

273. W. Will und O. Jung: Zur Kenntniss des Daphnetins.

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

(Vorgetragen am 28. April von Hrn. W. Will.)

Aus dem alkoholischen Extrakte der Rinde des Seidelbasts (*Daphne Mezereum*) haben Gmelin und Baer¹⁾ einen krystallisirten Körper isolirt, welchen sie als identisch mit einer von Vauquelin²⁾ 1812 in der Rinde von *Daphne alpina* aufgefundenen Substanz erkannten und welchem sie den Namen Daphnin gaben. Im Jahre 1860 hat C. Zwenger³⁾ dieses Daphnin in grösserer Menge dargestellt und einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Er beschreibt ausführlich die von ihm angewandte, im Wesentlichen auch heute noch befolgte Methode zur Gewinnung dieser Substanz, wozu nur die frische, aus der ersten Blüthezeit (Anfang März) stammende Rinde des Seidelbasts verwendet werden soll, zeigt, dass das Daphnin, entgegen der Ansicht von Gmelin und Baer, deutlich saure Reaktion hat und besonders, dass dasselbe durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Zucker und einen neuen krystallisirten Körper, das Daphnetin, gespalten wird. Dieselbe Zersetzung wird auch durch Emulsin, sowie, wenn auch weniger vollständig, durch Hefe hervorgerufen. Das Daphnin gehört sonach zu den als Glykoside bezeichneten Verbindungen. Zwenger hat das Daphnetin und eine Bleiverbindung desselben analysirt und daraus die Zusammensetzung $C_{38}H_{14}O_{18}$ berechnet.

1864 hat dann Rochleder⁴⁾ im Anschluss an seine Untersuchung der krystallisirten Bestandtheile der Rosskastanie darauf aufmerksam gemacht, dass das Aesculetin, das Spaltungsprodukt des Aesculins, des Glykosids aus der Kastanienrinde und das wasserfreie, bei 220° getrocknete Daphnetin gleiche Zusammensetzung haben. Das bei 100° getrocknete Daphnetin ist nach seinen und Zwenger's Analysen wie das Aesculetinhydrat zusammengesetzt und beide Körper verhalten sich in chemischer Beziehung ganz gleich, abgesehen davon, dass die alkalischen Lösungen des Daphnetins nicht wie diejenigen des Aesculetinhydrats fluoresciren und dass das erstere nach dem Kochen mit schwefligsauren Alkalien auf Zusatz von Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff keine blaue Färbung zeigt.

1) Schweiger's Journ. f. Chem. u. Phys. 35, 1.

2) Annales de chim. Bd. 84, p. 173,

3) Ann. Chem. Pharm. 115, 1.

4) Wien. Akad. Ber. 48, p. 236.

Er betrachtet hiernach beide Körper als isomer oder polymer und drückt ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{36} H_{13} O_{17} = 2(C_{18} H_6 O_8) + HO$ aus.

Man hat sich dann später vielfach bemüht, die Constitution des Aesculetins aufzuklären¹⁾.

Hlasiwetz und Grabowski²⁾ haben zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dass das Aesculetin eine der des Cumarins und Umbelliferons analoge Zusammensetzung habe und diese Ansicht ist dann durch neuere Arbeiten bestätigt worden, insofern nachgewiesen worden ist, dass das Aesculetin ein Dioxycumarin ist, dem wahrscheinlich ein Phloroglucinrest zu Grunde liegt.

Inzwischen hat H. Stünkel³⁾ eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die Hypothese, auch das Daphnetin sei ein Dioxycumarin, experimentell zu prüfen. Er hat eine Monoacetyl-, eine Monobenzoylverbindung und ein Tetrabromacetylprodukt dargestellt, Verbindungen, deren Existenz zwar nicht gegen die erwähnte Hypothese sprach, aber auch keineswegs als für dieselbe sprechend aufgefasst werden konnte.

Das chemisch gleiche Verhalten des Aesculetins und Daphnetins jedoch, der deutlich cumarinartige Geruch, welchen schon Zwenger bei dem Erhitzen beider Verbindungen wahrnahm, gaben der Ansicht einer Verwandtschaft auch des letzteren mit dem Cumarin, nachdem das Aesculetin als Cumarinderivat erkannt war, neue Nahrung, und wir haben deshalb die Untersuchung dieser Substanz von diesem Gesichtspunkt aus mittelst der für den Abbau des Aesculetins brauchbar gefundenen Methoden nochmals in Angriff genommen.

Die Darstellung einer etwas grösseren Menge von Daphnetin ist eine mühsame und zeitraubende Arbeit. Wir haben die zu unseren Versuchen nöthige Menge zum Theil selbst aus dem alkoholischen Extrakt der Seidelbastrinde nach dem von Stünkel modificirten Zwenger'schen Verfahren gewonnen, zum Theil erhielten wir dasselbe aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt.

Die Ausbeute war nach unseren eigenen Versuchen, sowie nach Mittheilungen von E. Merck aus dem in dieser Fabrik verarbeiteten Material eine nur geringe. Um 30 g Daphnetin zu gewinnen, müssen etwa 20 kg Extrakt in Anwendung gebracht werden.

¹⁾ H. Schiff, diese Berichte III, 366: IV, 472. — C. Liebermann und R. Knietzsch, diese Berichte XIII, 1590. — C. Liebermann und H. Mastbaum, diese Berichte XIV, 475.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 99. — Tiemann und Will, diese Berichte XIV, 2072. — W. Will, diese Berichte XVI, 2106.

³⁾ H. Stünkel, diese Berichte XII, 109.

Die Eigenschaften des Daphnetins fanden wir übereinstimmend mit den Angaben von Zwenger und Stünkel.

Die Analyse des bei 220° getrockneten Präparates ergab:

	Berechnet für $C_9H_6O_4$		Gefunden
C_9	108	60.67	60.86 pCt.
H_6	6	3.37	3.98 »
O_4	64	35.96	— »
	178	100.00.	

Wenn die Ansicht, das Daphnetin sei gleichwie das Aesculetin ein Dioxycumarin, richtig war, so war zu erwarten, dass bei der Behandlung mit Jodäthyl und Kaliumhydrat zunächst der Wasserstoff der Hydroxylgruppen durch Aethyl substituiert würde. Es musste also zuerst eine Mono-, dann eine Diäthylverbindung erhalten werden, von welchen die erstere, als noch eine freie Hydroxylgruppe enthaltend, noch löslich in verdünnten, wässrigen Alkalien, die Diäthylverbindung eine neutrale Substanz von ähnlichen Eigenschaften wie das Cumarin sein musste. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Aethylirung des Daphnetins.

6 g Daphnetin werden in absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 4 g Kaliumhydrat und 9 g Jodäthyl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion am Rückflusskühler erhitzt. Der Inhalt des Kolbens wird dann durch Eindampfen auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser vom Alkohol befreit, wobei sich ein dunkel gefärbtes Oel ausscheidet, das dann nach Zusatz von einigen Tropfen Alkali mit Aether ausgeschüttelt wird.

Der Aether nimmt das neutrale Produkt auf und in der wässrigen Lösung bleibt das

Monoäthyl-daphnetin, $C_9H_5O_3(OC_2H_5)$.

Zur Reinigung dieses Körpers verfährt man am zweckmässigsten so, dass man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether ausschüttelt und die ätherische Lösung so lange mit ganz geringen Mengen von Alkali behandelt, bis einige Tropfen dieser Lösung beim Verdunsten einen nur noch wenig gefärbten Rückstand lassen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt dann ein rasch erstarrendes Oel zurück, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten wird, die bei 155° schmelzen und deren Analyse die folgenden Zahlen ergab:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$		Gefunden
C_{11}	132	64.08	64.08 pCt.
H_{10}	10	4.86	5.09 »
O_4	64	31.06	— »
	206	100.00.	

Die Substanz löst sich leicht in wässrigen Alkalien, sowie in Alkohol, Aether und Benzol; sie ist schwer löslich in heissem, nur sehr wenig löslich in kaltem Wasser; ihre Lösungen zeigen eine nur ganz schwache Fluorescenz.

Diäthyl-daphnetin, $C_9H_4O_2(OC_2H_5)_2$.

Die neutrale Verbindung, welche sich bei der Ausschüttelung des Reaktionsprodukts in Aether gelöst hatte, bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als farblose Krystallmasse zurück. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie rein in bei 72° schmelzenden Nadeln, deren Analyse Zahlen giebt, welche mit den für ein Diäthyl-daphnetin berechneten übereinstimmen:

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_4$		Gefunden
C ₁₃	156	66.67	66.98 pCt.
H ₁₄	14	5.98	6.39 »
O ₄	64	27.35	— »
	234	100.00.	

Der Körper gleicht in seinem Verhalten sehr dem Diäthyl-äsculetin.

Er ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Zersetzung, und durch Zusatz von Wasser wird er unverändert wieder ausgefällt.

Verdünte, wässrige Lösungen von Kaliumhydrat lösen das Diäthyl-daphnetin in der Kälte nicht, wohl aber nach längerem Erhitzen unter Auftreten einer gelben Färbung. Versetzt man eine solche Lösung mit Säuren, so scheidet sich daraus wieder unverändertes Diäthyl-daphnetin ab, ein Verhalten, das ganz analog dem des Cumarins ist. Es lag nahe, zu studiren, ob sich auch in anderer Beziehung Analogien in den Reaktionen beider Verbindungen auffinden liessen.

Sehr eingehend ist das Verhalten des Cumarins, sowie des Methylumbelliferons und Diäthyl-äsculetins gegen Brom studirt¹⁾. Die folgenden Versuche zeigen, dass die dabei beobachteten Aehnlichkeiten sich in gleicher Weise bei der Bromirung des Diäthyl-daphnetins ergeben.

Bromirung des Diäthyl-daphnetins.

Monobromdiäthyl-daphnetin.

Diäthyl-daphnetin löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff. Wird zu einer solchen Lösung eine Lösung von Brom in Schwefelkohlen-

¹⁾ Perkin, Ann. d. Chem. 157, p. 117; Zeitschr. f. Chem. 1871, p. 178. — Fittig und Ebert, Ann. d. Chem. 216, p. 139. — W. Will, diese Berichte XVI, 2106.

stoff (auf 3 Gewichtstheile Diäthylidaphnetin 2 Gewichtstheile Brom) zugesetzt und die Mischung einige Stunden der Ruhe überlassen, so scheidet sich unter Bromwasserstoffentwicklung eine sehr schön krystallisirte Substanz aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, faserigen Krystallen vom Schmelzpunkt 115° erhalten wird.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4Br$		Gefunden
C_{13}	156	49.85	49.56 pCt.
H_{13}	13	4.15	4.19 »
O_4	64	20.44	— »
Br	80	25.57	25.04 »
	<hr/>	<hr/>	
	313	100.00.	

An Stelle eines Wasserstoffatoms, das als Bromwasserstoff weggegangen ist, ist hiernach 1 Bromatom getreten. Dieses Monobromdiäthylidaphnetin ist schwer in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, Aether und Benzol löslich. Verdünnte wässrige Natronlauge löst dasselbe nicht, aber wie das Diäthylidaphnetin löst es sich darin allmählich beim Erhitzen, und es entsteht dabei unter gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung eine neue Säure. Zu ihrer Darstellung kocht man am besten die alkoholische Lösung des Bromprodukts mit frisch bereitetem alkoholischem Kali, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die Lösung dann mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Säure, welche wir Diäthylidaphnetilsäure nennen wollen, sofort in langen Krystallnadeln ausscheidet.

Diäthylidaphnetilsäure, $C_{13}H_{14}O_5$.

Die reine Säure bildet asbestartige feine Krystalle, welche bei 154° schmelzen und bei der Analyse die folgenden Zahlen liefern:

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5$		Gefunden
C_{13}	156	62.40	62.32 pCt.
H_{14}	14	5.60	5.76 »
O_5	80	32.00	— »
	<hr/>	<hr/>	
	260	100.00.	

Wie die von Fittig und Ebert näher studirte Cumarilsäure und wie die analogen Verbindungen aus dem Umbelliferon¹⁾ und Aesculetin nimmt die Säure mit Natriumamalgam noch 2 Atome Wasserstoff auf,

¹⁾ Die Bromverbindungen des Umbelliferons sind von Hrn. Beck im hiesigen Laboratorium studirt worden, und werden wir darüber bald nähere Mittheilung machen können. W.

Hydrodaphnetilsäure liefernd. Bei der trocknen Destillation des Kalksalzes entsteht ein nicht mehr in Alkali lösliches Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, dessen Geruch dem aus der Diäthoxycumarilsäure aus Aesculetin dargestellten Cumaron gleicht. Aus Mangel an Material konnte dasselbe nicht näher untersucht werden.

Wenn diese Versuche zu bestätigen schienen, dass das Daphnetin einen Cumarinkern enthalte, so lag es nahe zu untersuchen, ob sich nicht in gleicher Weise, wie dies mit dem Cumarin gelingt, auch im Diäthyl-daphnetin die Lactonbindung auflösen lasse, um so zu Körpern zu kommen, deren Abbau vielleicht einen Einblick in die Natur des dem Daphnetin zu Grunde liegenden Phenols gestatten konnte.

Dampft man die Lösung, die man erhält, wenn man 1 Molekül Diäthyl-daphnetin mit 2 Molekülen Natronhydrat in wässriger Lösung erwärmt, zur Trockne ein, so bleibt ein gelbes krystallinisches Natronsalz zurück, das sich leicht in Wasser, aber sehr schwer in concentrirten wässrigen Alkalien löst, und welches wahrscheinlich die Natronverbindung einer Diäthoxycumarinsäure ist.

4 g dieses Natronsalzes wurden mit 4,2 g Jodäthyl und wenig Alkohol im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden lang auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt dann nach dem Abdampfen des Alkohols mit Wasser und etwas Alkali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Es löst sich in dem Aether ein neutrales Oel, das ein Gemenge von etwas rückgebildetem Diäthyl-daphnetin und dem Aethyläther der Triäthyl-daphnetinsäure darstellt.

Es gelang nicht, diesen Aether rein zu erhalten, wohl aber ist es leicht, aus dem Gemenge beider Verbindungen zu der Triäthyl-daphnetinsäure zu gelangen.

Triäthyl-daphnetinsäure, $C_{15}H_{20}O_5$.

Zu ihrer Darstellung wird das vorbeschriebene neutrale Gemenge mit überschüssigem alkoholischem Kali so lange gekocht, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht, der Alkohol abdestillirt und die wässrige Lösung mit Salzsäure übersättigt. Der sich ausscheidende, krystallinische, weisse Niederschlag besteht im Wesentlichen aus der Triäthyl-daphnetinsäure, die mit etwas Diäthyl-daphnetin gemengt ist. Die Trennung dieser beiden Substanzen gelingt leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol, da die Säure in kaltem Alkohol viel weniger löslich ist, als die Diäthylverbindung. Vollständiger noch erreicht man die Abscheidung, indem man das Gemenge mit kohlen-saurem Natron oder in Wasser suspendirtem kohlen-saurem Baryt behandelt, wobei in Wasser leicht lösliche Salze der Säure entstehen, während der neutrale Körper ungelöst bleibt

Im reinen Zustande ist die Säure eine sehr schön krystallisirte Substanz, die in heissem Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff ist. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 193°.

Analyse:

	Berechnet 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 Analyse stimmt also mit den für eine Triäthoxyzimmtsäure berechneten Zahlen. Sie ist nach derselben Reaktion entstanden wie die Triäthyläsculetinsäure aus Diäthyläsculetin oder Dimethylumbellsäure aus Methylumbelliferon entsteht, und wie diese bei der Behandlung mit Natriumamalgam leicht in eine um 2 Wasserstoffatome reichere Säure übergehen, so entsteht auch beim längeren Stehenlassen der Lösung der Triäthyl-daphnetinsäure in kohlen-saurem Natron mit überschüssigem Natriumamalgam eine

Triäthoxyphenylpropionsäure (Hydrotriäthyl-daphnetinsäure),

welche auf Zusatz von Salzsäure in farblosen Nadeln ausfällt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in bei 85° schmelzenden Krystallen erhalten wird.

Die merkwürdigen Isomeren, welche wir bei den aus dem Cumarin durch Behandeln mit Natronhydrat und Jodmethyl dargestellten wasserstoffärmeren Säuren finden und welche auch bei den analogen Säuren aus Methylumbelliferon und Diäthyläsculetin auftreten, sind bei den entsprechenden Daphnetinverbindungen nicht beobachtet worden. Die Existenz solcher Isomeren ist aber keineswegs ausgeschlossen, insofern diese Versuche mit nur sehr geringen Mengen von Substanz ausgeführt sind, und auch bei den Verbindungen, bei welchen die genannten Isomeren beobachtet wurden, die Isolirung der labileren Modification öfters keine leichte Aufgabe war.

Oxydation der Triäthyl-daphnetinsäure.

Es war zu erwarten, dass diese Säure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine Triäthoxybenzoësäure, also in eine mit der Triäthylgallussäure gleich zusammengesetzte Verbindung übergehen werde, und es liess sich hoffen, dieselbe mit dem Aethylderivat einer der bekannten Trioxybenzoësäuren identificiren zu können.

4 g der Triäthyl-daphnetinsäure wurden in kohlen-saurem Natron gelöst, auf 200 ccm mit Wasser verdünnt und allmählich mit einer

kalten Lösung von 7.6 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Gegen Ende der Reaktion wird einmal aufgeköcht und darauf von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt. Auf dem Filter bleibt neben dem Mangansuperoxyd ein neutraler Körper zurück, der durch Auskochen mit Alkohol in Lösung gebracht werden kann und beim Verdunsten des letzteren als farbloses Oel erhalten wird, das nach langem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrt, welche einen

Triäthoxybenzaldehyd

darstellt. Er schmilzt bei 70°, wird leicht von sauren schwefligsauren Alkalien aufgenommen, giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure, welche identisch ist mit dem Hauptprodukt der beschriebenen Oxydation, einer

Triäthoxybenzoësäure,

welche sich als Natronsalz in der vom Braunstein abfiltrirten Lösung befindet, und daraus durch Zusatz von Salzsäure sofort in bei 100.5° schmelzenden, langen, seideglänzenden Nadeln erhalten wird.

Die Säure ist nur wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie in der Kälte leicht auf und lässt sie auf Wasserzusatz wieder unverändert ausfallen. Mit Eisenchlorid versetzt, zeigen die neutralen Lösungen der Säure keine Färbung. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie fast unzersetzt. Die Analyse ergab die auf die Zusammensetzung einer Triäthoxybenzoësäure stimmenden Zahlen.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₃	156	61.42	61.31 pCt.
H ₁₈	18	7.09	7.36 »
O ₅	80	31.49	— »
	254	100.00	

Die Säure liefert mit den meisten Metalloxyden in Wasser leicht lösliche Salze.

Die Metallverbindungen der Säuren von der Zusammensetzung der Gallussäure spalten unter geeigneten Bedingungen leicht Kohlensäure ab, indem das zu Grunde liegende Trioxybenzol entsteht. Dasselbe Verhalten zeigen die Salze der neuen Säure aus Daphnetin. Gewöhnlich bewirkt man die Abspaltung der Carboxylgruppe aus Benzoësäuren durch Destillation der Kalksalze mit überschüssigem Aetzkalk. In diesem Falle erwies es sich zweckmässig den Ueber- schuss an Basis zu vermeiden, durch welchen offenbar bei der hohen Temperatur das triäthoxylirte Benzol einer weiteren Zersetzung unter-

liegt. Am glattesten vollzieht sich die Reaktion, wenn man das Silbersalz der Säure, das man durch Eindampfen äquivalenter Mengen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat auf ein kleines Volum, in silberglänzenden schuppigen Krystallen erhält, bei möglichst gelinder Temperatur im Kohlensäurestrom zersetzt.

Man bekommt ein schwach braun gefärbtes, empyreumatisch riechendes Destillat, das bald zu einer faserigen Krystallmasse erstarrt. Löst man dieselbe in wenig Alkohol und fällt die kaltgehaltene Lösung mit viel Wasser, so erhält man lange farblose Krystalle, welche bei 39° schmelzen und mit dem

Triäthyläther der Pyrogallussäure

identisch sind.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	144	68.57	68.40 pCt.
H ₁₈	18	8.57	8.79 >
O ₃	48	22.86	— >
	210	100.00	

Wie die Zusammensetzung, so stimmen auch alle Eigenschaften mit denen des von Hofmann aus Pyrogallussäure mit äthylschwefelsaurem Kali dargestellten Triäthyläther des Pyrogallols, welchen wir daneben zu studiren Gelegenheit hatten.

Hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse und der Krystallform, ist kein Unterschied wahrzunehmen. Mit rauchender Salpetersäure entsteht aus beiden ein schön krystallisirter bei 95° schmelzender Körper, wahrscheinlich eine Nitroverbindung, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist. An der Identität beider Substanzen ist darnach nicht mehr zu zweifeln.

Das dem Daphnetin zu Grunde liegende Trioxybenzol ist also die Pyrogallussäure und durch die vorstehende Untersuchung ist gezeigt, dass das Daphnetin in derselben Beziehung zu der Pyrogallussäure steht, wie das Cunarin zu dem Phenol, das Umbelliferon zu dem Resorcin und das Aesculetin aller Wahrscheinlichkeit nach zu dem Phloroglucin. Die Isomerie der beiden Dioxycumarine, des Aesculetins und Daphnetins beruht darauf, dass sie sich von zwei isomeren Trioxybenzolen in gleicher Weise ableiten.

Die drei den heute herrschenden Theorien nach allein möglichen Trioxybenzole sind bekannt, und auch über die Reihenfolge, in welcher in jedem derselben die Wasserstoffatome im Benzol durch die drei Wasserreste ersetzt sind, hat man einige Anhaltspunkte.

Das Phloroglucin betrachtet man als das symmetrisch substituirte Trioxybenzol, eine Hypothese, welche sich stützt auf Versuche von

Hlasiwetz und Habermann, nach welchen Phloroglucin unter der Einwirkung des Chlors in Dichloressigsäure zerfällt, sowie auf die Bildung des Phloroglucins aus Resorcin beim Schmelzen mit Natronhydrat.

Durch Schmelzen von Hydrochinon mit Natronhydrat haben L. Barth und J. Schreder vor Kurzem das Oxyhydrochinon dargestellt, welchem nach seiner Bildungsweise von diesen Forschern die Constitution C_6H_3OH , OH , OH zugeschrieben wird.

In der Pyrogallussäure müssen hiernach die Hydroxylgruppen in benachbarter Stellung angenommen werden, eine Hypothese, welche nach unseren heutigen Anschauungen die Existenz von nur zwei Monocarboxylsubstitutionsderivaten voraussehen lässt.

Man kennt in der That nur zwei Monocarbonsäuren der Pyrogallussäure, die Gallussäure und die von Senhofer und Brunner aus Pyrogallussäure dargestellte Pyrogallocarbonsäure.

Es war zu erwarten, dass die aus Daphnetin gewonnene Triäthylgallussäure mit der Triäthylverbindung einer dieser beiden Säuren identisch sei. Wie in der Methylcumarsäure und der Dimethylumbellsäure wäre auch in dieser Säure die Carboxylgruppe in der sogenannten Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe anzunehmen, es wäre ihr die Constitution C_6H_2COOH , OH , OH , OH zuzuschreiben.

Wir haben die Triäthylgallussäure und die Triäthylpyrogallocarbonsäure mit der aus Daphnetin gewonnenen Säure verglichen. Die triäthylirte Gallussäure ist eine bei 112° schmelzende Säure, die ein in Wasser sehr leicht lösliches Barytsalz bildet. Die triäthylirte Pyrogallocarbonsäure, welche Hr. Albrecht im hiesigen Laboratorium dargestellt hat und deren ausführlichere Untersuchung nächstens mitgetheilt werden wird, schmilzt genau bei 100.5° , liefert ein in kaltem Wasser viel schwerer lösliches Barytsalz und gleicht in jeder Beziehung der aus Daphnetin dargestellten Säure.

Daraus folgt, dass in der Pyrogallocarbonsäure, welche auch gleich der Salicylsäure die intensiv violette Färbung mit Eisenchlorid giebt, die Carboxylgruppe in benachbarter Stellung zu einer der Hydroxylgruppen steht. In der Gallussäure aber kann dann die Carboxylgruppe zu keiner der Hydroxylgruppen in der Orthostellung stehen, ihr kommt die Constitution C_6H_2COOH --- OH --- OH --- OH zu. Dies steht ferner in Uebereinstimmung damit, dass die Gallussäure allerdings unter Anwendung der Kalischmelze, welche ja in dieser Hinsicht keine sicheren Schlüsse gestattet, aus Bromprotocatechussäure¹⁾ und Brom- α -resorcylsäure erhalten worden ist. Hiernach dürfte die Constitution

¹⁾ Senhofer und Barth, Ann. Chem. Pharm. 142, 247, 164, 118.

der beiden von der Pyrogallussäure sich ableitenden Monocarbonsäuren nicht mehr zweifelhaft sein.

Im Begriffe, diese Arbeit zum Druck einzuschicken, ersehen wir aus dem letzten Heft dieser Berichte, dass Hr. von Pechmann auf einem dem von uns eingeschlagenen, gerade entgegengesetzten Wege hinsichtlich der Constitution des Daphnetins zu ganz demselben Resultate gelangt ist.

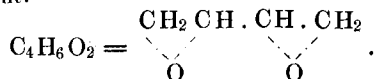
Während wir durch systematischen Abbau des aus der Pflanze dargestellten Glykosids zuletzt zu dem Triäthyläther der Pyrogallussäure gekommen sind, ist es ihm gelungen, mittelst seiner schönen Methode zur Darstellung von Cumarinen das Daphnetin synthetisch aus Pyrogallol und Aepfelsäure darzustellen. Wir tragen kein Bedenken, unsere Arbeit in unveränderter Form zu veröffentlichen, da beide Untersuchungen unabhängig von einander und, wie wir glauben, gleichzeitig durchgeführt, sich in wünschenswerthester Weise ergänzen.

274. S. Przybytek: Ueber das zweite Anhydrid des Erythrits, C₄H₆O₂.

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bekannten Oxyde der Reihe C_nH_{2n}O können als Anhydride der zweiwerthigen Alkohole — der Glycole betrachtet werden. Den Alkoholen von höherer Werthigkeit, die zugleich eine gerade Anzahl von Hydroxylgruppen enthalten, dem Erythrite, Mannite u. a., müssen nun Oxyde entsprechen, die zwei, drei und mehr Atome des Anhydridsauerstoffs enthalten werden. Solche Oxyde waren aber bis jetzt noch nicht dargestellt worden, jedoch erschien mir die Erforschung derselben sehr wünschenswerth und daher unternahm ich es, das einfachste dieser, wenn man sich so ausdrücken darf, mehrwerthigen Oxyde, nämlich das dem Erythrit entsprechende Dioxyd darzustellen.

Es ist mir auch in der That gelungen, durch Einwirken von Aetzkali auf Erythritdichlorhydrin, C₄H₈Cl₂O₂, das Dioxyd zu erhalten, das dem vollständigen Anhydride (oder dem einfachen Aether) des Erythrits entspricht:



Das Erythritdichlorhydrin, C₄H₈Cl₂O₂ (wahrscheinlich CH₂ClCH(OH)CH(OH)CH₂Cl), das mir als Ausgangsmaterial diente, bereitete ich nach der Methode von De Luynes (Ann. chim.