

Auf dem Wasserbade am Rückflusskühler trat keine Zersetzung des Esters ein, aber wenn die Mischung von Wasser und Malonsäureester auf  $150^{\circ}$  in einem zugeschmolzenen Rohre während einiger Stunden erhitzt wurde, erhielt ich eine klare Lösung und das Rohr öffnete sich unter starkem Druck. Die Lösung roch stark nach Essigäther.

Um die Reaktion genauer zu studiren, wurden 5 g Malonsäureester mit 25 g Wasser auf ungefähr  $150^{\circ}$  erhitzt. Es entstand eine klare Lösung und beim Oeffnen des Rohres entwich viel Kohlensäure. Die Lösung, welche sauer reagirte, wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und destillirt. Das Destillat roch stark nach Essigäther. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure versetzt und destillirt, und das saure Destillat neutralisirt. Mit Silbernitrat schieden sich farblose, biegsame Nadeln ab. Eine Analyse gab für essigsäures Silber stimmende Zahlen.

0.1591 g von dem bei  $100^{\circ}$  getrocknetem Salze gab 0.1023 g Ag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	64.30 pCt.	64.67 pCt.

Aus dem Rückstand zog Aether etwas Malonsäure aus. Die Krystalle schmolzen bei  $132^{\circ}$ .

Das erste, nach Essigäther riechende Destillat wurde mit Kaliumhydrat verseift, der Alkohol abgedampft, mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das saure Destillat gab nach Neutralisation beim Versetzen mit Silbernitrat die charakteristischen Krystalle von essigsäurem Silber. (Silbergehalt wurde zu 64.10 pCt. gefunden.)

Dass der Essigäther sich direkt aus dem Malonsäureester bildet und die Essigsäure ein secundäres Produkt ist, ist selbstverständlich, denn Essigäther könnte sich schwerlich in dem grossen Ueberschusse von Wasser aus Essigsäure bilden. Essigäther, mit Wasser auf  $150^{\circ}$  erhitzt, giebt eine reichliche Menge Essigsäure.

Es ist zu erwarten, dass die substituirtten Malonsäureester sich ähnlich verhalten, da die Säuren eben so leicht wie Malonsäure Kohlensäure abspalten.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

#### 468. Hugo Schiff: Ueber Acetylderivate des Aesculins und Aesculetins.

(Eingegangen am 23. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (X, 2218) haben Tiemann und Lewy über die Synthese des Umbelliferons Mittheilung gemacht und Reimer und Tiemann (ebend. XII, 993) haben dann nachgewiesen, dass das synthetisch erhaltene Umbelliferon mit dem aus Galbanumharz dar-

gestellten identisch ist. Erstere haben in ihrer Abhandlung bereits darauf hingewiesen, dass die durch Synthese festgestellte Formel des Umbelliferons nöthig erscheinen lasse dessen Beziehungen zum Aesculetin in ganz anderer Weise auszudrücken, als ich dies vor etwa 10 Jahren in einer Abhandlung über die Constitution des Aesculins zu thun versucht hatte. — Seit mehreren Jahren war ich übrigens auch, von anderen Gesichtspunkten ausgehend, zu der Ueberzeugung gelangt, dass die damals von mir für das Aesculetin entwickelte Constitutionsformel nicht mehr als zulässig betrachtet werden kann. Die Forschungen der letzten 10 Jahre haben gelehrt, das kohlenstoffreichere aromatische Körper beim Behandeln mit Kalihydrat Derivate liefern, worin die durch Kohlenstoff an den Benzolkern gebundenen Seitenketten in gleicher Anzahl vorhanden sind, wie in der der Kalibehandlung unterworfenen Verbindung. Im Aesculetin, welches in solcher Weise Protocatechusäure liefert, wäre also heute nur eine einzige Kohlenstoffseitenkette anzunehmen und die dabei als Oxalsäure austretende Dicarbongruppe wäre in anderer Weise im Aesculetin enthalten zu betrachten.

Von solchen Betrachtungen ausgehend, hatte ich zunächst in meinem früheren Präparat von Acetäsculetin wiederholt durch Magnesia die Acetylmenge direkt zu bestimmen gesucht und gelangte dabei zu Werthen zwischen 43 und 44 pCt. Acetyl, wie sie mich schon früher (Ann. Chem. Pharm. 161, 71) zu der 42.5 pCt. Acetyl verlangenden Formel eines Triacetäsculetins geleitet hatten.

Im Widerspruch hiernit steht nun die letzthin von Liebermann und Knietsch in diesen Berichten (XIII, 1590) gemachte Angabe, dass Acetäsculetin bei Zersetzung mit Schwefelsäure etwa 67 pCt. Aesculetin ergebe, was einem Diacetäsculetin entspricht. Daraufhin habe ich jetzt in demselben älteren Präparat ganz nach der Angabe der genannten Forscher die Aesculetinmenge bestimmt und in der That 66.9 pCt. (berechnet 67.9 pCt.) erhalten. Es kommt mir also zu diesen Widerspruch aufzuklären.

Die scheinbar sich widersprechenden Resultate der in beiden Weisen ausgeführten Bestimmungen würden nur dann eine genügende Erklärung zulassen, wenn das Aesculetin für sich eine in Wasser lösliche Magnesiaverbindung zu bilden vermöchte. Dahin gehende Versuche haben gelehrt, dass dies in der That der Fall ist.

Wird Aesculetin mit Magnesia und Wasser einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht, so entsteht eine tief orangefarbene, schwer filtrirbare Flüssigkeit. Auf dem Filter bleibt neben der überschüssigen Magnesia ein braunes Zersetzungsprodukt des Aesculetins. Das Filtrat auf dem Wasserbade rasch eingedampft, lässt eine gelbbraune Verbindung, welche beim Zersetzen mittelst Salzsäure wieder Aescu-

letin liefert. Bei 120—125<sup>0</sup> getrocknet, enthielt diese Verbindung in zwei Präparaten 20.8 und 22.6 pCt. MgO.

Diese Werthe entsprechen keiner einfachen Formel; für eine Verbindung  $C_9H_6O_4 MgO$  würde sich nur 18.4 pCt. MgO berechnen. Es scheint also ein magnesiareicheres Salz beigemischt zu sein, vielleicht Magnesiumglykolat,  $Mg(C_2H_3O_3)_2$ , welches 23 pCt. MgO enthält. — Hiernach hätten also bei der Zersetzung des Diacetäsculetins mittelst Magnesia nicht zwei, sondern vier Aeq. (2 At.) Magnesia gelöst werden sollen. Wenn in sieben mir vorliegenden Bestimmungen nur nahezu 3 Aeq. gelöst wurden, so liegt dies darin, dass etwa die Hälfte des Aesculetins in zersetzter Form von der überschüssigen Magnesia zurückgehalten wird.

Auch Aesculinlösungen lösen beim Kochen leicht Magnesia auf. Einige Stunden am Rückflusskühler mit überschüssiger Magnesia gekocht, liefert Aesculin eine röthliche Lösung von starker Fluorescenz, welche bei langsamem Abdunsten über Schwefelsäure eine krystallinische Verbindung zurücklässt. Rasch auf dem Wasserbade verdunstet, bleibt eine gelbe, leicht in Wasser lösliche Masse, welche, mit Essigsäure zersetzt, wieder Aesculin auskrystallisiren lässt. Zwei, bei 120<sup>0</sup> getrocknete Präparate ergaben 5.2 und 5.5 pCt. MgO, entsprechend der Formel  $MgH_2O_2, 2C_{15}H_{16}O_9$ , welche 5.4 pCt. MgO verlangt. — Ist also das Acetäsculin nach Liebermann und Knietzsch ein Pentacetylderivat, so sollte dasselbe 3 Atome MgO in Lösung bringen. Meine früheren Bestimmungen ergaben etwa  $2\frac{3}{4}$  Atome; aber ich habe jetzt bereits nachgewiesen, dass beim Kochen von Aesculin mit überschüssiger Magnesia und wenig Wasser ein Theil der organischen Verbindung von der Magnesia zurückgehalten wird<sup>1)</sup>.

1.134 g Aesculin (Schmelzpunkt 205<sup>0</sup>) ergaben 1.161 g löslicher, bei 120<sup>0</sup> getrockneter Magnesiaverbindung = 162.4 pCt., während nach obiger Formel 108.5 pCt. daraus erhalten werden sollte.

Wurde Acetäsculin in viel Wasser gelöst (in etwa 150 Th.) und die Magnesia allmählig in kleinen Portionen eingetragen, bis ein kleiner Ueberschuss davon vorhanden war, so lieferte nach zweistündigem Kochen das Filtrat viel genauere Zahlen, weil in diesem Falle alle oben erwähnten Fehlerquellen auf ein Minimum reducirt waren:

	Acetäsculin	Pyrosphosphat	Magnesia
I.	0.700	0.423	0.1525
II.	0.500	0.309	0.1113
III.	0.477	0.287	0.1034.

<sup>1)</sup> Was das Magnesiumacetat betrifft, so habe ich früher direkt nachgewiesen, dass es von der überschüssigen Magnesia nicht zurückgehalten wird. Andererseits ist Magnesia in der verdünnten Acetatlösung nicht löslicher als in reinem Wasser.

Auf Pentacetäsculin berechnet, entspricht das Mittel aus diesen Werthen ziemlich genau dem Verhältniss von  $C_{15}H_{11}Ac_3O_9$  zu  $3MgO$ .

Das seiner Zeit als Hexabenzoylderivat angesprochene Produkt der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Aesculin könnte recht wohl auch als Pentabenzoyläsculin gedeutet werden, da beide, bei gleichem Wasserstoffgehalt, nur 0.9 pCt. Differenz im Kohlenstoffgehalt zeigen.

Das Hauptprodukt der Einwirkung des kochenden Anilins auf Aesculetin wurde allerdings nur als braunes Pulver erhalten, aber die Analysen verschiedener Präparate lassen genügend ersehen, dass zwei Anilinresidua in das Aesculetin eintreten und die Verbindung der Formel  $C_9H_6O_4 + 2C_6H_7N - 2H_2O$  entspricht.

Es wurde gefunden:

							Berechnet
C	75.6	76.4	76.5	76.9	76.7	77.2	76.9 pCt.
H	4.95	5.4	5.5	4.9	4.9	5.1	4.9 -

Vier verschiedene Chloroplatinate gaben Platingehalte, welche der Formel  $H_2PtCl_6, 2C_{21}H_{16}N_2O_2$  gut entsprechen.

Es wurde erhalten:

					Berechnet
Platin	18.2	18.5	18.66	18.7	18.5 pCt.

Allerdings bin ich heute nicht mehr der Ansicht, dass die beiden Anilinresidua in zwei Gruppen (CHO) eintreten.

Es ist offenbar, dass ich früher, dem gefundenen Magnesiumgehalt entsprechend, in den Acetylderivaten des Aesculins und des Aesculetins ein Acetyl zu viel angenommen hatte. Die Widersprüche zwischen den mit verschiedenen analytischen Methoden erhaltenen Resultate sind im Vorstehenden genügend erklärt. Es kommt mir nicht zu auf das einzugehen, was aus der Thatsache, dass Aesculin und Aesculetin Magnesiumsalze und Anilide zu bilden vermögen, heute bezüglich der Constitution jener Körper geschlossen werden kann, da diese Frage gänzlich in das von Liebermann und Knietsch bearbeitete Untersuchungsgebiet gehört.

Florenz, Oktober 1880.

#### 469. G. Koelle: Ueber Naphtolderivate.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCXXVIII.]

Naphtoläther einwerthiger Alkoholradikale sind bekannt. Die folgenden Untersuchungen bezwecken die Herstellung von Naphtoläthern mit zweiwerthigen Alkoholradikalen.

An erster Stelle liess ich auf  $\beta$ -Naphtol (6 g), welches mit Natronlauge in geringem Ueberschuss gelöst war, etwa 11 g Methy-