht von der α -Oxysäure, $C_{10}H_{16}O_3$, aus, indem man Letztere mit Bleisuperoxyd oxydirt. Beide Ketone erweisen sich als identisch. Versucht man, das Keton mit Kaliumpermanganat zu oxydiren, so bleibt es, seiner gesättigten Natur wegen, diesem Oxydationsmittel gegenüber ziemlich beständig. Aeusserst glatte Resultate erhält man dagegen, wenn man mit alkalischer Bromlösung oxydirt. 10 g Keton wurden mit einem geringen Ueberschuss von deutlich alkalischer Bromlösung versetzt und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Alsbald scheidet sich Bromoform resp. Tetrabromkohlenstoff ab; in ca. 10 Minuten ist die ursprünglich gelbe Lösung ganz farblos und die Reaction beendigt. Zur Entfernung des

Bromofoms u. s. w. äthert man am besten aus, säuert die alkalisch-wässrige Lösung an und gewinnt die gebildete Säure durch Extraction mit Aether. Nach Abdestilliren des Aethers hinterbleibt dieselbe zunächst als Oel, welches jedoch nach kurzer Zeit zu einem Krystallkuchen erstarrt. Mehrere Male aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, ergeben sich schliesslich schneeweisse Krystalle, welche blätterartig erscheinen und mit einander verwachsen sind. Schmp. 142—143°.

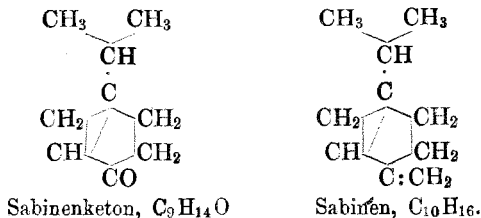


Titration: 0.1362 g Substanz verbrauchten 14.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH; eine Säure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ verlangt zweibasisch 14.64 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH.

Zweifellos liegt demnach eine zweibasische Säure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ vor; ihre sämtlichen Eigenschaften decken sich mit der Tanacetondicarbonensäure. Eine Probe beider Säuren vermischt, ergab keine Schmelzpunkterniedrigung, sondern schmolz glatt bei 142—143°. Für die Tanacetondicarbonensäure ist in verschiedener Weise der Beweis erbracht worden, dass ihre Constitution folgende ist:



Daraus folgt eindeutig, dass dem Sabinenketon, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, und dem Sabinen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, folgende Constitutionen zukommen:

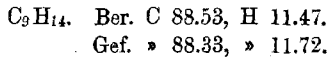


Alkalische Bromlösung hat sich demnach als vorzügliches Aufspaltungsmittel für cyclische Ketone erwiesen; auch in anderen Fällen, über welche ich späterhin berichten werde, hat dieselbe glatte Ringsprengungen bewirkt.

Kohlenwasserstoff C_9H_{14} .

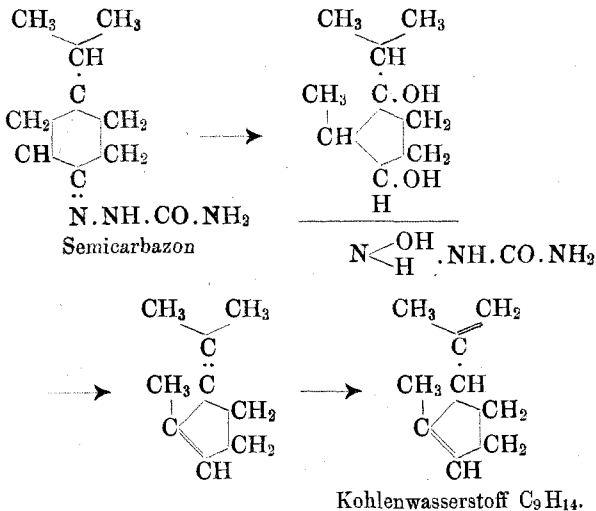
Bei dem Versuch, das Sabinenketon, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, durch das bei 135—137° schmelzende Semicarbazon hindurch zu reinigen, ergaben sich äusserst merkwürdige Resultate: es wurde nicht das erwartete Keton $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, sondern fast quantitativ ein Kohlenwasserstoff C_9H_{14} erhalten, 10 g Semicarbazon wurden mit einem Ueberschuss von

25-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade allmählich erwärmt. Nach 5 Minuten ist das Semicarbazon verschwunden, und ein Oel schwimmt auf der wässrigen Schicht. Man kühlt sofort ab und äthert aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches über Natrium 10 Minuten gekocht wurde; die Einwirkung des Letzteren ist äusserst gering. Sdp. 165—166°; spec. Gewicht bei 20° 0.839; $n_D = 1.4732$.



Molekularrefraction: Gef. 40.9. Ber. für C_9H_{14} mit zwei doppelten Bindungen 40.6.

Aus dem gesättigten Keton $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ ist demnach ein doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoff entstanden. Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol blieb derselbe unverändert; daraus folgere ich, dass derselbe die beiden doppelten Bindungen nicht benachbart enthält. Bei allen bisherigen Spaltungen von Semicarbazonen durch Säuren wurden die Ketone in besonders reinem Zustande ohne wesentliche Reduction regenerirt. Das auffallende Verhalten des Sabineton-Semicarbazons ist nur so zu erklären, dass sich das erste Molekül Wasser regelrecht bei der Spaltung anlagert, das zweite Molekül Wasser dagegen lässt nicht die Hydroxylgruppe an den Kern treten, sondern das Wasserstoffatom, indem diese eigenthümliche Orientirung hervorgerufen wird durch Sprengung des Dreiringes, durch Anlage eines neuen Moleküls Wasser in Gestalt von Hydroxyl und Wasserstoff; alsdann finden natürlich die regelrechten Abspaltungen von Wasser statt. Folgende Formelbilder erläutern den Vorgang:



Dem Kohlenwasserstoff gebe ich diese Constitution, einmal weil, wie oben gezeigt, die doppelten Bindungen nicht benachbart stehen können, ausserdem weil wir zweifellos eine Analogie mit dem Uebergang von Tanaceton in Isothujon haben. Die weitere Untersuchung wird hierüber Aufklärung geben. Wir besitzen in diesem Kohlenwasserstoff den ersten Fünfring mit zwei doppelten Bindungen, und zwar mit dem Limonentypus des Sechsringsystems.

Sabinenalkohol, $C_9H_{16}O$.

Reducirt man das Sabinenketon, $C_9H_{14}O$, in bekannter Weise mit Natrium und Alkohol, so erhält man einen Alkohol, dessen Analysen auf $C_9H_{16}O$ hiiweisen. Daneben entsteht zweifellos $C_9H_{18}O$. Wir hätten demnach den ersten bekannten Fall, dass sich ein Dreiring, der neben einer Ketogruppe steht, analog verhält einer doppelten Bindung, dass also auch hierin grosse Analogie besteht in den Bindungsverhältnissen eines Dreirings und einer doppelten Bindung. Die Untersuchung über diese Verhältnisse wird fortgesetzt.

Bei dem Versuch, den Alkohol $C_9H_{16}O$ mit Bichromat und Schwefelsäure rückwärts zum Keton zu oxydiren, wurde nur wenig Keton erhalten, der grösste Theil wurde durch die Säure in obigen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} verwandelt.

Greifswald, im Mai 1902.

335. C. Neuberg und W. Neimann: Eine Methode zur Isolirung von Aldehyden und Ketonen.

(Aus dem chemischen Labor. des Patholog. Instituts der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung am 20. Januar von Hrn. C. Neuberg.]

(Eingegangen am 27. Mai 1902.)

Die üblichen Verfahren zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen, wie Ueberführung in Hydrazone, Oxime, Bisulfit- oder Ammoniak-Verbindungen etc., beruhen auf der Krystallisationsfähigkeit oder Destillirbarkeit der Condensationsproducte. Im Folgenden beschreiben wir eine Methode, die frei von diesen Voraussetzungen ist; sie gründet sich auf die Fähigkeit der Thiosemicarbazone genannter Substanzen, $(R')(R)C:N.NH.CS.NH_2$, mit einer Reihe von Schwermetallen unlösliche Salze zu bilden. Der Vortheil dieses Verfahrens liegt darin, dass die Thiosemicarbazone — sie mögen fest oder flüssig sein — selbst nicht isolirt zu werden brauchen, dass sie in Form der Metallsalze aus Gemischen mit anderen Substanzen ab-