höher, als der des entsprechenden o-m-ana-Tribromchinolins (dies. Journ. [2] 50, 36), für welches der Schmelzpunkt zu 141° bestimmt ist. — Einen nicht unwichtigen Beitrag zu diesen merkwürdigen Schmelzpunkts-Verhältnissen verspricht die Untersuchung der je drei o-m-ana-ortsisomeren Chlordibrom- und Dichlorbrom-Chinoline, deren Darstellung soeben in Ausführung ist.

Freiburg i. B., Februar 1895.

Beiträge zur Kenntniss des Anethols;

von

C. Hell.

Schon seit einer längeren Reihe von Jahren wurden in meinem Laboratorium Versuche unternommen, um die Constitution der in dem Anethol vorhandenen ungesättigten Seitengruppe $-\text{C}_3\text{H}_5$, ob Propenyl $-\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_3$ oder Allyl $-\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}_2$, auf chemischem Wege experimentell festzustellen.

Diese Frage hat durch die neueren Untersuchungen von Eykmann¹⁾ über die Umwandlung von Allyl- in Propenylbenzolderivate und die Ermittlung der Unterschiede ihrer optischen Constanten, sowie die Mittheilung von Grimaux²⁾, dass das Esdragonöl, in welchem man allgemein das Vorhandensein von Anethol constatirt zu haben glaubte, das isomere Esdragol enthält, eine Beobachtung, die schon früher von Schimmel und Co. gemacht wurde und in ihrem 17. Bericht vom April 1892 Erwähnung gefunden hat, worin, wie ich einer gütigen Mittheilung dieser Firma entnehme, die Identität des Anethols aus Esdragonöl mit dem Methylchavicol von Eykmann³⁾ nachgewiesen wurde, ein weiteres Interesse erlangt.

¹⁾ Ber. 1890, 855.

²⁾ Compt. rend. 117, 1089.

³⁾ Ber. 1889, 2736.

Ich halte es daher für zeitgemäss, die bei diesen Untersuchungen erlangten Resultate, welche in einer Reihe von Dissertationen eine beschränkte Veröffentlichung erfahren haben, einem weiteren Leserkreise zugänglich zu machen, wenn auch diese Untersuchungen noch nicht zu einem vollständigen Abschluss gelangt sind.

Der Gang der Untersuchung bestand im Allgemeinen darin, dass durch Anlagerung von Brom die ungesättigte Seitengruppe unempfindlicher gemacht, und die durch Oxydation daraus erhaltenen Produkte genauer untersucht wurden. Hierbei zeigte sich, dass durch Anwendung von Chromsäure in essigsaurer Lösung zunächst ein bromhaltiges Keton erhalten wurde, das wegen seiner grossen Reactionsfähigkeit das Ausgangsmaterial für eine Reihe weiterer Derivate bildete. Die weitere Oxydation dieses Ketons mit Chamäleon-Lösung führte jedoch zu widersprechenden Resultaten. Bei den ersten Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Gärttner ausgeführt hatte, wurde eine erhebliche Menge einer Ketonsäure erhalten, und ich war schon im Begriff, diese Thatsache als ein Argument zu Gunsten der Allylformel $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ zu interpretiren, als bei Wiederholung der Versuche, die ich in besonders eingehender Weise durch Herrn Breuninger vornehmen liess, keine Spur dieser Ketonsäure mehr erhalten werden konnte, und auch bei späteren Versuchen war es mir nicht mehr möglich, das Auftreten dieser Ketonsäure zu constatiren. Das Anethol, dessen sich Breuninger und meine späteren Mitarbeiter bedienten, war durch fractionirte Destillation aus dem Sternanisöl abgeschieden, während das Anethol, welches Gärttner zu seinen Versuchen anwandte, aus den Vorräthen des Laboratoriums entnommen wurde, und keine nähere Bezeichnung seiner Abstammung besass.

Es lag somit der Gedanke nahe, dass das Anethol in zwei isomeren Formen in den verschiedenen Oelen auftritt, eine Annahme, die durch die oben angeführten Beobachtungen von Schimmel und Co., sowie von Grimaux eine wichtige Bestätigung erhält.

Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich das Allyl in Propenyl, wenigstens bei den aromatischen Derivaten, nach den Versuchen von Eykmann umzuwandeln vermag, machen diese

Untersuchungen besondere Vorsichtsmassregeln nöthig, ich glaube aber auf Grund meiner bisherigen Erfahrungen, bei dem Studium der Anetholabkömmlinge, berechtigt zu sein, die Bemerkung von Eykmann, dass es keine einfach chemische Beweisführung zur Ermittlung der Doppelbindung in der C_3H_5 -Gruppe gäbe, für etwas zu weitgehend zu halten, und ich habe die Ueberzeugung, dass auf dem von mir angedeuteten Wege, zuerst Bromanlagerung und darauf folgende Oxydation, eine chemische Lösung dieses Problems möglich sein wird.

Untersuchungen in dieser Richtung, welche sich auf Anethole der verschiedensten Provenienz erstrecken, sind gegenwärtig in meinem Laboratorium in vollem Gang. Zunächst mögen jedoch die früheren Resultate, welche sich hauptsächlich auf das Anethol des Sternanisöls beziehen, in einer Reihe von Einzelmittheilungen Erwähnung finden.

1. Mittheilung.

C. Hell und G. Gärttner: Ueber die Einwirkung des Broms auf Anethol.

Schon Cahours¹⁾ hatte in den Jahren 1840 und 1842 Brom mit Anethol zusammengebracht und dabei Bromanisol, wie er glaubte, ein Tribromanethol $C_{10}H_9Br_3O$, in grossen Krystallen erhalten. Wie später Ladenburg²⁾ zeigte, vereinigt sich aber das Anethol in der Kälte mit Brom zu einem Dibromid, $C_{10}H_{12}OBr_2$. Es war daher vorauszusehen, dass die von Cahours erhaltene Verbindung nicht Tribromanethol, sondern ein Monobromanetholdibromid sein werde.

Lässt man Bromdämpfe von Anethol allmählich absorbiren, oder lässt man in eine Lösung von Anethol in etwa dem dreifachen Volumen absoluten Aethers Brom (2 Mol. oder mehr) vorsichtig und unter guter Kühlung eintropfen, so bildet sich als Hauptprodukt:

Monobromanetholdibromid, $C_6H_3Br(OCH_3)C_3H_5Br_2$, welches nach dem Verdunsten des Aethers in offenen Schalen als eine mit freiem Brom und Bromwasserstoff verunreinigte

¹⁾ Ann. Chem. 35, 321 u. 41, 61.

²⁾ Das. Suppl. 8, 87.