

auftreten, weiss Jeder, der einmal gärende Kartoffelmaische mikroskopisch untersuchte¹⁾.

Resultate.

Bei hohem Glyceringehalt der Gährflüssigkeit geht der Schizomycet in Folge der Anhäufung des Butylalkohols in die widerstandsfähige und inactive Form von Dauersporen über. Nimmt man den Butylalkohol weg, so keimen die Dauersporen wieder aus zu der Vegetationsform, vermehren sich durch Spaltung und erregen von neuem Gährung.

Die Dauersporen behalten sehr lange ihre Keimfähigkeit.

Sehr wahrscheinlich giebt es zwei sehr nahe verwandte Schizomyceten, die mit grosser Energie Glycerin vergären; der eine liefert Normalbutylalkohol, der andere Aethylalkohol.

Als stickstoffhaltiger Nährstoff eignet sich vortreflich schwefelsaures oder phosphorsaures Ammoniak.

Bei Anwendung von Pepsin als stickstoffhaltigem Nährstoff entsteht aus demselben eine Base der Picolinreihe.

Bei der Mannitgährung entstehen: Aethylalkohol, Normalbutylalkohol, eine kleine Menge eines höheren Alkohols, flüchtige Säure, Bernsteinsäure und eine syrupförmige Säure.

Bei der Gährung der Stärke verschwindet aus den Stärkekörnern die Granulose, es bleibt nur das Celluloseskelett übrig. Ausser anderen Produkten entsteht eine kleine Menge Alkohol.

Dextrin giebt mehr Alkohol als Stärke.

77. Ferd. Tiemann und Herm. Herzfeld: Zur Synthese des Cumarins aus Salicylaldehyd.

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

Vorgetragen von Hrn. Tiemann.

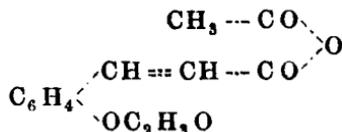
Wir haben vor einigen Wochen²⁾ gezeigt, dass Acetylparacumarsäure sich durch Erhitzen von Paroxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten lässt, und darauf hingewiesen, dass in gleicher Weise aus dem Benzaldehyd Zimmtsäure³⁾ dargestellt werden kann.

¹⁾ Ich werde die Schizomyceten der Kartoffelmaische durch geeignete Culturen von der Bierhefe trennen, und der Frage näher zu treten versuchen, ob das Fuselöl des Kartoffelbranntweins von einer Schizomyceten-Gährung herrührt.

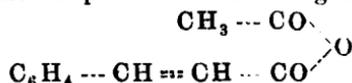
²⁾ Diese Berichte X, S. 68.

³⁾ W. H. Perkin veröffentlicht zur Zeit im Journal der englischen chemischen Gesellschaft eine Abhandlung, in welcher er eine grössere Anzahl mittelst der obigen Reaction dargestellter Säuren und Abkömmlinge derselben beschreibt. Ein Auszug aus dieser Abhandlung ist in der Chemical News 1877, Vol. XXXV, No. 898, S. 61 bereits erschienen.

Der Paroxybenzaldehyd wird unter dem Einflusse des Essigsäureanhydrids zunächst in sein Acetylderivat, den paracetoxylierten Benzaldehyd, C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup COH \\ \diagdown OC_2H_3O \end{matrix}$ umgewandelt, und indem sich aus dem Aldehydrest des letzteren und 1 Mol. Essigsäureanhydrid 1 Mol. Wasser abspaltet, entsteht als Condensationsproduct das gemischte Acetylanhydrid der paracetoxylierten Zimmtsäure, d. i. der Acetylparacumarsäure



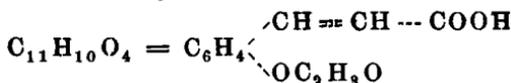
genau ebenso, wie die entsprechende Verbindung der Zimmtsäure



aus dem Benzaldehyd. Die gemischten Acetylanhydride werden durch Wasser in Essigsäure und Acetylparacumarsäure, resp. Zimmtsäure zerlegt; so kommt es, dass man nach dem Behandeln der Reactionproducte mit Wasser diese Säuren und nicht die Acetylanhydride derselben erhält.

Wir sind durch die erwähnten Resultate zu der Ansicht geführt, dass auch der Orthoxybenzaldehyd (Salicylaldehyd), wenn man denselben der obigen Reaction unterwirft, zunächst in eine Acetylcumarsäure, resp. deren gemischtes Acetylanhydrid übergeführt werde, und dass das beim Kochen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende Cumarin sich erst in einer zweiten Phase des Processes aus der einen oder anderen Verbindung bilde. Es ist uns gelungen, die Richtigkeit dieser Annahme durch weitere Versuche darzuthun.

Acetylorthocumarsäure



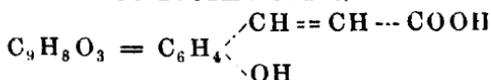
Wenn man ein Gemisch aus 3 Theilen Salicylaldehyd, 5 Theilen Essigsäureanhydrid und 4 Theilen Natriumacetat einige Stunden gelinde erhitzt, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Aus derselben scheidet sich beim Behandeln mit Wasser ein nach Cumarin und Essigsäure riechendes Oel ab. Wenn man dasselbe in Aether löst und die ätherische Lösung mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Natriumcarbonat schüttelt, so geht in die letztere eine krystallisirbare Säure über, während in dem

Aether Cumarin zurückbleibt. — Dieses wird einer ätherischen Lösung beim Schütteln mit Natriumcarbonatlösung nicht entzogen; eine wässrige mit Natriumcarbonat versetzte Lösung des Cumarins giebt im Gegentheil die gesammte Menge desselben beim Schütteln an Aether ab. — Um aus der obigen Natriumcarbonatlösung selbst Spuren mechanisch mitgerissenen Cumarins zu entfernen, wird dieselbe nochmals mit reinem Aether geschüttelt. Beim Ansäuern trübt sie sich. Wenn man nun mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunstet, so bleibt eine krystallisirte Säure zurück, welche sich in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löst und durch Umkrystallisiren aus Wasser in weissen Nadeln erhalten wird. Man darf jedoch wässrige Lösungen der Säure nicht längere Zeit im Sieden erhalten, da dabei unter Bildung von Essigsäure eine theilweise Zersetzung eintritt. Die Säure schmilzt bei 146° (uncorr.); bei der Elementaranalyse derselben haben wir die folgenden Resultate erhalten, welche mit den von der Acetylorthocumarsäure verlangten Zahlen übereinstimmen:

	Theorie.		Versuch.
C ₁₁	132	64.07	64.31
H ₁₀	10	4.85	5.04
O ₄	64	31.08	—
	<u>206</u>	<u>100.00.</u>	

Als diese Verbindung wird die beschriebene Säure durch die folgenden Versuche charakterisirt.

Orthocumarsäure.



Wenn man Acetylorthocumarsäure einige Zeit mit verdünnter Alkalilauge erhitzt, so wird sie in Essigsäure und Orthocumarsäure zerlegt. Die letztere scheidet sich beim Ansäuern der erkalteten Lösung in weissen Nadeln aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren in reinem Zustande erhalten werden. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei $207\text{--}208^{\circ}$, also genau bei derselben Temperatur, welche auch Perkin als Schmelzpunkt der Orthocumarsäure gefunden hat. Die von anderen Forschern beobachteten abweichenden Schmelzpunkte der aus Cumarin dargestellten Cumarsäure rühren von Cumarin her, welches der so gebildeten Säure mit grösster Hartnäckigkeit anhaftet.¹⁾ Beide Verbindungen können jedoch durch Auflösen in

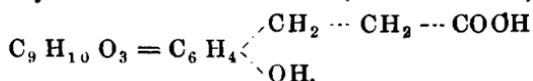
¹⁾ Das Cumarin scheint demnach mit der Cumarsäure eine ähnliche lose Verbindung wie mit der Hydrocumarsäure einzugehen (Melilotus-Cumarin, Zwenger und Bodenbender Ann. Chem. Pharm. CXXVI, S. 257). Zwenger ist durch seine Versuche (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 31) zu der nämlichen Annahme geführt worden.

Aether und Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumcarbonatlösung von einander getrennt werden; das Cumarin bleibt hierbei in dem Aether zurück.

Wir haben auf diese Weise die aus Cumarin durch Kochen mit starker Kalilauge dargestellte Orthocumarsäure vollständig rein erhalten und den Schmelzpunkt derselben ebenfalls bei 207—208° gefunden.

Der Schmelzpunkt der Orthocumarsäure (207—208°) liegt dicht bei dem der Paracumarsäure (206°); auch die Krystallformen und die Löslichkeitsverhältnisse beider Säuren sind nahezu dieselben. Nichtsdestoweniger sind beide durchaus verschiedene, scharf charakterisirte Verbindungen. Ein Unterschied zwischen beiden zeigt sich zunächst bei dem Auflösen derselben in Alkalilauge; die Paracumarsäure löst sich darin farblos auf, die Orthocumarsäure dagegen giebt seine im durchfallenden Lichte gelbe Lösung, welche eine äussert charakteristische grüne Fluorescenz besitzt. Um die Verschiedenheit beider Säuren noch weiter festzustellen, haben wir die Orthocumarsäure in die entsprechende Hydroverbindung in gleicher Weise übergeführt, wie wir früher aus der Paracumarsäure die Hydroparacumarsäure dargestellt haben.

Hydroorthocumarsäure (Melilotsäure)



Zwenger ¹⁾ führt an, dass die Cumarsäure sich durch Natriumamalgam nicht reduciren lasse und dass, um Hydrocumarsäure zu erhalten, es nothwendig sei, Cumarin anzuwenden. Wir haben diese Angabe nicht bestätigt gefunden. Wenn man 1 Theil Cumarsäure mit 40 Theilen Wasser und 40 Theilen festem Natriumamalgam $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzt, die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit ansäuert, nach dem Erkalten mit Aether ausschüttelt und den Aether verdunsten lässt, so bleibt Hydroorthocumarsäure in grossen, spiessigen Krystallen zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig zu reinigen sind. Wir haben auf diese Weise 70—75 pCt. von der angewandten Orthocumarsäure an Hydroorthocumarsäure erhalten. Dieselbe schmolz genau bei 82—83°, dem Schmelzpunkte der in der Natur vorkommenden und der aus Cumarin dargestellten Melilotsäure.

Der obige Schmelzpunkt weicht sehr erheblich von dem der Hydroparacumarsäure (125°) ab. Die Hydroorthocumarsäure unterscheidet sich auch dadurch von der Hydroparacumarsäure, dass ihre wässrige Lösung durch Eisenchlorid vorübergehend bläulich gefärbt wird, was bei der letzteren nicht der Fall ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Supplementband VIII, 28 u. 32.

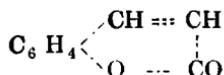
Bildung von Cumarin aus der Acetylorthocumarsäure.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat aus Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd zunächst analog zusammengesetzte Verbindungen entstehen. Wenn die Voraussetzung, dass das im ersteren Falle ausserdem entstehende Cumarin sich aus dem gemischten Acetyl-anhydrid der Acetylorthocumarsäure oder aus dieser selbst bilde richtig ist, so müssen diese Verbindungen durch blosses Erhitzen in Cumarin und Essigsäureanhydrid, resp. Essigsäure zu zerlegen sein. Wir haben einen dahin zielenden Versuch mit der Acetylorthocumarsäure, da nur diese von uns isolirt worden ist, angestellt und die obige Annahme durchaus bestätigt gefunden.

Wenn man die Acetylorthocumarsäure gelinde über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entwickeln sich alsbald stechend riechende Dämpfe von Essigsäure und es bleibt schliesslich ein dickflüssiges, stark nach Cumarin riechendes Oel zurück. Man löst dieses in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, um Spuren unzersetzter Acetylorthocumarsäure zu entfernen. Lässt man den Aether langsam verdunsten, so scheidet sich Cumarin in Krystallen aus.

Das Cumarin, welches in dem durch Behandeln mit Wasser von Natriumacetat getrennten und noch nicht destillirten öligen Reaction-product neben Acetylorthocumarsäure bereits fertig gebildet vorhanden ist, muss aus dem Acetylanhydrid der letzteren Säure durch Abspaltung von Essigsäureanhydrid entstanden sein; eine weitere Menge bildet sich in der soeben beschriebenen Weise aus dieser selbst erst bei der Destillation.

Durch die angeführten Versuche wird die für das Cumarin aufgestellte Formel



von Neuem bestätigt. Es ist bemerkenswerth, dass dasselbe mit Alkalien und auch anderen Basen¹⁾ lose Verbindungen eingeht. Das Cumarin ist ein lactidartiges Anhydrid. Vielleicht beruht die Bildung der soeben erwähnten Verbindungen darauf, dass dasselbe rückwärts in ein ähnliches intermediäres Anhydrid übergeführt wird, wie es Wislicenus²⁾ bei der Anhydrisirung der Milchsäure beobachtet hat.

Endlich haben wir versucht, aus Orthocumarsäure durch Erhitzen Wasser abzuspalten, um dieselbe so in Cumarin umzuwandeln.

¹⁾ Rob. Williamson, Journ. Chem. Soc. [2] XIII, 860.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 181.

Eine Reaction kann in diesem Falle erst eintreten, wenn die Säure schmilzt. Die Schmelztemperatur derselben ist jedoch so hoch, dass die Zersetzung weiter geht. Das durch längeres Erhitzen von Orthocumarsäure erhaltene Oel besitzt einen nur schwachen Cumarin-geruch; krystallisirtes Cumarin haben wir daraus nicht erhalten können.

78. C. O. Cech u. P. Schwebel: Zur Kenntniss der Dichloressigsäure.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar.)

Die zu unseren Versuchen verwendete Dichloressigsäure wurde aus dem Aethyläther der Säure gewonnen. Die Darstellung des Aethers erfolgte genau nach Wallach's Vorschrift (Ann. Chem. Pharm. 173, 288), indem trockenes Cyankalium mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Chloralhydrat zusammengebracht wurde.

Wir haben dem bereits Bekannten nur noch folgendes hinzuzufügen:

Da der Dichloressigsäureäthyläther, wenn er einige Stunden mit Cyankalium in Berührung bleibt, sich in eine braune schmierige, Paracyan enthaltende Masse verwandelt, so ist es nothwendig, den Aether sogleich nach beendeter Reaction in Wasser zu giessen, jedoch auch vom Wasser baldmöglichst zu trennen, da er sich bei längerer Berührung mit demselben theilweise löst. Da das käufliche Kaliumcyanid stets einen geringen Gehalt von Kaliumcyanat aufweist, so ist die Möglichkeit zur Bildung des Chloralcyanidcyanats und des aus diesem Körper durch Abspaltung von Salzsäure sich bildenden Derivats von der Formel $C_4 H_2 Cl_2 N_2 O_2$ (diese Ber. IX. 1255) stets gegeben.

Wir haben seine Bildung in geringerer Menge in den Waschwassern des Aethers, aus welchem er sich in kleinen, braunen Nadelchen abscheidet, wiederholt beobachtet.

Die Verseifung des Aethers geschieht durch Einschliessen desselben mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohre und Erhitzen des Gemisches auf 120° . Die Verseifung erfolgt vollständig nur nach mehrstündigem Erhitzen; die Röhren zeigen beim Oeffnen starken Druck, — wesshalb sie bei höherer Temperatur leicht verloren gehen, — und es wird die reine Dichloressigsäure, bei 194° constant siedend, als wasserhelles, dickflüssiges Fluidum durch Destillation erhalten. Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man den Aether mit concentrirter Salzsäure bei aufrecht stehendem Kühler längere Zeit im Kölbchen digerirt. So wie die Gewinnung des reinen Dichloressigsäureäthyläthers nicht im theoretischen Verhältnisse zu dem in Verwendung genommenen Chloralhydrat steht (wir erhielten gewöhnlich von 100 Grm. Chloralhydrat 20 Grm. reinen Aethers), ebenso