

dieses Verhalten auf Aenderungen im molekularen Zustand des flüssigen, löslichen Schwefels zu beruhen und von der Anwesenheit des amorphen Schwefels unabhängig zu sein.

Aus diesen Ergebnissen dürfte man wohl den Schluss ziehen, dass dem absolut reinen Schwefel die Fähigkeit, amorphen Schwefel zu bilden, abgehen würde.

Diese Versuche werden fortgesetzt und auf andere Zusätze ausgedehnt. Hr. R. H. Brownlee hat auch die offenbar hiermit in enger Beziehung stehende angebliche Thatsache, dass in sauren Lösungen niedergeschlagener Schwefel amorph und in neutral reagirenden Lösungen niedergeschlagener Schwefel rhombisch sein soll, unter der Leitung des Einen von uns zu untersuchen begonnen.

Chicago, Kent Chemical Laboratory of the University, 19. Juli 1902.

#### 505. L. Balbiano und V. Paolini: Oxydationen mit Mercuriacetat.

(Eingegangen am 2. August 1902.)

In der Chemikerzeitung<sup>1)</sup> haben wir eine neue Reaction beschrieben, die sich dazu eignet, kleine Mengen von Olefinen in den Petroleumäthern aufzufinden. Die Reaction beruht darauf, dass Olefine mit Quecksilbersalzen Verbindungen eingehen. Solche Verbindungen sind besonders von Denigès<sup>2)</sup> und von Hofmann<sup>3)</sup> untersucht worden. Wir haben für unseren Zweck das Mercuriacetat brauchbar gefunden.

Mercuriacetat wird unter dem Einfluss von Olefinen zu unlöslichem Mercurosalz reducirt, das Anion  $C_2H_3O_2$  bildet mit dem Wasser Essigsäure und macht Hydroxyl oder Sauerstoff daraus frei, welche die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome dann entweder glykolisiren oder oxydiren.

Da Mercuroacetat in Wasser fast unlöslich ist, ist die Reaction recht empfindlich, sodass wir z. B. 1 Theil Amylen, gelöst in 1000 Theilen flüssigem Paraffin oder Benzol, noch deutlich nachweisen könnten. Im besonderen Falle des Trimethyläthylens erhielten wir Acetaldehyd und Aceton, und aus den Oxydationsproducten konnten wir schliessen, dass das Olefin eines amerikanischen Petroleums 1-Aethyl-2,2-Dimethyläthylen,  $(CH_3)_2C : CH.C_2H_5$ , war. Aromatische Benzol-, Naphtalin- und Anthracen-Kerne, sowie vollständig hydrirte Ringe, die Naphtene, reagiren mit Mercuriacetat nicht.

1) 1901, 932.

2) Bull. soc. chim., Paris [3], 19, 494 [1898].

3) Diese Berichte 33, 1353 [1900].

Schon vor einigen Jahren hat Tafel<sup>1)</sup> Mercuriacetat als Oxydationsmittel angewendet, aber unter anderen Bedingungen wie wir. Er erhitzte in geschlossenen Röhren wässrige Lösungen von leicht hydrolysirbaren Metallacetaten, die gegen Hitze unbeständige Oxyde liefern, wie Silber- und Quecksilber-Acetat, und konnte so Piperidin in Pyridin, Coniin in Conyryn und Tetrahydrochinolin in Chinolin überführen.

Unsere neue Art der Oxydation ist vor allem dadurch charakterisirt, dass sie sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht und daher werthvolle Dienste leisten kann beim Abbau complicirter Moleküle, vermuthlich ohne dass dabei Umlagerungen eintreten.

Wir behalten uns die Ausarbeitung der von uns entdeckten Reaction vor, und werden Versuche mit partiell hydrirten Ringen anstellen, zu denen die Terpene gehören; wir werden dann weiter untersuchen, wie sich aromatische Körper mit ungesättigten Seitenketten verhalten. In der vorliegenden Abhandlung theilen wir unsere bisherigen Versuche mit.

#### *l*-Pinen.

Das zur Untersuchung verwendete Product hatte das spec. Gewicht  $d_{15} = 0.856$ , den Siedepunkt  $155-156^{\circ}$  und eine spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{15} = -40^{\circ} 71'$ .

Vorversuche zeigten, dass die Oxydation des Pinen vollständig war, wenn man auf ein Molekül desselben 3 Moleküle Mercuriacetat verwendete. Es wurden also 50 g *l*-Pinen mit einer Lösung von 349 g Mercuriacetat in 1400 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Die Reaction beginnt sofort; es fällt weisses Mercurioacetat aus, ohne dass eine merkbare Temperaturerhöhung eintritt. Man lässt die Mischung stehen und schüttelt von Zeit zu Zeit um. Am dritten Tage färbt sich der Niederschlag von ausgeschiedenem Quecksilber grau. Nach 7—8 Tagen filtrirt man; das hellgelbe, stark nach Essigsäure riechende Filtrat giebt jetzt bei der Destillation mit Dampf kein Pinen mehr. Man engt daher über freier Flamme auf ein kleines Volumen ein, filtrirt von harzigen Substanzen und etwas Quecksilber, das sich beim Concentriren ausscheidet, ab und extrahirt wiederholt mit Aether. Der Aether hinterlässt nach dem Verdampfen eine Flüssigkeit, aus der unter vermindertem Druck bei Wasserbadtemperatur die Essigsäure abdestillirt wird. Der ölige Rest geht unter 5 mm Druck zum grössten Theil bei  $145^{\circ}$  über.

Wiederholte Analysen desselben, aber auf verschiedene Art dargestellten Körpers zeigten, dass ihm die Formel  $C_{10}H_{16}O_2$  zukommt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1619 [1892].

Das neue Dioxyphenin ist ein dickflüssiges, fast farbloses Oel von angenehmem, an Campher erinnerndem Geruch. Es ist ein wenig löslich in Wasser, löst sich in Alkohol, Aether und in Benzol, hat das spec. Gewicht  $d_0 = 1.069$  und siedet unverändert unter 5 mm Druck bei  $145^\circ$ , unter 20 mm bei  $170-171^\circ$ . Die kryoskopische Untersuchung der Benzollösung führte zum Molekulargewicht 174, während sich für  $C_{10}H_{16}O_2$  168 berechnet. Die 10-procentige Benzollösung ist optisch inactiv. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. vom angewendeten Pinen.

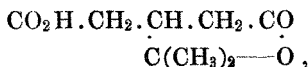
Die Substanz ist ein Ketoalkohol. Mit Hydroxylamin liefert sie ein in schönen, glänzenden Blättchen krystallisirendes Oxim, das in Alkohol löslich ist und bei  $138.5^\circ$  schmilzt. Das Semicarbazon krystallisirt in schönen, weissen, verwachsenen Nadeln vom Schmp.  $180^\circ$ . Die Eigenschaften eines Alkohols zeigt die Substanz durch die Addition von Phenylisocyanat. Das Reactionsproduct krystallisirt in zugespitzten, rosettenförmig angeordneten Prismen vom Schmp.  $125^\circ$ .

Die Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2$  enthält noch eine doppelte Bindung; sie nimmt zwei Atome Brom auf und liefert dabei einen leicht zersetzlichen Syrup. Auch das Oxim addirt zwei Atome Brom und giebt ein klebriges Harz.

Wichtig war es festzustellen, ob das Carbonyl des neuen Körpers einer Aldehyd- oder einer Keton-Gruppe angehört. Die folgenden Versuche beweisen, dass die Substanz ein Keton ist. 1. Sie färbt fuchsin-schweflige Säure nicht. 2. Sie oxydirt sich nicht mit Platinschwarz an der Luft; auch nach vierwöchentlichem Stehen der Mischung erhält man das Ausgangsmaterial unverändert wieder. 3. Sie oxydirt sich nicht mit feuchtem Silberoxyd, auch wenn die Berührung vier Wochen dauert; die ganze Substanz kann nach dieser Zeit unverändert wiedergewonnen werden. 4. Sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht, alkalische Silberlösung nur bei längerem Kochen. 5. Wie mir Prof. Angeli freundlichst mittheilt, entsteht bei der Einwirkung von Natrium-Nitrohydroxylamin auf die Substanz keine Hydroxamsäure, wie es bei Aldehyden gewöhnlich der Fall ist.

Bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung liefert der Körper  $C_{10}H_{16}O_2$  40 pCt. einer Säure  $C_8H_{12}O_4$ , Aceton und viel Harz. Die Säure  $C_8H_{12}O_4$  krystallisirt aus warmem Wasser in durchsichtigen, prismatischen Nadeln, die, an der Luft getrocknet, bei  $68-69^\circ$ , nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei  $89^\circ$  schmelzen. Das Calciumsalz,  $(C_8H_{11}O_4)_2Ca$ , ist wasserfrei, krystallisirt in Nadelchen und ist sehr leicht löslich in Wasser. Dieses Salz zeigt, dass die Verbindung eine Lactonsäure ist, und in der That liefert sie, mit überschüssigem Barytwasser gekocht, das Baryumsalz

der Oxydicarbonsäure,  $C_8H_{12}O_5 Ba + 2 H_2O$ . Die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze zeigen, dass sie mit der Terpenylsäure,



identisch ist.

Wir beabsichtigen, die Producte, die bei der Hydrolyse unseres Ketoalkohols entstehen, zu untersuchen, und die Eigenschaften des Glykols,  $C_{10}H_{16}(OH)_2$ , welches wir zu erhalten hoffen, werden uns einen Rückschluss auf seine Constitution gestatten.

#### Anethol.

Dr. Nardacci hat eine Reihe von Versuchen begonnen über die Einwirkung von Mercuriacetat auf Anethol. Wenn man molekulare Mengen Anethol und Mercuriacetat zusammenbringt, so tritt sofort Reaction ein, Mercurosatz scheidet sich aus und wird allmählich (in 10—12 Tagen) grau von abgeschiedenem Quecksilber. Das Hauptproduct der Reaction ist ein Glykol,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_5(OH)_2$ , welches in warzenförmigen Nadeln krystallisirt und bei  $98^\circ$  schmilzt. Sein Diacetylderivat, ein dickflüssiges Oel, destillirt unter 41 mm Druck bei  $210^\circ$ . Oxydation des neuen Glykols mit Chromsäuremischung liefert Anissäure.

#### Safrol.

Dr. Luzzi untersucht zum Vergleich die Einwirkung von Mercuriacetat auf Safrol und Isosafrol. Diese Untersuchung bietet besonderes Interesse, weil zwei  $C_3H_5$ -Gruppen verschiedener Structur, die Allylgruppe,  $CH_2:CH \cdot CH_2$ ., und die Propenylgruppe,  $CH_3 \cdot CH:CH$ ., in Reaction treten.

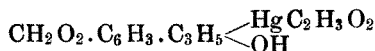
Ein sehr interessanter Unterschied zeigt sich sofort beim Behandeln mit Mercuriacetat; während Isosafrol, welches wie Anethol die Propenylgruppe enthält, Mercurosatz liefert, bleibt die Reaction beim Safrol, dem Allylkörper, aus. Diese leicht auszuführende und empfindliche Reaction kann also zur qualitativen Unterscheidung der beiden Radicale dienen.

Isosafrol wird von Mercuriacetat oxydirt, aber es ist Hrn. Dr. Luzzi bisher noch nicht gelungen, das entsprechende Glykol rein zu erhalten, das nach allem Anschein mit der Verbindung identisch sein muss, die Frl. Bouschmakin<sup>1)</sup> im Laboratorium von Prof. Wagner erhalten hat.

Safrol, mit einer gesättigten Lösung von Mercuriacetat geschüttelt, verwandelt sich in eine zähflüssige Masse, die darüberstehende Flüssig-

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

keit bleibt vollständig klar. Lässt man das Gemisch 4 Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so gelingt es, eine Verbindung zu isoliren, der nach der Analogie die Zusammensetzung



zukommt. Der Körper scheidet sich in weissen, krystallinischen Krusten ab und ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Fügt man Aether zur alkoholischen Lösung, so fällt die Verbindung aus, und darauf beruht die Methode zu ihrer Isolirung und Reinigung.

Lässt man Safrol nur 8—10 Tage mit Mercuriacetatlösung stehen, so erhält man eine Quecksilberverbindung von der gleichen Zusammensetzung wie die vorige, aber als blassgelben Syrup, der sich ein wenig in Wasser, leichter in Alkohol, nicht in Aether löst. Beide Verbindungen liefern, mit Säuren gespalten, Safrol zurück. Die Isomerie der beiden Producte kann ihren Grund haben in der gegenseitigen Stellung von Hydroxyl- und Quecksilberacetat-Rest, oder aber es kann Polymerie vorliegen. Später auszuführende Molekulargewichtsbestimmungen werden diese Frage entscheiden.

Auch bei den Terpenen haben wir einen dem Safrol ähnlichen Fall gefunden. Camphen, das Handelsproduct der Firma Schimmel & Co. in Leipzig, vom Sdp. 155—156°, reducirt Mercuriacetat nicht, sondern liefert eine krystallinische Quecksilberverbindung von complicirter Zusammensetzung.

Wir werden im nächsten Studienjahr unsere Untersuchungen auf das Caricol, das Allylisomere des Anethols, auf Eugenol und Isoeugenol, auf Apiol und Isoapiol und auf verschiedene Terpene ausdehnen.

Rom, Pharmaceutisches Institut der Universität, Juli 1902.

### 506. L. Knorr und H. Lange: Ueber die Bildung von Pyrrol-derivaten aus Isonitrosoketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. August 1902.)

Vor längerer Zeit erhielt Knorr<sup>1)</sup> den 2.4-Dimethylpyrrol-3.5-dicarbonsäureester bei der Reduction eines molekularen Gemisches von Nitrosoacetessigester und Acetessigester mit Zinkstaub und Eisessig.

In ganz analoger Weise sind in der Folge noch einige andere Pyrrol-derivate dargestellt worden:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 236. 296.