

Lösung nur dieselbe braune Verbindung, welche Petersen durch Abdampfen einer flusssäuren Lösung von Vanadinsäure beobachtet hat.

Aus der Schmelze von Fluorlithium und Vanadinsäure konnte ebenso wenig ein wohldefinierter Körper erhalten werden.

Versetzt man schliesslich eine Lösung von  $3(\text{NH}_4)\text{Fl} \cdot \text{VO}_2 \cdot \text{Fl}$  mit Lithiumchlorid, so bleibt dieselbe zunächst klar gelb, scheidet aber nach einiger Zeit Lithiumfluorid aus. Auf diese Reaction wird a. a. O. noch zurückgekommen werden.

Die Untersuchung über den sterischen Einfluss der Componenten auf die Beständigkeit und Existenzfähigkeit der Halogendoppelsalze wird fortgesetzt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

### 230. C. Hell und H. Bauer: Ueber aromatische Propenverbindungen.

[II. Mittheilung: Ueber *o*-Anethol.]

(Eingegangen am 4. April 1903.)

In der letzten Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir die bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die verschiedenen Bromide des *p*-Anethols, Isoeugenols und Isosafrols bei früheren Untersuchungen gemachten Erfahrungen genau beschrieben und zugleich die von uns ausgeführte Untersuchung einer derartigen Einwirkung auf das Dibromid des Phenylpropens mitgetheilt. Aus dieser Zusammenstellung hat sich ergeben, dass die Bromide der drei genannten ungesättigten Phenoläther bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat gebromte Propyläther,  $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ , liefern, welche erst beim Erhitzen unter Alkoholabspaltung in die  $\beta$ -Brompropenylverbindungen,  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_3$ , übergehen. Weiterhin geben dieselben bei der Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat Propenyläther,  $\text{R} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , welche durch die hydrolytische Wirkung von verdünnten Säuren sich in Ketone umwandeln. Eine Einschränkung erfährt diese Reaction dadurch, dass die Tendenz zur Bildung der gebromten Propyläther durch die Vermehrung der Anzahl der Bromatome im Benzolkern zurückgedrängt wird und dafür die Bildung von  $\beta$ -Brompropenylverbindungen bevorzugt wird.

Beim Phenylpropendibromid hat sich die Bildung eines derartigen Aethers nicht nachweisen lassen. Es wurde bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat ohne Zwischenproduct die  $\beta$ -Brompropenylverbindung erhalten, während bei der Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat eine weitergehende Bromwasserstoffabspaltung nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 206 [1903].

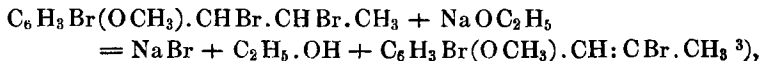
erzielt werden konnte; es resultirte auch hierbei die  $\beta$ -Brompropenylverbindung neben harzigen Polymerisationsproducten.

Wir zogen nun das *o*-Anethol in den Bereich unserer Untersuchungen, da bei demselben, als einem Isomeren des *p*-Anethols, eine vergleichende Beobachtung des Reactionsverlaufs ermöglicht ist.

Dieses *o*-Anethol, welches in *o*-Stellung zur Propengruppe eine Methoxygruppe enthält, lässt sich nach der von Klages<sup>1)</sup> abgeänderten Grignard'schen Methode<sup>2)</sup> mit Magnesium und Jodäthyl aus dem Methylsalicylaldehyd verhältnissmässig leicht herstellen. Leider ist es bis jetzt noch nicht möglich gewesen, ein *o*-Anetholdibromid zu erhalten, da sich selbst bei vorsichtigstem Bromiren kein reines Präparat erhalten liess.

Ein Monobrom-*o*-anetholdibromid entsteht dagegen sehr leicht beim Bromiren in ätherischer oder chloroformischer Lösung. Das Dibrom-*o*-anetholdibromid lässt sich durch die gewöhnliche Bromirung, Eintropfen von Brom zu dem *o*-Anethol in Chloroformlösung in berechneten Mengen, nicht erhalten, da die Bromirung auf diese Weise nur bis zum Monobrom-*o*-anetholdibromid geht. Eine weitergehende Einwirkung von Brom wurde aber dadurch erzielt, dass man das *o*-Anethol unter Ausschluss eines Lösungsmittels direct in überschüssiges Brom ohne Kühlung in kleinen Portionen eintrug.

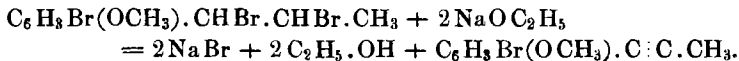
Das Monobrom-*o*-anethol liefert nun bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat die  $\beta$ -Brompropenylverbindung unter Abspaltung von Bromwasserstoff nach der Gleichung



ohne dass dabei auch nur intermediär die Bildung eines gebromten Propyläthers nachgewiesen werden konnte.

Dieses  $\beta$ -Brompropenyl-*o*-methoxybenzol addirt sehr leicht ein weiteres Molekül Brom und liefert eine Verbindung, welche drei Bromatome in der Seitenkette enthält, von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{OCH}_3).\text{CHBr}.\text{CBr}_2.\text{CH}_3$ .

Bei der Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat tritt doppelte Bromwasserstoffabspaltung ein, und es resultirt ein Allylen-derivat:



1) Diese Berichte 35, 2634 [1902].      2) Compt. rend. 180, 1322.

3) Es mag dahingestellt bleiben, ob sich die Bromwasserstoffabspaltung zwischen dem  $\alpha$ -Brom und dem  $\beta$ -Wasserstoff, oder, wie es vielleicht bekannter Erfahrungen entsprechender ist, zwischen dem  $\beta$ -Brom und dem  $\alpha$ -Wasserstoff vollzieht.

Bei dem Dibrom-*o* anetholdibromid verläuft die Reaction in gleicher Weise. Bei dem entsprechenden Derivat des *p*-Anethols war es zwar auch nicht möglich, einen gebromten Propyläther zu erhalten, dagegen zeigt die hierbei resultirende  $\beta$ -Brompropenylverbindung die in der letzten Mittheilung schon erwähnte Aufnahmefähigkeit für Luftsauerstoff unter Uebergang in ein gebromtes Keton, was mit starker Luminescenzerscheinung verknüpft ist. Ein derartiges Verhalten konnte bei der  $\beta$ -Brompropenylverbindung des Dibrom-*o*-anethols nicht beobachtet werden. Dieselbe verändert sich selbst bei längerem Stehen unter stetem Luftzutritt nicht.

Im ferneren Gegensatz zu dem Verhalten des Dibrom-*p*-anetholdibromids steht die Bildung eines Allylderivats bei der Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat auf das Dibrom-*o*-anetholdibromid. Beim Dibrom-*p*-anetholdibromid ist nur die Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff zu beobachten, das zweite Brom konnte bis jetzt durch überschüssiges Natriumäthylat noch nicht abgespalten werden. Beim Dibrom-*o*-anetholdibromid ist dagegen eine doppelte Bromwasserstoffabspaltung allerdings bedeutend schwieriger zu erzielen, und damit die Bildung eines Allylderivates zu beobachten.

Durch frühere Arbeiten von Hell und von Günther <sup>1)</sup> wurde, hauptsächlich beim *p*-Anethol, schon gezeigt, dass Wasser, Aethylalkohol und Anilin mit den Bromiden dieser Verbindung leicht reagiren. Bei der Einwirkung von Wasser tritt an Stelle des einen Bromatoms eine Hydroxylgruppe, bei Alkohol tritt eine Bromwasserstoffabspaltung ein und bei Anilin wird ein Bromatom gegen den Anilinrest ausgetauscht. Diese Reactionsfähigkeit konnte bei den Bromiden des *o*-Anethols nicht beobachtet werden; dieselben lassen sich z. B. aus Alkohol unverändert umkrystallisiren.

Es ergibt sich hieraus die Thatsache, dass die Reactionsfähigkeit der vom *o*-Anethol sich ableitenden Bromide wesentlich abweicht von derjenigen derselben Bromide der genannten, die Methoxygruppe in *p*-Stellung enthaltenden Verbindungen.

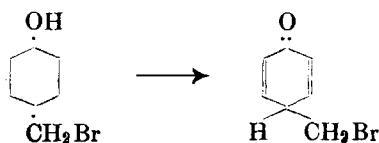
Aus den experimentellen Untersuchungen geht ferner hervor, dass die Reactionsfähigkeit der Bromatome und die Bildung des gebromten Propyläthers resp. des Propenyläthers in engstem Zusammenhange stehen. Bei allen denjenigen Verbindungen, bei welchen die Bromatome nicht diese grosse Reactionsfähigkeit zeigen, vollzieht sich die Einwirkung von Natriumäthylat in einer Bromwasserstoffabspaltung und nicht in einer Bildung der erwähnten Aether. Am deutlichsten lässt sich dies beim *p*-Anethol verfolgen. Beim *p*-Anetholdibromid und beim Monobrom-*p*-anetholdibromid sind die Bromatome in der

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 195.

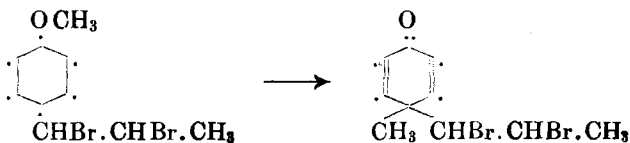
erwähnten Weise reactionsfähig und wirkt Natriumäthylat unter Bildung von gebromtem Propyläther resp. Propenyläther auf dieselben ein. Beim Dibrom-*p* anetholdibromid ist keine Bildung der Aether bei der Einwirkung von Natriumäthylat, sondern Bromwasserstoffabspaltung zu beobachten, zugleich aber zeigt diese Verbindung auch keine Reactionsfähigkeit gegen Wasser, Alkohol etc.; sie kann vielmehr aus Alkohol ohne Veränderung umkrystallisirt werden.

Vergleicht man die Reactionsfähigkeit dieser Bromide des *p*-Anethols etc. mit derjenigen, welche Auwers<sup>1)</sup> und Zincke<sup>2)</sup> bei den Pseudobromiden der *p*-alkyilirten Phenole beobachtet haben, so findet man, dass eine gewisse Aehnlichkeit zwischen den betreffenden Verbindungen vorhanden ist. Für diese Pseudobromide wurden sowohl von Zincke, wie von Auwers verschiedene Formeln aufgestellt, welche aber alle das chemische Verhalten dieser Verbindungen nicht erschöpfend erklären. Sie laufen sämmtlich darauf hinaus, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe eine grosse Beweglichkeit zeigt.

Z. B.



Unsere Untersuchungen haben nun das Auffallende ergeben, dass nicht nur gewisse Bromverbindungen der freien Phenole, sondern auch die ihrer Aether eine derartige Reactionsfähigkeit besitzen; dies dürfte auch für die Beurtheilung des Reactionsverlaufs bei unseren Bromiden von Einfluss sein. Will man die Reactionsfähigkeit des Anetholdibromids beispielsweise durch eine entsprechende Formel ausdrücken, so könnte man gemäss der von Zincke für die Pseudobromide angenommenen Chinonformel eine solche von der Form annehmen:



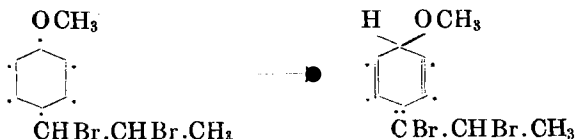
Dieser Formulirung würde eine Wanderung des Methyls der Methoxygruppe zu Grunde liegen, welche bis jetzt ohne Analogie dastände, aber der Chinonformel der Pseudobromide entsprechen würde.

Eine weitere Formel vom Chinontypus könnte man derartig ableiten, dass man annehmen würde, ein Wasserstoffatom der Propyl-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 203 [1898].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 320, 145 [1901].

gruppe würde eine Wanderung ausführen. Man würde dann zu folgender Formel gelangen:



Auch diese Formel wäre ohne Analogie, allein man könnte hier annehmen, dass die durch die Häufung der Bromatome stark negativ wirkende Seitenkette die Veranlassung zum Chinontypus im Benzolringe geben würde.

Wir sind gegenwärtig mit dem weiteren und eingehenderen Studium der ungesättigten Phenoläther beschäftigt, und werden auf die Formulierung dieser in so auffallender Weise reagirenden Verbindungen in nächster Zeit noch eingehender zurückkommen.

### Experimenteller Theil.

#### *o*-Anethol.

Der als Ausgangsmaterial dienende Methylsalicylaldehyd wurde etwas abweichend von den seitherigen Vorschriften folgendermaassen hergestellt. 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd wurde zu 1 Mol.-Gew. Natrium-methylat in methylalkoholische Lösung gebracht und mit einem grossen Ueberschusse von Jodmethyl bei Quecksilberabschluss unter Druck so lange gekocht, bis das ausgeschiedene Natriumsalz des Salicylaldehyds vollständig gelöst war. Der Methylalkohol und das überschüssige Jodmethyl wurden abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und verdünnter Natronlauge so lange gewaschen, bis der freie Salicylaldehyd entfernt war, was daraus ersichtlich war, dass das Waschwasser keine gelbe Färbung mehr zeigte. Mit Aether extrahirt, getrocknet und nach dem Entfernen des Aethers destillirt, ging bei 236° der Methylsalicylaldehyd als ein schwach gelb gefärbtes Oel über. Die Ausbeute betrug ca. 75 pCt. der Theorie.

Aus diesem Methylsalicylaldehyd wurde das *o*-Anethol nach der von Klages für Herstellung von Styrolen angegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> hergestellt. 10 g Magnesiumspähne wurden in 66 g Jodäthyl und ca. 250 g Aether gelöst und zu dieser Lösung nach und nach 27 g Methylsalicylaldehyd zufließen gelassen. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand ca. 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das *o*-Anethol mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2634 [1902].

und Entfernen des Aethers der Destillation unterworfen, ging das *o*-Anethol bei 222° über. Es bildet ein nahezu farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel. Die Ausbeute betrug ca. 70 pCt. der Theorie.

#### Monobrom-*o*-Anetholdibromid.

Wie schon erwähnt, konnte bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. *o*-Anethol kein einheitliches Product erhalten werden. Es wurden deshalb zu 1 Mol.-Gew. *o*-Anethol in chloroformischer Lösung 2 Mol.-Gew. Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, unter stetem Umrühren und bei guter Kühlung langsam zufließen lassen. Nach einigem Stehen erstarrte die ganze Masse und konnte aus Alkohol und Petroläther umkrystallisirt werden. Es wurden hierbei feine, farblose Nadeln vom Schmp. 84—85° erhalten, welche in Alkohol, Aceton, Aether und Petroläther leicht und unzersetzt löslich waren. In Wasser waren sie unlöslich, wurden aber auch nicht von demselben verändert.

0.2816 g Sbst.: 0.3219 g CO<sub>2</sub>, 0.0667 g H<sub>2</sub>O. — 0.1831 g Sbst.: 0.2667 g AgBr. — 0.2306 g Sbst.: 0.3378 g AgBr.

Monobrom-*o*-Anetholdibromid, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br(OCH<sub>3</sub>).CHBr.CHBr.CH<sub>3</sub>.

Ber. C 31.01, H 2.84, Br 62.02.

Gef. » 31.20, » 2.65, » 61.99, 62.34.

#### Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Monobrom-*o*-Anetholdibromid.

20 g dieses Tribromids, in absolutem Alkohol gelöst, wurden zu einer Lösung von 1 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol zugegossen und so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die alkalische Reaction verschwunden war. Hierzu waren ca. 1½ Stunden erforderlich. Der Alkohol wurde nun abdestillirt, der Rückstand mit Wasser zersetzt und das sich hierbei abscheidende Oel mit Aether extrahirt. Das auf diese Weise erhaltene Oel wurde im Vacuum der Destillation unterworfen. Es ging die Brompropenylverbindung des Monobrom-*o*-Anethols bei 160—162° und 10 mm Druck als ein hellgelbes, geruchloses Oel über.

0.2959 g Sbst.: 0.4247 g CO<sub>2</sub>, 0.0815 g H<sub>2</sub>O. — 0.4625 g Sbst.: 0.5680 g AgBr.

Brompropenylverbindung des Monobrom-*o*-Anethols, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br(OCH<sub>3</sub>)CH:CHBr.CH<sub>3</sub>.

Ber. C 39.22, H 3.27, Br 52.29.

Gef. » 39.15, » 3.08, » 52.26.

Zu 1 Mol.-Gew. dieser Brompropenylverbindung, in Chloroform gelöst, wurde 1 Mol.-Gew. Brom unter guter Kühlung zufließen gelassen, wobei sofortige Absorption des Broms ohne Bromwasserstoffentwicklung

eintrat. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein dickflüssiges Oel, das beim Anreiben mit Alkohol erstarrte. Aus Petroläther umkrystallisirt, wurde ein Monobrom-*o*-Anetholtribromid erhalten, welches in schönen, würfelförmigen Krystallen krystallisirte. Dasselbe besitzt den Schmp. 105—106° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroin.

0.1079 g Sbst.: 0.1732 g AgBr.

Monobrom-*o*-Anetholtribromid,  $C_6H_3Br(OCH_3).CHBr.CBr_2.CH_3$ .

Ber. Br 68.66. Gef. Br 68.31.

#### Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat auf das Monobrom-*o*-Anetholdibromid.

10 g Tribromid, in absolut alkoholischer Lösung, wurden zu einer Lösung von 2 g metallischem Natrium in 80 g absolutem Alkohol gebracht und ca. 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand im Oelbade noch ca. 6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt, schied sich ein Oel ab, welches mit Aether extrahirt und im Vacuum der Destillation unterworfen wurde. Das Allylenderivat des Monobrom-*o*-Anethols ging bei 148—149° und 10 mm Druck als ein schwach hellgelb gefärbtes Oel über.

0.1279 g Sbst.: 0.2505 g  $CO_2$ , 0.0491 g  $H_2O$ . — 0.4038 g Sbst.: 0.3351 g AgBr.

Allylenderivat des Monobrom-*o*-Anethols,  $C_6H_3Br(OCH_3).C:C.CH_3$ .

Ber. C 53.33, H 4.00, Br 35.55.

Gef. » 53.44, » 4.29, » 35.31.

Zu einem Mol.-Gew. dieses Allylenderivates, in Chloroform gelöst, wurden 2 Mol.-Gew. Brom zuziessen gelassen. Zuerst wurde das Brom mit Leichtigkeit absorbirt, nach einiger Zeit war aber keine Absorption mehr zu beobachten. Es wurde nun das überschüssige Brom auf dem Wasserbade entfernt, das zurückgebliebene Oel mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es bildete dann ein gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

0.3105 g Sbst.: 0.4502 g AgBr.

Dibromid des Allylenderivates,  $C_6H_3Br(OCH_3).CBr:CBr.CH_3$ .

Ber. Br 62.28. Gef. Br 61.71.

Es ist also hieraus ersichtlich, dass das Allylenderivat nur 1 Mol. Brom addirt, wie dies ja auch schon öfters beobachtet worden ist.

#### Dibrom-*o*-anetholdibromid.

10 g *o*-Anethol wurden zu 14 ccm Brom ohne jedes Verdünnungsmittel und ohne Kühlung in kleinen Portionen zuziessen gelassen. Es

tritt eine heftige Bromwasserstoffentwicklung auf, und zugleich erwärmt sich das Reaktionsgemisch heftig. Ist alles zugegeben, so werden der Bromwasserstoff und das überschüssige Brom durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt. Es hinterbleibt eine helle, dickflüssige Masse, welche nach dem Erkalten beim Anreiben mit Methylalkohol zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus Petroläther oder Alkohol umkrystallisirt; sie bilden farblose, reguläre Würfel, welche sich in Petroläther, Chloroform, Aceton und Alkohol leicht lösen. In Wasser sind sie unlöslich.

0.4031 g Sbst.: 0.3791 g CO<sub>2</sub>, 0.0930 g H<sub>2</sub>O. — 0.3050 g Sbst.: 0.4929 g AgBr. — 0.4295 g Sbst.: 0.6929 g AgBr.

Dibrom-*o*-anetholdibromid, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>).CHBr.CHBr.CH<sub>3</sub>.

Ber. C 25.75, H 2.14, Br 68.67.

Gef. » 25.65, » 2.58, » 68.77, 68.65.

#### Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf das Dibrom-*o*-anetholdibromid.

10 g Tetrabromid wurden in absolut-alkoholischer Lösung einer Lösung von 0.5 g metallischem Natrium in 40 g absolutem Alkohol zugesetzt und diese Mischung am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die alkalische Reaction verschwunden war. Hierzu waren ungefähr 1½ Stdn. erforderlich. Der Alkohol wurde dann abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Es schied sich ein dickflüssiges Oel ab, welches in Aether aufgenommen und, nach dem Verdunsten desselben, im Vacuum destillirt, bei 172—173° und 10 mm Druck überging. Das Destillat bildet ein nahezu farbloses, ziemlich dickflüssiges, geruchloses Oel, das sich beim Stehen an der Luft nicht verändert.

0.4953 g Sbst.: 0.5725 g CO<sub>2</sub>, 0.1113 g H<sub>2</sub>O. — 0.3191 g Sbst.: 0.4639 g AgBr.

Brompropenylverbindung des Dibrom-*o*-anetholbromids,

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>).CH:CBr.CH<sub>3</sub>. Ber. C 31.17, H 2.33, Br 62.34.

Gef. » 31.53, » 2.51, » 61.86.

Diese Verbindung nimmt Brom ohne Entwicklung von Bromwasserstoff mit grosser Leichtigkeit auf und bildet dann ein hellgelbes, dickflüssiges Oel, welches trotz aller Versuche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Es wurde deshalb das Oel mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0.1493 g Sbst.: 0.2556 g AgBr.

Dibrom-*o*-anetholtribromid, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>).CHBr.CBr<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.

Ber. Br 73.39. Gef. Br 72.85.



Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat auf das  
Dibrom-*o*-anetholdibromid.

10 g Tetrabromid wurden in absolut-alkoholischer Lösung mit einer Lösung von 3 g metallischem Natrium in 100 g absolutem Alkohol gelöst, genau in der beim Monobrom-*o*-anetholdibromid beschriebenen Weise erst im Wasserbade und dann im Oelbade behandelt. Nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, schied sich ein dickflüssiges Oel ab, welches mit Aether extrahirt und nach dem Abdestilliren desselben im Vacuum der Destillation unterworfen wurde. Das Allylenderivat des Dibrom-*o*-anethols ging als ein farbloses, dickflüssiges, geruchloses Oel bei 165—166° und 10 mm Druck über.

0.2130 g Sbst.: 0.3062 g CO<sub>2</sub>, 0.0502 g H<sub>2</sub>O. — 0.2692 g Sbst.: 0.3351 g AgBr.

Allylenderivat des Dibrom-*o*-anethols, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>).C:C.CH<sub>3</sub>.

Ber. C 39.44, H 2.63, Br 52.63.

Gef. » 39.21, » 2.82, » 52.97.

Auch dieses Allylenderivat nimmt mit Leichtigkeit 1 Mol. Brom auf, ist aber zu einer weiteren Bromaufnahme nicht befähigt. Es wurde deshalb genau ebenso behandelt wie das Allylenderivat des Monobrom-*o*-anethols. Das Dibromid bildet dann ebenfalls ein dickflüssiges, geruchloses Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

0.1458 g Sbst.: 0.2386 g AgBr.

Dibromid des Allylenderivates, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)CBr = CBr.CH<sub>3</sub>.

Ber. Br 68.96. Gef. Br 69.64.

Stuttgart, März 1903. Kgl. Techn. Hochschule, Laboratorium für allgem. Chemie.

231. Carl Neuberg: Ueber die Spaltung von racemischen  
Aldehyden und Ketonen.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium d. Pathologischen Instituts d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. April 1903.)

Für die Zerlegung racemischer Aldehyde und Ketone sind bisher nur biologische Methoden in Benutzung. Allein dieselben stellen keine allgemeine Reactionen dar, indem sie sich bei den bekannten Configurationsbeziehungen zwischen Ferment und seinem Angriffsobject nur in speciellen Fällen verwirklichen lassen. Diese Beschränkung zeigt sich besonders in der Kohlehydratreihe. Nur ein einziges Ferment ist bei den Zuckern selbst für den genannten Zweck bekannt,