

84. Carl Hell und Carl Gaab: Ueber Derivate des Isoanethols.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Bei den in Gemeinschaft mit Gärtner ausgeführten Untersuchungen des Einen von uns über Bromderivate des Anethols¹⁾ wurde die Beobachtung gemacht, dass bei der Oxydation des aus dem Monobromanetholdibromid beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessiglösung resultirenden Ketons, $C_6H_5Br(OCH_3)CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ oder $C_6H_5Br(OCH_3)CHBr \cdot CO \cdot CH_3$ mit Chamäleonlösung neben reichlichen Mengen der gewöhnlichen (Meta) Monobromanissäure auch noch eine in Wasser leichter lösliche auf Grund der Analyse ihres Baryumsalzes als eine Ketonsäure angesprochene Verbindung entstehe, eine Verbindung, die bei späterer Wiederholung dieser Versuche mit einem reineren, aus Sternanisöl durch fractionirte Destillation gewonnenen Anethol nicht mehr erhalten werden konnte, so dass die Vermuthung nahe lag, dass bei den Versuchen von Gärtner, die mit einem Anethol von unbekannter Provenienz angestellt waren, neben dem eigentlichen Anethol noch eine Beimengung vorhanden gewesen sei, die zu dieser von der Bromanissäure in jeder Beziehung verschiedenen Ketonsäure Veranlassung gab und die möglicherweise aus dem Isoanethol bestand.

Durch die Untersuchungen von Grimaux²⁾ ist festgestellt, dass in dem Esdragonöl, worin früher auf Grund der Untersuchungen von Laurent und Gerhardt auch als wesentlicher Bestandtheil Anethol angenommen wurde, Isoanethol (Paramethoxylallylbenzol) enthalten sei, und es lag daher nahe, dieses verhältnissmässig leicht zugängliche Ausgangsmaterial zu einer analogen Untersuchung der Bromderivate des Isoanethols zu benutzen, um über die oben ausgesprochene Vermuthung wegen der Bildung einer Ketonsäure näheren Aufschluss zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurden 500 g von Schimmel & Co. in Leipzig bezogenes Esdragonöl einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen und es gelang leicht daraus nach mehrmaligem Fractioniren etwa die Hälfte eines zwischen 208 und 214° übergehenden Hauptbestandtheiles zu erhalten, der sich im Wesentlichen aus Isoanethol bestehend erwies, und mit dem die in Folgendem beschriebenen Versuche ausgeführt wurden.

Monobromisoanetholdibromid.

50 g des erwähnten, das Isoanethol enthaltenden Destillats vom Siedepunkt 208—214° wurde in der doppelten Menge wasser- und alkoholfreien Aethers gelöst und in diese Lösung unter guter Kühlung

¹⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 51.

²⁾ Compt. rend. 117, 1089.

mit Eis aus einem Scheidetrichter 32.5 ccm trockenen Broms eintröpfen gelassen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine zähflüssige, gelblich-braune, von beigemengtem Bromwasserstoff noch stark rauchende Masse zurück, die wie eine Reihe damit vorgenommener Versuche zeigte, am zweckmässigsten in folgender Weise gereinigt wird.

Zunächst wurde wiederholt mit Wasser solange ausgewaschen, bis dieses nicht mehr gelb gefärbt wurde. Die Masse nahm nun eine etwas festere, mehr wachsartige Consistenz an, so dass sie auf Filtrirpapier gestrichen und durch Pressen von beigemengten zähflüssigen Nebenproducten gereinigt werden konnte. Noch festere Consistenz erhielt die Masse durch das darauf folgende wiederholte Anreiben mit wenig kaltem Alkohol. Sie war nun in einem Zustande, dass man zum Krystallisiren aus leichtflüchtigem Petroläther schreiten konnte; eine Operation, die aber dadurch ungemein erschwert wurde, dass sich neben einigen mehr oder weniger reinen derben festen Krystallmassen von weisser Farbe, die sich an der Wandung des Glases abschieden, zunächst ein ölig-flüssiger Körper abschied, der erst nach Verlauf von einigen Tagen zu einer festen Masse erstarrte, die noch stark verunreinigt mit öligen Nebenproducten war, aus denen sich, wenn sie durch Absaugen von der krystallinischen Masse getrennt wurden, nach mehrwöchentlichem Stehen noch mehr von dem festen Körper abschied. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier und 15 bis 20 mal wiederholtes fractionirtes Krystallisiren aus Petroläther wurden schliesslich derbe, rein weisse Krystalle erhalten, die einen Schmelzpunkt von 62.4° zeigten, während der Schmelzpunkt des Monobromisoanetholdibromids bei 108° , nach neueren Versuchen bei 112.5° liegt. Die Ausbeute betrug durchschnittlich aus 50 g destillirtem Isoanethol nur 30 g reine weisse Krystalle. Die mit diesem Körper vorgenommenen Analysen stimmten für die Formel eines Monobromisoanetholdibromids, $C_6H_3Br(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ überein. Bei zwei Brombestimmungen wurde gefunden 61.82 und 62.11 pCt. Br, statt 62.02 pCt. Br.

Eine Elementaranalyse ergab:

Ber. Procente: C 31.00, H 2.85.

Gef. » » 30.88, » 2.93.

Ein Versuch, das Isoanetholdibromid, $C_6H_4(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ zu erhalten führte zu keinem positiven Resultat, da auch bei peinlicher Vermeidung eines Ueberschusses von Brom und sorgfältigster Kühlung die Entwicklung von Bromwasserstoff nicht vermieden und der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand unter keinen Umständen zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Ebenso erfolglos war der Versuch, das Dibromisoanetholdibromid, $C_6H_2Br_2(OCH_3)CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br_2$ in reiner Form zu gewinnen. 20 g des Monobromisoanetholdibromids wurden mit 3.4 ccm Brom versetzt und zuletzt am Rückflusskühler erwärmt. Dabei wurde eine klare, rothbraune, syruartige Masse erhalten, die selbst nach wochenlangem Stehen keine Krystallbildung zeigte.

In der Annahme, dass vielleicht das durch Oxydation mit Chromsäure daraus gebildete Keton leichter in krystallinischer Form erhalten werden könnte, behandelten wir die in Eisessig gelöste Masse mit Chromsäure und verfahren weiter in der bei der Darstellung des Ketons aus dem Monobromisoanetholdibromid angegebenen Weise. Krystalle konnten auch hier nicht erhalten werden.

Dagegen gelang es uns, das reine Monobromisoanetholdibromid durch geeignete Behandlung mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung in ein von dem aus Monobromanetholdibromid erhaltenen, durchaus verschiedenes krystallisirtes gebromtes Keton zu verwandeln.

Keton aus Monobromisoanetholdibromid.

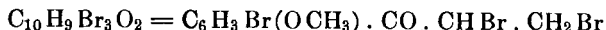
Zu 40 g Monobromisoanetholbromid, das mit Eisessig angerieben wurde, wird eine Lösung von 21.6 g Chromsäure in Eisessig zugegeben, und nachdem die schon in der Kälte eintretende Reaction etwas nachliess, dieselbe durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollends zu Ende geführt. Dabei war zum Unterschied der bei der Oxydation des Monobromanetholdibromids mit Chromsäure zu beobachtenden reichlichen Bromentwicklung eine solche absolut nicht wahrzunehmen. Nachdem die Oxydation beendet und die Flüssigkeit rein grün geworden war, wurde sie in die 6—8fache Menge Wasser eingegossen und die nach einiger Zeit am Boden sich abscheidende zähe halbflüssige Masse wiederholt mit Wasser ausgewaschen und darauf mit etwas Alkohol übergossen. Nach etwa 24stündigem Stehen war das Product vollständig krystallinisch erstarrt. Es wurde nun des öfteren aus Alkohol umkrystallisirt, bis eine Veränderung im Schmelzpunkt nicht mehr zu constatiren war.

Die zuletzt erhaltenen, in reinen schuppenartigen Blättchen sich abscheidenden, weissen, mit einem Stich ins Gelbliche spielenden Krystalle schmolzen bei 103.5° , während der Schmelzpunkt des Ketons aus Monobromanetholdibromid bei 99° liegt.

Die Zahlenwerthe bei der Analyse

Gef. Proc. Br 59.73, C 30.00, H 2.40.

führten zu der Formel



welche verlangt:

Proc.: Br 59.79, C 29.97, H 2.45.

In Uebereinstimmung mit der schon beim Verlauf der Oxydation gemachten Erfahrung, dass Brom hierbei nicht in Freiheit gesetzt wird, ergeben auch die analytischen Resultate, dass die Oxydation in der Seitenkette an einer bromfreien Gruppe stattgefunden haben muss.

Dieses Ergebniss ist aber in mehrfacher Beziehung bemerkenswerth und für die Beurtheilung der Constitution dieser Ketone ausschlaggebend.

Erstens zeigen dieselben, dass der Eintritt des Sauerstoffs in das durch Anlagerung von Brom an die ungesättigte Seitenkette entstandene Dibromid vollkommen unabhängig ist von vorhandenen Bromatomen, und dass nicht, wie man etwa aus den beim Anetholdibromid erhaltenen Resultaten vermuthen könnte, an einer bromhaltigen Gruppe — CHBr — die Oxydation leichter von Statten geht, sondern dass für den Angriff des Sauerstoffs und die Umwandlung zu einer Keto-Gruppe einzig und allein die Nähe des aromatischen Kerns in Frage kommt.

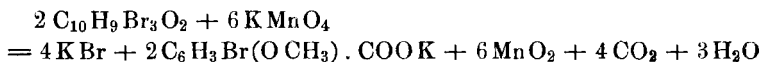
Zweitens geben diese Resultate bestimmtere Anhaltspunkte über die Constitution der bei dieser Oxydation erhaltenen Ketone, als es bei den bisherigen Mittheilungen über die aus den Bromderivaten des Anethols erhaltenen Ketone, wobei die Frage nach der Constitution ob

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}_3)\text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ oder $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ unentschieden gelassen werden musste, möglich gewesen war.

Wenn aus dem Monobromanetholdibromid von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ bei der Oxydation mit Chromsäure unter Bromentwicklung ein noch 2 Atome Brom enthaltendes Keton, aus dem isomeren Monobromisoanetholdibromid dagegen unter den gleichen Umständen ohne dass eine Bromentwicklung stattfindet ein noch alle 3 Bromatome des Ausgangsmaterials enthaltendes Keton entsteht, so kann doch unmöglich angenommen werden, dass in dem ersteren Falle das mit dem Methyl verbundene — CHBr — es ist, welches sich bei der Oxydation in die Keto-Gruppe — CO — umwandelt, denn ein ersichtlicher Grund, dass bei dem Bromid des Isoanethols nicht auch das an gleicher Stelle befindliche — CHBr — die gleiche Umwandlung erfährt, ist nicht vorhanden. Wenn dagegen stets die dem aromatischen Kern benachbarte Gruppe, gleichgültig ob sie Brom enthält oder keins, zu der Carbonylgruppe oxydirt wird, so erhalten die bei der Oxydation der Dibromide der beiden isomeren Anethole entstehenden verschiedenen Ketone ihre ungezwungene Deutung. Das aus dem Isoanetholdibromid erhaltene Keton kann, da ja die beiden Bromatome der Seitenkette noch darin vorhanden sind, nur die Constitution $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{OCH}_3)\text{CO} \cdot \text{CHBrCH}_2\text{Br}$ besitzen, und die Analogie des Oxydationsverlaufs

zwingt uns, dies auch beim Oxydationsproduct des Anethlodibromids anzunehmen, und die Constitution des hierbei entstehenden Ketons durch die Formel $C_6H_3Br(OCH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ und nicht durch $C_6H_3Br(OCH_3) \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$ auszudrücken.

Von besonderem Interesse war es nun für uns, aus den schon zu Anfang hervorgehobenen Gesichtspunkten die Oxydation des neuen Ketons mit Chamäleonlösung vorzunehmen. Zur Ausführung dieses Versuchs wurden 5 g desselben mit etwas Wasser angerieben und in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit Permanganatlösung gekocht, derart dass die letztere Lösung portionenweise zugegeben und immer bis zur jeweiligen Entfärbung gekocht wurde. Die Einwirkung ging anscheinend viel schwieriger von Statten als es bei dem Keton aus dem Monobromanetholdibromid der Fall war. Als nach etwa 8 Tage lang fortgesetztem Kochen die Umsetzung immer träger erfolgte und schliesslich die Färbung nicht mehr verschwand, waren etwas über 200 ccm einer 5procentigen Lösung von Kaliumpermanganat verbraucht, also etwa die doppelte Menge als nach der Gleichung:



zur vollständigen Oxydation in Bromanissäure, Kohlensäure und Wasser nöthig gewesen wäre. Die von dem Braunstein abfiltrirte Lösung, welche neutrale Reaction zeigte, schied auf Zusatz von Schwefelsäure einen weissen flockigen Niederschlag von Bromanissäure ab. Die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhaltenen feinen Nadelchen schmolzen genau zwischen 213^0 bis 214^0 , das Silbersalz gab bei der Analyse (durch Füllen mit Salzsäure bestimmt) 32.04 pCt. Ag statt der berechneten 31.89 pCt. Ag, das Bariumsalz in der Kälte gefällt zeigte in Uebereinstimmung mit den Angaben von Schall und Dralle¹⁾ den Krystallwassergehalt von $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Gewichtsverlust des lufttrockenen Salzes bei 110^0 9.52 statt 9.28, der Bariumgehalt betrug 20.59 statt 20.63 pCt. Ba. In der Siedehitze gefällt schied es sich dagegen wasserfrei ab, wie es schon von Hell und Gärttner constatirt wurde.

Das von der Bromanissäure abgetrennte Filtrat wurde, um etwa gebildete Essigsäure nachzuweisen, bis auf $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolumens abdestillirt, das neutral reagirende Destillat, um etwaige Spuren von Essigsäure zu concentriren, mit etwas Sodalösung alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingengt und alsdann wiederum mit etwas Schwefelsäure destillirt. Auch dieses concentrirte Destillat zeigte neutrale Reaction. Zum Ueberfluss wurde es noch mit frisch gefälltem Silbercarbonat digerirt, die abfiltrirte Lösung bis

¹⁾ Diese Berichte 17, 2531.

auf etwa 2 ccm auf dem Wasserbade eingedampft, ohne die Abscheidung der charakteristischen Krystalle von Silberacetat wahrzunehmen. Auch beim vollständigen Verdunsten im Vacuumexsiccator hinterblieb nur ein ganz unerheblicher Rückstand von reducirtem Silber, so dass wie bei der Constitution des Ketons zum Voraus zu erwarten war, Essigsäure sich nicht gebildet haben konnte.

Um das Vorhandensein einer etwa gebildeten Ketonsäure nachzuweisen, wurde der Destillationsrückstand von dem von der Bromanissäure herrührenden Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten der Aetherlösung hinterbleibende sehr geringe Rückstand bestand jedoch aus Bromanissäure. Eine Ketonsäure liess sich hierbei nicht nachweisen. Wir betrachten dieses Resultat übrigens noch nicht als entscheidend, da bei der verhältnissmässig kleinen Menge des zur Oxydation verwendeten Ketons (5 g) und bei der Langsamkeit, mit der sich die Oxydation durch die Chamäleonlösung vollzog, die vielleicht primär entstehende Ketonsäure leicht weiter zur Bromanissäure oxydirt werden konnte. Immerhin bleibt es auffallend, dass keine wenn auch noch so kleine Menge Ketonsäure constatirt werden konnte, während bei den früheren Versuchen von Gärtner nicht unerhebliche Mengen davon erhalten werden konnten. Es scheint daher aus unseren Versuchen hervorzugehen, dass auch das aus dem Isoanetholdibromid resultirende Keton nicht als die die Ketonsäure liefernde Muttersubstanz angesehen werden darf, sondern dass hier noch andere Verhältnisse der Isomerie maassgebend sein müssen. Da bei dem Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms bei diesen gebromten Ketonen auch räumliche Isomerien eine Rolle spielen werden, so wird es nöthig sein, künftige Untersuchungen auch nach dieser Richtung auszudehnen. Es ist für uns durchaus nicht unwahrscheinlich, dass sowohl bei dem aus Anethol als auch aus Isoanetholdibromid erhaltenen Keton eine labile Form existirt, welche leichter angreifbar, durch nascirenden Sauerstoff bei der Oxydation eine Ketonsäure liefert.

Wie in dem gebromten Keton aus Anetholdibromid das eine in der Seitenkette enthaltene Bromatom sich leicht durch andere Radicale ersetzen lässt, so können auch in dem Keton aus Isoanetholdibromid die in der Seitenkette noch vorhandenen beiden Bromatome bei der Einwirkung von Zinkstaub, Ammoniak, Acetaten u. dergl. leicht zur Umsetzung gebracht werden. Unsere hierauf sich beziehenden Versuche konnten allerdings nur noch mit sehr geringen Materialmengen ausgeführt werden, und wir betrachten sie deshalb noch nicht als völlig abgeschlossen. Nichtsdestoweniger dürfte eine vorläufige Mittheilung darüber nicht ohne Interesse sein, besonders auch mit Rücksicht darauf, als sich zweifellos zum Theil sehr erhebliche Unter-

schiede zwischen den beiden Ketonen aus dem Monoanetholdibromid und Monobromisoanetholdibromid ergaben.

Wird das Keton aus Monobromisoanetholdibromid mit Zinkstaub und Alkohol einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, so werden die beiden Bromatome der Seitenkette entzogen und es resultirt, nachdem man durch wiederholte Alkoholbehandlung das Bromzink beseitigt, eine weisse krümelige Masse vom Schmp. $82 - 83^{\circ}$, welche bei einer damit ausgeführten Brombestimmung 32.75 pCt. Brom ergab, was mit der Formel eines Monobromketons, $C_6H_3Br(OCH_3)CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, welche 32.87 pCt. Brom verlangt, gut übereinstimmt. Da aber dieses Keton identisch sein müsste mit demjenigen, welches Gärttner und Hell bei der Reduction des aus dem Monobromanetholdibromid erhaltenen Keton, $C_6H_3Br(OCH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$, mit Zinkstaub sowie neuerdings Hollenberg durch Behandeln desselben Ausgangsmaterials mit Natriumalkoholat erhalten hatte, so bleibt die Frage zu erwägen, ob nicht bei der Behandlung des noch zwei Bromatome in der Seitenkette enthaltenden Ketons aus dem Monobromisoanetholdibromid mit Zinkstaub nur eine Bromentziehung ohne gleichzeitige Substitution durch Wasserstoffatome stattgefunden habe und ein Keton mit einer ungesättigten Vinylgruppe, $C_6H_3Br(OCH_3) \cdot CO \cdot CH = CH_2$, entstanden sei, eine Reaction wie man sie bei Körpern, die die Bromatome an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, z. B. bei Allylalkoholdibromid, Dibrompropionsäure, den Dibromiden der gebromten Anethole und Eugenole u. s. w. häufig beobachtet hat.

Bei der geringen Menge von Ausgangsmaterial, welches uns für diesen Versuch zur Verfügung stand, konnten wir diese Frage bis jetzt noch nicht endgültig entscheiden, wir hoffen aber, dies zu gelegener Zeit noch nachholen zu können.

Einwirkung von Ammoniak auf das Keton,



Wird das 3fach gebromte Keton aus Isoanethol einige Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf etwa 110° erhitzt, so erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols und überschüssigen Ammoniaks und Entfernung des gebildeten Bromammoniums durch Auswaschen mit Wasser einen Rückstand, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in eine dunkelbraune harzige Masse und in bräunlich-gelbe Kryställchen zerlegen lässt.

Die letzteren ergaben bei der damit vorgenommenen Stickstoff- und Brombestimmung

Proc. N 7.62, Br 30.14,

Zahlenwerthe, welche am besten mit der Formel: $[C_6H_3Br(OCH_3) \cdot CO \cdot CHNH_2 \cdot CH_2]_2NH$, welche 7.95 pCt. N und 30.23 pCt. Br erfordert, in Einklang bringen lässt.

Auch hier wäre somit, falls sich diese Resultate bei einer Wiederholung in grösserem Maassstabe bestätigen sollten, ein abweichendes Verhalten gegenüber dem der gebromten Ketone aus Anethol bei der Einwirkung von Ammoniak zu constatiren. Bei der letzteren Reaction findet, wie dies die Versuche von Hell und Gärttner nachgewiesen haben, auch noch eine Wirkung auf den Ketonsauerstoff statt und es bildet sich ein Product, das wir für ein isoindolartiges Condensationsproduct gehalten haben, das aber wohl richtiger, da die Isoindole von Städel nach den Beobachtungen von Wolff¹⁾ nicht existiren, für ein Pyrazinderivat angesehen werden muss.

Einwirkung von Kaliumacetat.

Auch eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat wirkt, und zwar schon in der Kälte, auf das Keton des Monobromisoanetholdibromids ein. Man befördert die Reaction durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade am Rückflusskühler, filtrirt nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Bromkalium ab, lässt das Filtrat verdunsten und wäscht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus; wobei ein klarer, schwach gelblich gefärbter Syrup hinterblieb, der nach langem Stehen im evacuirten Exsiccator Neigung zum Krystallinsichwerden zeigte.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Werthe:

Procente: Br 24.72, C 51.12, H 4.98.

Die Formel $C_6H_3Br(OCH_3)CO \cdot CHOC_2H_3O \cdot CH_2OC_2H_3O$ verlangt:

Procente: Br 22.3, C 46.8, H 4.2.

Diese Resultate stimmen allerdings sehr schlecht mit der zu erwartenden Verbindung überein, was jedoch bei einem Product, das wegen seiner Beschaffenheit keine Sicherheit für seine Reinheit bot, nicht wohl anders zu erwarten war; sie zeigen jedoch, dass auch hier ein Austausch der Bromatome gegen die Essigsäurereste angenommen werden muss.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Monobromisoanetholdibromid.

Die von Wallach und gleichzeitig in dem hiesigen Laboratorium von Hollenberg unternommenen Versuche der Einwirkung von Natriumäthylat auf Anetholdibromid haben gezeigt, dass hierbei ätherartige Derivate der Propenylgruppe entstehen, und es war daher gewiss von Interesse, auch die Einwirkung des Natriumäthylats auf das Monobromisoanetholdibromid kennen zu lernen.

Wir haben daher den uns noch zur Verfügung stehenden Vorrath von dieser Substanz (5 g) mit einer Lösung von etwas mehr als der

¹⁾ Diese Berichte 20, 427, Anm.

berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol einige Zeit im Wasserbade erwärmt und das nach Entfernung des Bromnatriums und Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende farblose Oel nach dem Trocknen im Vacuum der Destillation unterworfen. Es zeigte sich jedoch, dass nur ganz wenig eines flüchtigen Körpers überging und dass der Rückstand, der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte, im Wesentlichen aus einem bromhaltigen Körper von der Zusammensetzung der Bromanissäure bestand.

Durch diese Versuche mit dem Isoanethol und durch das in mehrfacher Beziehung ganz verschiedene Verhalten der beim Zusammenbringen mit Brom erhaltenen Bromderivate des Isoanethols und Anethols ist der Beweis erbracht, dass die von dem Einen von uns ausgesprochene Ansicht, dass auch auf rein chemischem Wege eine Feststellung der Doppelbindung in der in einer grossen Zahl von aromatischen Körpern enthaltenen ungesättigten C_3H_5 -Gruppe möglich ist, wenn auch der Unterschied voraussichtlich nicht, wie wir anfänglich glaubten, in der Bildung oder Nichtbildung einer Ketonsäure besteht.

Im hiesigen Laboratorium werden gegenwärtig Versuche mit einer Reihe anderer, ebenso wie das Isoanethol die Allylgruppe $.CH_2.CH:CH_2$ enthaltenden Verbindungen, wie Eugenol, Safrol etc., angestellt und hoffen wir, dabei zu analogen Resultaten zu gelangen, nachdem die bisher ausgeführten Untersuchungen mit solchen Verbindungen, welche, wie das Anethol die Propenylgruppe $.CH:CH.CH_3$ enthalten, wie Isoeugenol und Isosafrol eine weitgehende Aehnlichkeit im Verhalten der Bromderivate haben nachweisen lassen.

Stuttgart, Technische Hochschule.

Laboratorium für allgemeine Chemie. Februar 1896.

65. E. Schulze: Ueber das Vorkommen von Arginin in den Knollen und Wurzeln einiger Pflanzen.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Das von E. Steiger und mir in diesen Berichten ¹⁾ als ein Bestandtheil der etiolirten Keimpflanzen von *Lupinus luteus* beschriebene Arginin = $C_6H_{14}N_4O_2$, welches vor Kurzem von S. G. Hedin ²⁾ auch unter den bei Spaltung von Proteïnsubstanzen durch Salz-

¹⁾ Diese Berichte 19, 1177; eine ausführlichere Mittheilung findet sich in der Zeitschr. f. physiol. Chemie, 11, 43. Dass das Arginin bei der Spaltung durch Barytwasser Harnstoff liefert, ist später von A. Likiernik und mir (diese Berichte 24, 2701) gezeigt worden.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 20, 186 und 21, 155. Die Ergebnisse, zu denen die von Hedin ausgeführte eingehende Untersuchung der von ihm