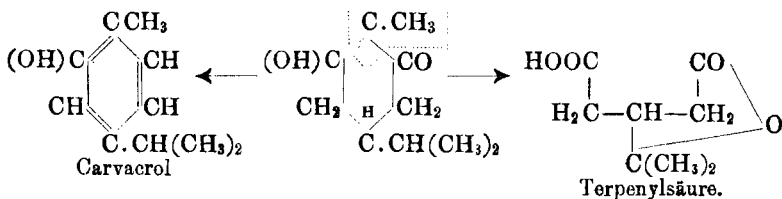


595. L. Balbiano und V. Paolini: Reactionen von Mercuriacetat gegenüber Terpenen und Verbindungen, die die Gruppe  $C_3H_5$  enthalten.

[II. Mittheilung.]

(Eingeg. am 1. October 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Unsere vorjährigen Untersuchungen<sup>1)</sup> über die »Oxydationen mit Mercuriacetat« haben wir fortgeführt und können sie zunächst bezüglich der Constitution der aus *l*-Pinen erhaltenen Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2$  ergänzen. Auf Grund der vorjährigen Versuchsergebnisse konnten wir schliessen, dass die beiden Sauerstoffatome der Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2$  in verschiedener Bindungsform im Molekül enthalten sind, eines als Carbonyl — denn es lässt sich aus der Verbindung ein Oxim und ein Semicarbazon gewinnen —, das Zweite als Hydroxyl, da die Verbindung mit Phenylisocyanat ein charakteristisches Additionsproduct liefert. Ferner war im Molekül der Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2$  eine Aethylenbindung anzunehmen, und es war ausserdem erwiesen, dass das Carbonyl einer Keto- und nicht einer Aldehyd-Gruppe angehörte. Die dieses Jahr fortgeführten Untersuchungen haben nun gezeigt, dass die Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2$  beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure fast vollständig in Carvacrol,  $C_{10}H_{14}O$ , übergeht. Die Identität beider Verbindungen ergibt sich aus den Analysen, den physikalischen Constanten, den Färbereactionen des Eisenchlorids und einem Vergleich der bezüglichen Benzoylderivate. Die Umwandlung der Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2$  in Carvacrol ist nun für die Stellung des Hydroxyls beweisend, während ihre Oxydation zur Terpenylsäure dazu dient, die Stellung des Carbonyls zu bestimmen:



Das Oxydationsproduct von *l*-Pinen und Mercuriacetat ist darnach ein Hydroxylderivat des  $\Delta^6$ -Menthen-2-ons, das C. Harries<sup>2)</sup> durch Reduction von Hydrobromcarvon erhielt, und als  $\Delta^6$ -(6)-Oxymenthen-2-on zu bezeichnen.

Stud. G. Vespignani hat in gleicher Weise eine Probe *d*-Pinen aus russischem Terpentinöl oxydirt, dessen Ablenkung ursprünglich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2994 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1924 [1901].

bei  $15^{\circ} [\alpha]_D + 12.9^{\circ}$  betrug und sich nach Bearbeitung entsprechend den Angaben von Flawitzky bis auf  $[\alpha]_D + 17.05^{\circ}$  erhöhte. Dieses *d*-Pinen gab bei der Oxydation mit Mercuriacetat eben dasselbe inactive  $\Delta^6$ -(6)-Oxymenthen-2-on, das unter 13 mm Druck bei  $164.5\text{--}165^{\circ}$  siedet, das spec. Gewicht  $d_0 = 1.0728$  hat und den Refraktionsindex  $n_D^{14.5^{\circ}} = 1.5065$  zeigt, während  $n_D^{14^{\circ}}$  des aus *l*-Pinen erhaltenen  $\Delta^6$ -(6)-Oxymenthen-2-ons sich zu 1,5085 ergab. Das Semicarbazon krystallisirt in weissen, in Gruppen vereinigten Nadeln und schmilzt bei  $175\text{--}176^{\circ}$ ; die Bestimmung des Schmelzpunktes geschah zum Vergleich mittels des Thermometers von Anschütz auch mit dem aus dem *l*-Pinen erhältlichen Semicarbazon und ergab für alle beide Verbindungen  $175\text{--}176^{\circ}$ . Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ebenfalls Carvacrol.

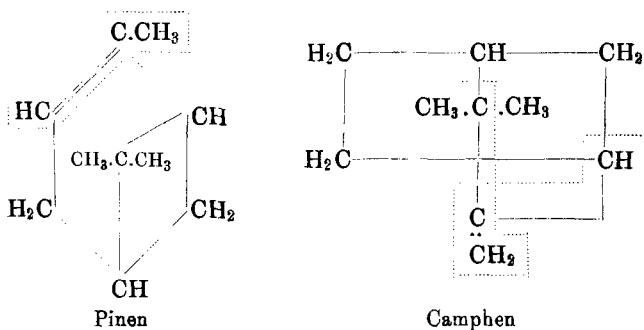
Die Thatsache, dass man aus *l*-Pinen und aus einem an *d*-Pinen reichen Pinen ein und dasselbe inactive  $\Delta^6$ -(6)-Oxymenthen-2-on erhält, beweist, dass die von dem Oxydationsmittel ausgeübte Reaction gleichzeitig bei beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen erfolgt, welche die Formel von Wagner und von Baeyer für das Pinen voraussieht. Versuche, unter den verschiedensten Bedingungen das  $\Delta^6$ -(6)-Oxymenthen-2-on zu reduciren, in der Hoffnung, ein Isomeres des Sobrerols und des Pinenglykols von Wagner zu erhalten, waren erfolglos, da sich keine bestimmten Verbindungen isoliren liessen, vielmehr der grössere Theil der Verbindung verharzte.

### Camphen.

Das von der Firma Schimmel & Comp. in Leipzig bezogene Camphen schmolz bei  $51^{\circ}$  und destillirte bei  $155\text{--}156^{\circ}$ . Schüttelt man eine Lösung von Camphen in Petroläther vom Sdp.  $40\text{--}50^{\circ}$  mit einer gesättigten Lösung von Mercuriacetat, so wird die Flüssigkeit etwas gelb, und nach 4–5 Stunden beginnt sich eine weisse, harzartige Substanz abzusetzen, die allmählich erhärtet und krystallinisch wird. Um nicht unverändertes Camphen zurückzubehalten, muss man 2 Mol. Mercuriacetat auf 1 Mol. Camphen anwenden. Nach 30 tägiger Einwirkung vereinigt man die krystallinisch gewordene Substanz, wäscht mit Wasser und mit Petroläther, trocknet zunächst zwischen Papier, dann an der Luft und schliesslich über Schwefelsäure. Die Substanz krystallisirt in schönen, glänzenden, weissen, geruchlosen Blättchen, die in Wasser und in Alkohol sehr wenig löslich sind; sie schmilzt bei  $188\text{--}189^{\circ}$  und hat eine Zusammensetzung entsprechend der Formel  $C_{10}H_{16}O(HgC_2H_3O_2)_2$ , die auch durch die Analyse der entsprechenden Chlorverbindung,  $C_{10}H_{16}O(HgCl)_2$ , bestätigt wurde. Diese letztere Verbindung ist ein amorphes, weisses, geruchloses Pulver, das in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich ist und beim

Erhitzen im Glasröhrchen bei  $150^{\circ}$  weich wird, ohne aber bei weiterem Erhitzen selbst bis  $250^{\circ}$  zu schmelzen. Die essigsäure Verbindung zersetzt sich, in mit Salzsäure angesäuertem Wasser suspendirt, langsam mit Schwefelwasserstoff unter Rückbildung von Camphen. In gleicher Weise liefert auch die entsprechende Chlorverbindung, in Wasser suspendirt, bei der Reduction mit Natriumamalgam oder auch mit Zink und Kalilauge Camphen vom Schmp.  $51^{\circ}$  und vom Sdp.  $155^{\circ}$  zurück.

Wenn auch dieses Verhalten des Camphens uns nicht seine Constitution enthüllt, so dient es doch dazu, das Vorhandensein einer Aethylenbindung in seinem Molekül zu beweisen und die Formel zu stützen, welche Wagner<sup>1)</sup> für dieses Terpen vorgeschlagen hat. Denn, wie man sogleich sehen wird, liefert die Kette  $\text{C}_3\text{H}_5$ , wenn sie eine Propenylgruppe  $\text{.CH:CH.CH}_3$  darstellt, mit Mercuriacetat Oxydationsproducte, während die Allylgruppe  $\text{.CH}_2\text{.CH:CH}_2$  zur Bildung von Quecksilberadditionsproducten Veranlassung giebt. Wir sehen nun bei dem Constitutionsschema des Pinens und des Camphens nach Wagner gerade diese beiden Ketten hervortreten:



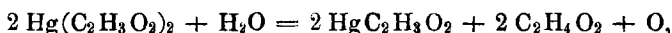
und ein analoges Verhalten gegen Mercuriacetat.

Das wichtigste Ergebniss bei diesen Untersuchungen erhielten wir aber, als wir bei Fortführung derselben die Einwirkung des Mercuriacetats auf Naturproducte studirten, die das Radical  $\text{C}_3\text{H}_5$  enthielten, denn wir konnten in dieser Reaction ein Unterscheidungsmittel zwischen den beiden Gruppen »Allyl« und »Propenyl« finden.

Lediglich die Untersuchungen über das Dispersionsvermögen seitens Gladstone, Nasini und Eykman hatten Constanten geliefert, die zur Unterscheidung dieser beiden Radicale dienen konnten.

<sup>1)</sup> Vergl. Journ. Russ. phys. chem. Ges. 31, 680 [1899], sowie Ossian Aschan, »Die Constitution des Camphers« S. 100.

Seit einigen Jahren glaubte dann Angeli<sup>1)</sup> einige Zeit lang in dem Salpetrigsäureanhydrid ein für diesen Zweck geeignetes Reagens gefunden zu haben. Denn während die Allylverbindungen nicht mit Salpetrigsäureanhydrid zu reagiren vermögen, addiren die entsprechenden isomeren Propenylverbindungen dasselbe leicht unter Bildung von Producten des Schemas  $R.C_3H_5.N_2O_3$ , die den Nitrositen von Wallach entsprechen. Ein Jahr später fand jedoch Angeli<sup>2)</sup>, dass man auch aus Allylverbindungen unter anderen Versuchsbedingungen ein Additionsproduct des Salpetrigsäureanhydrids erhalten kann, so dass also das Problem, mit chemischen Mitteln die beiden Radicale zu unterscheiden, auf das man einen gewissen Werth legt, ungelöst blieb. Wir haben nunmehr gefunden, dass die gesättigte, wässrige Lösung von Mercuriacetat eine oxydirende Wirkung auf die Propenylverbindungen  $.CH:CH.CH_3$  ausübt und dabei zu Mercuroacetat reducirt wird, entsprechend den Gleichungen:



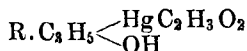
dagegen mit Allylverbindungen  $.CH_2.CH:CH_2$  quecksilberhaltige Additionsproducte liefert. Das Mercuriacetat kann daher zur deutlichen Unterscheidung der beiden » $C_3H_5$ «-Gruppen dienen. Diese Reaction eignet sich sogar in einigen Fällen wegen ihres raschen Verlaufs zu Vorlesungsversuchen. Uebergießt man 5 ccm einer gesättigten Lösung von Mercuriacetat mit einer Schicht von 1—2 mm Benzol, das in Lösung 2—3 Tropfen Anethol, Methylisoeugenol oder Isosafrol enthält, d. h. lauter solche Verbindungen, die die Propenyl-Gruppe  $.CH:CH.CH_3$  enthalten, schüttelt kräftig durch und verschliesst dann das Versuchsrohr, in welchem man die Reaction ausführt, so sieht man nach einer gewissen Zeit, die von 15—45 Minuten schwankt, die glänzenden, charakteristischen Blättchen des Mercuroacetats erscheinen, während, wenn das zur Reaction benutzte Benzol Methylchavicol, Methyleugenol und Safrol gelöst enthält, d. h. also Verbindungen, die die Allylgruppe  $.CH_2.CH:CH_2$  enthalten, die beiden Schichten sich klar von einander trennen und sich so ohne Trübung auch 2—3 Tage halten.

Diese qualitative Reaction kann aber nicht mit Apiol angestellt werden, weil dieses sofort ein Mercuriadditionsproduct liefert, das wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser ausfällt. Allerdings unterscheidet ein auch nur wenig geübtes Auge sofort einen derartigen Niederschlag von den charakteristischen Blättchen des Mercuroacetats.

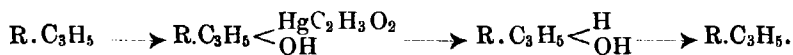
<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 22, 325 [1892].

<sup>2)</sup> Ebenda 23, 124 [1893].

Die bei der studirten Reaction erhaltenen Mercuriadditionsproducte haben eine Zusammensetzung, entsprechend der allgemeinen Formel



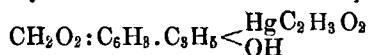
und sind Gemische von 2 Isomeren, die sich in einigen Fällen trennen lassen, und zwar durch Umwandlung mittels Alkalichloriden in die entsprechenden Chloride:  $R.C_3H_5 < \begin{matrix} HgCl \\ OH \end{matrix}$ . Versuche, diese Isomeriefälle aufzuklären, in der Weise, dass man das Quecksilberradical durch Wasserstoff ersetzte, um so zu einem Oxypropyl-Derivat zu gelangen, durch dessen Oxydationsproducte die Stellung des Hydroxyls bestimmt werden könnte, waren erfolglos. Denn gleichzeitig mit der Substitution des Quecksilberradicals durch Wasserstoff wird Wasser abgespalten, und es entsteht wieder die ursprüngliche Verbindung:



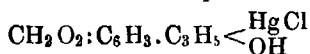
Nur im Falle des Apiols glückte es, ein Hydroxyapiol zu erhalten, über welche Verbindung im nächsten Jahre berichtet werden wird.

#### Safrol und Isosafrol.

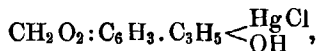
Dr. E. Luzzi hat die Untersuchungen über das Safrol fortgeführt und zunächst das krystallinische Mercuriadditionsproduct



wieder dargestellt. Dasselbe wurde mittels der stöchiometrischen Menge von Chlornatrium in das entsprechende Chlorderivat



verwandelt, das in Form eines krystallinischen, weissen Pulvers erhalten wurde, das unlöslich in Wasser und sehr wenig löslich in siedendem, absolutem Alkohol ist. Beim Erhitzen in Glasröhrchen zersetzt es sich unter Schwärzung gegen 170° und liefert bei der Reduction mit Wasserstoff (aus Zink und Natronlauge) Safrol. Die syrupöse, isomere Verbindung giebt in gleicher Weise mit der stöchiometrischen Menge von Chlornatrium die Verbindung



die aus Alkohol in barten, glänzenden, zu Rosetten vereinigten, prismatischen Nadeln krystallisirt, die sich in siedendem Alkohol lösen. Der Körper schmilzt bei 138° und verwandelt sich beim Abkühlen in eine glasartige Masse. Bei der Reduction mit aus Zink und Natronlauge entwickeltem Wasserstoff entsteht wiederum Safrol.

Wird Isosafrol mit einer gesättigten Mercuriacetatlösung durchgeschüttelt, so tritt Reduction zu Mercuroacetat und, wenn man die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 10—12 Tage stehen lässt, sogar Reduction zu Quecksilber ein. Das Oxydationsproduct ist das Glykol  $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ , das schon von Frl. Bouschmakin<sup>1)</sup> erhalten worden ist und alle die von dieser angegebenen Eigenschaften zeigt. Es krystallisirt in dicken Krystallen vom Schmp. 101—102°. Nimmt man jedoch die Oxydation im Monat August vor, wenn die mittlere Lufttemperatur etwa + 27° beträgt, und lässt die reagirenden Substanzen 40 Tage aufeinander einwirken, so erhält man anstatt des Glykols eine etwas gelb gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die unter einem Druck von 23 mm bei 142° siedet und bei der Analyse eine Zusammensetzung entsprechend der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$  ergab, d. h. einer Verbindung, die von dem Glykol  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  sich durch Austritt von 1 Mol. Wasser ableitet. Diese Verbindung reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung eines Oxims, das in Nadeln vom Schmp. 89° krystallisirt, und liefert mit Semicarbazid ein Semicarbazon, das weisse Blättchen vom Schmp. 158° darstellt.

#### Methylchavicol.

Dr. U. Tonazzi untersuchte die Einwirkung von Mercuriacetat auf Methylchavicol,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , dem Allylisomeren des Anethols, das er durch wiederholte, fractionirte Destillation aus Dracuncuti-Oel extrahirte. Das angewandte Methylchavicol destillirte zwischen 214—216° und zeigte  $n_D^{15} = 1.5244$ . 1 Mol.-Gew. desselben gab beim Schütteln mit einer gesättigten Lösung von 1 Mol.-Gew. Mercuriacetat eine Mercuri-Verbindung  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_5 < \begin{matrix} \text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ .

Dieselbe bildete einen dicken Syrup, aus dem sich nach einigen Monaten ein krystallinischer Theil abschied, und sich in Wasser und in Alkohol, besonders in der Wärme, löste. Diese syrupartige Verbindung ist ein Gemisch von zwei Verbindungen, die sich durch ihre Ueberführung in die entsprechenden Chlor-Verbindungen trennen lassen. Man behandelt zu diesem Zweck die alkoholische Lösung der Acet-Verbindung in der Wärme mit einer concentrirten, wässrigen Lösung der entsprechenden stöchiometrischen Menge Chlorkalium. Eine geringe Menge einer gelben, harzförmigen Masse bleibt ungelöst, während die filtrirte und entsprechend mit warmem Wasser verdünnte Lösung beim Abkühlen die Verbindung  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_5 < \begin{matrix} \text{HgCl} \\ \text{OH} \end{matrix}$  hinterlässt, die in schönen, weissen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselben sind fast

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3490 [1891].

unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und schmelzen bei 81—82°. Bei der Reduction mit Wasserstoff (aus Zink und Natronlauge) bildet die Verbindung Methylcharicol.

Die zurückgebliebene gelbe, harzartige, unlösliche Masse erhärtet mit der Zeit, wird brechbar und kann leicht pulverisirt werden. Sie besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirte Substanz und beginnt beim Erhitzen im Glasröhrchen, bei 55° zu erweichen, ohne einen deutlichen Schmelzpunkt zu zeigen. Bei der Reduction mit Wasserstoff liefert sie ebenfalls Methylcharicol.

Wendet man zur Umwandlung der Acet-Verbindung Bromkalium an, so erhält man die entsprechende Brom-Verbindung und zwar ebenfalls wieder in zwei isomeren Formen; die eine überwiegende krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 70°, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser; die andere bildet eine harzartige Masse, die wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte.

#### Methyleugenol und Methylisoeugenol.

Dr. F. Bernardini untersuchte die Einwirkung von Mercuriacetat auf diese beiden Verbindungen. Methyleugenol bildet mit Mercuriacetat ein Additionsproduct, das man folgendermaassen erhält: Man schüttelt 1 Mol.-Gew. Methyleugenol mit einer gesättigten Lösung von 1 Mol.-Gew. Mercuriacetat und verdampft auf dem Wasserbade, wobei als Rückstand ein Syrup hinterbleibt, der sich langsam in eine feste Masse, bestehend aus strahlenförmig angeordneten Nadeln, verwandelt.

Nach der Analyse kommt ihr die Formel  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{C}_3\text{H}_5 < \begin{matrix} \text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$

zu, und die Umwandlung in Chlorderivate erweist, dass es sich auch hier um ein Gemisch von zwei Isomeren handelt, von denen das Eine eine Chlorverbindung  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{C}_3\text{H}_5 < \begin{matrix} \text{HgCl} \\ \text{OH} \end{matrix}$  giebt, die in weissen,

harten, kleinen Prismen zu sphärischen Aggregaten vereint, vom Schmp. 112—113° krystallisirt und fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol ist. Dieses Isomere entsteht in erster Linie und giebt bei der Reduction Methyleugenol. Das andere Isomere hinterbleibt in Form eines gelblichen Harzes, das mit der Zeit erhärtet und bei der Reduction in gleicher Weise Methyleugenol bildet. — Methylisoeugenol giebt beim Schütteln mit Mercuriacetat nach 10 Minuten langer Einwirkung einen Niederschlag von Mercuroacetat, und bei verlängerter Einwirkung von 25 Tagen tritt zum grössten Theile Reduction zu metallischem Quecksilber ein. Die Reactionsmasse hinterliess, mit Aether extrahirt, nach der Destillation des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, der von unverändertem Methylisoeugenol durch Destillation mit Wasserdampf befreit wurde. Der Rückstand wird

zunächst auf dem Wasserbade concentrirt und sodann mit Aether ausgeschüttelt, wobei eine krystallinische Substanz ungelöst hinterbleibt, die prismatische Blättchen vom Schmp. 120—121° bildet, welche wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol sind. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ ; sie giebt mit Phenylisocyanat eine Verbindung, die in weissen Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, vom Schmp. 166—168° krystallisirt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{CO}$ , und daraus folgt das Vorhandensein von 2 Hydroxyl-Gruppen in dem Oxydationsproduct des Methylisoeugenols. Die ätherische Lösung giebt beim Trocknen mit Chlorcalcium einen Niederschlag, der sich in Wasser wieder auflöst und dessen wässrige Lösung mit Aether extrahirt wird. Bei der Destillation des Aethers hinterblieb eine Substanz, die in glänzenden Prismen krystallisirt, die in warmem Wasser sich sehr leicht lösen und beim Trocknen opak werden; Schmp. 88—89°. Die Zusammensetzung ist die gleiche,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , wie die der eben beschriebenen Substanz, und auch das nach der ebullioskopischen Methode bestimmte Molekulargewicht zeigte den gleichen Werth. Die physikalischen Eigenschaften der beiden Verbindungen stimmen mit denen der beiden stereoisomeren Glykole überein, die von Kolokoloff<sup>1)</sup> durch Oxydation von Methylisoeugenol mit Kaliumpermanganat erhalten wurden. Die Destillation des Aethers hinterliess schliesslich eine grosse Menge eines syrupösen Rückstandes, der Quecksilber enthielt, aus dem aber bisher keine bestimmte Verbindung erhalten werden konnte.

#### Apiol und Isoapiol.

Stud. G. Mammola unternahm das Studium der Einwirkung von Mercuriacetat auf diese beiden Verbindungen, ein Studium, das weit grössere Schwierigkeiten bot, als die anderen bisher beobachteten Fälle. Das angewandte Apiol schmolz bei 30—30.5°. Man liess eine gesättigte Lösung von Mercuriacetat (1 Mol.) auf die Benzollösung von Apiol (1 Mol.) einwirken. Nach einer Stunde setzte sich eine krystallinische, weisse Substanz ab, die an den Wänden des Gefässes fest haftete und sich mit Wasser auch bei einmonatlicher Berührung nicht im geringsten veränderte. Nach 4—5 Stunden ist die Reaction beendet. Die Verbindung wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und gab bei der Analyse der Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{O}_2 \\ (\text{CH}_3\text{O})_2 \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_3\text{H}_5 < \begin{matrix} \text{HgC}_2\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$  entsprechende Werthe. Sie krystallisirt in kleinen, aus sehr feinen, sphärisch geordneten Nadeln bestehenden Wärrchen, die fast unlöslich

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1897 I, 915.



in Wasser, wenig löslich in kaltem, löslich in warmem Alkohol sind und bei 157—158° schmelzen. Bei der Reduction mit Wasserstoff aus Zink und Natronlauge erhält man durch Extraction des Reductionsproductes mit Aether und Destillation im Dampfstrom die Verbindung  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{O}_2 \\ (\text{CH}_3\text{O})_2 \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_5 < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , die in schönen, glänzenden Nadeln mit geringem Apioigeruch krystallisirt, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind und bei 29.5—30.5° schmelzen. Das Benzoylderivat ist eine dichte Flüssigkeit, die, mit Eis gekühlt, sich in eine Masse nadelförmiger Krystalle verwandelt, welche bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmelzen; es destillirt bei einem Druck von 4 mm gegen 165° und bildet bei der Verseifung Hydroxyapiol und Benzoësäure.

Das angewandte Isoapiol wurde in der Weise gewonnen, dass Apiol (15 g) mit trockenem Natriumalkoholat (2 g) bei 180° 3 Stunden erhitzt wurde, worauf im Dampfstrom destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so 10.5 g Isoapiol vom Schmp. 54.5—55.5°. Die Reaction mit Mercuriacetat ist in diesem Falle complicirter, weil das entstehende Glykol sich seinerseits mit dem Acetat verbindet unter Bildung einer complicirten unlöslichen Verbindung. Es lässt sich zeigen, dass sich sofort Mercuracetat niederschlägt; denn wenn man 1 Mol. Isoapiol, in Benzol gelöst, mit  $\frac{1}{4}$  Mol. Mercuriacetat in gesättigter, wässriger Lösung schüttelt und nach 4 Stunden den gebildeten Niederschlag sammelt, findet man in demselben die dem Mercuracetat entsprechende Menge Quecksilber (gef. 76.01, ber. 77.22); nach 30 Stunden enthielt der abgeschiedene Niederschlag nur noch 67.2 pCt. Quecksilber, weil sich inzwischen schon die Menge der Quecksilberverbindung des Dihydrodioxyisoapiols vermehrt hatte. Die Oxydation des Isoapiols vollzieht sich, wenn man 1 Mol. dieser Verbindung auf 2 Mol. Mercuriacetat verwendet und die Substanzen auf einander 21 Tage bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. Man extrahirt die Masse mit Aether, wäscht die Aetherlösung mit einer Lösung von Natriumcarbonat, mit der man eine kleine Menge eines weissen käsigen Niederschlags der Mercuriverbindung des Dihydrodioxyisoapiols erhält, wäscht darauf mit Wasser und bemerkt nach Destillation des Lösungsmittels gewisse Mengen von unverändertem Isoapiol. Das Krystallmagma von Mercuracetat, der Mercuriverbindung und von reducirtem Quecksilber suspendirt man in Wasser, fügt Natriumhydroxyd und Zinkpulver hinzu, lässt den sich entwickelnden Wasserstoff 2 Tage einwirken und extrahirt darauf mit Aether. Man erhält so eine Verbindung, die in schönen, weissen Nadeln krystallisirt, welche etwas löslich in siedendem Wasser, löslich

in warmem Alkohol, wenig löslich in Aether und Benzol sind und bei 120° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{O}_2 \\ (\text{CH}_3\text{O})_2 \end{matrix} > \text{C}_6\text{H} \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ ; sie giebt ein Additionsproduct mit Phenylisocyanat und ein Benzoylderivat, aber es ist noch nicht geglückt, diese beiden Verbindungen in geeigneter Weise zu reinigen, weil die Erstere ein Syrup ist, der langsam erhärtet, und die Zweite noch gemischt mit dem Monobenzoylderivat ist. Mit Mercuriacetat entsteht eine Verbindung, die in weissen Blättchen krystallisirt, welche unlöslich in Wasser sind, bei 174° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie bei 160° weich zu werden beginnen, und die in ihrer Zusammensetzung der Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{O}_2 \\ (\text{CH}_3\text{O})_2 \end{matrix} > \text{C}_6 \begin{matrix} \text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2, \text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2 \end{matrix}$ , entsprechen.

Wir gedenken, im nächsten Studienjahre diese Untersuchungen fortzusetzen und sie auf das Asaron, auf andere Terpene, wie Limonen und Phellandren, auszudehnen. Bei Versuchen mit einigen Alkaloiden, wie Strychnin, Chinin, wurde ebenfalls Reduction von Mercuriacetat zu Mercuroacetat und zu freiem Quecksilber beobachtet. Das sich hiermit eröffnende Arbeitsfeld wollen wir allmählich bearbeiten.

Rom. Chem.-pharmaceut. Univ.-Inst.

### 596. August Klages: Ueber die Reduction ungesättigter Phenoläther durch Natrium und Alkohol.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. October 1903.)

Die wenigen Beobachtungen über die Reduction ungesättigter Reste in Phenoläthern beschränken sich ausschliesslich auf das Verhalten der Allylgruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  und der Propenylgruppe  $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Es sind das Reste, die sich öfter in Producten finden, die als Bestandtheile ätherischer Oele auftreten.

Ciamician und Silber<sup>1)</sup> haben festgestellt, dass Isoengenolmethyläther, Isoapiol und Isosafrol mit Natrium und Alkohol Dihydroproducte liefern, während Eugenolmethyläther, Apiol und Safrol nicht reducirt werden. Später hat Klages<sup>2)</sup> ähnliche Beobachtungen beim Anethol und Asaron gemacht und nachgewiesen, dass Dihydroanethol und Dihydroasaron als *n*-propylirte Phenoläther aufzufassen sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1162, 1165, 2285 [1890].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1440 [1899].