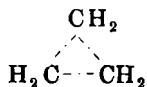


Trimethylenbromür leicht unter Bildung eines Essigsäureesters zersetzt.

Der reine Essigsäure-Trimethylenester ist eine farblose, äusserst schwach, aber angenehm riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche constant bei 203—205° (717^{mm} Druck n. corrig.) siedet. — Durch Verseifen dieses Esters mit Barythydrat erhält man den Trimethylenglycol, als eine dicke, süss schmeckende, nach vorläufiger Beobachtung zwischen 208 und 218° destillirende Flüssigkeit. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wurde durch Analysen bestätigt gefunden.

Die Versuche, welche bis jetzt mit dem Trimethylenbromür gemacht wurden, lassen wohl kaum bezweifeln, dass demselben die durch Formel II. ausgedrückte Constitution zukommt. Der aus diesem Bromür erhaltene Glycol ist demnach der Alkohol der Aethylenmilchsäure resp. Malonsäure.

Durch ein eingehenderes Studium der Derivate und Oxydationsproducte dieses Glycols hoffe ich in kürzester Zeit diese Ansichten durch weitere Thatsachen zu stützen und behalte mir daher die Fortsetzung dieser Untersuchungen vor. Auch werde ich versuchen Natrium auf eine ätherische Lösung des Trimethylenbromür einwirken zu lassen und glaube an die Möglichkeit, bei dieser Reaction einen Kohlenwasserstoff von folgender Constitution:



das Trimethylen zu erhalten.

Erlenmeyer's Laboratorium in München, Ende Mai 1871.

162. H. Hlasiwetz: Ueber das Umbelliferon.

(Eingegangen am 12. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die interessanten Aufklärungen, welche kürzlich H. Schiff über die Constitution des Aesculetins gegeben hat (Diese Berichte IV. 472), ermöglichen es, sich nunmehr auch über die Constitution des Umbelliferon's und der Umbellsäure, zweier Verbindungen, welche vor längerer Zeit Grabowski und ich zum Gegenstand einiger Versuche gemacht haben,*) ein Urtheil zu bilden.

Zwenger und Sommer entdeckten zuerst das Umbelliferon als Naturprodukt in der Rinde des Seidelbast's**) und fanden es später unter den Produkten der trockenen Destillation vieler Umbelliferonharze.

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX. 99

**) Ibid. CXV. 15.

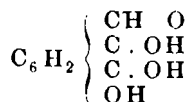
Am besten verwendet man zu seiner Gewinnung das Galbanumharz. Es entsteht neben dem blauen Oel, welches zuletzt Kachler näher untersucht hat,*) besonders reichlich, wenn es bei raschem Feuer destillirt wird.

Die Gründe, welche zu einer Aenderung der Formel von Zweniger und Sommer ($C_6H_4O_2$ in $C_9H_6O_3$) führten, sind in der citirten Abhandlung erörtert.

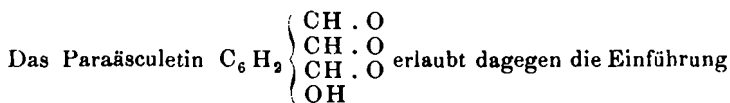
Das Umbelliferon unterscheidet sich dann von dem Aesculetin $C_9H_6O_4$ nur durch ein Minus von einem Atom Sauerstoff.

Es theilt mit dem Aesculetin die Eigenschaft einer chininartig blauen Fluorescenz in seiner verdünnten alkalischen Lösung, giebt ein krystallisirtes Substitutionsprodukt mit Brom $C_9H_3Br_3O_3$ **), und während das Aesculetin nach Rochleder mit Kalihydrat erhitzt in Protocatechusäure und Ameisensäure zerfällt, liefert bei der gleichen Behandlung das Umbelliferon Resorcin.

Schiff entwickelt nun für das Aesculetin die Formel:



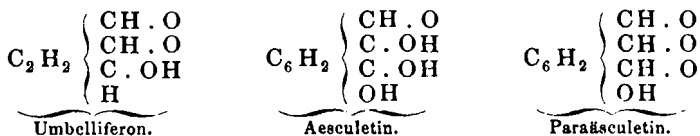
und beweist die Präexistenz der alkoholischen Gruppe $C \cdot OH$ und der Aldehydgruppe $CH \cdot O$ durch die Bildung des Triacetyläsculetin's, welches von Nachbaur in meinem früheren Laboratorium dargestellt worden war.



von Acetyl nicht mehr.

Das Aesculetin giebt auch leicht ein Trianiläsculetin; das Paraäsculetin ein solches nur bei höherer Temperatur, wobei angenommen werden kann, dass die alkoholischen Gruppen sich in Aldehydgruppen verwandeln.

Nach seinem Verhalten gegen Acetylchlorid, welches auf meinen Wunsch Hr. Kachler untersucht hat, lässt sich nun das Umbelliferon den beiden Verbindungen in folgender Weise an die Seite setzen:



Umbelliferon wird von Acetylchlorid bei 100° in einer verschlosse-

*) Diese Berichte IV. 36.

**) Mössmer, Ann. Chem. Pharm. CXIX. 260.

nen Röhre unter Bildung aus Salzsäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, die nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids einen krystallinischen Rückstand giebt, welcher sich aus verdünntem Weingeist leicht umkrystallisiren lässt.

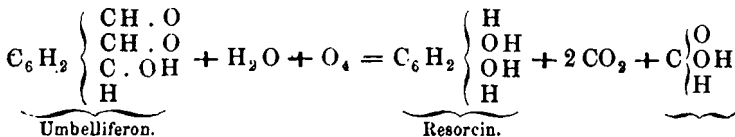
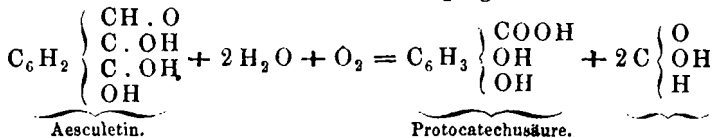
Nach zweimaliger Krystallisation ist das Acetylbulliferon völlig rein und bildet hübsche kleine farblose Nadeln, die in Wasser kaum, in warmem Weingeist leicht löslich sind, und die die Fluorescenzerscheinung, wenn auch etwas schwächer als reines Umbelliferon, immer noch zeigen.

Die Procentgehalte der Acetyl-derivate des Umbelliferon's mit 1, 2 und 3 Mol. C_2H_3O sind different genug, so dass die Analyse schon über die Formel entscheiden kann. Ihr zufolge ist Monoacetylumbelliferon gebildet worden, und demnach im Umbelliferon nur einmal die Gruppe $C.OH$ vorhanden.

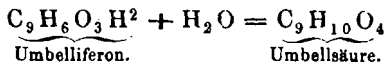
C_9	$(C_2H_3O)_3$	O_3	C_9	$(C_2H_3O)_2$	O_3	C_9	(C_2H_3O)	O_3	Gefunden:
	H_3			H_4			H_5		
C	62,5		C	63,4		C	64,7		64,4
H	4,1		H	4,0		H	3,9		4,1

Die Bildung des Resorcin's aus dem Umbelliferon erfolgt, wie nachträglich gefunden wurde, schon beim Kochen mit starker Kalilauge. Daneben entsteht Kohlensäure und Ameisensäure, welche letztere in dem Destillat der mit Schwefelsäure angesäuerten Lauge leicht nachgewiesen werden kann.

Sonach hätte man die ähnlichen Vorgänge:

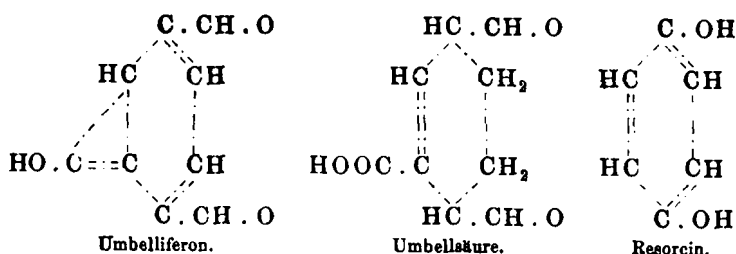


Behandelt man eine alkalische Umbelliferonlösung mit Natriumamalgam, so erhält man die krystallisirte einbasische Umbellsäure,*) die gleichfalls leicht in Resorcin überführbar ist.



Die Beziehung dieser Verbindungen liesse sich durch die nachstehenden Formeln ausdrücken:

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX. 102:



163. V. v. Richter: Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate.

II.

(Eingegangen am 16. Juni.)

In meiner ersten Mittheilung habe ich gezeigt, dass das Chlornitro- und Bromnitrobenzol aus Dinitrobenzol vermittelst Cyankalium's Metachlor- resp. Metabrombenzoësäure geben. Ich habe jetzt denselben Uebergang für das Jodnitrobenzol festgestellt.

Jodnitrobenzol. Salpetersaures Paranitroanilin wurde mit salpetriger Säure behandelt und die Lösung der Diazoverbindung mit HJ-Säure zersetzt. Das ausgeschiedene dunkle Oel wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Alle getrennt aufgefangenen Portionen, mit Ausnahme der ersten, erstarrten leicht und schmolzen bei 35—36°. Da das entsprechende Chlornitrobenzol bei 46°, das Bromnitrobenzol bei 56° schmilzt, so erscheint dieser Schmelzpunkt des Jodnitrobenzols auffallend niedrig; Griess hat aber ebenfalls (Jahresber. 1866, 458) den Schmelzpunkt zu 34° gefunden.

Uebergang von Jodnitrobenzol zur Jodbenzoësäure. Jodnitrobenzol wurde mit Cyankalium und Alkohol in zugeschmolzener Röhre auf 200° während drei Stunden erhitzt. In der Lösung war deutlich salpetrige Säure nachzuweisen. Beim Kochen mit Kali entwich viel Ammoniak. Die Säure wurde mit Salzsäure gefällt, in kohlen-saurem Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Das Ammoniaksalz der Säure gab, mit Chlorbarium versetzt, eine ganz geringe Fällung; die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure sublimirte in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 267° schmolzen; es war also Parajodbenzoësäure. Körner giebt an,^{*)} dass die Parajodbenzoësäure aus Parajodtoluol bei 250° noch nicht schmilzt. Aus der vom Barytsalz abfiltrirten Lösung fällte Salmiak in reichlicher Menge eine Jodbenzoësäure, C₆H₄J.CO₂H, die bei 155° schmolz. Sie sublimirte in feinen Nadeln, die bei 156° schmolzen. Beim Schmelzen

^{*)} Jahresber. 1869, 665.