

durch trockene Destillation von phloretinsäurem Kalk dargestellt worden. Da die Phloretinsäure von Körner¹⁾ und Corbetta durch Methylierung und spätere Aboxydation in Anissäure übergeführt ist, so kann dieselbe nur eine Kohlenstoffseitenkette enthalten und das daraus durch Kohlensäureabspaltung entstehende Phlorol muss als Aethylphenol angesprochen werden. Das auf letztere Weise dargestellte Phlorol kann daher mit dem Phlorol des Buchenholztheers (Oxyxylol) nur isomer und nicht identisch sein.

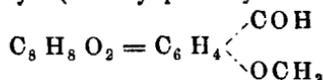
18. Ferd. Tiemann u. Herm. Herzfeld: Ueber Abkömmlinge des Paroxybenzaldehyds.

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

Vorgetragen von Hrn. Tiemann.

Der Paroxybenzaldehyd ist zuerst von Bücking²⁾ durch Digestion von Anisaldehyd mit Salzsäure bei höherer Temperatur dargestellt worden; später hat K. Reimer³⁾ in Gemeinschaft mit dem einen von uns gezeigt, dass dieser Körper leicht und zwar neben Salicylaldehyd erhalten wird, wenn man Chloroform in alkoholischer Lösung auf Phenol einwirken lässt. Wir haben nach dem letzteren Verfahren den zu den folgenden Versuchen benutzten Paroxybenzaldehyd dargestellt. Es hat sich dabei gezeigt, dass die besten Ausbeuten erhalten werden, wenn man auf 10 Gewichtstheile Phenol etwa 60 Gewichtstheile Natriumhydrat, gelöst in mindestens der doppelten Gewichtsmenge Wasser, so wie etwas mehr als eine dem Phenol äquivalente Menge Chloroform anwendet. Wir haben auf diese Weise im Durchschnitt aus 100 Gr. Phenol 10 Gr. reinen Paroxybenzaldehyd erhalten.

Anisaldehyd (Methylparoxybenzaldehyd).



Man gewinnt diese Verbindung, wenn man 4 Theile Paroxybenzaldehyd zusammen mit 2 Theilen Kaliumhydrat in Methylalkohol löst, dem Gemische 5 Theile Methyljodid hinzufügt und das Ganze am Rückflusskühler mehrere Stunden im Sieden erhält. Man versetzt das Reactionsproduct mit Wasser und verjagt den Methylalkohol, sowie das überschüssige Methyljodid durch Verdampfen auf dem Wasserbade.

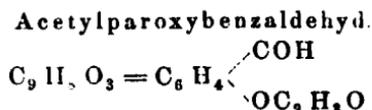
¹⁾ Diese Berichte 1875, 650.

²⁾ Diese Berichte IX, 527.

³⁾ Diese Berichte IX, 824.

Es scheidet sich dabei ein schweres Oel ab, welches wiederholt mit Wasser gewaschen und destillirt wird.

Der so dargestellte Methylparoxybenzaldehyd stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem durch Oxydation von Anethol bereiteten Anisaldehyd überein. Derselbe siedet constant bei 248°, die durch die oben angeführte Formel ausgedrückte Zusammensetzung ist durch die Elementaranalyse controllirt worden.



Dieser Körper bildet sich leicht, wenn man das trockne, fein gepulverte Kaliumsalz in Aether vertheilt, die äquivalente Menge Essigsäureanhydrid hinzufügt und damit unter häufigem Umschütteln etwa 24 Stunden in Berührung lässt. Man bereitet das Kaliumsalz, indem man 2 Theile Paroxybenzaldehyd und 1 Theil Kaliumhydrat in Wasser auflöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Auf 3 Theile des so dargestellten Kaliumsalzes wendet man 2 Theile Essigsäureanhydrid an.

Die nach Ablauf der oben angegebenen Zeit abfiltrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, welches durch wiederholte Destillation von geringen Mengen unzersetzten Essigsäureanhydrids getrennt und rein erhalten wird.

Die Verbindung ist Acetylparoxybenzaldehyd; die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

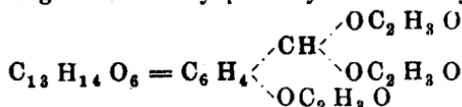
		Theorie.		Versuch.
C ₉	108	65.86 pCt.		65.73 pCt.
H ₈	8	4.87 -		5.03 -
O ₃	48	29.27 -		—
	164	100.00.		

Der Acetylparoxybenzaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 264—265° (uncorr.) siedet und bei — 21° noch nicht erstarrt.

Die Substanz geht mit Natriumhydrosulfit eine schwer lösliche Doppelverbindung ein. Concentrirte Schwefelsäure löst Acetylparoxybenzaldehyd mit rother Farbe auf, die rothe Farbe der Lösung wird bei längerem Stehen, sogleich beim Verdünnen mit Wasser violett.

Der Acetylparoxybenzaldehyd wird durch Kalilauge leicht in Paroxybenzaldehyd und Essigsäure zerlegt.

Essigsäure-Acetylparoxybenzaldehyd.



Wenn man 1 Theil Paroxybenzaldehyd mit etwa 3 Theilen Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 3 bis 4 Stunden in gelindem Sieden erhält und das erkaltete Reactionsproduct zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser schüttelt, so scheidet sich zunächst ein Oel ab, welches nach einigen Minuten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Man sammelt dieselbe auf einem Filter, löst sie in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydro-sulfit. Diese nimmt den gleichzeitig in geringer Menge gebildeten Acetylparoxybenzaldehyd auf, lässt aber die neue Verbindung in dem Aether zurück. Der beim Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

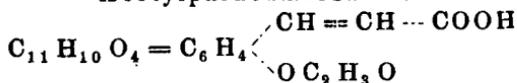
Die Verbindung ist nach der damit angestellten Elementaranalyse nach der Formel $C_{13}H_{14}O_6$ zusammengesetzt.

	Theorie.		Versuch.
C_{13}	156	58.64 pCt.	58.44 pCt.
H_{14}	14	5.26 -	5.91 -
O_6	96	36.10 -	—
	266	100.00.	

Sie kann nur durch Zusammentreten der Moleküle des Acetylparoxybenzaldehyds und Essigsäureanhydrids entstanden sein und ist daher als Essigsäure-Acetylparoxybenzaldehyd zu bezeichnen. Sie wird in der That leicht auch erhalten, wenn man äquivalente Mengen von Essigsäureanhydrid und Acetylparoxybenzaldehyd zusammen erhitzt.

Essigsäure-Acetylparoxybenzaldehyd krystallisirt in wohlausgebildeten, weissen, meist concentrisch gruppirten, flachen Prismen, welche bei $93-94^{\circ}$ schmelzen, in Aether, heissem Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer und in kaltem Wasser nicht löslich sind. Durch Auflösen in alkoholischer Kalilauge wird die Substanz in Paroxybenzaldehyd und Essigsäure zerlegt.

Acetylparacumarsäure.



Wenn man das Natriumsalz des Paroxybenzaldehyds (8 Theile) mit entwässertem, gepulvertem Natriumacetat (5 Theile) und Essigsäureanhydrid (20 Theile) einige Stunden in einem mit Luftkühlrohr versehenen $X/1/5$

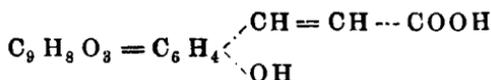
Kolben in gelindem Sieden erhält, so erstarrt das Ganze beim nachherigen Erkalten strahlig krystallinisch. Beim Behandeln mit Wasser löst sich das Natriumacetat und überschüssige Essigsäureanhydrid auf und es bleibt eine gelbbraun gefärbte, krystallinische Substanz zurück. Dieselbe löst sich in Alkohol, Aether, Eisessig und siedendem Wasser und ist in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform nahezu unlöslich. Sie sublimirt unzersetzt, schon bevor sie schmilzt, und kann sowohl durch Sublimation, als auch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden. Sie bildet dann feine, verfilzte, weisse Nadeln, welche bei etwa 195° (uncorr.) schmelzen. Der Schmelzpunkt ist schwierig zu beobachten, weil die Substanz sich schon bei einer 20 und mehr Grade niedriger liegenden Temperatur beträchtlich zusammenzieht und, wie soeben bemerkt, theilweise sublimirt.

Die mit der obigen Verbindung angestellten Elementaranalysen zeigen, dass dieselbe nach der Formel $C_{11}H_{10}O_4$ zusammengesetzt ist; wir haben dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.				
			I	II	III	IV	V
C_{11}	132	64.07	64.15	63.81	63.86	63.56	63.97
H_{10}	10	4.85	5.80	5.30	5.61	4.99	5.07
O_4	64	31.08	—	—	—	—	—
	206	100.00					

Kalilauge zerlegt die Substanz beim Erwärmen in Essigsäure und Paracumarsäure; die neue Verbindung wird dadurch als Acetylparacumarsäure charakterisirt.

Paracumarsäure.



Die Paracumarsäure scheidet sich in meist roth gefärbten Nadeln aus, wenn man die einige Zeit erhitzte und wieder erkaltete Lösung der Acetylparacumarsäure in Kalilauge mit überschüssiger Salzsäure versetzt.

Die Paracumarsäure ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser nur wenig löslich; sie wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser in reinem Zustande erhalten. Sie krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 206° (uncorr.) schmelzen. Die Elementaranalyse derselben ergab folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
			I	II
C_9	108	65.85	65.91	66.24
H_8	8	4.87	5.20	5.35
O_3	48	29.28	—	—
	164	100.00		

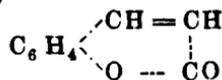
Die Eigenschaften der obigen Paracumarsäure stimmen mit denen überein, welche¹⁾ Hlasiwetz von der aus Aloë dargestellten Paracumarsäure anführt. Nur der von uns beobachtete Schmelzpunkt (206°) weicht von Hlasiwetz' Angabe (180°) ab.

Um diese Verschiedenheit aufzuklären, haben wir nach der Vorschrift von Hlasiwetz wiederholt Paracumarsäure aus Aloë dargestellt und die erhaltene Säure durch Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Sodalösung, Ansäuern der letzteren und erneutes Ausschütteln mit Aether noch weiter gereinigt. Die so bereitete Säure schmilzt genau wie die unserige bei 206°.

Um jeden Zweifel an der Identität der beiden Säuren zu beseitigen, haben wir die synthetische Paracumarsäure durch Kochen mit Natriumamalgam in Hydroparacumarsäure übergeführt und den bei 125° liegenden Schmelzpunkt, sowie alle übrigen Eigenschaften dieser Säure vollständig übereinstimmend mit denen der aus der Hlasiwetz'schen Paracumarsäure dargestellten²⁾ Hydroparacumarsäure gefunden.

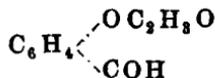
Perkin³⁾ hat unter den nämlichen Bedingungen, welche wir bei der Bereitung von Acetylparacumarsäure aus Paroxybenzaldehyd innegehalten haben, aus Salicylaldehyd Cumarin erhalten.

Da das Cumarin bei längerem Kochen mit starker Kalilauge unter Wasseraufnahme in Cumarsäure, die Orthooxymzimtsäure, übergeht und da sowohl bei Einwirkung von⁴⁾ Acetylchlorid als auch von⁵⁾ Salzsäure und Eisessig auf Benzaldehyd durch Aldehydcondensation Zimmtsäure entsteht, so hat man auch die Cumarinbildung auf eine Aldehydcondensation zurückgeführt und das Cumarin $C_9H_6O_2$ als das lactidartige Anhydrid



der Cumarsäure angesprochen. Nur die Art und Weise, wie die soeben erwähnte Condensation vor sich geht, ist bis jetzt nicht völlig klar gestellt.

Nach unseren Erfahrungen muss unter den bei der Cumarinbildung obwaltenden Umständen als erstes Product der Reaction Acetylsalicylaldehyd



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 181.

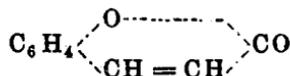
²⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLII, 358

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLVII. 229 u. CXLVIII. 206.

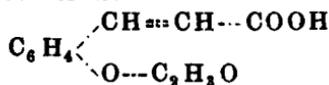
⁴⁾ Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. C. 125.

⁵⁾ H. Schiff, Diese Berichte V. 665.

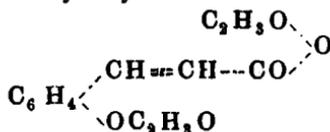
entstehen. Es ist nun fraglich, ob sich aus demselben durch Wasserabspaltung als zweites Product direct Cumarin



bildet, oder ob die Aldehydcondensation zwischen der Aldehydgruppe des Acetylsalicylaldehyds und freier Essigsäure resp. freiem Essigsäureanhydrid eintritt. In diesem Falle würde als zweites Product der Reaction Acetylcumarsäure



resp. das gemischte Acetylanhydrid derselben



entstehen und diese würden in einer dritten Phase der Reaction unter Abspaltung von Essigsäure resp. Essigsäureanhydrid in Cumarin übergehen.

Trotz mehrfacher Discussionen¹⁾ über die Constitution des Cumarins hat man es lange Zeit unterlassen, zu untersuchen, ob unter den bei der Cumarinbildung gegebenen Bedingungen zwischen Essigsäure oder deren Anhydrid und einfachen Aldehyden der aromatischen Reihe, welche kein am Benzolkern haftendes Hydroxyl enthalten, eine Condensation stattfindet.

Erst im zweitletzten Hefte dieser Berichte vom Jahre 1875, S. 1599 findet sich in einer Correspondenz aus London eine kurze Notiz, wonach Perkin durch Erhitzen von Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd Zimmtsäure und in analoger Weise die α - und β -Methoxyzimmtsäure, Phenylcrotonsäure, und Cinnamylacrylsäure dargestellt hat.

Eine gleichlautende, ebenfalls nur die Resultate bringende Mittheilung ist in den Chemical News 1875, S. 258 abgedruckt.

Wir haben die obigen Notizen anfangs übersehen und, ehe wir dieselben gefunden hatten, selbst einen Versuch angestellt, welcher die Klarstellung der zuletzt angeregten Frage anstrebte. Wir verfahren dabei in folgender Weise:

Bildung von Zimmtsäure.

3 Theile Benzaldehyd, 3 Theile wasserfreies, gepulvertes Natriumacetat und 10 Theile Essigsäureanhydrid wurden in einem mit Luft-

¹⁾ Fittig und Bieber, Ann. Chem. Pharm. CLIII, 860. B&secke, ibid. CLIV, 88. H. Schiff, Diese Berichte V, 665.

kühlrohr versehenen Kolben 8 Stunden im Sieden erhalten. Aus der beim Erkalten erstarrten Masse schied sich beim Digeriren mit Wasser ein schweres, allmählich festwerdendes Oel aus. Dasselbe wurde in Aether gelöst. Die ätherische Lösung schüttelten wir zunächst mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit, um etwa vorhandenen unzersetzten Benzaldehyd zu entfernen, und darauf mit einer Lösung von Natriumcarbonat. Die letztere nahm fast die gesammte Menge einer in dem Aether gelösten krystallisirbaren Substanz auf. Beim Ansäuern mit Salzsäure schied sich eine weisse Verbindung aus, welche schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein erhalten wurde. Dieselbe schmolz genau bei 133° und zeigte alle Eigenschaften der Zimmtsäure.

Bei der Analyse derselben wurden die folgenden Zahlen erhalten:

		Theorie.	Versuch.
C,	108	72.96	72.70
H,	8	5.40	5.71
O,	32	21.64	—
	<u>148</u>	<u>100.00</u>	

Die Bestimmung des Silbers in dem Silbersalz ergab 42.42 pCt. Silber; zimmtsaures Silber verlangt 42.35 pCt.

Wir haben bei Anwendung des obigen Verfahrens aus 15 Gr. Benzaldehyd 8 bis 9 Gr. reine Zimmtsäure erhalten; wir führen dieses Resultat an, um auf die von Perkin zuerst beobachtete Reaction, welche voraussichtlich die Synthese einer grossen Anzahl höher gegliederter organischer Säuren ermöglichen wird, von Neuem aufmerksam zu machen.

Das Resultat des obigen Versuches, sowie die bei der Darstellung von Acetylparacumarsäure von uns beobachteten Thatsachen machen es im hohen Grade wahrscheinlich, dass bei der Synthese des Cumarins aus Salicylaldehyd zunächst Acetylorthocumarsäure oder deren gemischtes Acetylanhydrid gebildet wird und dass aus der einen oder anderen Verbindung erst durch Abspaltung von Essigsäure, resp. Essigsäureanhydrid das Cumarin entsteht. Wir werden versuchen, die sich so ergebende Schlussfolgerung auf experimentellem Wege zu prüfen.

Noch machen wir darauf aufmerksam, dass der Schmelzpunkt der Orthocumarsäure aus Cumarin verschieden angegeben wird. Im Berliner Universitäts-Laboratorium von Hrn. Schotten aus Cumarin dargestellte Cumarsäure schmilzt bei mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 179 bis 180° .¹⁾ Zwenger hat den Schmelzpunkt der Cumarsäure bei 195° ,²⁾ Perkin bei 207 bis 208° gefunden. Der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 122.

²⁾ Ibid. CXLII, 232.

letztere Schmelzpunkt stimmt mit dem der von uns dargestellten Paracumarsäure (bei 206⁰ uncorr.) nahezu überein.

Da die Cumarsäure aus Cumarin erst bei starkem Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge erhalten wird, so ist es denkbar, dass bei dieser Operation eine ähnliche Verschiebung der Seitenkette wie bei der bekannten Darstellung von Paroxybenzoesäure aus Salicylsäure stattfindet.

Da aus dem¹⁾ Vanillin, dem metamethoxylierten Paroxybenzaldehyd eine cumarinartige Verbindung entsteht, so hoffen wir, dass uns bei weiteren Versuchen auch die Darstellung des Paracumarins gelingen wird.

Dass die Bildung desselben nicht so leicht erfolgt wie die des Cumarins, ist nicht auffallend, da innere Condensationen in der Parareihe, wie neuerdings besonders Ladenburg²⁾ betont hat, im Allgemeinen weit schwieriger als in der Orthoreihe eintreten.

Wir werden uns erlauben, über die Resultate der soeben ange-deuteten Versuche, sowie über die aus dem Paroxybenzaldehyd durch Reduction entstehenden Verbindungen (Paroxybenzylalkohol und Hydroparoxybenzoin) der Gesellschaft später weitere Mittheilungen zu machen.

19. Br. Radziszewski: Untersuchungen über Hydrobenzamid, Amarin und Lophin.

Erste Mittheilung.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Das Leuchten des Lophins.

Seit längerer Zeit beschäftigt mich das Studium des Hydrobenzamids, Amarins und Lophins. Schon gleich anfangs erweiterte sich ganz erheblich die Grenze der Untersuchung und wesentlich aus dem Grunde, weil es nöthig erschien einige frühere Arbeiten zu wiederholen, deren Angaben oft mangelhaft, ja manchmal unrichtig sind. Meine Untersuchungen sind noch lange nicht beendet; ich erlaube mir jedoch schon jetzt der chemischen Gesellschaft diese Mittheilung zu übersenden, weil erstens das von mir beobachtete Leuchten der drei Körper eine überaus interessante Erscheinung ist und ich mir gern die Erforschung dieses Gebietes, auf welchem ich manche Erfahrungen nicht ohne erhebliche Mühe gesammelt habe, vorbehalten möchte. Die ganze Menge Lophins, welche ich zu meinen Experimenten verwende, stellte ich durch trockene Destillation des Hydrobenzamids dar. Dabei

¹⁾ Diese Berichte IX, 416.

²⁾ Diese Berichte IX, 1524.