

der oben beschriebenen erhalten und stellt schöne, gelbliche Nadeln dar, welche bei 170° schmelzen und sich gegen Ammoniak, Natronlauge, concentrirte Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure (bei gewöhnlicher Temperatur) ähnlich wie die Acetylverbindung des Benzylidenhydrazins verhalten.

Der Formel $C_{15}H_{13}N_3O_3$ entsprechen folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	63.60	63.93 pCt.
H	4.59	4.7 »
N	14.84	14.74 »

Es ist allerdings nicht nachgewiesen, wohl aber wahrscheinlich, dass das Acetyl den Wasserstoff des Imids und nicht den der Kohlenwasserstoffgruppe ersetzt hat; wenigstens konnte aus dem Benzylidenanilin $C_6H_5 \cdot CH : N C_6H_5$ weder durch Acetylchlorid noch durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Acetylverbindung gewonnen werden; vielmehr entstanden bei der Behandlung des Reactionproductes mit Wasser lediglich Anilin und Benzaldehyd.

483. W. Will und K. Albrecht: Ueber einige Pyrogallensäure- und Phloroglucinderivate und die Beziehungen derselben zu Daphnetin und Aesculetin.

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DLXII.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Isomerie der beiden Dioxycumarine des Aesculetins und Daphnetins beruht darauf, dass sie sich von zwei verschiedenen Trioxybenzolen ableiten. Das Daphnetin ist sicher als ein Pyrogallensäurederivat erkannt, dagegen herrschen über die Natur des dem Aesculetin zu Grunde liegenden Trioxybenzols noch Zweifel. Um diese zu lösen und die Frage nach der Natur der Triäthoxybenzoësäure aus Daphnetin zu beantworten, haben wir zunächst gemäss einem früheren Versprechen¹⁾ die von Pyrogallensäure und Phloroglucin abstammenden Monocarbonensäuren und deren Aethylderivate studirt.

Man kennt zwei Monocarbonensäuren des Pyrogallols, die Gallensäure und die Pyrogallocarbonensäure. Beide lassen sich nicht auf dem gewöhnlichen Wege durch Kochen mit Kaliumhydrat und Jodäthyl

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2115.

äthyliren; es war nothwendig, zuerst die Aethylester dieser Säuren darzustellen, welche leicht nach dem von Schiff¹⁾ beschriebenen Verfahren erhalten wurden.

I. Aethylirung der Gallussäure.

Der Aethylester der Gallussäure ist schon bekannt.²⁾ Es ist ein aus Wasser in derben, wohlausgebildeten Prismen krystallisirender Körper, welcher noch $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthält, das er beim Trocknen bei 100° leicht verliert. Die Substanz ist unzersetzt sublimirbar und ihre Lösungen zeigen noch die Farbenreactionen der Gallussäure.

Die Ueberführung dieses Esters in eine vollständig äthylirte Verbindung gelingt leicht auf folgendem Wege:

Triäthylgallussäureäthylester, $C_6H_2(O_2C_2H_5)_3COOC_2H_5$.

10 g des wasserfreien Gallussäureäthylester werden mit 8.5 g Kaliumhydrat und 23.6 g Jodäthyl in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler bis zum Eintritt der neutralen Reaction gekocht, der Alkohol alsdann abdestillirt, der Rückstand in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung so lange mit verdünntem Alkali geschüttelt, bis letzteres nicht mehr gefärbt wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt der triäthylirte Gallussäureäther als weisse Krystallmasse zurück. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und wird aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser in glänzenden, bei 51° schmelzenden Krystallnadeln gefällt.

Analyse:

	Ber. für $C_{15}H_{22}O_5$		Gefunden
C ₁₅	180	63.83	64.12 pCt.
H ₂₂	22	7.80	7.93 »
O ₅	80	28.37	— »
	<hr/>	<hr/>	
	282	100.00	

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird dieser Ester leicht verseift. Nach dem Abdunsten des Alkohols erhält man durch Zusatz von Salzsäure die

Triäthylgallussäure, $C_6H_2(O_2C_2H_5)_3COOH$,

als voluminösen krystallinischen Niederschlag. Die Säure ist nach

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 217.

²⁾ Grimaux, Bull. d. l. Soc. chim. 2, 94. — Ernst und Zwenger, Ann. Chem. Pharm. 159, 128. — Etti, diese Berichte XI, 1882.

einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein, schmilzt bei 112⁰ und giebt bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Ber. für C ₁₃ H ₁₈ O ₅		Gefunden
C ₁₃	156	61.42	61.28 pCt.
H ₁₈	18	7.09	7.29 »
O ₅	80	31.49	— »
	254	100.00	

Schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich, lässt sich aus letzterem umkrystallisiren. Im Gegensatz zu der Gallussäure zeigt sie, wie zu erwarten war, mit Eisensalzen keine Farbenreactionen mehr. Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit Kupfersalzen einen hell grünblauen, mit Blei- und Zinksalzen einen weissen Niederschlag.

Analysirt wurde:

1. Das Silbersalz, welches man durch Fällen mit Silbernitrat als voluminösen Niederschlag erhält, der sich nur wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser löst und aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₇ O ₅ Ag	Gefunden
Ag	29.92	29.51 pCt.

Das Salz schmilzt bei etwa 200⁰ und zersetzt sich dabei unter Abspaltung von Kohlensäure, während gleichzeitig der Triäthyläther des Pyrogallols entsteht.

2. Das Barytsalz, welches beim Kochen der Säure mit Wasser und kohlenurem Baryt und Eindampfen des Filtrats als in Wasser sehr leicht lösliche Krystallhaut erhalten wird.

	Ber. für (C ₁₃ H ₁₇ O ₅) ₂ Ba	Gefunden
Ba	21.31	21.45 pCt.

II. Aethylirung der Pyrogallocarbonsäure.

Die Pyrogallocarbonsäure ist von uns genau nach dem von Senhofer und Brunner¹⁾ angegebenen Verfahren aus Pyrogallussäure und Ammoniumcarbonat dargestellt worden und wir können alles, was diese beiden Forscher über die Eigenschaften dieser Säure mittheilen, bestätigen. Löst man diese Säure in Alkohol und sättigt die alkoholische Lösung mit Salzsäure, so erhält man nach dem Neutralisiren mit Baryumcarbonat und Abdampfen zur Trockne durch Ausziehen mit Aether eine Lösung, welche beim Abdestilliren den

Pyrogallocarbonsäureäthylester, C₆H₂·(OH)₃·COOC₂H₅, zurücklässt. Die Ausbeute ist im Gegensatz zu der bei der Esterificirung der Gallussäure erhaltenen sehr gering (etwa 5—10 pCt. der

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 1880, p. 460.

angewandten Pyrogallocarbonsäure), ohne dass wir einen Grund für dieses verschiedene Verhalten angeben können. Die Krystallmasse ist nicht in kaltem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie wird am zweckmässigsten aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in bei 86° schmelzenden Krystallen gewonnen, welche noch ein Molekül Krystallwasser enthalten, das sie beim Trocknen im Wasserbade verlieren, indem sie in den bei 102° schmelzenden, wasserfreien Ester übergehen. Da die Verbindung schon bei 100° zu sublimiren beginnt, wurde die Wasserbestimmung durch Trocknen über Schwefelsäure ausgeführt.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_9H_{10}O_5 + H_2O$		I.	II.
H_2O	8.33		8.31	8.41 pCt.
	Ber. für $C_9H_{10}O_5$			Gefunden
C_9	108	54.55		54.74 pCt.
H_{10}	10	5.05		5.36 »
O_5	80	40.40		— »
	<hr/>	<hr/>		
	198	100.00		

Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grünbraune Farbenreaction, wie sie die Pyrogallocarbonsäure in gleicher Weise zeigt. Dieser Körper verhält sich also dem Gallussäureäthylester ganz analog.

Zur vollständigen Aethylirung wurde genau, wie vorstehend beschrieben worden ist, verfahren. Beim Mischen der alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischem Kali entsteht ein intensiv grün gefärbter Niederschlag, welcher jedoch allmählich beim Digeriren mit Jodäthyl verschwindet.

Der Triäthylpyrogallocarbonsäureester wurde als ein farbloses, geruchloses, leicht flüchtiges Oel erhalten, welches in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist und dessen Lösungen keine Färbungen mit Eisensalzen mehr zeigen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird der Körper leicht und rasch verseift, indem das Kaliumsalz der

Triäthylpyrogallocarbonsäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3COOH$, entsteht. Die Säure scheidet sich auf Zusatz von Säuren zu der wässrigen Lösung des Salzes krystallisirt aus; zur Reinigung wird sie durch Kochen mit kohlenurem Baryt in das Barytsalz übergeführt und die wieder in Freiheit gesetzte Säure mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die reine Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 100.5° .

Analyse:

	Ber. für $C_{13}H_{18}O_5$		Gefunden	
C_{13}	156	61.42	61.65	pCt.
H_{18}	18	7.09	7.12	»
O_5	80	31.49	—	»
	<hr/>	<hr/>		
	254	100.00		

Die neutrale Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit Blei-, Zink- und Quecksilbersalzen in Wasser unlösliche Niederschläge, mit Kupfer einen hellblauen, in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Das Silbersalz ist eine in Wasser ziemlich lösliche krystallinische lichtbeständige Verbindung, welche sich von dem Silbersalz der Triäthylgallussäure dadurch unterscheidet, dass sie schon bei 130⁰ unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Triäthylpyrogallol schmilzt.

Ber. für C ₁₃ H ₁₇ O ₅ Ag	Gefunden
Ag 29.92	30.45 pCt.

Das Barytsalz ist in Wasser etwas schwerer löslich, als das der Triäthylgallussäure, man erhält es beim Einengen des Filtrats von der Abkochung der Säure mit kohlenurem Baryt als glänzende Krystallhaut.

Ber. für (C ₁₃ H ₁₇ O ₅) ₂ Ba	Gefunden
Ba 21.31	20.96 pCt.

Wie schon früher¹⁾ kurz mitgetheilt worden ist, fanden wir diese Säure identisch mit der aus Daphnetin erhaltenen Triäthoxybenzoësäure, woraus hervorgeht, dass in ihr die Carboxylgruppe in der Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe steht, demnach der Pyrogallocarbonsäure die Stellung C₆H₂. COOH. OH¹. OH². OH³. OH⁴ zukommt.

Nachdem auf diese Weise die aus der Pyrogallussäure erhaltenen Derivate mit den Daphnetinabkömmlingen identificirt worden waren, wurde versucht, auf analogem Wege von dem Phloroglucin ausgehend, zu den entsprechenden Verbindungen zu gelangen.

Von dem Phloroglucin sich herleitende Carboxylderivate sind noch nicht bekannt. Nach unseren heutigen Anschauungen lässt sich, da dasselbe als das symmetrische Trioxybenzol aufgefasst wird, nur eine Trioxybenzoësäure erwarten. Wir haben zu ihrer Darstellung den von Senhofer und Brunner angegebenen Weg eingeschlagen. Sehr erschwert wurde diese Untersuchung dadurch, dass es nicht leicht ist, grössere Mengen ganz reinen Phloroglucins zu erhalten. Die Methode von Barth und Schreder²⁾ liefert stets ein Präparat, welches, auch wenn es schon den richtigen Schmelzpunkt hat, diresorcinhaltig ist, besonders wenn die Schmelzen in grösserem Maassstabe ausgeführt werden, eine Erfahrung, welche auch Benedikt und Julius³⁾ mittheilen. Von diesem Körper ist das Phloroglucin nur äusserst schwierig durch Umkrystallisiren ganz zu befreien. Erst nachdem wir eine

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1090.

²⁾ Diese Berichte XII, 503.

³⁾ Monatsh. f. Chem. V, 177.

beträchtliche Quantität ganz reinen Phloroglucins aus Hesperidin¹⁾ dargestellt und dieses der angegebenen Reaction unterworfen hatten, gelang es, in die Natur der dabei entstehenden Verbindungen einen klaren Einblick zu gewinnen resp. die verschiedenen, aus unreinem Phloroglucin sich bildenden Säuren von einander zu trennen.

Phloroglucinmonocarbonsäure.

Genau der Vorschrift der beiden genannten Forscher folgend, wurden 1 Theil reinen Phloroglucins mit 4 Theilen Kaliumbicarbonat und 4 Theilen Wasser im zugeschmolzenen Rohre 13 Stunden lang bei 130° digerirt. Bei Anwendung von Ammoniumcarbonat erhielten wir keine günstigen Resultate. Das Reactionsprodukt wird in verdünnte Salzsäure eingetragen und mit Aether ausgeschüttelt. Der abgetrennte Aether wird alsdann mehrmals mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt, wobei die gebildete Säure dem Aether entzogen wird, während Reste noch unveränderten Phloroglucins darin zurückbleiben. Die wässrige Lösung wird angesäuert, wobei, wenn nicht zu viel Wasser angewandt war, eine beträchtliche Krystallausscheidung stattfindet. Am zweckmässigsten wird die Lösung sammt den ausgeschiedenen Krystallen mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben bleibt die Säure krystallisirt zurück. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und wenig löslich in kaltem Wasser. Beim vorsichtigen Erwärmen wird sie auch von Wasser leicht aufgenommen, aber schon unter dem Siedepunkt des Wassers beginnt plötzlich Kohlensäureentwicklung, und nach kurzem Kochen enthält die Flüssigkeit nur noch Phloroglucin.

Die auf dem oben beschriebenen Wege dargestellte Säure ist noch wasserhaltig, und zwar entsprechen die durch die Analyse gefundenen Zahlen der Zusammensetzung:

$$C_7 H_6 O_5 + H_2 O.$$

	Ber. für $C_7 H_6 O_5 + H_2 O$		Gefunden
C ₇	84	44.68	44.64 pCt.
H ₈	8	4.26	4.48 »
O ₆	96	51.06	— »
	188	100.00.	

Durch Trocknen bei 100° wird die Säure sehr rasch wasserfrei, doch lässt sich so der Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust nicht genau bestimmen, da auch die Krystalle bei dieser Temperatur, wenn

¹⁾ Das leicht in grosser Menge zu beschaffende Hesperidin (siehe diese Berichte XIV, 946) ist nach unserer Erfahrung ein zweckmässiges Ausgangsmaterial für die Darstellung ganz reinen Phloroglucins.

schon nur ganz allmählich, Kohlensäure verlieren. Derselbe wurde daher durch Auffangen des Wassers im Chlorcalciumrohr, während die Säure im trocknen Luftstrom bei 100—110° erhitzt wurde, ermittelt.

Ber. für $C_7H_6O_5 + H_2O$	Gefunden
H_2O 9.57	9.95 pCt.

Dass sich die Verbindung beim Kochen mit Wasser vollständig in Phloroglucin und Kohlensäure spaltet, wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen, in welchem die Kohlensäure in Barytwasser aufgefangen und als kohlenaurer Baryt gewogen, und das entstandene Phloroglucin durch Verdunsten der wässrigen Lösung zurückgewonnen und nach dem Trocknen bei 100° bestimmt wurde. Für $C_6H_7O_5 + H_2O$ wurden berechnet 67.03 pCt. Phloroglucin und 23.40 pCt. Kohlensäure, während 66.41 pCt. Phloroglucin und 21.70 pCt. Kohlensäure gefunden wurden. Der Verlust erklärt sich wohl aus dem Umstande, dass es schwer ist, alle Kohlensäure aus der wässrigen Lösung durch Kochen überzutreiben. Der beim Verdunsten der wässrigen Lösung bleibende Rückstand zeigte alle Eigenschaften des reinen Phloroglucins. Seine Lösung hat einen rein süßen Geschmack, während die der Säure herb zusammenziehend sehr ähnlich der Gallussäure schmeckt.

Zum Ueberfluss wurde eine Analyse des Rückstandes ausgeführt.

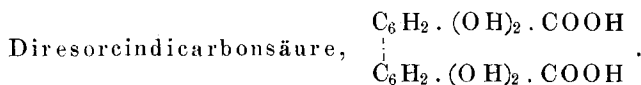
	Ber. für $C_6H_6O_3$	Gefunden
C_6	72 57.14	57.30 pCt.
H_6	6 4.76	4.75 »
O_3	48 38.10	— »
	<hr/> 126 100.00.	

Die Phloroglucincarbonsäure ist in ihrem Aussehen und ihrem Verhalten der Gallussäure und der Pyrogallocarbonsäure sehr ähnlich. Uebersättigen mit Kalilauge bei Zutritt von Luft bewirkt Braunfärbung, die alkalische Lösung zersetzt sich beim Kochen, so dass auf Zusatz von Säuren kein Niederschlag mehr erfolgt. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv blaue Färbung, welche bald in eine schmutziggbraune übergeht. Aehnlich wie die Gallussäure, färbt sie die Haut braun. Mit Blei- und Silbersalzen giebt die wässrige Lösung der Säure weisse Niederschläge. Die Salze der alkalischen Erden sind leicht löslich. Die wässrige Lösung des Barytsalzes zersetzt sich ähnlich wie die des pyrogallocarbonsauren Baryums an der Luft, beim Eindampfen erhält man neben Baryumcarbonat braune, amorphe Flocken. Die Säure zersetzt sich allmählich beim Erhitzen und schmilzt bei 206° (Schmelzpunkt des Phloroglucins).

Bei Versuchen, diesen Körper aus Phloroglucin darzustellen, welches mittelst der Natronschmelze aus Resorcin gewonnen ist, erhält man

ihn stets gemengt mit einer anderen Säure, die in Wasser vollständig unlöslich ist und dadurch von der ersteren getrennt werden kann.

Wird nämlich das Reactionsproduct mit viel Wasser versetzt und dann angesäuert, so bleibt alle Phloroglucinmonocarbonsäure in Lösung und es scheidet sich ein gelblicher, pulveriger Niederschlag ab; derselbe ist, wie die nähere Untersuchung zeigt, eine



Die Verbindung ist völlig unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Aether. Sie zersetzt sich erst oberhalb 300° ohne zu schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

		Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₈		Gefunden	
				I.	II.
C ₁₄	168	54.90		54.65	54.97 pCt.
H ₁₀	10	3.26		3.54	3.92 »
O ₈	128	41.84		—	— »
		306	100.00.		

Die lufttrockne Säure ist wasserfrei und liefert mit Basen wohl charakterisirte, beständige Salze. Von diesen sind näher studirt:

1. Barytsalz, erhalten durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat, ist eine in schönen, glänzenden Nadeln, in Wasser mässig lösliche Verbindung, welche lufttrocken noch 6 Molecüle Wasser enthält, von denen 5 bei 100°, das letzte bei 150° entweichen.

		Ber. für C ₁₄ H ₈ O ₈ Ba + 6H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	19.67		19.77 pCt.
Ba	24.95		24.98 »

2. Kaliumsalz wird aus der Lösung der Säure in Kalilauge durch Einleiten von Kohlensäure in feinen, weissen, in Wasser löslichen Nadeln gefällt.

		Ber. für C ₁₄ H ₈ O ₈ K ₂	Gefunden
K	20.42		20.26 pCt.

3. Silbersalz, aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes gefällt, bildet weisse, lichtbeständige Flocken.

		Ber. für C ₁₄ H ₈ O ₈ Ag ₂	Gefunden
Ag	41.54		41.75 pCt.

Reines Diresorc in gab mit Kaliumbicarbonat unter gleichen Bedingungen neben wenig unverändertem Diresorc in ausschliesslich diese Säure. Die Identität wurde durch den Nachweis der Uebereinstimmung aller äusseren Eigenschaften und durch die Analyse des Barytsalzes dargethan.

		Berechnet	Gefunden
Ba	24.95		25.07 pCt.

Auf das verschiedene Verhalten der Diresorcindicarbonsäure und der Phloroglucincarbonsäure lässt sich ein einfaches Verfahren zur Reinigung des Phloroglucins von ihm noch beigemengtem Diresorcin gründen. Der Process der Ueberführung des Phloroglucins in das Carboxylderivat giebt nahezu die berechnete Ausbeute; ebenso ist die auf die Unlöslichkeit in Wasser gegründete Abscheidung der Diresorcindicarbonsäure eine vollständige. Geringe Mengen unveränderten Phloroglucins und Diresorcins (bis zu 5 pCt.) bleiben bei der Behandlung der aetherischen Lösung der Säure mit Natriumbicarbonat im Aether zurück. Die Phloroglucincarbonsäure aber liefert beim Abkochen der wässrigen Lösung reines Phloroglucin.

Ob, wie dies bei der Darstellung der Pyrogallocarbonsäure der Fall ist, neben der Phloroglucinmonocarbonsäure eine Dicarbonsäure entsteht, können wir noch nicht definitiv entscheiden.

Bei der Verarbeitung grösserer Mengen von Phloroglucin haben wir, genau dem Verfahren von Senhofer und Brunner folgend, ein in Wasser unlösliches Barytsalz erhalten, welches beim Zersetzen mit Salzsäure eine der Phloroglucinmonocarbonsäure sehr ähnliche Säure ergab, die vielleicht eine Dicarbonsäure ist. Sie spaltet sich auch beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Phloroglucin, die Analysen haben aber bis jetzt zu keinem bestimmten Resultate geführt.

Vor allem lag nun in unserer Absicht, die Monocarbonsäure des Phloroglucins zu äthyliren, um so zu einer Triäthoxybenzoësäure zu gelangen, welche mit der Triäthylgallussäure und der Triäthylpyrogallocarbonsäure isomer, mit der Triäthoxybenzoësäure aus Aesculetin vielleicht identisch wäre.

Um zunächst den Ester zu erhalten, wurde die Säure in Alkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine braune, ölige, angenehm riechende Masse, die bald erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in schneeweissen, langen, glänzenden Nadeln erhalten wurde. Diese Substanz ist aber nicht der erwartete Ester der Phloroglucinmonocarbonsäure; dagegenspricht der Umstand, dass Kochen mit alkoholischem Kali ihn gänzlich unverändert lässt und dass der Körper die Farbenreactionen, welche Phloroglucin mit Eisenchlorid zeigt, nicht mehr gibt. Die Analyse gab in der That Zahlen, welche nicht auf einen solchen Ester stimmen, sondern zeigen, dass der neue Körper

Diäthylphloroglucin

ist.

	Ber. für $C_6H_3 \cdot OH \cdot (OC_2H_5)_2$		Gefunden
C ₁₀	120	65.93	66.13 pCt.
H ₁₄	14	7.69	7.78 »
O ₃	48	26.38	— »
	182	100.00	

Die Verbindung lässt sich aus verdünntem Alkohol oder aus Wasser umkrystallisiren, löst sich leicht in ätzenden Alkalien und fällt aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Sie destillirt unzer setzt und kann mit Wasserdämpfen, wenn auch nur langsam über getrieben werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 75° .

Die Phloroglucinmonocarbonsäure giebt demnach unter dem Einfluss der Salzsäure in alkoholischer Lösung Kohlensäure ab, so dass die Darstellung des Säureesters auf diesem Wege nicht zu erreichen war. Auch Kochen mit Jodäthyl und Kaliumhydrat, sowie der Versuch das Silbersalz mit Jodäthyl umzusetzen, hat bis jetzt nicht zum Ziele geführt.

Die ursprüngliche Absicht, zu einer Triäthoxybenzoësäure zu gelangen, liess sich demnach nicht durchführen.

Deshalb wurde die Lösung der Frage nach der Natur des Phenols im Aesculetin nochmals durch Zurückgehen auf das Triäthylphenol angestrebt.

Durch Kochen des Phloroglucins mit Kaliumhydrat und Jodäthyl erhält man, wie schon Benedikt¹⁾ gezeigt hat und wir durch mehrfach wiederholte Versuche bestätigen können, ein in Alkali unlösliches Oel von charakteristischem, aromatischem Geruch; es gelang aber nicht, hieraus einen einheitlichen Körper zu gewinnen. Weder durch Fractioniren, noch durch Destillation mit Wasserdämpfen, wobei das Oel leicht übergeht, noch durch langsames Verdunsten alkoholischer oder ätherischer Lösungen konnte man einen krystallisirten Körper erhalten.

Dies gelingt aber leicht, wenn man von dem reinen Diäthylphloroglucin ausgeht. Diese aus der Phloroglucinmonocarbonsäure dargestellte Verbindung war offenbar aus dem bei der Zersetzung der Säure zuerst entstandenen Phloroglucin gebildet und musste daher auch aus reinem Phloroglucin auf gleichem Wege erhalten werden können. Der Versuch hat dies bestätigt; man erhält denselben Körper als wesentlichstes Product beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Phloroglucinlösung.

Diese Verbindung lässt sich leicht weiter äthyliren.

Triäthylphloroglucin, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$.

1 Theil Diäthylphloroglucin, 0.3 Theile Kaliumhydrat und 1 Theil Jodäthyl werden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction gekocht, der Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Oel mit verdünnter Natronlauge versetzt und mit Wasser-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 178, 97.

dämpfen übergetrieben. Man erhält ein farbloses, rasch erstarrendes Oel, welches aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Wasser in schönen Krystallen gefällt wird. Dieselben sind unlöslich in Alkali und Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether und zeigen den constanten Schmelzpunkt 43° .

Analyse:

	Ber. für $C_6H_3(O C_2H_5)_3$		Gefunden	
C_{12}	144	68.57	69.16	68.39 pCt.
H_{18}	18	8.57	8.71	— »
O_3	48	22.86	—	— »
	210	100.00.		

Der Abbau der aus dem Aesculetin gewonnenen Triäthoxybenzoësäure durch trockene Destillation des Kalksalzes dieser Säure hat ebenfalls zu einem neutralen, dem besprochenen Triäthyläther des Phloroglucins sehr ähnlichen Körper geführt.

Um eine genauere Vergleichung beider zu ermöglichen, haben wir den letzteren nochmals in einer etwas grösseren Menge dargestellt. Das bei der Destillation des Kalksalzes der Triäthoxybenzoësäure aus Aesculetin übergehende, dunkel gefärbte Oel wird durch Destillation mit Wasserdämpfen als vollständig farblose Flüssigkeit erhalten, welche namentlich beim Abkühlen mit etwas Eis erstarrt. Die Analyse der vorsichtig abgepressten Krystalle lässt keinen Zweifel, dass ein Triäthoxybenzol vorliegt.

	Ber. für $C_6H_3(O C_2H_5)_3$		Gefunden	
C_{12}	144	68.57	68.55	pCt.
H_{18}	18	8.57	8.54	»
O_3	48	22.86	—	»
	210	100.00.		

Dasselbe schmilzt bei 34° ¹⁾ und dieser Schmelzpunkt bleibt bei mehrfachem Umkrystallisiren constant.

Darnach ist dieser Körper nicht identisch mit dem Triäthyläther des Phloroglucins. Es sind also drei verschiedene Körper von der Zusammensetzung $C_6H_3(O C_2H_5)_3$ bekannt, und nach unseren Theorien sind auch nur drei solche möglich. Davon sind zwei sicher identificirt, der eine als Pyrogallussäure-, der andere als Phloroglucintriaethyläther. Somit kann der bei 34° schmelzende Aether wohl nur als Triäthyl-derivat des Oxyhydrochinons angesehen werden. Die frühere Annahme, das Aesculetin leite sich vom Phloroglucin ab, wird hierdurch nicht bestätigt; man ist vielmehr genöthigt, das Oxyhydrochinon als das dem Aesculetin zu Grunde liegende Phenol zu betrachten, eine

¹⁾ Nicht bei 57° , wie diese Berichte XVI, 2115 aus Versehen angegeben ist.

Ansicht, welche auch kürzlich von H. v. Pechmann und Welsh¹⁾ aus dem Umstand gefolgert worden ist, dass Phloroglucin und Aepfelsäure kein Aesculetin gibt und dass das aus Acetessigäther und Phloroglucin entstehende, in der Seitenkette methylierte Cumarin mit dem Aesculetin keine Aehnlichkeit hat. Ein näheres Studium des leider noch schwer zu beschaffenden Oxyhydrochinons muss dies bestätigen.

484. Georg Peine: Ueber einige Derivate des Zimmtaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXIII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Während der Benzaldehyd häufig der Gegenstand des eifrigsten Studiums gewesen ist, kennt man von dem Zimmtaldehyd verhältnissmässig nur wenige Abkömmlinge. Die im Folgenden beschriebenen, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Tiemann angestellten Versuche zielen darauf ab, einen Beitrag zur weiteren Charakterisirung der nächsten Abkömmlinge des Zimmtaldehyds zu liefern.

Die Arbeiten Laurent's²⁾ über das Hydrobenzamid und dessen Umwandlungsproducte, das »Amarin und Lophin«, die später von anderen Chemikern weiter erforscht worden sind, forderten dazu auf, analoge Derivate des Zimmtaldehyds darzustellen und näher zu untersuchen. Ich habe zunächst Laurent's Versuche über die Einwirkung von Ammoniak auf den Zimmtaldehyd wieder aufgenommen.

Ehe ich auf die betreffenden Versuche näher eingehe, beschreibe ich das Verfahren, dessen ich mich bei der Reindarstellung von Zimmtaldehyd aus Zimmtöl bedient habe.

Darstellung des Zimmtaldehyds.

Es wurden 50 Theile Zimmtöl in alkoholischer Lösung mit 90 Theilen einer fünfzigprocentigen Natriumbisulfidlösung geschüttelt und die entstandene krystallinische Verbindung nach dem Waschen mit Alkohol durch verdünnte Schwefelsäure wieder zerlegt. Auf 100 ccm der angewandten Natriumbisulfidlösung brachte man 40 ccm concentrirte Schwefelsäure, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1646.

²⁾ Laurent, Ann. Chem. Pharm. 21, 130.