

Und in ganz analoger Weise lässt sich die Bildung von Monochloraceton aus Dichlorglycid, welche Henry¹⁾ mit Hülfe der Oppenheimer'schen Reaktion bewerkstelligt hat, demonstrieren.

Aus sogenanntem α -Chlorstyrol bildet sich schon beim Erhitzen mit Wasser Acetophenon, während β -Bromstyrol unter diesen Umständen in Phenyläthylaldehyd übergeführt wird. Man sieht leicht, dass in allen diesen Fällen die Wanderung des Hydroxylwasserstoffs an das doppelt gebundene Kohlenstoffatom stattfindet.

München, den 12. Februar 1881.

64. Magnus Böslcr: Ueber Cuminoïn und Anisoïn.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 8. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich seiner Arbeit über das Furfuröl äusserte Emil Fischer die Ansicht, dass die früher nur beim Bittermandelöl untersuchte Benzoïnbildung eine allgemeine Reaction der Aldehyde zu sein scheint. Auf Veranlassung desselben habe ich zunächst zwei aromatische Aldehyde: Cuminol und Anisaldehyd in dieser Beziehung untersucht, und dabei in der That zwei dem Benzoïn analoge Körper erhalten, die als Cuminoïn und Anisoïn bezeichnet werden können. — Die Bildung dieser Produkte erfolgt unter ähnlichen Bedingungen, indessen viel langsamer und schwieriger, wie die des Benzoïns, beim Kochen der Aldehyde in alkoholischer Lösung mit Cyankalium. Die Ausbeute ist wesentlich bedingt durch die Concentration der Lösungen und die Menge des angewandten Cyankaliums.

Cuminoïn.

Unter diesem Namen hat A. Raab²⁾ vor einigen Jahren einen Körper vom Schmelzpunkt 138° beschrieben, welchen er durch Oxydation des von ihm dargestellten Hydrocuminoïns erhalten hat. Die zum Belege der Formel beigefügte Analyse, welche zwar mit der dort gegebenen Berechnung genau übereinstimmt, ist jedoch werthlos, weil die Berechnung selbst für den Kohlenstoffgehalt irrthümlich um 5 pCt. zu niedrig ist. —

Denselben Körper durch Einwirkung von Cyankalium auf Cuminol zu erhalten, ist Herrn Raab nicht gelungen. Das von mir durch

¹⁾ Diese Berichte V, 190.

²⁾ Diese Berichte X, 55.

letztere Reaktion gewonnene Cuminoïn zeigt ganz andere Eigenschaften, wie der von Raab beschriebene Körper. —

Die beste Ausbeute an Cuminoïn erhielt ich bei folgendem Verfahren:

10 g Cuminol werden mit 10 g Wasser, 20 g Alkohol und 2 g reinem Cyankalium versetzt, und $1\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbt sich dunkelgelb und scheidet in der Kälte nach einigen Stunden gelbliche, nadelförmige Krystalle in reichlicher Menge ab. Dieselben werden auf einem Filter gesammelt und mit 50procentigem Alkohol ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Die Mutterlauge mit weiteren 3 g Cyankalium versetzt, giebt noch eine zweite, ziemlich beträchtliche Menge desselben Produktes.

Zur Reinigung des Rohproduktes lost man dasselbe in wenig Aether, versetzt mit einer grossen Menge Ligroïn (Siedepunkt 50—75°) und destillirt den Aether zum grössten Theile ab. Die Ausbeute beträgt 40—45 pCt.

	Gefunden	Berechnet $C_{30}H_{24}O_2$
C	80.87	81.08 pCt.
H	8.02	8.10 -

Das Cuminoïn schmilzt bei 98°, ist in Wasser sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn löslich. Fehling'sche Lösung reducirt es schon in der Kälte; die alkoholische, nicht zu verdünnte Lösung färbt sich auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge blauviolett. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

Behandelt man die alkoholische Lösung mit Natriumamalgam, bis die violette Farbe verschwunden ist, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die in Alkohol sehr schwer löslich sind. Trotz mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol schwankte der Schmelzpunkt zwischen 186 und 194°. Der Körper ist höchst wahrscheinlich ein Pinakon; wegen Mangel an Material konnte ich denselben jedoch nicht näher untersuchen.

Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Eindampfen nochmals Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 135° schmelzen, und identisch mit dem von A. Raab¹⁾ dargestellten Hydrocuminoïn sind, welches übrigens schon früher von A. Claus²⁾ durch Behandeln von Cuminol mit Natriumamalgam erhalten worden ist.

¹⁾ Diese Berichte X, 55.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 92.

Desoxycuminoïn.

Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Cuminol wird ebenfalls ein geringer Theil desselben in Hydrocuminoïn übergeführt; die weitaus grössere Menge wird jedoch zu einem dem Desoxybenzoïn analogen Produkt reducirt.

Man löst zu diesem Zwecke das Cuminoïn in Alkohol und lässt alkoholische Salzsäure und Zinn so lange darauf einwirken, bis eine Probe, mit Kalilauge versetzt, nicht mehr die für das Cuminoïn charakteristische, rothviolette Färbung giebt. Alsdann verdünnt man mit Wasser, extrahirt mit Aether und krystallisirt, nach dem Verdampfen des letzteren, aus verdünntem Alkohol um. —

Das so erhaltene Desoxycuminoïn, dem die Formel $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 - CO \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ zukommt, krystallisirt in feinen Blättchen, die schon bei 58° schmelzen. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Beim Erhitzen destillirt, unter Abscheidung von Kohle, ein nicht mehr krystallisirendes Oel.

(Gefunden C 85.52, H 8.53. Berechnet für $C_{20}H_{24}O$ C 85.71, H 8.57.)

Cuminil.

Durch Oxydation wird das Cuminoïn in das dem Benzil entsprechende Cuminil $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO - CO \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7$ übergeführt. Die Gewinnung dieser Substanz erfordert jedoch besondere Vorsichtsmaassregeln, und gelingt mit Sicherheit nur bei der Oxydation mit trockenem Chlor. Die besten Resultate erhält man bei folgendem Verfahren:

In 2 g auf dem Wasserbade geschmolzenen Cuminoïns wird ein rascher Strom von trockenem Chlor 6—8 Minuten lang eingeleitet, wobei sofort beträchtliche Mengen Salzsäure entweichen. Die Anwendung grösserer Mengen von Cuminoïn und längeres Einleiten von Chlor ist nicht rathsam, weil sonst Chlorsubstitutionsprodukte gebildet werden. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wird mit Wasser ausgekocht und so oft aus Ligroïn umkrystallisirt, bis die ausgeschiedenen Krystalle chlorfrei sind. —

Das Cuminil krystallisirt in schwefelgelben Prismen vom Schmelzpunkt 84° .

(Gefunden C 81.37, H 7.42 pCt. Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$ C 81.63, H 7.48 pCt.)

Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Ligroïn, kaum in Wasser, und destillirt unzersetzt.

Cuminilsäure.

Bei der Behandlung mit Alkalien wird das Cuminil ähnlich dem Benzil unter Wasseraufnahme in eine einbasische Säure von der

Formel: $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_6\text{H}_4 \rightarrow \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array}$, die Cuminilsäure, umgewandelt.

In geringer Menge erhält man diese Säure beim Kochen des Cuminils mit alkoholischem Kali. Weit glatter¹⁾ erfolgt ihre Bildung beim Schmelzen mit Kali. Man löst zu diesem Zwecke 10 g Kali in 5 g Wasser, dampft die Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut ab und fügt 1 g Cuminil zu. Dasselbe schmilzt zunächst, und färbt sich dann grauschwarz. Beim Umrühren verschwindet die Farbe, und es scheidet sich das Kalisalz der Cuminilsäure als feste, gelbliche Masse ab. — Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Cuminilsäure in feinen, weissen Nadeln abscheidet. Dieselbe ist durch kleine Mengen Cuminsäure verunreinigt, wovon sie am besten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol getrennt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. des angewandten Cuminils.

(Gefunden C 76.86, H 7.59 pCt. Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$ C 76.92, H 7.69 pCt.)

Die Cuminilsäure schmilzt zwischen 119—120°, ist in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine schöne, gelbrothe Färbung. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Abscheidung von Kohle. —

Von ihren Salzen sind die der Alkalien leicht löslich, schwerer die der alkalischen Erden, fast unlöslich die der Schwermetalle. Die Analyse des Barytsalzes ergab für Ba 18.39 pCt. berechnet für $(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_3)_2\text{Ba}$ 18.05 pCt.

Bei der Oxydation mit saurem chromsauren Kali in essigsaurer Lösung liefert sie neben Cuminsäure ein indifferentes Oel, das wahrscheinlich Dicuminilketon ist.

Anisoïn.

Diese Verbindung ist bereits ganz kurz von Rossel²⁾ beschrieben worden. Seine Darstellungsmethode lieferte jedoch eine so geringe Ausbeute, dass er auf eine weitere Untersuchung desselben verzichten musste.

¹⁾ Die Darstellung der Benzilsäure gelingt ebenfalls am besten durch Schmelzen von Benzil mit Kali. Trägt man Benzil in die 5fache Menge Aetzkali, welches mit wenig Wasser geschmolzen ist, ein, so wird dasselbe sehr bald in eine feste Masse von benzilsaurem Kali verwandelt. Die Ausbeute an Benzilsäure ist fast quantitativ, während dieselbe bei Anwendung von alkoholischem Kali viel zu wünschen übrig lässt.

Emil Fischer.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 88.

Zur Darstellung des Anisoïns werden 10 g Anisaldehyd in 12 g Alkohol und 8 g Wasser gelöst, mit 2 g Cyankalium versetzt und am Rückflusskühler gekocht. Nach zwei Stunden fügt man weitere 2 g Cyankalium zu und setzt das Erhitzen noch 1—2 Stunden fort. Die erkaltete Lösung erstarrt bei längerem Stehen zu einem Krystallbrei von Anisoïn. Dasselbe wird abfiltrirt und aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse gab folgende Zahlen, welche mit den von Rossel erhaltenen annähernd übereinstimmen.

(Gefunden C 70.46, H 6.04 pCt. Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4$ C 70.58, H 5.88 pCt.)

Die Ausbeute beträgt 60 pCt. des angewandten Anisaldehyds. Bezüglich der Eigenschaften des Anisoïns habe ich die Angaben von Rossel grösstentheils bestätigt gefunden, nur den Schmelzpunkt fand ich bei 113° , während Rossel 109—110 angiebt. Charakteristisch für die Verbindung ist das schon von Rossel beschriebene Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Von Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, Chlor, alkalische Silber- und Kupferlösung, wird die Verbindung leicht verändert, und dabei je nach den Bedingungen in Anissäure, oder Anisil $C_{16}H_{14}O_4$ verwandelt.

Anisil.

Am besten erhält man diese Verbindung durch Oxydation des Anisoïns mit Fehling'scher Lösung. 1 Theil Anisoïn wird in 5 Theile 70procentigem Alkohol heiss gelöst, und so lange mit einer alkalischen, möglichst concentrirten Kupferlösung versetzt, bis die Flüssigkeit blau gefärbt ist. Man filtrirt die Lösung heiss von abgeschiedenem Kupferoxydul ab, und fällt das Anisil mit Wasser aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 133° und der Formel $CH_3 \cdot O - C_6H_4CO - CO - C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

(Gefunden C 71.00, H 5.15 pCt. Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$ C 71.11, H 5.18 pCt.)

Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer, in Wasser unlöslich, und destillirt unzersetzt. Durch Alkalien wird das Anisil in die der Benzilsäure entsprechende Anisilsäure von der Formel $[CH_3 - O - C_6H_4]_2 C \cdot OH \cdot COOH$ übergeführt. —

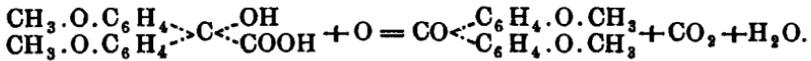
Anisilsäure.

Dieselbe bildet sich neben Anissäure schon beim kurzen Kochen des Anisils mit alkoholischem Kali. Quantitativ erhält man die Säure beim Schmelzen des Anisils mit Kali unter denselben Bedingungen, wie oben für die Cuminilsäure angegeben wurde. —

Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 164° .

(Gefunden C 66.55, H 5.60 pCt. Berechnet für $C_{16}H_{16}O_5$ C 66.66, H 5.55 pCt.)

In Wasser ist sie sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Mit den Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze, etwas schwerer löslich ist das Barytsalz, welches aus der concentrirten wässrigen Lösung in Nadeln krystallisirt und bei 100° getrocknet, die Formel $(C_{16}H_{15}O_5)_2Ba$ hat. (Gefunden Ba = 19.53 pCt. Berechnet 19.26 pCt.) Beim Erhitzen zersetzt sich die Anisilsäure unter Entwicklung rothvioletter Dämpfe, und Abscheidung von Kohle. — In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit prachtvoll rothvioletter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet. Durch Oxydationsmittel wird sie analog der Benzilsäure, sehr leicht in Kohlensäure, Wasser und Dimethyldioxybenzophenon gespalten, nach der Gleichung:



Dimethyldioxybenzophenon.

Zur Darstellung dieses Ketons löst man die Anisilsäure in Eisessig, fügt eine concentrirte wässrige Lösung von saurem chromsauren Kali zu und erhitzt zum Sieden, bis die bald eintretende, lebhaft entwickelte Kohlensäure beendet ist. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Dimethyldioxybenzophenon in feinen Nadeln ab. Geringe Mengen gleichzeitig gebildeter Anissäure kann man leicht durch Behandeln mit Ammoniak entfernen. —

Der Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, farblosen Nadeln, die constant bei 144° schmelzen; er ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich und destillirt unzersetzt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3$	
C	74.19	C	74.38 pCt.
H	5.68	H	5.78 -

Die Verbindung ist ein Derivat des von Städel und Gail¹⁾ aus dem Benzophenon dargestellten Dioxybenzophenons, welches später von Gräbe und Caro²⁾ aus dem Anoin, und von Baeyer und Burkhard³⁾ aus Phenolphthalein erhalten worden ist. Sie lässt sich nämlich ebenfalls in glatter Weise aus dem Dioxybenzophenon durch Einführung von zwei Methylgruppen gewinnen. Erwärmt man letzteres mit der berechneten Menge alkoholischem Natron und einem Ueberschuss von Jodmethyl, ebenso wie Städel und Gail für die Darstellung des Aethyläthers angegeben haben, mehrere Stunden auf 100° ,

¹⁾ Diese Berichte XI, 746.

²⁾ Diese Berichte XI, 1348.

³⁾ Diese Berichte XI, 1299.

so erhält man ein Produkt, welches in jeder Beziehung mit dem aus der Anisilsäure entstehenden Dimethyldioxybenzophenon übereinstimmende Eigenschaften zeigt. Beide Körper schmelzen constant bei 144° . Ihre Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform sind vollständig gleich.

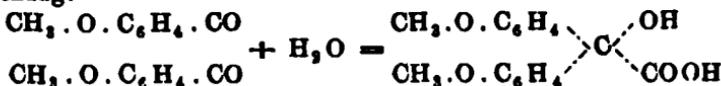
Die Analyse des aus Dioxybenzophenon und Jodmethyl dargestellten Körpers gab für C 74.25 pCt., für H 5.85 pCt. Berechnet C 74.38, H 5.78 pCt.

Durch Brom werden beide Verbindungen in ein Dibromid von der Formel $C_{15}H_{13}Br_2O_3$ übergeführt. Man löst zu diesem Zwecke in Chloroform, giebt überschüssiges Brom zu, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und krystallisirt aus Benzol um. Die Brombestimmung ergab 40.15 pCt. resp. 40.09 pCt. Brom. Berechnet für $C_{15}H_{13}Br_2O_3$ 40.00 Br.

Beide Bromide krystallisiren aus Benzol in Nadeln, schmelzen constant bei 181° , sind in Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol schwer löslich. Durch diese Versuche scheint mir die Identität der aus Anisilsäure und aus Dioxybenzophenon erhaltenen Dimethylverbindung hinreichend bewiesen.

Die umgekehrte Ueberführung des Dimethyläthers in Dioxybenzophenon ist mir dagegen nicht gelungen. Erwärmt man die Verbindung mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 120° , so werden zwar beide Methylgruppen leicht als Chlormethyl abgespalten, das hierbei wahrscheinlich gebildete Dioxybenzophenon wird jedoch gleichzeitig weiter verändert. Die salzsaure Lösung enthält Phenol und einen Körper, welcher die Farbenreaktionen des Aurins zeigt. Die Bildung des Demethyldioxybenzophenons aus der Anisilsäure gestattet bestimmte Schlüsse für die Stellung der Methoxygruppen.

Die Umwandlung des Anisils in Anisilsäure, welche nach der Gleichung:



verläuft, erfolgt bereits beim kurzen Erwärmen mit alkoholischem Kali, mithin unter Bedingungen, bei welchen eine Verschiebung der substituierenden Gruppen in den beiden Benzolkernen höchst unwahrscheinlich ist.

Man ist vielmehr zu der Annahme berechtigt, dass bei der Bildung der Anisilsäure die eine Carbonylgruppe bei dem zweiten Benzolkerne in dieselbe Lücke eintritt, welche durch Loslösung der andern Carbonylgruppe entstanden ist.

Da das Anisil nach seiner Bildungsweise die beiden Methoxygruppen in der Parastellung zu den Ketongruppen enthalten muss,

so folgt aus diesen Betrachtungen dieselbe Annahme für die Anisilsäure und das Dimethyldioxybenzophenon selbst.

Die weiteren Schlüsse, welche sich hieraus für die Stellung der Hydroxylgruppen im Aurin, und der Amidgruppen im Rosanilin ergeben, sind bereits von E. und O. Fischer ¹⁾ vor Kurzem hervorgehoben worden.

65. K. Kraut u. G. Merling: Additionsprodukte der Atropasäure.

(Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Hannover.)

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die Untersuchungen von A. Spiegel²⁾ über die Synthese der Tropasäure aus Acetophenon, welche durch das letzte, am 14. Februar ausgegebene Heft dieser Berichte bekannt geworden sind, veranlassen uns zu einer vorläufigen Mittheilung über von uns ausgeführte Versuche, die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure auf Atropasäure betreffend.

Vor nahezu 13 Jahren hat einer von uns³⁾ durch Erhitzen von Atropasäure mit rauchender Salzsäure auf 137⁰ eine chlorhaltige Säure erhalten, die durch Kochen mit kohlenurem Kali zerlegt wurde.

Aus der alkalischen, Chlorkalium haltenden Lösung schieden Mineralsäuren eine in Aether und in Benzol völlig lösliche Säure, welche bei anhaltendem Kochen mit Wasser langsam zu Isatropasäure erstarrte. Diese Erscheinung wurde so gedeutet, dass man annahm, es sei zuerst ein Additionsprodukt von Salzsäure zu Atropasäure gebildet, welches dann unter vorausgehender Bildung von unbekanntem, intermediären Produkten Isatropasäure erzeugt habe.

Die Thatsache, dass Atropasäure Wasserstoffsäuren, wenigstens Bromwasserstoffsäure zu addiren vermag, ist durch Fittig⁴⁾ zehn Jahre später genügend erwiesen, ebenso auch, dass unter den Umwandlungsprodukten, welche das Additionsprodukt mit kohlenurem Alkali liefert, nur eine Spur Atropasäure sich findet. Aber trotzdem glaubt Fittig zu wissen, dass Kraut die bei seinem Versuche eingetretenen Erscheinungen „durchaus missverstanden“ habe, seine in Aether und Benzol lösliche Säure sei unveränderte oder regenerirte Atropasäure gewesen und durch das Kochen mit Wasser in Isatropa-

¹⁾ Diese Berichte XII, 2206.

²⁾ Diese Berichte XIV, 235.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 243.

⁴⁾ Dasselbst 195, 150.