

394. W. Will: Zur Kenntniss des Aesculetins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXVII.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich in Gemeinschaft mit Ferd. Tiemann über eine Reihe von Versuchen berichtet, durch welche gezeigt wurde, dass sich das Dimethyläsculetin dem Methylumbelliferon und dem Cumarin in vielen Beziehungen sehr ähnlich verhält, wodurch die Annahme berechtigt erschien, dass das Aesculetin ein dihydroxyliertes Cumarin sei, so wie das Umbelliferon schon vorher als ein monohydroxyliertes Cumarin erkannt worden war²⁾.

Besonders wurde damals nachgewiesen, dass das Dimethyläsculetin, wenn die Natronverbindung desselben in einem geschlossenen Gefässe bei 100° mit Jodmethyl digerirt wird, wie das Cumarin die Elemente des Methyläthers aufnimmt und so den Methyläther einer Trimethyläsculetinsäure liefert.

Bei dieser Reaktion trat indess gleichzeitig eine auffallende Verschiedenheit in dem Verhalten des Cumarins und Dimethyläsculetins hervor.

Nach Perkin's schönen Untersuchungen³⁾ entstehen aus dem Cumarin unter diesen Bedingungen die Aether zweier isomeren Säuren und zwar je nachdem die Digestion mit Jodmethyl kürzere oder längere Zeit im Gang gehalten wird entweder ein bei 275° siedender Aether, der bei der Verseifung eine bei 88—89° schmelzende α -Methylcumarsäure liefert, oder ein bei 293° siedender Aether, welcher durch Kochen mit Alkali in eine bei 178° schmelzende β -Methylcumarsäure übergeführt wird. Die α -Verbindung lässt sich durch Kochen mit Salzsäure oder durch längeres Erhitzen auf die Siedetemperatur leicht in die β -Verbindung überführen.

Es war uns damals nicht gelungen, bei analogem Verfahren auch aus dem Dimethyläsculetin oder Methylumbelliferon zwei isomere Aether zu erhalten.

Nach Rücksprache mit Hrn. Tiemann habe ich diese Versuche wieder aufgenommen. Es hat sich gezeigt, dass die Aethylderivate des Aesculetins leichter und mit etwas besserer Ausbeute erhalten werden, als die entsprechenden methylirten Verbindungen. Ich habe deshalb die ersteren zum Ausgangspunkt meiner Untersuchung gewählt.

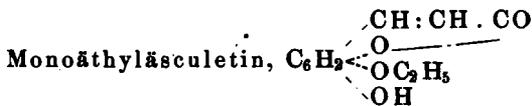
¹⁾ Diese Berichte XV, 2072.

²⁾ Tiemann und Reimer, diese Berichte XII, 993.

³⁾ Journ. chem. soc. 1881, Bd. 39, p. 409.

Aethylierung des Aesculetins.

10 g Aesculetin werden mit 6.7 g festem Kalihydrat und 20 g Jodäthyl in etwa 200 g Aethylalkohol gelöst und unter Anwendung eines Rückflusskühlers erhitzt, bis die Lösung eine neutrale Reaction angenommen oder das ausgeschiedene Kaliumsalz sich im Alkohol gelöst hat (circa 8—10 Stunden). Der Alkohol wird dann abdestillirt, und der Rückstand, ein braunes Oel, mit Wasser in einen Scheidetrichter gespült und nach Zusatz von etwas verdünnter Natronhydratlösung 5 bis 6 Mal mit Aether ausgeschüttelt. In die ätherische Lösung geht bei dieser Behandlung das Diäthyläsculetin, während das gleichzeitig gebildete Monoäthyläsculetin in der alkalischen wässrigen Flüssigkeit bleibt.



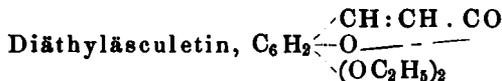
Die dunkelgelbe, wässrige Lösung wird, nach Abtrennung des Aethers, mit Salzsäure versetzt, und die sich ausscheidende krystallinische Masse durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält farblose oder schwach gelb gefärbte Krystalle, welche bei 143° schmelzen, deren Analyse folgende Zahlen lieferte.

Analyse:

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4$		Gefunden	
			I.	II.
C_{11}	132	64.08	63.93	64.25 pCt.
H_{10}	10	4.86	5.58	5.47 >
O_4	64	31.06	—	— >
	206	100.00.		

Das Monoäthyläsculetin löst sich leicht in kalten verdünnten Alkalilösungen und in Ammoniak, und fällt auf Zusatz von Säuren unverändert aus. Beim Kochen der alkalischen Lösung wird es zersetzt.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, mässig in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Seine alkoholische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz.



Die von der alkalischen Lösung des Monoäthyläsculetins abgehobene Aetherschicht wird nochmals mit ganz verdünnter Kalilauge geschüttelt und dann der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein gelbes, rasch erstarrendes Oel, das durch Umkrystallisiren aus sehr

verdünntem Alkohol in farblosen, silberglänzenden Blättchen erhalten wird, welche bei 109° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für C ₁₃ H ₁₄ O ₄		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₃	156	66.67	66.78	65.69 pCt.
H ₁₄	14	5.98	6.45	5.94 »
O ₄	64	27.35	—	— »
	234	100.00.		

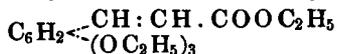
Es löst sich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, ist schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst und kann durch Wasser unverändert wieder ausgefällt werden.

Es wird wie das Methylumbelliferon und das Cumarin von verdünnter Alkalilauge in der Kälte nicht gelöst, wohl aber beim Erwärmen und kann durch Zusatz von Salzsäure unverändert wieder abgeschieden werden. Seine alkoholische Lösung fluorescirt stark mit blauer Farbe. Es verhält sich demnach in jeder Beziehung wie die früher beschriebene Dimethylverbindung, welche letztere ebenfalls auf dem zur Darstellung des Diäthyläsculetins beschriebenen Wege zweckmässiger, als auf dem früher angegebenen gewonnen werden kann.

Das Diäthyläsculetin löst sich, wie schon erwähnt, in heisser Natronlauge mit rothgelber Farbe, und diese Lösung hinterlässt beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine gelbe, krystallinische Masse, die Natronverbindung des Aesculetins.

Durch Digeriren dieses Rückstandes mit Jodäthyl erhält man den

β -Triäthyläsculetinsäureäthyläther,



5 g Diäthyläsculetin werden mit einer wässrigen Lösung von Natronhydrat (2 Moleküle NaOH auf 1 Molekül C₁₃H₁₄O₄) auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die so gebildete Natriumverbindung mit Jodäthyl (2 Moleküle) in einer Sodawasserflasche 6 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das Product wird nach dem Abdestilliren des Alkohols unter Zusatz von etwas verdünnter Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Abdestilliren bleibende Rückstand, ein zähes, nur schwierig erstarrendes hellbraunes Oel, aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Zweckmässiger verfährt man so, dass man 5 g Diäthyläsculetin mit einer Lösung der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol und etwas überschüssigem

Jodäthyl 8 Stunden im Wasserbad digerirt, und dann das Product, wie angegeben, behandelt.

Man erhält auf diese Weise eine in glänzenden Täfelchen krystallisirende Substanz, welche bei 75° schmilzt.

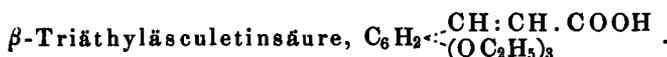
Die Analyse ergah die für den Aethyläther der Triäthyläsculetinsäure erfordernten Zahlen.

Analyse:

	Ber. für C ₁₇ H ₂₄ O ₅		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₇	204	66.23	66.01	66.09 pCt.
H ₂₄	24	7.79	8.01	8.09 »
O ₅	80	25.98	—	—
	308	100.00.		

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, Säuren und kalten verdünnten Alkalien. Sie destillirt über 360° ohne Zersetzung. Wenn die Aethylirung nicht sehr vorsichtig ausgeführt wird, so findet sich leicht noch etwas unverändertes Diäthyläsculetin neben dem neuen Aether, und der letztere ist dann nur sehr schwierig davon durch fractionirte Krystallisation zu trennen.

Mit Wasserdämpfen ist der Aether nur sehr wenig flüchtig.



Der eben beschriebene Aether kann leicht verseift werden. Kocht man die alkoholische Lösung mit überschüssigem Kalihydrat unter wiederholtem Zusatz von Alkohol so lange, bis durch Wasser kein Niederschlag mehr entsteht, so enthält die Lösung das Kaliumsalz der β -Triäthyläsculetinsäure. Der Alkohol wird nach Zusatz von Wasser verdampft, die alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt, welcher immer noch etwas unveränderten β -Triäthyläsculetinsäureäthyläther aufnimmt, und die abgetrennte Lösung mit Salzsäure gefällt. Die zunächst als zähe, ölige Masse abgeschiedene Säure wird durch Ueberführung in das Kalk- oder Barytsalz gereinigt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so farblose, silberglänzende Krystalle, welche bei 144° schmelzen und deren Analyse die für die Triäthyläsculetinsäure verlangten Zahlen liefert.

Analyse:

	Ber. für C ₁₅ H ₂₀ O ₅		Gefunden	
C ₁₅	180	64.28	64.73 pCt.	
H ₂₀	20	7.15	7.40 »	
O ₅	80	28.57	—	
	280	100.00.		

Die Säure ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber kaum in Wasser löslich. Sie bildet ein in Kalilauge sehr schwer lösliches Kaliumsalz.

Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt

mit Bleinitrat eine gelbe, beim Kochen lösliche,

» Quecksilbernitrat eine gelblich-weiße,

» Quecksilberchlorid eine schön grüngelbe,

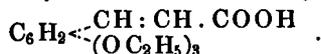
» Kupfersulfat eine blaugrüne,

» Silbernitrat eine weiße, beim Kochen sich schwärzende Fällung.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung gelöst und durch Wasser unverändert gefällt. Sie lässt sich unter geringer Zersetzung destilliren.

Es gelingt auch, diese Säure direct aus dem Diäthyläsculetin darzustellen, wenn man 1 Molekül desselben mit 2 Molekülen Natrium und 1 Molekül Jodäthyl in Alkohol gelöst im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden im Wasserbad digerirt, und das Reactionsproduct nach dem Abdestilliren des Alkohols und Ausschütteln der wässrigen alkalischen Lösung mit Aether, mit Salzsäure ausfällt.

α -Triäthyläsculetinsäureäthyläther,



Verfährt man genau nach der für Darstellung des β -Triäthyläsculetinsäureäthyläthers angegebenen Methode, aber unter Vermeidung jedes Ueberschusses von Jodmethyl, und lässt man das Erhitzen im Wasserbad nicht länger als 4—5 Stunden andauern, so erhält man eine von der oben beschriebenen verschiedene Verbindung, welche bei sehr langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung des nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibenden Oeles in sehr schön ausgebildeten dicken, hellgelben Prismen erhalten wird und welche constant bei 51° schmilzt.

Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Wird diese, in Analogie mit der Perkin'schen Nomenclatur als α -Triäthyläsculetinsäureäther bezeichnete Substanz bis zu ihrem Siedepunkt (über 230°) erhitzt, so geht sie vollständig in die isomere, bei 75° schmelzende, β -Verbindung über.

α -Triäthyläsculetinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \begin{array}{l} \text{CH:CH.COOH} \\ \text{(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3 \end{array}$

Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kalilauge wird der α -Triäthyläsculetinsäureäthyläther leicht verseift. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung eine Säure, die nach einmaligem Umkry-

stallisiren aus Alkohol rein ist, und dann bei 102° bis 103° schmilzt. Die Analyse zeigt, dass eine der beschriebenen β -Triäthyläsculetinsäure isomere Verbindung entstanden ist.

Analyse:

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_5$		Gefunden
C ₁₅	180	64.28	64.73 pCt.
H ₂₀	20	7.15	7.32 »
O ₅	80	28.57	— »
	<hr/>	<hr/>	
	280	100.00.	

Die Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit Blei-, Zink- und Silbersalzen weisse Niederschläge, mit Kupfersulfat-Lösung einen blaugrünen, mit Quecksilberchlorid einen gelben Niederschlag.

Das eingehendere Studium der Salze der beiden isomeren Säuren bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Erhitzt man die α -Säure einige Zeit bis zu ihrem Siedepunkt, oder kocht man sie mit concentrirter Salzsäure, so geht sie allmählich in die bei 144° schmelzende β -Säure über.

Durch diese Versuche ist somit nachgewiesen, dass auch das Diäthyläsculetin bei der Behandlung seiner Natronverbindungen mit Jodäthyl die Aethyläther zweier isomerer Triäthyläsculetinsäuren liefert, also in dieser Beziehung sich genau wie das Cumarin verhält.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefern die beiden isomeren Methyl- und Aethylcumarsäuren dieselbe Methyl- resp. Aethylhydrocumarsäure, wie von W. H. Perkin¹⁾ und von Fittig und Ebert²⁾ nachgewiesen worden ist.

In gleicher Weise entsteht aus beiden Triäthyläsculetinsäuren bei der Hydrirung dieselbe

Triäthoxyphenylpropionsäure, $C_6H_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{(OC}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix}$

Je 1 g der betreffenden Säuren wurde in Natriumcarbonat gelöst, mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam einige Stunden stehen gelassen, und dann die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich in beiden Fällen eine ölige, bald erstarrende Masse aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in bei 77° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

¹⁾ Journ. chem. soc. 1881, Bd. 39, p. 409.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, p. 139 ff.

Analyse:

	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_5$		Gefunden
C_{15}	180	63.83	63.02 pCt.
H_{22}	22	7.80	7.65 »
O_5	80	28.37	— »
	282	100.00.	

Die neutrale Lösung der Säure in Ammoniak fällt Kupfersulfat hellgrün, Quecksilber-, Blei- und Silbersalze weiss. Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Verhalten der α - und β -Triäthyläsculetinsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Wie in der früheren Arbeit ¹⁾ gezeigt wurde, werden die beiden isomeren Methylcumarsäuren in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat oxydirt und dadurch beide in dieselbe bei 99° schmelzende Methylsalicylsäure übergeführt.

Nach demselben Verfahren sind beide Triäthyläsculetinsäuren der Oxydation unterworfen worden.

Triäthoxybenzaldehyd, $C_6H_2 \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{---} \\ \text{(OC}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix}$

4 g der β -Triäthyläsculetinsäure wurden in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Wasser auf 250 ccm verdünnt, und eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat allmählich in der Kälte zugesetzt, so lange noch rasche Entfärbung eintrat. Neben dem Mangansuperoxyd schieden sich während der Oxydation reichliche Mengen von farblosen Krystallen aus, welche nach dem Abfiltriren durch Auskochen des Filterrückstandes mit Alkohol in Lösung gebracht wurden und beim Verdunsten dieser Lösung in prachtvollen, spießigen Krystallen anschossen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist diese Verbindung rein und zeigt den Schmelzpunkt 95°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_4$		Gefunden
C_{13}	156	65.56	65.69 pCt.
H_{18}	18	7.56	7.67 »
O_4	64	26.88	— »
	238	100.00.	

Hiernach stimmen die Zahlen mit den für einen Triäthoxybenzaldehyd berechneten überein.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2079.

Das chemische Verhalten der Verbindung steht mit dieser Auffassung im Einklang. Eine concentrirte Lösung von Natriumbisulfitt nimmt die Substanz, allerdings erst bei gelindem Erwärmen, in reichlicher Menge auf und lässt sie auf Zusatz von Salzsäure wieder unverändert ausfallen. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt sie nach längerem Erwärmen (2 Stunden im Wasserbad) einen schönen Silber Spiegel.

Von Alkohol und Aether wird der Aldehyd leicht gelöst; in Wasser ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn ohne Zersetzung auf.

Bemerkenswerth ist seine Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel. Kalte verdünnte Kaliumpermanganatlösung wirkt nicht auf ihn ein. Beim Kochen mit der berechneten Menge dieses Oxydationsmittels geht er dagegen in die sofort zu beschreibende Triäthoxybenzoësäure über.

α -Triäthyläsculetinsäure liefert bei der Oxydation in der Kälte denselben Aldehyd, und zwar erhält man fast die berechnete Ausbeute.

Triäthoxybenzoësäure, $C_6H_2 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{(OC}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix}$

Wenn man die beiden isomeren Triäthyläsculetinsäuren mit Kaliumpermanganatlösung bei einer Temperatur von über 60° digerirt (auf 1 g Säure 7.48 g $KMnO_4$), so enthält das Filtrat vom gefällten Mangansuperoxyd das Kaliumsalz einer Säure, welche auf Zusatz von Salzsäure in weissen Flocken ausgeschieden und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder ganz verdünntem Alkohol rein erhalten wird.

Sie krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 134° .

Die Analyse ergab die einer Triäthoxybenzoësäure entsprechenden Zahlen.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_5$		Gefunden
C_{13}	156	61.42	61.51 pCt.
H_{18}	18	7.09	7.40 >
O_5	80	31.49	— >
	254	100.00.	

In einer neutralen ammoniakalischen Lösung der Triäthoxybenzoësäure erzeugt Kupfersulfat eine hellblaue, Blei-, Quecksilber- und Silbersalze weisse Fällungen ¹⁾.

¹⁾ Die entsprechende Trimethoxybenzoësäure, welche aus der früher beschriebenen Trimethyläsculetinsäure durch Oxydation in der eben beschriebenen Weise gewonnen wird, ist eine bei $108-109^\circ$ schmelzende, in Wasser etwas leichter lösliche, sonst sich ganz ebenso verhaltende Verbindung.

Ich habe nun versucht, durch weiteren Abbau der Triäthoxybenzoëssäure zu dem Triäthoxybenzol zu gelangen, von welchem sich das Aesculetin ableitet.

Bei der Destillation des Kalksalzes dieser Säure mit der 5- bis 6fachen Menge Kalk geht ein gelbes, aromatisch riechendes Oel über, das in jeglicher Beziehung der Substanz gleicht, welche man durch möglichst vollständige Aethylirung des Phloroglucins erhält und welche zuerst von Benedikt¹⁾ als ein schweres destillirbares Oel beschrieben worden ist. Nach vorsichtigem Schmelzen mit Kali und Ausschütteln der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Aether liefern beide beim Abdestilliren des letzteren einen Rückstand, der mit Eisenchlorid versetzt, die für das Phloroglucin charakteristische blauviolette Färbung annimmt.

Durch häufiges Ausschütteln der ätherischen Lösung jenes Destillationsproductes des Kalksalzes der Triäthoxybenzoëssäure, mit ganz verdünntem Alkali und mehrmaliges Umkrystallisiren des dabei erhaltenen krystallinischen Rückstandes aus verdünntem Alkohol wurden prachtvolle Krystallnadeln erhalten, welche bei 57° schmelzen, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser sind und nach dem Schmelzen mit Kali ein in Wasser leicht lösliches Product liefern, das sich auch in alkalischer Lösung nicht an der Luft schwärzt und mit Eisenchlorid eine sehr schöne Phloroglucinreaction giebt. In ihrem Aussehen zeigen diese Krystalle grosse Aehnlichkeit mit dem von Hofmann²⁾ dargestellten, bei 39° schmelzenden Triäthyläther der Pyrogallussäure.

In der allerneuesten Zeit ist auch das dritte, unseren heutigen Vorstellungen nach einzig noch mögliche Trioxybenzol von L. Barth und J. Schreder³⁾ durch Schmelzen von Hydrochinon mit Aetznatron dargestellt worden. Die alkalischen Lösungen dieser Oxyhydrochinon genannten Substanz werden an der Luft sofort braun und sind in dieser Beziehung noch empfindlicher als die Pyrogallussäurelösungen.

Diese beiden Verbindungen zeigen hiernach ein ganz anderes Verhalten als das oben erwähnte mittelst der Kaliumschmelze erhaltene Product, dessen Reactionen dagegen mit denen des Phloroglucins übereinstimmen. Darnach kann die aus der beschriebenen Triäthoxybenzoëssäure dargestellte, bei 57° schmelzende Verbindung, auch wenn mir bis jetzt aus Mangel an Material eine Bestätigung dieser Ansicht durch die Analyse nicht möglich war, wohl nur aus dem Triäthyläther des Phloroglucins bestehen, und es wird somit sehr wahr-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 178, 97.

²⁾ Diese Berichte XI, 800.

³⁾ Monatshefte f. Chem. 1883, Bd. IV, Heft 3, S. 176.

scheinlich, dass das dem Aesculetin zu Grunde liegende Trioxybenzol das Phloroglucin ist.

Ich bin indessen im Begriff, Versuche zur weiteren Bestätigung dieser Ansicht zu unternehmen, und zwar gedenke ich, zu diesem Zweck die Aether des Phloroglucins, sowie die aus dem Phloroglucin durch Einführung einer Carboxylgruppe herstellbare Trioxybenzoësäure näher zu studiren.

Wenn die vorbeschriebenen Versuche gezeigt haben, dass sich die Isomeren, welche man bei der Methyl- und Aethylcumarsäure aufgefunden hat, auch bei der Diäthoxyäthylcumarsäure oder Triäthyläsculetinsäure wiederfinden, so musste es sehr wahrscheinlich werden, dass dieselben auch bei der Methoxymethylcumarsäure, d. i. Dimethylumbellsäure, nachgewiesen werden könnten.

Ich habe Hrn. Beck veranlasst, Versuche in dieser Richtung anzustellen, welche gezeigt haben, dass auch hier die fraglichen Isomeren vorhanden sind.

Wenn man die Methylierung des Methylumbelliferons in der Weise vornimmt, dass man das Methylumbelliferon mit der berechneten Menge Natronhydrat eindampft und dann mit Jodmethyl digerirt, so entsteht hauptsächlich der β -Dimethylumbellsäuremethyläther (Schmp. 75°), welcher zweckmässig durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wird und aus welchem durch Verseifung die ebenfalls schon früher beschriebene β -Dimethylumbellsäure (Schmp. 180°—181°) entsteht.

Verfährt man aber so, wie diess von Fittig und Ebert¹⁾ zur Darstellung der α -Aethylcumarsäure angegeben worden ist, so wird auch aus dem Methylumbelliferon fast nur die weniger beständige α -Verbindung erhalten.



Es wurden 10 g (1 Molekül) Methylumbelliferon in einer Lösung von 2.6 g Natrium (1 Molekül) in Methylalkohol mit 8 g (1 Molekül) Jodmethyl 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz von etwas Wasser wird der Methylalkohol verjagt und von dem Rückstand (einem Gemenge des Methyläthers dieser Säure mit noch unverändertem Methylumbelliferon) abfiltrirt. Um die letzten Spuren des in Wasser nicht ganz unlöslichen α -Dimethylumbellsäuremethyläthers zu entfernen, wurde die wässrige, vorher schwach alkalisch gemachte Lösung mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verjagen des von ihr zurückgehaltenen Aethers in der Kälte

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 139.

mit Salzsäure gefällt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol wurde die Säure rein erhalten.

Analyse:

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$		Gefunden
C_{11}	132	63.46	63.59 pCt.
H_{12}	12	5.77	5.80 »
O_4	64	30.77	— »
	208	100.00.	

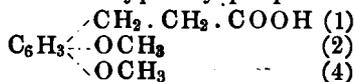
Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpt. 138° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Beim Kochen mit Salzsäure, oder wenn sie einige Zeit bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt wird, geht sie in die stabilere isomere Verbindung (Schmp. 131°) über.

Die neutrale, ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Quecksilber-, Silber- und Bleisalzen einen weissen, mit Kupfersulfat einen hell gelblichgrünen Niederschlag (die β -Säure giebt eine blaugrüne Fällung).

Verhalten der α - und β -Dimethylumbellsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam.

α -Dimethoxyphenylpropionsäure,



5 g der β -Dimethylumbellsäure wurden mit 30 g 6procentigem Natriumamalgam $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Das Filtrat gab nach Zusatz von Salzsäure ein weisses Krystallpulver, das zur Reinigung in Barytwasser gelöst und nach Fällung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure mit Salzsäure abgeschieden wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Säure in bei 105° schmelzenden Krystallen erhalten.

Analyse:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$		Gefunden
C_{11}	132	62.85	62.59 pCt.
H_{14}	14	6.50	6.67 »
O_4	64	30.65	— »
	210	100.00.	

Die neutrale Lösung der Dimethoxyphenylpropionsäure in Ammoniak wird durch Kupfersalze hellblau, durch Silber-, Blei- und Quecksilbersalze weiss gefällt.

Verfährt man genau in der oben beschriebenen Weise mit der α -Dimethylumbellsäure, so entsteht daraus dieselbe Dimethoxyphenylpropionsäure.

Oxydation der α -Dimethylumbellsäure mit Kaliumpermanganat.

0.5 g der α -Dimethylumbellsäure wurden in wenig Natriumcarbonat gelöst, auf 100 ccm verdünnt und allmählich in der Kälte eine Lösung von 1 g Kaliumpermanganat zugesetzt. Das abfiltrirte Mangansuperoxyd wurde mit Alkohol ausgekocht und aus dem Filtrat auf Zusatz von Wasser eine in schönen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 67° erhalten.

Die Verbindung ist identisch mit dem von Tiemann und Parrisius¹⁾ aus β -Resorcyraldehyd dargestellten β -Dimethylresorcyaldehyd ($\text{CHO}:\text{OCH}_3:\text{OCH}_3 = 1:2:4$). Bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme liefert er die bereits früher beschriebene²⁾, als Oxydationsproduct der β -Dimethylumbellsäure er-

haltene β -Dimethylresorcyssäure C_6H_3
 $\begin{array}{l} \nearrow \text{COOH} \quad (1) \\ \text{---} \text{OCH}_3 \quad (2) \\ \searrow \text{OCH}_3 \quad (4) \end{array}$

Das monohydroxylierte Cumarin, das Umbelliferon, sowie das dihydroxylierte Cumarin, das Aesculetin, zeigen, wie in Vorstehendem nachgewiesen worden ist, noch das Verhalten des Cumarins, bei vollständiger Aethylirung die Aether zweier isomeren Säuren zu liefern, eine Isomerie, über deren Ursache unsere heutigen Theorien keinen Aufschluss ertheilen.

Man hat sich bemüht, durch das Studium der Halogenverbindungen der beiden Methyl- und Aethylcumarsäuren, sowie des Cumarins selbst, weitere Anhaltspunkte zu erlangen.

Bei der Einwirkung des Broms gehen, analog ihrem Verhalten bei der Hydrirung, die beiden Aethylcumarsäuren unter Addition von zwei Bromatomen in dieselbe Dibromäthylcumarsäure über.

Das Cumarin selbst verbindet sich nach Perkin's Versuchen ebenfalls direkt mit 2 Atomen Brom zu einem Dibromid, $\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$, welches mit alkoholischem Kali leicht ein Molekül Bromwasserstoff abspaltet und so ein α -Monobromcumarin, $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrO}_2$, liefert, das beim Kochen mit Kalilauge in das Salz einer Cumarilsäure, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$, übergeht.

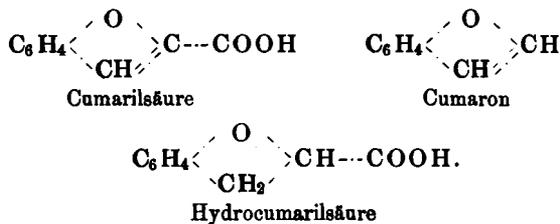
Diese Cumarilsäure ist von Fittig und Ebert näher untersucht worden.

Sie nimmt bei der Hydrirung mit Natriumamalgame noch zwei Wasserstoffatome auf und bildet eine Hydrocumarilsäure, welche sich nicht weiter (etwa zu Melilotsäure) hydriren lässt, also nicht mit der Cumarsäure identisch ist. Diese Cumarilsäure giebt bei der Destilla-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2370.

²⁾ Diese Berichte XV, 2080.

tion mit Kalk ein Cumaron, C_8H_8O , welches nicht in Alkali löslich, demnach kein Phenol ist. Gemäss diesen Thatsachen stellen die genannten Forscher für die fraglichen Substanzen die folgenden Constitutionsformeln auf:



Ich habe auch unter Berücksichtigung dieser Arbeiten eine vergleichende Untersuchung mit dem Diäthyläsculetin begonnen, aus welcher hervorgeht, dass auch hier eine fast vollständige Analogie im Verhalten dieser Verbindung und dem des Cumarins herrscht.

Einwirkung von Brom auf Diäthyläsculetin.

Wenn eine Lösung von Diäthyläsculetin (1 Molekül) in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Brom (1 Molekül) in Schwefelkohlenstoff versetzt wird, so scheidet sich fast augenblicklich eine in glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz aus, während gleichzeitig eine Bromwasserstoffentwicklung beobachtet wird. Die abfiltrirte Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise leicht rein erhalten. Sie schmilzt bei 169° .

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4Br$		Gefunden
C_{13}	156	49.84	49.64 pCt.
H_{13}	13	4.15	4.62 »
O_4	64	20.44	— »
Br	80	25.57	24.86 »
	313	100.00.	

Hiernach ist die gebildete Verbindung ein Monobromdiäthyläsculetin.

Ein dem von Perkin beschriebenen Cumarindibromid analoges Product habe ich trotz Anwendung der von Perkin empfohlenen Vorsichtsmassregeln nicht fassen können.

Es scheint das Diäthyläsculetindibromid noch leichter zersetzbar zu sein, als die entsprechende Cumarinverbindung, welche sich ja' auch schon beim Kochen mit Alkohol in Bromwasserstoff und Monobromcumarin spaltet.

Trägt man das Monobromdiäthyläsculetin in siedend heisse, concentrirte, alkoholische Kalilösung ein und kocht man zur Vollendung

der Reaction noch einige Minuten, so scheidet sich allmählich eine blättrige Krystallmasse aus, welche das Kalisalz einer Säure darstellt, die daraus durch Zusatz von Salzsäure in weissen Flocken erhalten wird.

Sie wird durch Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol in bei 195° schmelzenden, farblosen, feinen Nadeln erhalten, deren Analyse Zahlen liefert, welche mit den für eine Diäthoxycumarilsäure, $C_{13}H_{14}O_5$, berechneten stimmen.

Diese Säure geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam in eine, in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 122° schmelzende Säure über, welche wahrscheinlich die der Hydrocumarilsäure analoge Verbindung ist, mit deren Untersuchung ich aber noch beschäftigt bin.

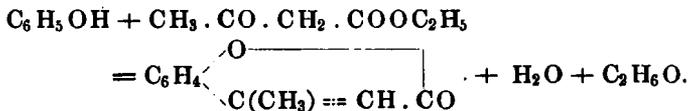
Weitere Mittheilungen über diese Verbindungen, sowie die entsprechenden, aus dem Methylumbelliferon zu erwartenden analogen Derivate hoffe ich demnächst machen zu können.

395. H. von Pechmann und C. Duisberg: Ueber die Verbindungen der Phenole mit Acetessigäther.

(Eingegangen am 14. August.)

[Aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Acetessigäther und Phenole vereinigen sich in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels schon bei gewöhnlicher Temperatur zu neuen Verbindungen, welche nach Zusammensetzung und Eigenschaften als in der Seitenkette substituirte Cumarine oder Oxycumarine anzusprechen sind. Ihre Bildung wird durch folgende Gleichung erläutert:



Eine nähere Untersuchung dieser Reaction hat ergeben, dass dieselbe nicht auf den Acetessigäther beschränkt ist, sondern dass die einfach substituirten Derivate desselben, sowie der von Baeyer¹⁾ entdeckte Benzoylessigäther ein analoges Verhalten an den Tag legen, so dass man also durch abwechselnde Anwendung von Phenolen und Acetessigäthern zu einer ganzen Reihe neuer cumarinartiger Verbindungen gelangen kann.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2705.