

auf, der Körper ist demnach das lactidartige Anhydrid der (ortho) Aethylenbenzhydrylicarbonsäure.

Versuche, aus dieser Verbindung analog, wie wir durch Erhitzen der alkalischen Lösung der Benzhydrylicarbonsäure die Zimmtsäure erhalten haben, eine zweibasische Säure zu gewinnen, sind erfolglos geblieben. Wir erhielten allerdings durch längeres Erhitzen der alkalischen Lösung auf 200° eine in Ammoniak lösliche Substanz, doch die beträchtlichen Mengen amorpher Nebenproducte haben die Abscheidung einer reinen Verbindung verhindert.

**563. Ferd. Tiemann u. Leo Lewy: Ueber Resorcinaldehyd, Resorcylaldehyd und einige Abkömmlinge dieser Verbindungen.**

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. November von Hrn. Tiemann.)

Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hrn. Reimer und einigen anderen Freunden wiederholt über Aldehyde berichtet, welche mittelst der Chloroformreaction aus phenolartigen Verbindungen erhalten wurden. Seit einiger Zeit sind auch die dihydroxylierten Benzole in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen.

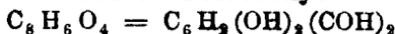
Wir speciell haben die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Resorcin etwas eingehender studirt und versucht, Beziehungen der dabei gebildeten Aldehyde zu bereits bekannten, eventuell in der Natur vorkommenden Körpern aufzufinden.

Unter dem Einflusse starker Alkalilösungen condensiren sich die dihydroxylierten Benzole mit den daraus durch die Chloroformreaction gebildeten Aldehyden im Allgemeinen weit leichter zu Farbstoffen als die einfacher zusammengesetzten Phenole mit ihren Aldehydabkömmlingen; will man aus dihydroxylierten Benzolen irgend wie namhafte Ausbeuten bei der Chloroformreaction erhalten, so empfiehlt es sich daher, mit verdünnteren Lösungen als den gewöhnlich benutzten zu arbeiten, gleichwohl aber einen sehr erheblichen Ueberschuss von Alkali und Chloroform anzuwenden.

Das Steigen der Ausbeuten bei Vermehrung der zuletzt genannten beiden Reagentien erklärt sich nach unserer Ansicht dadurch, dass nicht die gesammte Menge, sondern nur ein Theil der daraus gebildeten Ameisensäure im Entstehungszustande mit den vorhandenen Aldehyden in Reaction tritt. Dies wird aber um so mehr der Fall sein, jemehr Ameisensäure erzeugt wird.

Bei der Darstellung von Aldehyden aus Resorcin haben wir das Innehalten der folgenden Bedingungen zweckmässig gefunden:

## Resorcialdehyd.



Eine Auflösung von 5 Gr. Resorcin und 80 Gr. Natriumhydrat in 500–600 Cc. Wasser wird nach und nach mit 80 Gr. Chloroform versetzt. Schon in der Kälte findet Einwirkung statt, welche sich durch Rothfärbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt. Man erhitzt am Rückflusskühler anfangs gelinde, später bis zum Siedepunkt des Chloroforms (62°) und setzt nach dem Hinzufügen allen Chloroforms, und nachdem die nahezu vollständige Zersetzung dieser Verbindung durch das Steigen der Temperatur der aus der Flüssigkeit entwickelten Dämpfe über 62° angezeigt wird, das Sieden noch 10 Minuten fort. Das mit verdünnter Schwefelsäure angesauerte heisse Reactionsproduct wird darauf sofort der Destillation im Dampfstrom unterworfen; es geht dabei mit den Wasserdämpfen eine Substanz über, welche sich als weisse voluminöse, aus sehr feinen Krystallen bestehende Masse aus dem Destillat abscheidet.

Ein rasches Arbeiten ist nothwendig, da man von der soeben erwähnten Substanz dann immer nur Spuren erhält, wenn man die Reactionsflüssigkeit erkalten lässt und sie danach erst mit Wasserdämpfen behandelt. Es ist dabei gleichgültig, ob man vor oder nach dem Erkalten ansäuert.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und wird einer ätherischen Lösung beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrosulfit sofort entzogen, jedoch ohne mit diesem Salze eine schwer lösliche Doppelverbindung zu bilden. In kaltem Wasser ist die Substanz nahezu unlöslich, aus einer Lösung in viel heissem Wasser krystallisirt sie beim Erkalten in dünnen, schwach gelblich gefärbten, das Licht stark brechenden, oft mehrere Centimeter langen Nadeln, welche, völlig rein, constant bei 127° schmelzen, aber schon bei 110° anfangen, zu sublimiren. Die Krystalle des Körpers werden ganz weiss erhalten, wenn man dem Lösungsmittel einige Tropfen Salzsäure hinzufügt. Wässrige Lösungen der Verbindung werden durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt, auf Zusatz von Sodalösung verschwindet diese Reaction.

Die mit dem reinen Körper angestellten Elementaranalysen ergaben die folgenden Resultate:

	Theorie.		Versuch.	
C <sub>6</sub>	96	57.83 pCt.	57.84	58.13 pCt.
H <sub>6</sub>	6	3.61 -	4.14	4.00 -
O <sub>4</sub>	64	38.56 -	—	— -
	166	100.00		

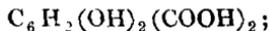
Die Substanz ist nach ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten gegen Natriumhydrosulfit ein Aldehyd; die Analyse zeigt, dass sie aus dem Resorcin durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen gegen

zwei Aldehydgruppen entstanden ist; wir haben sie deshalb Resorcendialdehyd genannt.

Der Resorcendialdehyd ist eine sehr beständige Verbindung. Er löst sich in Kali- und Natronlauge mit gelber Farbe auf und wird selbst durch Kochen mit diesen Reagentien nicht verändert. Salzsäure scheidet ihn aus der alkalischen Lösung unverändert ab. Auch in Ammoniak ist Resorcendialdehyd löslich; Bleiacetat bringt in der ammoniakalischen Lösung einen weissen, Kupfersulfat einen grünen Niederschlag hervor. Letzterer ist in vielem Ammoniak löslich. Endlich wird Resorcendialdehyd ebenfalls von concentrirter Schwefelsäure gelöst und aus dieser Lösung durch kaltes Wasser allem Anschein nach unverändert wieder abgeschieden. Wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung des Resorcendialdehyds mit einigen Tropfen Anilin versetzt, so beginnt sofort eine Ausscheidung von gelben Krystallnadeln. Dieselben sind selbst in heissem Wasser nahezu unlöslich, löslich in Alkohol, schmelzen um  $199^{\circ}$  und besitzen stark tinctorielle Eigenschaften. Voraussichtlich gehört der Körper der Reihe von Condensationsproducten an, welche sich aus Aldehyden und aromatischer Basen unter Austritt von Wasser bilden.

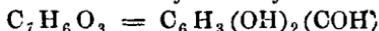
#### Resorcendicarbonsäure.

Im Allgemeinen sind die im Benzolkern hydroxylirten aromatischen Aldehyde nur äusserst schwierig durch directe Oxydation in wässriger Lösung, leicht dagegen durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in die entsprechenden Säuren umzuwandeln; wir haben daher den letzteren Weg eingeschlagen, um aus dem Resorcendialdehyd eine Resorcendicarbonsäure zu erhalten. Der Lösung der Kalischmelze wird in diesem Falle nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Aether in der That eine starke Säure entzogen, welche Alkalicarbonate rasch unter Aufbrausen zersetzt. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus dem zuerst genannten Lösungsmittel in feinen, weissen Nadeln, welche, im Capillarröhrchen erhitzt, sich bei  $170^{\circ}$  gelb färben und bei  $192^{\circ}$  unter Zersetzung in Kohlensäure und Resorcin schmelzen. Die beschriebene Verbindung ist allem Anschein nach die erwartete Resorcendicarbonsäure,



es hat uns bis jetzt an Material gefehlt, um ihre Zusammensetzung durch die Elementaranalyse controliren zu können.

#### Resorcylaldehyd.



In der Flüssigkeit, aus welcher der Resorcendialdehyd durch Destillation im Dampfstrom entfernt worden ist, befinden sich meist grössere Mengen eines rothen, amorphen, bereits vor der Destillation

durch die hinzugefügte Salzsäure ausgeschiedenen Farbstoffes. Man lässt die Lösung erkalten, filtrirt von dem Farbstoff ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus.

Die Aetherauszüge hinterlassen beim Verdunsten ein nach kurzer Zeit strahlig krystallinisch erstarrendes, rothgelb gefärbtes Oel, welches neben unzersetztem Resorcin einen zweiten Aldehyd enthält. Beide Verbindungen können auf die von dem einen von uns mehrfach beschriebene Weise, d. i. durch Schütteln ihrer aetherischen Lösung mit einer wässrigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium u. s. f. von einander getrennt werden.<sup>1)</sup> Da Resorcin in kaltem Benzol weit leichter löslich ist, als der damit gemengte Aldehyd, so genügt es gewöhnlich, das erstarrte Oel aus viel heissem Benzol umzukrystallisiren, um den Aldehyd im reinen Zustande zu gewinnen; Resorcin bleibt dabei in der Mutterlauge zurück.

Die auf die eine oder andere Weise isolirte Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aether Chloroform und Eisessig leicht löslich, schwer löslich aber, wie schon bemerkt, in kaltem Benzol. Sie krystallisirt aus Wasser in schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 134—35° schmelzen; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Die Substanz ist ungemein unbeständig, wird sowohl durch Alkalien als auch durch Säuren leicht verändert, und zerfällt schon bei längerem Liegen an feuchter Luft zu einem rothen, amorphen, in Aether unlöslichen Pulver. Alle wasserentziehenden Mittel, wie concentrirte Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Acetylchlorid verwandeln sie in einen rothen Farbstoff; sie wird gleichwohl durch ihr allgemeines chemisches Verhalten, namentlich gegen Natriumhydrosulfit, mit welchem sie eine leicht lösliche Doppelverbindung bildet, scharf als ein Aldehyd charakterisirt.

Die von dem reinen Körper gemachte Elementaranalyse führte zu folgenden Werthen:

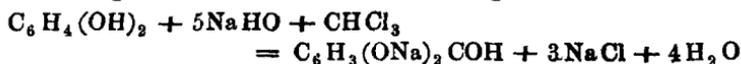
	Theorie.		Versuch.
C <sub>7</sub>	84	60.87 pCt.	60.67 pCt.
H <sub>6</sub>	6	4.35 -	4.64 -
O <sub>3</sub>	48	34.78 -	—
	138	100.00.	

Aus diesen Werthen erhellt, dass die Substanz durch Eintreten von nur einer Aldehydgruppe in das Molecul des Resorcins entstanden ist; wir haben sie deshalb als Resorcyaldehyd bezeichnet.

<sup>1)</sup> Da der obige Aldehyd sehr leicht verändert wird, empfiehlt es sich nicht, die schweflige Säure aus seiner mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung in saurem, schwefligsaurem Natrium durch Wasserjämpfe auszutreiben. Man bedient sich zu diesem Zwecke besser eines Luftstromes, den man durch die erwärmte Flüssigkeit saugt.

Bei Innehaltung der angegebenen Bedingungen werden aus dem Resorcin etwa 23 pCt. Resorcylaldehyd und 4—5 pCt. Resorcendialdehyd gewonnen; ein Theil des Resorcins wird stets in den mehrfach erwähnten rothen Farbstoff umgewandelt.

Lässt man dagegen die verschiedenen Reagentien in concentrirter Lösung und in den durch die Gleichung:



geforderten Gewichtsverhältnissen auf einander einwirken, so erhält man neben sehr grossen Mengen des Farbstoffs nur 6—8 pCt. Resorcylaldehyd und wenig oder gar keinen Resorcendialdehyd.

Der mehrfach erwähnte rothe Farbstoff ist allem Anschein nach kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge verschiedener Verbindungen; dafür spricht wenigstens die verschiedene Löslichkeit in Wasser, welche wir bei in etwas verschiedener Weise behandelten Producten mehrfach beobachtet haben. Die rothen, harzigen Ausscheidungen lösen sich in Alkalien mit weinrother Farbe auf, Säuren fällen aus dieser Auflösung gelbrothe, zuweilen braunrothe Flocken. Dieselben sind in Eisessig, wie auch in Alkohol löslich und werden aus der zuletztgenannten Lösung sowohl durch Wasser, als auch durch Salzsäure, jedoch stets in amorphem Zustande wieder abgeschieden. Die weinrothen alkalischen Lösungen zeigten häufig eine moosgrüne Fluorescenz; die weinrothe Farbe derselben geht beim Erhitzen in eine blaviolette über. Durch Einleiten von schwefliger Säure wird die weinrothe, alkalische Lösung entfärbt, nimmt die ursprüngliche Farbe jedoch bei Zutritt von Luft wieder an. Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat werden die gefärbten, harzigen Ausscheidungen sämmtlich in Resorcin zurückverwandelt. Der aus der alkoholischen Lösung durch Wasser oder concentrirte Salzsäure gefällte Farbstoff ist seinen Eigenschaften nach identisch mit dem zuletzt von Claus<sup>1)</sup> untersuchten, durch Erhitzen von Resorcin und Oxalsäure erhaltenen Condensationsproduct; dieses steht vielleicht zu Resorcylaldehyd und Resorcin in einem ähnlichen Verhältniss, wie Rosolsäure zu Salicylaldehyd und Phenol; die analogen Bildungsweisen beider Farbstoffe deuten darauf hin.

Das aus reinem Resorcylaldehyd durch wasserentziehende Mittel entstehende farbstoffartige Condensationsproduct steht dem beschriebenen in seinen Eigenschaften nahe.

Alle Versuche, Resorcylaldehyd zu Resorcylsäure (Resorcylcarbonsäure) zu oxydiren, sind bis jetzt gescheitert; auch Schmelzen mit Kaliumhydrat führt in diesem Falle nicht zum Ziele, Resorcylaldehyd wird dadurch in Resorciukalium und kohlen-saures Kalium zerlegt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1305.

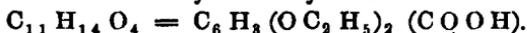
Wir haben daher einen Umweg einschlagen müssen, um die Oxydirbarkeit der im Resorcyraldehyd enthaltenen Aldehydgruppe (COH) nachzuweisen.

### Diäthylresorcyraldehyd.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von 1 Mol. Resorcyraldehyd und 2 Mol. Kaliumhydrat in absolutem Alkohol mit etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl einige Stunden am Rückflusskühler digerirt und danach stark mit Wasser verdünnt. Der noch alkalisch reagirenden Flüssigkeit entzog Aether den gebildeten Diäthylresorcyraldehyd. Derselbe scheidet sich bei dem Verdunsten des Aethers zunächst als gelbrothes Oel ab, welches jedoch rasch krystallinisch erstarrt. Diäthylresorcyraldehyd ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwierig löslich aber selbst in heissem Wasser. Aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet er atlasglänzende, bei 71—72° schmelzende Blättchen. Wir haben diese Verbindung nicht analysirt, weil ihre Natur durch die weiter unten beschriebene Umwandlung derselben in Diäthylresorcylsäure genügend klargelegt ist.

Aus der mit Aether ausgeschüttelten alkalischen Lösung scheidet sich beim Ansäuern neben harzigen Farbstoffen ein Oel ab, welches wahrscheinlich aus monoäthylirten Resorcyraldehyden besteht und von uns bis jetzt nicht näher untersucht ist.

### Diäthylresorcylsäure.



Diäthylresorcyraldehyd geht bei Einwirkung oxydirender Agentien leicht in Diäthylresorcylsäure über. Wir haben das folgende Verfahren zweckmässig gefunden: 1 Theil Diäthylresorcyraldehyd wird, in warmem Wasser zu einer Emulsion vertheilt, mit einer Lösung von 2 Theilen Kaliumpermanganat in 200 Theilen Wasser versetzt. Man erwärmt, bis das ausgeschiedene Mangansuperoxyhydrat sich gut absetzt, filtrirt davon ab, dampft das Filtrat auf ein geringes Volum ein und säuert an. Es entsteht dadurch zunächst eine milchige Trübung; nach einiger Zeit aber klärt sich die Flüssigkeit und am Boden des Gefässes setzen sich nun kleine Krystallnadeln ab. Dieselben sind durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht im reinen Zustande zu gewinnen und schmelzen dann bei 99°, ohne Zersetzung zu erleiden.

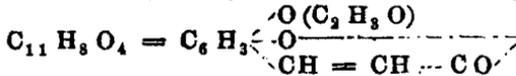
Bei der Elementaranalyse der reinen Verbindung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>11</sub>	132	62.86	62.92
H <sub>14</sub>	14	6.66	7.44
O <sub>4</sub>	64	30.48	—
	210	100.00.	

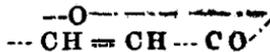
Der Wasserstoff ist etwas hoch gefunden, gleichwohl lassen die angeführten Zahlen keinen Zweifel darüber, dass die analysirte Verbindung die gesuchte Diäthylresorcylsaure ist.

Die Diäthylresorcylsaure zersetzt Alkalicarbonate unter Entwicklung von Kohlensaure, ihre wasserige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction mehr. Diäthylresorcylsaures Barium und Calcium sind schwer lösliche, gut krystallisirende Salze; setzt man zu einer neutral reagirenden Lösung von diäthylresorcylsaurem Ammoniak Bleiacetat, so fällt das Bleisalz als weisser, amorpher Niederschlag; durch Kupfersulfat wird aus derselben Lösung ein grünblaues, in Ammoniak leicht lösliches Kupfersalz abgeschieden.

$\beta$ -Acetumbelliferon (Acetoxyumarin) aus Resorcyaldehyd.



Die aromatischen Aldehyde liefern, wenn man sie mit einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhitzt, Condensationsproducte, welche den Acrylsäurerest  $CH=CH\text{---}COOH$  enthalten (z. B. Benzaldehyd, Zimmtsäure). Aus den aromatischen Oxyaldehyden (Phenolaldehyden) entstehen unter gleichen Bedingungen acetoxylirte, ebenfalls die Gruppe  $CH=CH\text{---}COOH$  enthaltende Säuren (z. B. aus Orthoxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) Acetorthocumarsäure, aus Paroxybenzaldehyd Acetoparacumarsäure u. s. f. Die Acetorthocumarsäure geht in einem zweiten Stadium der Reaction unter Essigsäureabspaltung in Cumarin, eine Verbindung, in welcher die Gruppe



vorhanden ist, über. Bei der aus dem Paroxybenzaldehyd entstandenen Acetoparacumarsäure und, wie neuere Versuche gezeigt haben, auch bei der aus dem Vanillin, dem metamethoxylirten Paroxybenzaldehyd, dargestellten Acetoferulasäure findet eine derartige innere Condensation nicht statt. Man darf nach den vorliegenden Beobachtungen über innere Condensationsproducte substituirt aromatischer Verbindungen erwarten, dass cumarinartige Verbindungen im Allgemeinen nur aus orthohydroxylirten aromatischen Aldehyden zu erhalten sind.

Wir haben, um weitere Beweise für die Aldehydnatur der Gruppe  $COH$  des Resorcyaldehyds beizubringen und um Anhaltspunkte für die Beurtheilung der relativen Stellung zu gewinnen, welche die Aldehydgruppe in der genannten Verbindung den beiden Phenolhydroxylen gegenüber einnimmt, die Essigsäureanhydrid-Natriumacetat-Reaction auch auf Resorcyaldehyd angewandt. Zu dem Ende wurde

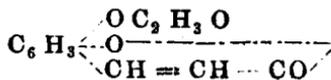
1 Theil Resorcyaldehyd mit dem gleichen Gewichte Natriumacetat und 3—5 Theilen Essigsäureanhydrid 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zu einem braunrothen Kuchen; derselbe wurde mit Wasser aufgeweicht und zur Neutralisation der vorhandenen freien Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumcarbonat in gelindem Ueberschuss versetzt. Die sich dabei abscheidende harzige Masse kochten wir, nachdem wir sie von der blaufluorescirenden Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen hatten, wiederholt mit Wasser aus. Bei dem Erkalten schied sich aus den wässerigen Auszügen eine Substanz in grossen, schwach gelblich gefärbten Prismen ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei  $140^{\circ}$  schmolz.

Die Verbindung ist unzersetzt destillirbar, selbst in heissem Wasser nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Sie wird von Alkalicarbonaten und kaustischen Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Ihre wässerige Lösung zeigt eine prachtvoll blaue Fluorescenz von grosser Intensität, giebt aber mit Eisenchlorid keinerlei Reaction.

Die mit dem Körper angestellte Elementaranalyse ergab das folgende Resultat:

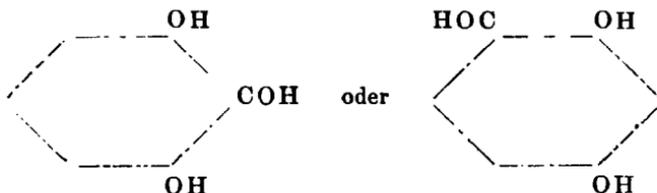
	Theorie.		Versuch.
C <sub>11</sub>	132	64.71	64.95
H <sub>8</sub>	8	3.92	4.30
O <sub>4</sub>	64	31.37	—
	204.		

Die gefundenen Werthe führen, wie ersichtlich, zu der Formel C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Die Bildung einer so zusammengesetzten Verbindung ist in dem vorliegenden Falle am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass die Essigsäureanhydrid-Natriumacetat-Reaction bei dem Resorcyaldehyd in analoger Weise wie bei dem Salicylaldehyd verlaufe, dass sich aus dem Resorcyaldehyd zunächst eine diacetoxylierte Zimmtsäure bilde und dass diese in einer zweiten Phase des Processes unter Austritt von Essigsäure in ein monoacetoxyliertes Camarin



übergehe. Mit dieser Auffassung steht das indifferente Verhalten der neuen Verbindung gegen schwache Alkalilösungen, sowie die weiter unten beschriebene Umwandlung, welche sie bei dem Erwärmen mit diesen Agentien erleidet, im Einklang. Auch haben wir aus der blaufluorescirenden Natriumcarbonatlösung, mit welcher das Rohproduct bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wurde, durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether wiederholt eine Säure erhalten, welche voraussichtlich unzersetzte diacetoxylierte Zimmtsäure ist, wir haben von

dieser Säure leider nicht genügende Mengen gewonnen, um die Zusammensetzung derselben durch die Analyse controliren zu können. Die Bildung eines monoacetylylirten Cumarins aus dem Resorcylaldehyd macht es im hohen Grade wahrscheinlich, dass in dieser Verbindung die Aldehydgruppe wenigstens zu einem der Hydroxyle in der Orthostellung steht und dass die Zusammensetzung des Resorcylaldehyds im Sinne der Kekulé'schen Theorie durch eine der beiden Formeln:



auszudrücken ist.

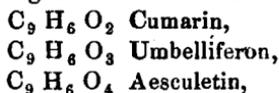
### $\beta$ -Umbelliferon (Oxycumarin)

Wenn man das beschriebene Acetoxycumarin mit stark verdünnter Alkalilauge gelinde erwärmt, so löst es sich darin auf. Bei dem Zusatz von Säuren entsteht keine Fällung, Aether aber entzieht der angesäuerten Flüssigkeit eine Substanz, welche beim Verdunsten desselben als krystallinische, gelb gefärbte Masse zurückbleibt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man die Verbindung in nahezu weissen, kleinen Nadeln, welche sich stets bei  $200^{\circ}$  zersetzen, ohne zu schmelzen. Der Körper ist in Wasser schwierig, aber doch weit leichter löslich als das Acetoxycumarin, aus welchem er entstanden ist; seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Die Substanz ist allem Anschein nach das gesuchte Oxycumarin; wir haben bei dem Reinigen derselben leider zu starke Verluste erlitten, um mit dem uns bleibenden Rest eine Elementaranalyse anstellen zu können. Bei dem Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge wird das beschriebene Acetoxycumarin unter Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette und Bildung von Resorcin zersetzt; es ist uns daher nicht gelungen, daraus auf diesem Wege eine Oxycumarsäure (Dioxyzimmtsäure) darzustellen.

Mit den beiden zuletzt beschriebenen Körpern dem Acetoxycumarin und dem Oxycumarin stimmen zwei andere bereits bekannte Verbindungen, das Acetumbelliferon und Umbelliferon, in ihren Eigenschaften vielfach überein. Das von Zwenger <sup>1)</sup> unter den Producten der trocknen Destillation des Seidelbastextractes, sowie einer ganzen Reihe von Umbelliferenharzen aufgefundene Umbelliferon ist später

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXV, 15.

von Mössmer<sup>1)</sup> aus dem Galbanumharze wieder dargestellt und auch von Hlasiwetz und Grabowski<sup>2)</sup> eingehend untersucht worden. Diese Forscher haben durch Umwandlung des Umbelliferons in Umbellsäure gezeigt, dass das erstere nach der Formel  $C_9 H_6 O_3$  zusammengesetzt, ist und bereits auf die Beziehungen hingewiesen, welche vielleicht zwischen Cumarin, Umbelliferon und Aesculetin bestehen, indem sie die folgende Reihe aufstellten:



Da Umbellsäure  $C_9 H_{10} O_4$  und Orthohydrocumarsäure (Melilot-säure)  $C_9 H_{10} O_3$  durch analoge Reactionen aus Umbelliferon und Cumarin entstehen und da Umbelliferon und Umbellsäure einerseits, Cumarin und Orthohydrocumarsäure andererseits dieselben Zusammensetzungsunterschiede zeigen, so haben die Autoren einiger der neueren kleinen Lehrbücher der organischen Chemie (z. B. A. Pinner und V. v. Richter) in denselben mitgeteilt, dass das Umbelliferon wahrscheinlich als ein Oxycumarin aufzufassen sei, obschon Hlasiwetz<sup>3)</sup> nach dem Bekanntwerden von H. Schiff's<sup>4)</sup> Untersuchungen des Aesculetins die Constitution des Umbelliferons in ganz anderer Weise interpretirt, nämlich in dem Molecule dieser Verbindung zwei Aldehydgruppen (COH), sowie eine Alkoholgruppe ( $\equiv C[OH]$ ) verbunden mit dem Kohlenwasserstoffrest  $C_6 H_3$  angenommen hatte. Bei dieser Gelegenheit ist von Hlasiwetz und Kachler auch das Acetylumbelliferon dargestellt und nachgewiesen worden, dass diesem Körper die Formel  $C_{11} H_8 O_4$  zukommt. H. Schiff<sup>5)</sup> hat später darauf hingewiesen, dass voraussichtlich nicht das Aesculetin  $C_9 H_6 O_4$ , welches beim Erhitzen mit Kalilauge Protocatechusäure liefert, sondern das nach Rochleder's<sup>6)</sup> Untersuchungen damit isomere Daphnetin, welches neben Umbelliferon bei der trocknen Destillation von Seidelbastextract entsteht, als ein oxydirtes Umbelliferon anzusprechen ist.

Das von uns auf synthetischem Wege erhaltene Acetoxycumarin sowie das von Hlasiwetz und Kachler dargestellte Acetumbelliferon besitzen genau dieselbe procentische Zusammensetzung; wässrige Lösungen beider Verbindungen zeigen die nämliche intensive blaue Fluorescenz; beide Körper verhalten sich auch insofern gleich, als sie durch verdünnte Alkalilösungen nicht angegriffen und von concentrirter Alkalilauge in der Wärme unter Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette zu Resorcin zersetzt werden. Wir zögern trotzdem, beide Substanzen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXIX, 260.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 99.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IV, 550.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IV, 472.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXI, 88.

<sup>6)</sup> Wiener Akademie-Berichte 1868.

als vollständig identisch anzusprechen, weil das durch Entacetyliren des Acetoxycumarins entstandene Oxycumarin beim Erhitzen ein etwas anderes Verhalten zeigt als das Umbelliferon. Die erstere Verbindung zersetzt sich bei  $200^{\circ}$ , während das Umbelliferon bei  $240^{\circ}$  schmilzt und unzersetzt destillirbar ist. Bei der leichten Zersetzbarkeit des Umbelliferons durch Alkalien ist es allerdings möglich, dass die Einwirkung selbst stark verdünnter Kalilauge auf das beschriebene Acetoxycumarin sich nicht ausschliesslich auf das Herausnehmen der Acetgruppe erstreckt, sondern weitere Veränderungen veranlasst hat. Diese Frage soll durch die Analyse und einen genauen Vergleich des synthetischen Oxycumarins mit dem aus Galbanumbarz dargestellten Umbelliferon entschieden werden. Wir haben des beobachteten Unterschiedes wegen geglaubt, die synthetischen Verbindungen vorläufig als  $\beta$ -Acetumbelliferon und  $\beta$ -Umbelliferon bezeichnen zu sollen. Wir theilen die bislang erhaltenen Resultate schon jetzt mit, weil der eine von uns (Leo Lewy) durch seinen Fortgang von Berlin verhindert ist, sich weiter an dieser Untersuchung zu betheiligen.

Abgesehen von der Identität der fraglichen Verbindungen geht jedoch bereits aus den angestellten Versuchen hervor, dass dieselben genau gleich constituirt, wenn auch eventuell nur isomer sind. Die Auffassung des Umbelliferons als ein Oxycumarin wird dadurch, wenn auch noch nicht definitiv bewiesen, so doch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht. Ist diese Constitution aber die richtige, so gewinnt die Frage nach dem Zusammenhang des Umbelliferons mit den wie es scheint, nahe verwandten Substanzen Daphnetin und Aesculetin ein neues Interesse.

Die von H. Schiff für die letztere Verbindung aufgestellte Constitutionsformel setzt im Molecul derselben in Verbindung mit dem Benzolrest  $C_6H_5$ , drei Kohlenstoffseitenketten, von denen die eine eine Aldehydgruppe  $---COH$ , die zwei anderen Alkoholreste  $\equiv C(OH)$  sein sollen und nur eine Hydroxylgruppe voraus, obschon Aesculetin bereits unter dem Einflusse heisser, concentrirter Kalilauge in Protocatechusäure und Ameisensäure (Oxalsäure?) zerlegt wird. Schiff nimmt mithin an, dass bei dieser Umwandlung eine der Kohlenstoffseitenketten zu  $---COOH$  oxydirt, eine zweite durch Wasserstoff und die dritte durch den Wasserrest (OH) ersetzt wird. Die letztere Substitution ist mindestens auffallend; auch erscheint die Aldehydnatur des Aesculetins, welche Schiff aus der reducirenden Einwirkung desselben auf Kupfer- und Silbersalze, sowie aus seinen Anilincondensationsproducten folgert, zweifelhaft, da complicirt zusammengesetzte Phenolkömmlinge, wie der eine von uns wiederholt zu beobachten Gelegenheit hatte, häufig, auch ohne eine Aldehydgruppe zu enthalten, in ammoniakalischer oder alkalischer Lösung Silber aus Silbersalzen und Kupferoxydul aus Cuprisalzen abscheiden und da ferner die unter-

suchten Anilincondensationsproducte von Schiff nur im amorphen Zustande erhalten worden sind. Weitere Arbeiten ertheilen danach zur Feststellung der Richtigkeit der Schiff'schen Schlussfolgerungen erforderlich. Der eine von uns wird versuchen, auf experimentellem Wege eine Beantwortung der angeregten Fragen zu finden.

## Correspondenzen.

### 564. C. Liebermann: Die Chemie auf der Naturforscherversammlung in München 1877.

Programmässig war bei der diesjährigen Naturforscherversammlung die wissenschaftliche Arbeit in den Vordergrund gestellt und den Festen und Vergnügungen nur ein sehr bescheidener Platz eingeräumt worden. Ihr Berichterstatter wird daher auch nur über Erstere zu referiren haben; jedoch ist vielleicht die Frage nicht ungerathet, wie weit die strengere Handhabung des einen, allerdings wesentlichen, Zwecks der Versammlungen sich bewährt habe. Mit Sicherheit wird sich hierüber erst entscheiden lassen, wenn die Leistungen aller Sectionen vorliegen werden. Nicht verkennen lässt es sich, dass gerade die erwähnte Massregel den gesellig-wissenschaftlichen Verkehr erleichtert hat, der dem entsprechend, trotz der Zerstreuungen einer grossen Stadt, in den Einzelsectionen, namentlich auch in der chemischen, ein sehr reger war. Es wollte jedoch Ihrem Berichterstatter scheinen, als sei andererseits der Verkehr diesmal mehr als sonst in die engeren Sectionsgrenzen gebannt geblieben und als seien die sonst durch die Feste in leichter und angenehmer Weise vermittelten und so wünschenswerthen Beziehungen zu Berufsgenossen entfernterer naturwissenschaftlicher Fächer diesmal nicht zu ihrem vollen Rechte gelangt.

Die Sitzungen der

#### chemischen Section

fanden im chemischen Auditorium des Polytechnikums statt, welches Erstere nebst dem chemischen Laboratorium der Anstalt in freundlichster Weise von Herrn Erlenmeyer zur Verfügung der Fachgenossen gestellt war, und in der That übertags einen der Sammelpunkte der Chemiker bildete. Neben diesem, in vieler Hinsicht noch heute muster-gültigen Laboratorium, fesselte das von Herrn Baeyer an Stelle des ehemals Liebig'schen in der Arcisstrasse neuerbaute und im äusseren Bau sowie in den Haupttheilen der inneren Einrichtung fast vollendete „Laboratorium der Akademie der Wissenschaften“ (zogl. Universitäts-