

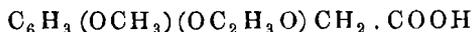
substituierenden Elemente und Atomgruppen angenommen werden darf, kann nicht anders als durch die Annahme molecularer Umlagerungen bei ihrer Bildung erklärt werden. Aus diesen Ergebnissen lässt sich daher eine Constitutionsformel für die Gallussäure nicht folgern. Dies ist bis jetzt überhaupt nicht der Fall, da die Untersuchung auch der Derivate der Gallussäure und der sich davon ableitenden Pyrogallussäure noch zu unvollständig ist, um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution dieser Verbindung zu gewähren.

27. Ferd. Tiemann und Kaeta Ukimori Matsumoto: Ueber die der Protocatechusäurereihe angehörige dimethoxylierte Benzoylcarbonsäure ¹⁾ und ihre Beziehung zur Alphahomoveratrinsäure (Dimethylalphahomoprotocatechusäure).

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

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Nagajosi Nagai ²⁾ nachgewiesen, dass bei der Oxydation des Acetegenols neben Acetvanillinsäure und Acetvanillin, Acetalphahomovanillinsäure



gebildet wird. Der Gedanke lag nahe, nach einer der zuletzt genannten Säure analog zusammengesetzten Verbindung unter den Oxy-

¹⁾ Für die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-COOH}$ sind eine grössere Anzahl von Bezeichnungen vorgeschlagen worden (L. Claisen, diese Berichte X, 429 und 844; Hübner und Buschka, diese Berichte X, 479; Kolbe, Journal f. pr. Chemie XVI, 30; Hunaeus und Zincke, diese Berichte X, 1488); wir haben uns für den Namen Benzoylcarbonsäure entschieden, weil er, aus zwei jedem Chemiker geläufigen Benennungen häufig auftretender Atomcomplexe zusammengesetzt, dem Lesenden und Lernenden am schnellsten gestattet, sich von der Zusammensetzung der fraglichen Verbindung ein Bild zu entwerfen. Wir verkennen jedoch nicht, dass der Name Phenylglyoxylsäure, welcher von den seit langer Zeit eingebürgerten Bezeichnungen der Oxydationsproducte des Aethans abgeleitet ist, die Beziehungen der verschiedenen Oxydationsproducte des Phenyläthans untereinander klarer hervor-treten lässt; wir halten den Hinweis auf diese Beziehung für so wichtig, dass wir dem Namen Phenylglyoxylsäure den Vorzug geben würden, wenn die Nomenclatur der Oxydationsproducte des Aethans sich bei den Oxydationsproducten des phenylirten Aethans consequent durchführen liesse, was leider nicht der Fall ist. Der Name Phenylglycol erscheint durchaus angezeigt für die von Zincke und Wachen-dorff (diese Berichte X, 1004) dargestellte Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(OH)-CH}_2(\text{OH})$ (Styrolenalkohol); es ist dagegen, wie wir glauben, unstatthaft, die sich von dem hypothetischen Glycolsäurealdehyd $\text{CH}_2(\text{OH})\text{---COH}$ ableitende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{OH}$, welche keine Aldehydgruppe (COH) enthält, Phenylglycolsäurealdehyd zu nennen. Die letztere Substanz hat denn auch schon zwei verschiedene neugebildete Namen: Benzoylcarbinol (Hunaeus und Zincke, diese Berichte X, 1486) und Acetophenonalkohol (Hunnius, diese Berichte X, 2010) erhalten.

²⁾ Diese Berichte X, 202.

dationsproducten des Methyleugenols zu suchen. Bei den nach dieser Richtung angestellten Versuchen hat es sich gezeigt, dass neben Veratrinsäure (Dimethylprotocatechusäure) in der That eine zweite Säure entsteht, wenn man Methyleugenol bei 80—90° rasch mit Kaliumpermanganat oxydirt. Das Säuregemisch wird der von ausgeschiedenem Mangansuperoxydhydrat abfiltrirten, angeäuerten Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen. Die in dem Aetherrückstande neben der schwerlöslichen Veratrinsäure enthaltene neue, in Wasser ungemein leicht lösliche Verbindung wird von der ersteren durch methodisches Umkrystallisiren getrennt.

Dimethoxyirte Benzoylcarbonsäure (Veratroylcarbonsäure) $C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_3(OCH_3)_2CO-COOH$.

Bei dem Eindampfen der von der auskrystallisirten Veratrinsäure abfiltrirten Mutterlaugs scheidet sich die leichtlösliche Säure zunächst als ein Oel ab, welches nach längerem Stehen zu platten, krystallwasserhaltigen Prismen erstarrt. Nachdem man auf dem angegebenen Wege die gesammte Menge der Veratrinsäure entfernt hat, trocknet man das krystallinisch erstarrte Oel zuerst unter der Luftpumpe, später unter sehr allmählicher Steigerung der Temperatur bis zu 100° und krystallisirt die Säure aus heissem Benzol um. Sie scheidet sich aus diesem Lösungsmittel beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln ab, vorausgesetzt, dass man ganz trocknes Benzol angewandt hat; wenn dagegen ein wenig Wasser zugegen ist, so wird sie in grossen, durchsichtigen, prismatischen Tafeln erhalten, welche schon beim Liegen an der Luft schnell unter Abgabe von Krystallwasser verwittern.

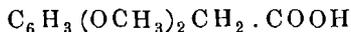
Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, Alkohol wie auch Aether und scheidet sich aus alkoholischen und ätherischen Lösungen zunächst ebenfalls in öligler Form ab. Die krystallwasserhaltigen Prismen schmelzen bei 100°, der Schmelzpunkt der vollständig verwiterten und getrockneten Substanz liegt bei 138—139°.

Die mehrfach erwähnten, durchsichtigen Prismen sind ungemein schwer vollständig frei von hygroskopischem Wasser zu erhalten; wir haben es daher bis jetzt unterlassen, das Krystallwasser darin zu bestimmen.

Die Elementaranalyse der neuen Säure führte zu folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch		
C ₁₀	120	57.14 pCt.	57.09	57.10	57.47
H ₁₀	10	4.76 -	5.42	5.27	4.82
O ₅	80	38.10 -	—	—	—
	210	100.00 pCt.			

Zu unserer Verwunderung stimmten die erhaltenen Zahlen durchaus nicht mit denen überein, welche die erwartete Alphahomoveratrinsäure

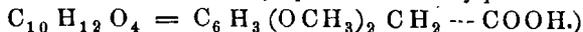


verlangt; sie fallen dagegen mit den Werthen zusammen, welche sich aus den Formeln der monomethylirten Protocatechusäuren, ihrer Acetyl-derivate, sowie des protocatechusauren Methyläthers ableiten lassen. Alle diese Verbindungen sind bekannt, von uns genau untersucht und von dem einen von uns in dem vorstehenden Aufsatz beschrieben worden. Allein keine dieser Substanzen ist identisch mit der soeben beschriebenen Säure, welche durchaus abweichende Eigenschaften besitzt; auch ist es im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass die eine oder andere der aufgezählten gut charakterisirten Verbindungen unter den oben präcisirten Bedingungen aus Methyleugenol entsteht. Die neue Säure gehört nichtsdestoweniger der Protocatechureihe an, denn sie liefert bei erneuter Einwirkung von Oxydationsmitteln Veratrinsäure und geht beim Schmelzen mit Kaliumhydrat glatt, ohne dass dabei Nebenproducte entstehen, in Protocatechusäure über. Es bleibt danach nur noch die Annahme übrig, dass die neue Säure eine oxydirte Alphahomoveratrinsäure, d. i. eine dimethoxylierte Benzoylcarbonsäure sei, welche an Stelle von zwei Wasserstoffatomen der erwarteten Alphahomoveratrinsäure ein Sauerstoffatom enthält. Mit der sich so ergebenden Schlussfolgerung stehen die gefundenen Zahlen vollkommen im Einklang und die neue Säure muss als Veratroylcarbonsäure bezeichnet werden, wenn man durch einen Namen ihre Beziehungen zu der Veratrinsäure und der Benzoylcarbonsäure gleichzeitig andeuten will.

Die Veratroylcarbonsäure ist eine starke Säure, sie zersetzt Alkalicarbonate sofort unter Aufbrausen; ihre wässerigen Lösungen zeigen eine intensiv saure Reaction. Ihr Ammoniaksalz, sowie ihre Alkalisalze sind gut krystallisirbare Verbindungen, das Kalium- und Natriumsalz sind schwer löslich in einem Ueberschuss von Alkali. Aus einer wässerigen, mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Veratroylcarbonsäure wird durch Bleiacetat ein weisses, schwerlösliches, krystallinisches Bleisalz, durch Silbernitrat ein weisses Silbersalz gefällt.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird Veratroylcarbonsäure roth gefärbt und darauf mit rothgelber Farbe gelöst.

Alphahomoveratrinsäure. (Alphahomodimethylprotocatechusäure)



Um jeden Zweifel an der Verschiedenheit der Veratroylcarbonsäure und der Alphahomoveratrinsäure zu beseitigen, haben wir die letztere aus der Alphahomovanillinsäure dargestellt. Zu dem Ende wurde 1 Mol. Alphahomovanillinsäure mit 2 Mol. Kaliumhydrat, 2 Mol. Jodme-

thyl und etwas Methylalkohol 3—4 Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 140—150° erhitzt. Nachdem wir dem ätherischen Auszuge des durch Verdampfen von Methylalkohol befreiten Reactionsproductes durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge den gleichzeitig gebildeten alphahomovanillinsäuren Methyläther, welcher noch saure Eigenschaften besitzt, entzogen hatten, wurde der Aether verdampft und das dabei zurückbleibende Oel verseift. Aus der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten alkalischen Lösung wurde durch Ausschütteln mit Aether die Alphahomoveratrinsäure gewonnen. Dieselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als bräunliche Krystallmasse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle wird die neue Säure in feinen, weissen Nadeln gewonnen, welche schon im Exsiccator unter Abgabe von Krystallwasser langsam verwittern. Die durch langes Trocknen über Schwefelsäure bei ausgepumpter Luft vollständig entwässerte Verbindung schmilzt bei 98—99°, ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser etwas schwieriger löslich als die Veratroylcarbonsäure.

Die Alphahomoveratrinsäure ist sehr geneigt, übersättigte wässrige Lösungen zu bilden, aus denen sie beim Umrühren plötzlich krystallisirt, und unterscheidet sich von der Veratroylcarbonsäure wesentlich dadurch, dass sie durch concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt wird.

Eine Analyse der reinen, vollständig entwässerten Alphahomoveratrinsäure ergab das folgende Resultat:

	Theorie.		Versuch.
C ₁₀	120	61.22 pCt.	61.25 pCt.
H ₁₂	12	6.12 -	6.57 -
O ₄	64	32.66 -	—
	196	100.00 pCt.	

In der ersten Mittheilung über Alphahomovanillinsäure hat der eine von uns ¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass dieselbe durch Schwefelsäure roth gefärbt wird. Nach langwierigen Reinigungsprocessen verschwand diese Färbung; Hr. Nagai und der eine von uns haben daher geglaubt, die erwähnte Reaction auf Rechnung hartnäckig anhaftenden Aceteugenols setzen zu müssen. Heute unterliegt es kaum einem Zweifel, dass die Färbung durch gleichzeitig gebildete Acetvanilloylcarbonsäure hervorgerufen wird. Die letztere Säure, wie die Veratroylcarbonsäure und Benzoylcarbonsäure, sind, da sie eine mit zwei Kohlenstoffatomen verknüpfte Gruppe = CO enthalten, Ketonsäuren. Diese Körper werden ebenso wie Aldehyde, wenn auch langsamer und unvollständiger, von Natriumhydrosulfidlösung aufgenommen. Durch die Anwesenheit einer geringen Menge von Acetvanilloylcarbonsäure erklärt sich daher auch die Rothfärbung, welche

¹⁾ Diese Berichte IX, 419.

das aus Acetogenol dargestellte Acetvanillin trotz vorhergegangener Reinigung mit saurem schwefligsaurem Natrium beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure zuweilen noch zeigt.

Alle Forscher, welche sich mit der Untersuchung der Benzoylcarbonsäure und ihres Alkohols, des Benzoylcarbinols, beschäftigt haben (siehe die in der Anmerkung citirten Abhandlungen), weisen darauf hin, dass diese Verbindungen sich mit grösster Leichtigkeit unter Bildung von Benzaldehyd zersetzen. Vielleicht geht daher der Bildung des Acetvanillins, wenn dieselbe durch Oxydation des Acetogenols erfolgt, die Bildung der Acetvanilloylcarbonsäure stets voraus. Der eine von uns hat wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass Aldehyde vornehmlich bei der Oxydation der der Zimmtreihe angehörigen Verbindungen auftreten; es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Aldehydbildung auch in diesem Falle im Zusammenhang mit dem vorherigen Entstehen von Ketonsäuren steht. Wir haben wenigstens bei der Oxydation von Zimmtsäure schon vor längerer Zeit die Bildung einer Säure beobachtet, deren Eigenschaften sich vollständig verschieden von denen der gleichzeitig entstandenen Verbindungen (Benzoësäure und Benzaldehyd) erwiesen, die jedoch damals nicht in völlig reinem Zustande gewonnen werden konnte. Wir gehen auf diesen Gegenstand heute nicht weiter ein, weil der eine von uns beabsichtigt, bei einer anderen Veranlassung darauf zurückzukommen.

Correspondenzen.

28. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen Bd. 190 beschreibt Hr. Volhard ausführlich sein bereits vor drei Jahren in einer vorläufigen Notiz in den Münchener academ. Sitzungsberichten bekannt gemachtes Verfahren, betreffend die Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Maassanalyse. In einer sauren Silbernitratlösung, die mit einem Eisenoxydsalz (Eisenammoniakalaun) versetzt ist, bringt Rhodan ammonium erst wenn alles Silber ausgefällt ist die bekannte Eisenreaction hervor. Wenn man daher eine Rhodansalzlösung, deren Werth am besten so gestellt ist, dass 1 Cc. derselben = 0.01 Gr. Ag entspricht, anwendet, so erhält man durch Versetzen der Silberlösung mit der Titirflüssigkeit bis zum Erscheinen einer nach mehrmaligem Umschütteln nicht verschwindenden, lichtbräunlichen Färbung Resultate, welche der Gay-Lussac'schen Methode an Genauigkeit durchaus nicht nachstehen, dagegen selbst in der Hand Ungeübterer richtige Zahlen