

bei dem Eliminiren der Nitrogruppe aus seiner Paranitrotoluolsulfosäure eine der Salicylsäure entsprechende Toluolsulfosäure entsteht, aus welchem Versuche sich die angeführte Constitution der obigen Säure ergibt. Mit der Ascher'schen Dioxybenzoësäure ist, wie kaum noch bezweifelt werden kann, eine vom Blomstrond¹⁾ aus Toluoldisulfosäure dargestellte Dioxybenzoësäure identisch.

Die von uns durch Oxydation von Resorcylaldehyd und Umbelliferon dargestellte Dioxybenzoësäure ist in vieler Beziehung der zuletzt erwähnten Dioxybenzoësäure ähnlich, unterscheidet sich davon aber durch ihr leichtes Zerfallen in Kohlensäure und Resorcin, welche auffallende Zersetzung wir von keiner der beiden zuletzt besprochenen Dioxybenzoësäure angeben finden. Es ist daher möglich, dass in der Resorcylsäure die dritte vom Resorcin abzuleitende Dioxybenzoësäure $C_6H_3COOH(OH)(OH)$ vorliegt. Ein experimenteller Vergleich der von Resorcin derivirenden Dioxybenzoësäuren, mit welchem der Eine von uns beschäftigt ist, wird voraussichtlich die Entscheidung dieser Frage herbeiführen.

Wir sind zu dieser Mittheilung, welche eine nur kleine Anzahl von Abkömmlingen des Umbelliferons umfasst, veranlasst worden, weil der Eine von uns (C. L. Reimer) durch seinen Fortgang von Berlin verhindert ist, sich weiter an dieser Arbeit zu betheiligen. Der Andere hat die Untersuchung des Umbelliferons und der damit in naher Beziehung stehenden Körper fortgesetzt und wird der Gesellschaft demnächst über die Ergebnisse seiner Versuche berichten.

243. Ferd. Tiemann u. Emil Helkenberg: Ueber Aldehyde aus Orcin und Abkömmlinge derselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCIX.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung des Umbelliferons verleihen einigen Versuchen ein erhöhtes Interesse, welche wir bereits vor längerer Zeit mit Orcin angestellt haben.

Das Orcin, ein Bestandtheil mehrerer Flechten und ein Zersetzungsproduct verschiedener Flechtensäuren (Orsellinsäure, Evernsäure, Lecanorsäure, Erythrinsäure) ist von Vogt und Henninger²⁾ aus Chlortoluolsulfosäure synthetisch dargestellt und dadurch endgültig als Bioxytoluol charakterisirt worden. Aus dem völlig analogen chemischen Verhalten des Orcins und Resorcins ergibt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass das Orcin ein Homoresorcin ist, d. h.

¹⁾ Diese Berichte V, 1084.

²⁾ Ann. Chem. Oharm. CLXV, 362.

dass darin die Phenolhydroxyle in der nämlichen relativen Stellung zu einander, wie im Resorcin, stehen. Es ist jedoch nicht festgestellt, in welche der drei, theoretisch vom Resorcin abzuleitenden Dioxybenzoësäuren das Orcin bei der Oxydation übergeht.

Der Eine von uns (Ferd. Tiemann) hat bei Gelegenheit eines experimentellen Vergleiches dieser Säuren Versuche angestellt, welche auf Beantwortung auch der zuletzt angeregten Frage abzielen, und hofft, über dieselben in Bälde weitere Mittheilung machen zu können.

Wir haben, um die Analogie des Verhaltens von Resorcin und Orcin weiter zu prüfen, die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen der letzteren Verbindung einem Studium unterworfen und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Einwirkung von Chloroform auf alkalische Orcinlösung.

Mittelt der Chloroformreaction erhält man aus Orcin nur dann leicht fassbare, krystallisirte Producte, wenn man mit stark verdünnten, alkalischen Lösungen arbeitet und zu je einer Operation nicht mehr als 5—10 g Orcin anwendet. Concentrirte Alkalilauge verharzt die Reactionsproducte.

Wir haben die folgenden Verhältnisse zweckmässig gefunden: 5 Th. Orcin und 40—50 Th. Kaliumhydrat werden in 200—250 Th. heissen Wassers gelöst und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben nach und nach mit 20—24 Th. Chloroform versetzt. Man erwärmt, bis letzteres nahezu vollständig zerlegt ist. Die Flüssigkeit färbt sich dabei immer dunkler, schliesslich tiefroth und beginnt, grün zu fluoresciren.

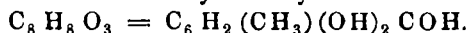
Man säuert an, wodurch ein gelbweisser Niederschlag entsteht, während sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dunkelbraune Harzschicht abscheidet. Das Ganze wird alsbald der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Mit den Wasserdämpfen geht ein über, welcher aus weissen, in kaltem Wasser nahezu Körper unlöslichen, mikroskopischen Nadeln besteht; gleichzeitig ballt das Harz sich zu festen, glänzenden Klumpen zusammen. Man setzt das Durchleiten von Wasserdampf fort, so lange im Destillat noch eine Ausscheidung der soeben erwähnten Substanz bemerkbar ist, giesst danach die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit von dem Harze ab und lässt sie erkalten. Es scheidet sich dabei ein krystallinisches Pulver, gemengt mit gelbrothen Flocken ab. Die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage wird mit Aether geschüttelt. Den Aetherauszug behandelt man mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, welche eine der vom Aether gelösten Verbindungen aufnimmt.

In dem Aether bleibt neben unverändertem, in Nadeln krystallisirendem Orcin ein Körper zurück, welcher sich bei dem Verdunsten

des Aethers in harten, säulenförmigen Krystallen abscheidet und sich von dem Orcin namentlich durch einen viel höheren Schmelzpunkt unterscheidet.

Die Chloroformreaction giebt mithin zur Bildung von drei wesentlich verschiedenen Producten aus dem Orcin Veranlassung; es entsteht dabei: 1) eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, 2) eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in eine Lösung von Natriumhydrosulfit unschwer übergehende Verbindung und 3) ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Körper, welcher von Natriumbisulfitlösung nicht aufgenommen wird. Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass alle drei Aldehyde sind; wir wollen den zuletzt erwähnten, welcher die einfachste Zusammensetzung besitzt, zuerst beschreiben.

Orcylaldehyd.



Um die Verbindung von dem Orcin und einem ihr hartnäckig anhaftenden Farbstoffe zu trennen, löst man das Gemenge in Natronlauge auf, säuert an und filtrirt den sich nach einiger Zeit ausscheidenden gelbweissen Niederschlag ab. Man kocht denselben mit Benzol aus, wobei der Farbstoff ungelöst bleibt, und krystallisirt den Rückstand vom Benzolauzuge aus Wasser um. Man trennt dadurch die letzten Reste anhaftenden Orcins ab, welches in Wasser viel leichter löslich als die neue Verbindung ist. Dieselbe wird so in Form von farblosen, büschel-, oder sternförmig vereinigten Nadeln gewonnen, welche sich am Licht und an der Luft schnell gelb färben, und bei 177—178° schmelzen. Der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Substanz liegt bei 168°.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Benzol und siedendem Wasser, ist dagegen in kaltem Wasser schwer löslich. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

Elementaranalyse:

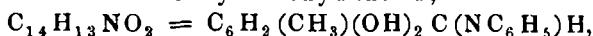
	Theorie		Versuch		
C ₈	96	63.16 pCt.	62.79	63.35	63.46 pCt.
H ₈	8	5.26 -	5.46	5.67	5.31 -
O ₃	48	31.58 -	—	—	—
	152	100.00 pCt.			

Die gefundenen Zahlen bestätigen die von uns aufgestellte Formel; die neue Verbindung ist demnach aus dem Orcin durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Aldehydgruppe (COH) entstanden und daher als Orcylaldehyd bezeichnet worden.

Gegen die Auffassung des Körpers als Aldehyd spricht scheinbar das Unvermögen desselben, mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine Doppelverbindung zu bilden.

Wir haben daher alsbald geprüft, ob der Orcylaldehyd in anderer Beziehung das allgemeine Verhalten aromatischer Aldehyde zeigt, und aus diesem Grunde die Einwirkung von Anilin, sowie von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf denselben studirt. In beiden Fällen entstehen Derivate, welche den sich unter gleichen Bedingungen bildenden Abkömmlingen z. B. des Salicylaldehyds genau analog zusammengesetzt sind. An der Aldehydnatur der obigen Verbindung kann daher nicht mehr gezweifelt werden. Bei dieser Gelegenheit sind die beiden folgenden Derivate des Orcylaldehyds dargestellt worden.

Orcylaldehydanilid,

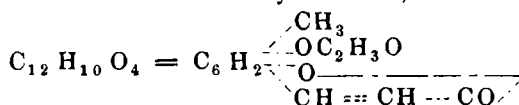


bildet sich, wenn man zu einer erwärmten, concentrirten Lösung des Orcylaldehyds in absolutem Alkohol Anilin in geringem Ueberschuss fügt. Farblose, grosse, gelbe Prismen, welche in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Verbindung schmilzt bei 125—126°, besitzt grosse Farbekraft und zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in die Körper (Resorcylaldehyd und Anilin), aus denen sie entstanden ist.

Stickstoffbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
N	6.15	6.35.

Homoacetoxycumarin,



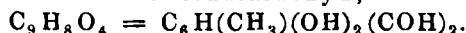
entsteht, wenn man 1 Theil Orcylaldehyd mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und 5 Theilen Essigsäureanhydrid fünf Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrt. Man filtrirt, nimmt die auf dem Filter zurückbleibende feste Masse in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung, um die darin vorhandene Essigsäure, sowie Spuren einer neugebildeten Säure (voraussichtlich Homoacetoxycumarsäure), deren Reindarstellung uns bis jetzt nicht gelungen ist, zu entfernen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt eine gelblich weisse, krystallinische Masse, welche mit Wasser ausgekocht wird. Aus dem Filtrat des wässerigen Auszuges scheiden sich beim Erkalten farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln ab, welche, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, constant bei 126° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₂	144	66.05 pCt.	65.72 pCt.
H ₁₀	10	4.59 -	4.71 -
O ₄	64	29.36 -	— -
	218	100.00 pCt.	

Die gefundenen Zahlen bestätigen die für den Körper aufgestellte Formel.

Das von uns aus Orcylaldehyd dargestellte Homoacetoxyumarin ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich selbst in heissem Wasser. Seine wässrige Lösung ist farblos, bringt man jedoch nur einen Tropfen Alkalilauge hinzu, so gehen von der Berührungsstelle aus blaue Strahlen durch die Flüssigkeit, die sich rasch verbreiten und in kurzer Zeit ein blaues Fluoresciren der ganzen Flüssigkeit veranlassen. In dieser Beziehung stimmt das obige Homoacetoxyumarin fast genau mit dem Acetumbelliferon überein, welches, wie aus der vorstehenden Mittheilung von C. L. Reimer und dem Einen von uns hervorgeht, ein Acetoxyumarin ist und synthetisch aus dem Resorcylaldehyd erhalten werden kann. Die angeführte Gleichheit des Verhaltens beider Verbindungen deutet darauf hin, dass das aus dem Orcylaldehyd entstehende Homoacetoxyumarin ein Homologon des Acetumbelliferons ist, d. h., dass in der ersteren Verbindung die am Benzolkern haftenden Sauerstoffatome und der Acrylsäurerest (CH = CH - CO) genau in derselben relativen Stellung zu einander stehen, wie in der letzteren.

 α -Orcendialdehyd,

Das früher erwähnte, mit Wasserdämpfen flüchtige Reactionsproduct, welches bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Orcinlösung entsteht, ist in heissem Wasser löslich und bildet, durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel gereinigt, lange, biegsame Nadeln, welche bei 117—118° zu einem bei 94° wieder erstarrenden Oele schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C ₉	108	60.00 pCt.	60.52	59.70	59.72 pCt.
H ₈	8	4.44 -	4.81	4.84	4.93 -
O ₄	64	35.66 -	—	—	— -
	180	100.00 pCt.			

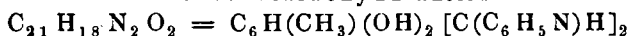
Die obigen Zahlen zeigen, dass die neue Verbindung durch Eintritt von zwei Aldehydgruppen in das Molecül des Orcins an Stelle von zwei Wasserstoffatomen entstanden, also ein Orcendialdehyd ist. Wir nennen den Körper α -Orcendialdehyd, um ihn von einem zweiten,

aus dem Orcin entstehenden Dialdehyd, welcher mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, zu unterscheiden.

Die Aldehydnatur der obigen Verbindung wird sowohl durch ihr weiter unten beschriebenes Verhalten gegen Anilin, als auch durch ihr Verhalten gegen Lösungen von saurem, schwefligsaurem Natrium bestätigt. Der α -Orcendialdehyd wird einer ätherischen Lösung durch Natriumbisulfid leicht entzogen.

Der α -Orcendialdehyd ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in heissem Wasser merklich, in kaltem Wasser kaum löslich; seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

α -Orcendialdehyddianilid

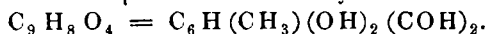


wird in genau analoger Weise, wie Orcylaldehydanilid, erhalten. Gelbes krystallinisches Pulver, welches bei 281° schmilzt und bei Einwirkung verdünnter Säuren unter Wasseraufnahme in Anilin und α -Orcendialdehyd zurückverwandelt wird.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₂₁	252	76.36 pCt.	76.42	— pCt.
H ₁₈	18	5.54 -	5.76	— -
N ₂	28	8.48 -	—	8.71 -
O ₂	32	10.71 -	—	— -
	330	100.00 pCt.		

β -Orcendialdehyd



Ausser dem Orcylaldehyd haben wir bereits kurz ein zweites mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Reactionsproduct erwähnt, welches sich vom Orcylaldehyd namentlich dadurch unterscheidet, dass es mit Natriumhydrosulfid leicht eine Doppelverbindung eingeht. Man isolirt es aus der Lösung des Doppelsalzes, indem man dieses durch Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Aether schüttelt. Beim Verdunsten des Aetherausuges bleiben mit einem gelben Harze verunreinigte Krystalle zurück. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren zunächst aus Benzol, später aus verdünntem Alkohol gereinigt und so in langen, schwach gelb gefärbten Spiesen erhalten, welche bei 168° schmelzen. Die Substanz beginnt schon bei einer weit niedrigeren Temperatur zu sublimiren; einmal geschmolzen, erstarrt sie wieder bei 161° .

Verbrennung:

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C ₉	108	60.00 pCt.	60.31	59.60	59.77 pCt.
H ₈	8	4.44 -	4.89	4.47	5.01 -
O ₄	64	35.66 -	—	—	— -
	180	100.00 pCt.			

Aus den obigen Zahlen geht hervor, dass auch diese Verbindung ein Dialdehyd ist; wir nennen sie β -Orcendialdehyd zum Unterschied von α -Orcendialdehyd.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie Benzol und reichlich auch in siedendem Wasser. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

Die Färbung, welche dieses Reagens in Lösungen der drei vom Orcin abstammenden Aldehyde hervorruft, ist mithin nahezu dieselbe; gleichwohl kann diese Reaction benutzt werden, um den β -Orcendialdehyd von dem Orcylaldehyd und dem α -Orcendialdehyd zu unterscheiden. Fügt man nämlich zu den durch Eisenchlorid gefärbten Lösungen der obigen drei Aldehyde Ammoniak im Ueberschuss, so wird der dadurch erzeugte rothbraune Niederschlag wieder gelöst, wenn man es mit den letzten beiden Verbindungen zu thun hat, bleibt dagegen ungelöst, wenn die zuerst genannte Verbindung zugegen ist.

Auch der β -Orcendialdehyd bildet mit Anilin gut charakterisirte Condensationsproducte, welche wir nicht näher untersucht haben, weil uns von dem obigen Aldehyd nur geringe Mengen in völlig reinem Zustande zu Gebote standen.

Die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Resorcin ist früher von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Lewy ¹⁾ studirt worden. Die Chloroformreaction verläuft bei Orcin und Resorcin nahezu gleich; die aus beiden Phenolen dargestellten, analog zusammengesetzten Verbindungen zeigen ein ähnliches chemisches Verhalten und nur insofern ist das Orcin ausgezeichnet, als aus demselben zwei isomere Dialdehyde entstehen, während sich aus dem Resorcin nur ein Dialdehyd bildet.

Der Eine von uns (Ferd. Tiemann) hofft, in Verfolg der von ihm angestregten Untersuchung der Abkömmlinge des Umbelliferons auf die sich vom Orcin ableitenden Aldehyde zurückkommen und die Constitution dieser Verbindung noch weiter aufklären zu können.

244. Rudolf Benedikt: Ueber Tribromphenolbrom und Tribromresorcinbrom.

Vorläufige Mittheilung.
(Eingegangen am 16. Mai.)

Bei der Einwirkung überschüssigen Bromwassers auf Tribromphenol erhält man einen Körper von der Zusammensetzung $C_6Br_4H_2O$. Er giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Tribromphenol.

Ebenso führt ihn kochender Alkohol in Tribromphenol über.

¹⁾ Diese Berichte X, 2210.