

**496. W. Körner und P. Corbetta: Notizen über zwei neue Abkömmlinge der Phloretinsäure und über die Constitution der letzteren.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium für reine, organische Chemie der königl. höheren Ackerbauschule in Mailand.)

(Eingegangen am 15. December.)

Die verschiedenen, zum Theil sehr ausgedehnten Untersuchungen, welche Hlasiwetz und einige seiner Schüler über die 1855 von diesem ausgezeichneten Chemiker entdeckte Phloretinsäure ausgeführt haben, sind für die endgültige Feststellung der Constitution jenes Körpers keineswegs ausreichend. Wenn auch durch jene Arbeiten die Homologie der genannten Säure mit Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Oxydracylsäure unzweifelhaft festgestellt wurde, so bietet doch das Verhalten der Phloretinsäure in mehrfacher Beziehung Anomalien dar, die der Erklärung harren, derart, dass die Zahl und Lagerung der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Gruppen nicht mit Sicherheit abgeleitet werden können. Während sich die Phloretinsäure durch ihre Eigenschaft, mit Eisenchlorid eine Färbung zu erzeugen, der Salicylsäure nähert, spricht ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali, wodurch sie bekanntlich in Oxydracylsäure übergeht, im Gegentheil für eine Analogie mit der letzteren Säure. Die Eigenschaften endlich des Phlorols, namentlich der hohe Siedepunkt desselben im Vergleich zu denen der beiden von Fittig und Kiesow <sup>1)</sup> und später auch von Beilstein und Kuhlberg <sup>2)</sup> dargestellten Aethylphenole, deren eines offenbar der Oxydracylsäure entspricht, stellen diese Analogie wieder in Frage.

Der Umstand, dass andere, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeiten uns in den Besitz von sehr beträchtlichen Quantitäten reiner Phloretinsäure gebracht haben, ist die Veranlassung gewesen, das Studium jener Säure ebenfalls aufzunehmen. Obgleich diese Untersuchungen, die wesentlich die Substitutionsprodukte der Phloretinsäure und des aus ihr hervorgehenden Phlorols zum Gegenstande haben, keineswegs beendet sind, haben wir es dennoch für geeignet gehalten, schon jetzt eine kurze Mittheilung über zwei neue Säuren zu machen, die zur Phloretinsäure in derselben Beziehung stehen, wie die Anissäure und die Aethylparaoxybenzoësäure zur Paraoxybenzoësäure, und die sich den genannten Anisol-Säuren ausserordentlich nähern. Wir haben dieselben speciell aus dem Grunde dargestellt, weil wir erwarten durften, mit ihrer Hülfe die Zahl der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 156, 251.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 156, 211.

kohlenstoffhaltigen Seitenketten der Phloretinsäure in einfacher und sicherster Weise direct bestimmen zu können.

Es war nämlich in hohem Grade wahrscheinlich, dass die für Kohlenwasserstoffe allgemein gültige, aus den Versuchen von Fittig hervorgegangene Methode der Oxydation, die später von dem Einen von uns dadurch auf die Phenole anwendbar gemacht wurde, dass statt der letzteren die entsprechenden Anisole der Oxydation unterworfen wurden <sup>1)</sup>, durch denselben Kunstgriff auch für die Untersuchung der Phenolcarbonsäuren geeignet werden müsse, in welchem Falle dann die Zahl und Gruppierung der kohlenstoffhaltigen Seitenketten der ursprünglichen Säuren durch die Basicität und Natur der entstehenden gemessen würde. Der Versuch hat diese Ansicht in der That bestätigt.

#### Methylphloretinsäure.

Zur Darstellung <sup>2)</sup> dieser Säure löst man am zweckmässigsten gepulverte Phloretinsäure (1 Mol.) und Kalihydrat von bekanntem Gehalt ( $2\frac{1}{2}$  Mol.), jedes für sich, in möglichst wenig, völlig wasserfreiem Methylalkohol, mischt die beiden Lösungen und bringt die Mischung auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren zur Trockne. Die gepulverte Salzmasse wird nach mehrmaligem Austrocknen in einen geräumigen Kolben gebracht, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen wird, dessen eine Bohrung einen mit Stopfen versehenen Hahntrichter enthält, während durch die andere das untere Ende eines weiten und langen Rückflusskühlers eingeführt ist, der seinerseits am oberen Ende mit einem vertical heruntergebogenen Rohre luftdicht verbunden ist, das etwa 30 bis 40 Cm. tief unter Quecksilber taucht. Nachdem der Apparat in dieser Weise zusammengestellt ist, lässt man mittelst des Trichters soviel völlig entwässerten Methylalkohol einfließen, dass ein dünner Brei entsteht, füllt dann das überschüssig (wenigstens zu 3 Mol.) anzuwendende Jodmethyl in den Bauch des Trichters und lässt durch zeitweises Öffnen des Hahns dasselbe portionsweise in den Kolben gelangen, indem man mit jedem neuen Zusatz so lange wartet, bis der vorhergehende keine Einwirkung mehr hervorbringt, was an dem Nachlassen der freiwillig eingetretenen Erhitzung leicht erkannt wird. In dieser Weise verläuft die Reaction verhältnissmässig ruhig, und wenn man schliesslich das Ganze noch einige Stunden in gelindem Sieden erhält, so ist man sicher, dass keine Spur von Phloretinsäure der Aetherificirung entgeht. Nach dem Abkühlen erhält man eine krystallinische Salzmasse, die neben Jodkalium nur Methylphloretinsäuremethyläther und

<sup>1)</sup> Bulletin de l'Académie Roy. de Belgique vol. XXIV pag. 152.

<sup>2)</sup> Diese Methode eignet sich sehr gut zur Darstellung der Methoxybenzoesäure und ihres Aethers.

etwas methylphloretinsaures Kalium enthält. Man befreit dieselbe durch Destillation auf dem Wasserbade von dem Methylalkohol und dem noch vorhandenen Jodmethyl, behandelt den Rückstand mit Wasser, zieht die durch ein Oel getrübbte, bräunliche Lösung mit Aether aus, und fällt aus der rückständigen wässerigen Lösung nach Verjagung des Aethers mit Salzsäure den Theil der Methylphloretinsäure, der als Kalisalz vorhanden war.

Der Aetherauszug lässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein schwach bräunliches, dickflüssiges, nach und nach krystallinisch erstarrendes Oel zurück, das durch Destillation mit Wasserdampf leicht farblos erhalten wird, angenehm aromatisch riecht und bald rasch und vollständig zu grossen, sehr glänzenden Tafeln erstarrt, die dem Anissäuremethyläther täuschend ähnlich sehen und etwas über  $38^{\circ}$  schmelzen. Dieser Aether destillirt so gut wie unzersetzt und jedenfalls völlig constant bei  $278^{\circ}$  (uncorrigirt und in gew. enghalsigen Kolben bestimmt), verliert aber dadurch seinen angenehmen Geruch und nimmt einen schwach brenzlichen an, was nicht eintritt, wenn man die Destillation im Vacuum vornimmt. Er erstarrt nach dem Erkalten bald krystallinisch und kann dann sowohl aus Aether als auch aus reinem Methylalkohol leicht umkrystallisirt werden.

Durch wässrige Kalilauge wird er beim Erwärmen rasch unter Bildung einer farblosen Lösung von methylphloretinsaurem Kalium verseift, die auf Zusatz von Salzsäure die Methylphloretinsäure krystallinisch und fast völlig weiss ausfallen lässt. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser, in dem die Letztere nur sehr schwer löslich ist, reicht einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Zusatz einer Spur Thierkohle aus, um ein absolut reines und blendendweisses Produkt zu erhalten. Auf diese Weise, namentlich bei langsamem Abkühlen der Lösung, entstehen grosse, spiessige Krystalle, die in jeder Beziehung der langsam krystallisirten  $\alpha$ -Toluylsäure (Phenylelessigsäure) entsprechen und auch den hohen Glanz dieser letzteren besitzen, den sie indessen nach einigen Wochen durch statthabendes partielles Umsublimiren einbüssen. Sie sind nur sehr schwer löslich in kaltem Wasser (1 Th. S. erfordert etwa 900 Th. Wasser von  $25^{\circ}$ ), lösen sich dagegen beträchtlich leichter in siedendem und sehr leicht in Alkohol und Aether. Bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung bilden sich kleine Prismen mit gut spiegelnden Flächen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Sie sublimirt leicht auf dem Wasserbade und schmilzt bei  $103^{\circ}$ .4. Sie ist wie die Anissäure eine einbasische Säure und bildet nur eine Reihe, zum Theil sehr schön krystallisirender Salze, unter denen sich das Barytsalz durch besondere Schönheit auszeichnet. Durch langsames Abkühlen seiner nicht zu concentrirten Lösung erhält man Krystalle, die aus mehreren Cm. langen, 2 bis 3 Mm. breiten, ziemlich dünnen Blätt-

chen gebildet sind, die farblos sind und vollkommenen Diamantglanz besitzen. Das Salz enthält Wasser, das es bei 140° vollkommen verliert, und dessen Menge (2 Mol.) gegenwärtig nicht belegt werden kann, da die analytischen Resultate durch den Umzug des Laboratoriums derzeit in Kisten gebannt und deshalb unzugänglich geworden sind. Das Kalisalz krystallisirt nur aus sehr concentrirter Lösung und bildet kugelförmig gruppirte Nadeln, die einmal ausgeschieden sich nur sehr langsam wieder in Wasser lösen. Auf die übrigen Salze und die Destillationsprodukte derselben werden wir in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

#### Aethylphloretinsäure.

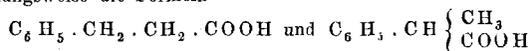
Behandelt man die Phloretinsäure unter Anwendung von Aethylalkohol und Jodäthyl statt der Methylverbindungen genau in der eben beschriebenen Weise, so entsteht die Aethylphloretinsäure neben ihrem Aether. Bei den hohen Jodpreisen haben wir, und zwar mit Erfolg, versucht, statt des Jodäthyls das billigere Bromäthyl anzuwenden. Das Resultat war in sofern abweichend, als sich fast gar kein Biäthyläther gebildet hatte, indem die Phloretinsäure vollständig in Aethylphloretinsäures Kali übergegangen war, auf das das überschüssig vorhandene Bromäthyl in den Versuchsbedingungen nicht weiter einwirkte.

Die reine Säure krystallisirt aus Wasser in blendend weissen Schuppen von ausserordentlichem Glanze, die im Aeussern in keiner Weise vom reinen Cholesterin zu unterscheiden sind. Sie beginnt unter 100° zu sublimiren und schmilzt bei 106°.5. Sie giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung und ist, was ihre Salze angeht, der Methylverbindung ausserordentlich ähnlich.

#### Oxydationsprodukte der Methyl- und Aethylphloretinsäure.

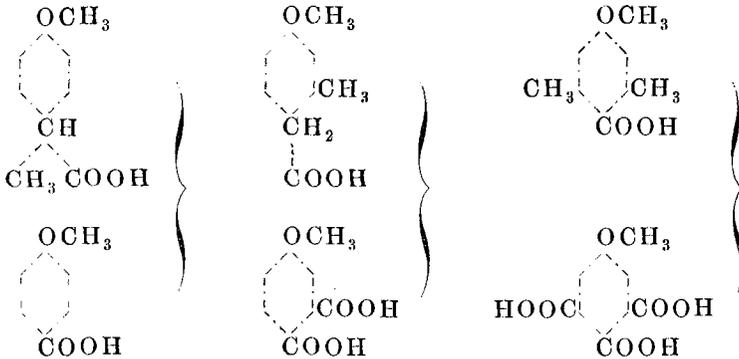
Wie bereits oben erwähnt, waren die beiden ebenbeschriebenen Säuren wesentlich aus dem Grunde dargestellt worden, um durch das Studium ihrer Oxydationsprodukte die Kenntniss wenigstens der Zahl und vielleicht auch der Lagerung der kohlenstoffhaltigen Seitenketten zu erlangen. Wenn die Phloretinsäure in der That einer der sechs <sup>1)</sup> theoretisch möglichen Phenolpropionsäuren entspricht, so musste aus der Methylphloretinsäure bei der Oxydation nothwendig eine der drei Säuren: Methylsalicylsäure, Methyloxybenzoësäure und Anissäure ent-

<sup>1)</sup> Es ist klar, dass zwei verschiedene Phenylpropionsäuren bestehen müssen, die sich als Phenylpropionsäure und Phenylisopropionsäure bezeichnen lassen, und denen beziehungsweise die Formeln



zukommen. Demzufolge sind sechs Phenolpropionsäuren möglich.

stehen, während auf der andern Seite, falls die 3 dreiseitlich angelegerten Kohlenstoffatome der Phloretinsäure nicht in einer Kette an der Stelle eines Wasserstoffatoms des Phenols vorhanden waren, eine zwei- oder dreibasische Säure zu erwarten stand, wie aus den folgenden beispielsweise gegebenen Schemen hervorgeht, bei denen unter jeder Säure das wahrscheinliche Oxydationsprodukt verzeichnet ist.



Während die Basicität der entsprechenden Säure die Zahl der kohlenstoffhaltigen Seitenketten der ursprünglichen Säure direct angeben musste, liess sich die relative Stellung der Ketten zu einander und zu dem Phenolwasserreste aus der Natur der entstehenden Säure erschliessen.

Von diesen Betrachtungen geleitet, haben wir die reine Methylphloretinsäure mittelst chromsauren Kaliums und Schwefelsäure, unter Anwendung der berechneten Mengen der verschiedenen Substanzen, der Oxydation unterworfen. Trägt man in eine abgekühlte Mischung von

- 36 Gr. feingepulvertem doppelt chromsauren Kali,
- 64 - Schwefelsäure,
- 72 - Wasser,

die sich in einem sehr geräumigen, mit langem und weitem Rückflusskühler versehenen Kolben befinden muss,

10 Gr. Methylphloretinsäure

auf einmal ein, so tritt fast augenblicklich eine äusserst stürmische Reaction ein, die Mischung erhitzt sich zum Sieden, und es entwickelt sich unter starkem Schäumen Kohlensäure in grossen Blasen, so dass die Mischung in kurzer Zeit den ganzen Kolben erfüllt, während sich gleichzeitig ein starker Geruch nach Anisaldehyd bemerklich macht. Sobald die Reaction nachlässt, schüttelt man gut um und lässt erkalten, wirft dann den aus der rein grün gewordenen Lösung ausgeschiedenen Krystallbrei nach Wasserzusatz auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und krystallisirt ihn aus sehr viel siedendem Wasser um. Die Eigenschaften der Säuren liessen dieselbe unzwei-

felhaft als chemisch reine Anissäure erkennen, und die Ausbeute war fast die theoretische. Die Säure krystallisirte in weissen Nadeln, schmolz haarscharf bei  $175^{\circ}$ , war leicht sublimirbar und gab mit kohlensaurem Natron das so sehr charakteristische Natronsalz.

Durch Anwendung einer geringeren Quantität der Oxydationsmischung und Vermehrung des Wassers war es leicht, Anisaldehyd massenhaft zu erzeugen, namentlich wenn man den Kolben vor dem Eintragen der Substanz mit einem gewöhnlichen Kühler verband und so den Rückfluss des Aldehyds verhinderte.

Als die Aethylphloretinsäure genau in derselben Weise behandelt wurde, trat eine Reaction erst bei längerem Erwärmen ein und verlief sehr ruhig und langsam. Das erhaltene Produkt in der für die aus Methylphloretinsäure entstehenden Anissäure gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellte stark glänzende Schuppen dar, fing bei  $185^{\circ}$  an zu sublimiren und schmolz bei  $195^{\circ}$ , und erwies sich ausserdem auch durch alle seine sonstigen Eigenschaften als die von Ladenburg und Fitz dargestellte Aethoxydracylsäure.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, durch Verringerung der Oxydationsmischung den entsprechenden Aldehyd zu erhalten.

Nach diesen beiden übereinstimmenden Versuchen und im Einklange mit dem von Barth studirten Verhalten der Phloretinsäure gegen Kalihydrat ist es sonach unzweifelhaft, dass die Phloretinsäure in der That nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthält und sonach als eine der sechs möglichen Phenolpropionsäuren betrachtet werden muss und in Bezug auf die Stellung jener Gruppe zum Wasserrest der Anissäure entspricht. Ob sie aber die Kette:  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  oder vielmehr jene  $\text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  enthalte, dies kann durch die Oxydationsprodukte natürlich nicht entschieden werden. Der auffallend niedrige Siedepunkt des Bimethyläthers scheint nun aber die erstere Annahme geradezu auszuschliessen und bildet wenigstens ein gewichtiges Argument zu Gunsten der letzteren Ansicht, derart, dass die Phloretinsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit als die der Dracylsäurereihe zugehörige Modification der Phenolisopropionsäure zu betrachten ist.

#### 497. A. W. Hofmann: Ueber Tetraphenylmelamin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXII.)

In einer vor mehr als zwanzig Jahren erschienenen Abhandlung <sup>1)</sup> habe ich einige Versuche über die Einwirkung der Wärme auf das mit Hülfe des Chloreycans aus dem Anilin dargestellte Melanilin mitgetheilt. Dieser Körper, den ich heute Diphenylguanidin nenne, liefert

<sup>1)</sup> Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 19.