

des Gemenges sind äusserst leicht veränderlich, was bislang eine Trennung derselben von einander verhindert hat.

Wenn man die Reduction des Salicylaldehyds durch Zinkstaub und Eisessig schnell und bei möglichst hoher Temperatur verlaufen lässt, so scheint ein Theil der Di-*o*-oxyhydrobenzoïne zu Di-*o*-oxytoluylenhydrat,  $\text{H}^2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{2}{\text{O}}\text{H}$ , reducirt zu werden. Unterwirft man nämlich die aus der Eisessiglösung abgeschiedenen Reductionsproducte der trockenen Destillation, so geht in diesem Falle neben dem bei 116—117° schmelzenden Di-*o*-oxyhydrobenzoïndiesoanhydrid in das Destillat Di-*o*-oxystilben,  $\text{H}^2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H} = \overset{1}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{2}{\text{O}}\text{H}$ , über, welches durch Umkrystallisiren aus Ligroïn in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 95° zu gewinnen und wahrscheinlich erst bei der Destillation durch Wasserabspaltung aus zunächst gebildetem Di-*o*-oxytoluylenhydrat entstanden ist.

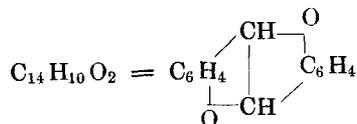
Die erwähnten Reductionsversuche mit dem Salicylaldehyd hat Hr. C. D. Harries ausgeführt, welcher in der folgenden Mittheilung über die Einzelheiten derselben berichtet.

#### 514. C. D. Harries: Ueber die Reduction des Salicylaldehyds durch Zinkstaub und Eisessig<sup>1)</sup>.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCCCXXXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. Juni von Hrn. Tiemann.]

In der vorstehenden Mittheilung ist bereits angegeben, dass bei der durch Zinkstaub und Eisessig bewirkten Reduction des Salicylaldehyds zwei isomere, zweifach innere Anhydride des Di-*o*-oxyhydrobenzoïns entstehen; die Bedingungen, welche man innehalten muss, um diese Verbindungen im reinen Zustande zu erhalten, sind die folgenden:

Di-*o*-oxyhydrobenzoïndiesoanhydrid vom Schmelzpunkt 116—117°.



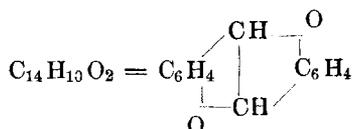
Eine Auflösung von Salicylaldehyd in Eisessig wird mit überschüssigem Zinkstaub während zwölf Stunden am Rückflusskühler

<sup>1)</sup> Siehe auch die Inaugural-Dissertation von C. D. Harries, Berlin 1890.

zum lebhaften Sieden erhitzt. Verdünnt man danach die von unangegriffenem Zink und ausgeschiedenem Zinkacetat abgegossene, bräunlich gefärbte Lösung mit Wasser, so scheiden sich braune harzige Condensationsproducte aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Soda annähernd neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherauszug wird durch Schütteln mit verdünntem Natriumbisulfit von unangegriffenem Salicylaldehyd befreit. Den durch Abdestilliren des Aethers erhaltenen Rückstand behandelt man mit Kalilauge, welche eine anscheinend amorphe Masse ungelöst lässt. Krystallisirt man dieselbe aus starkem Alkohol um, so erhält man das bei 116—117° schmelzende Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrid in wasserhellen Nadeln, welche leicht von Aether, Benzol und Chloroform, etwas schwerer von Alkohol, Eisessig und Ligroin aufgenommen werden und sich in heissem Wasser nur schwierig lösen. Die Verbindung wird von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt und beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren und Alkalien nicht verändert. Sie riecht eigenthümlich aromatisch, zugleich an Fenchel und Geranium erinnernd. Elementaranalyse:

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>14</sub>	168	80.00	79.99	80.18
H <sub>10</sub>	10	4.76	4.86	4.84
O <sub>2</sub>	32	15.24	—	—
	210	100.00		

Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrid vom Schmelzpunkt 67—68°.



Wenn man die Reduction des Salicylaldehyds durch Zinkstaub und Eisessig bei einer möglichst gleichmässigen Temperatur von etwa 100° bewirkt, so bildet sich neben dem bei 116—117° schmelzenden Körper eine damit isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 67—68°. Um beide Substanzen von einander zu trennen, verfährt man wie folgt:

Man löst das aus der Reduktionsmasse durch Kalilauge abgetrennte Gemenge beider Verbindungen in möglichst wenig absolutem, heissem Alkohol und befreit die bei dem Erkalten sich ausscheidenden Krystalle durch Abpressen von der Mutterlauge. Die erste Krystallisation schmilzt in der Regel um 109—110° und besteht zum grösseren Theile aus der bei 116—117° schmelzenden Verbindung. Wenn man die abgepresste Mutterlauge zum Sieden erhitzt, sie bis zur be-

ginnenden Trübung mit heissem Wasser versetzt, mit Thierkohle kocht und alsdann krystallisiren lässt, so resultiren Nadeln, welche weit niedriger schmelzen. Wiederholt man das Auflösen in siedendem Alkohol und das fractionirte Ausfällen mit heissem Wasser, so gelangt man schliesslich zu einer Substanz, welche beim Umkrystallisiren ihren bei  $67-68^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkt nicht mehr verändert. Sie hat sich bei der hierunter angeführten Analyse als ein Isomeres des bei  $116-117^{\circ}$  schmelzenden Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrids erwiesen und ist deshalb als Di-*o*-oxyisohydrobenzoindiesoanhydrid bezeichnet worden.

Die beiden Isomeren verhalten sich chemisch völlig gleich, und unterscheiden sich bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnissen nur dadurch von einander, dass der bei  $67-68^{\circ}$  schmelzende Körper aus heisser alkoholischer Lösung schwerer als der bei  $116-117^{\circ}$  schmelzende durch Wasser fällbar ist; die fractionirte Fällung muss mithin heiss vorgenommen werden, wenn eine Trennung beider von einander erreicht werden soll.

	Theorie	Versuch
C	80.00	79.94
H	4.76	4.86

Das bei  $67-68^{\circ}$  schmelzende Di-*o*-oxyisohydrobenzoindiesoanhydrid geht in das bei  $116-117^{\circ}$  schmelzende Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrid über, wenn man seine Auflösung in Eisessig am Rückflusskühler einige Zeit zum lebhaften Sieden erhitzt. Die aus dem Eisessig durch Wasser gefällten Krystalle schmelzen in diesem Falle scharf bei  $116-117^{\circ}$ .

Das höher schmelzende Isomere siedet im Vacuumapparat unter einem Druck von  $30-40$  mm um  $220^{\circ}$  unzersetzt; auch das niedriger schmelzende Isomere scheint bei der trockenen Destillation unverändert überzugehen, da aus dem Destillat eines Gemenges beider Isomeren durch Umkrystallisiren aus Alkohol Krystalle erhalten werden, deren Schmelzpunkt zwischen  $67^{\circ}$  und  $117^{\circ}$  liegt. Das von Tiemann früher beschriebene<sup>1)</sup> durch Destillation im luftverdünnten Raume isolirte, bei  $82^{\circ}$  schmelzende Product ist ein Gemenge der beiden Isomeren gewesen.

Die Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydride werden durch schmelzendes Kaliumhydrat in Salicylsäure übergeführt.

Dibromderivate des Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrids vom Schmelzpunkt  $116-117^{\circ}$ .

Das Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrid liefert leicht ein Dibromsubstitutionsproduct, wenn man seine Lösung in Essigsäure mit einer

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 357.

Auflösung von Brom in Eisessig versetzt und mit Wasser fällt, nachdem die Flüssigkeit sich entfärbt hat.

Aus dem dadurch erhaltenen, weissen Niederschlag zieht Alkohol eine um  $235^{\circ}$  sublimirende Verbindung aus. Aus dem Rückstande wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig eine Verbindung in weissen Nadeln gewonnen, welche etwas höher, um  $245^{\circ}$  zu sublimiren anfängt.

Sowohl die in Alkohol lösliche, wie auch die in Alkohol kaum lösliche Verbindung haben sich bei der Analyse als Dibromsubstitutionsproducte des Di-*o*-oxydiesoanhydrids erwiesen. Beide zeigen im Uebrigen gleiche Löslichkeitsverhältnisse; sie sind in Aether, Benzol und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur, in Eisessig beim Erhitzen löslich.

Das Brom ist in diesen Substanzen äusserst fest gebunden; es ist mir nicht gelungen, dasselbe durch einwerthige Reste zu ersetzen oder durch Austausch der Bromatome gegen Wasserstoff den Ursprungskörper zu regeneriren. Ich habe aus diesem Grunde auf die weitere Charakterisirung der beschriebenen Dibromderivate Verzicht leisten müssen.

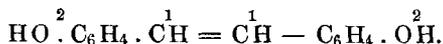
Analyse des in Alkohol leicht löslichen Dibromderivates:

	Theorie		Versuch	
C <sub>14</sub>	168	45.65	45.84	—
H <sub>8</sub>	8	2.17	2.38	—
O <sub>2</sub>	32	8.70	—	—
Br <sub>2</sub>	160	43.48	—	43.65
	<u>368</u>	<u>100.00</u>		

Analyse des in Alkohol schwer löslichen Dibromderivates:

	Berechnet	Gefunden	
C	45.65	45.89	— pCt.
H	2.17	2.31	— »
Br	43.48	—	43.60 »

#### Di-*o*-oxystilben.



In der vorstehenden Mittheilung des Hrn. Prof. Tiemann ist bereits angegeben, dass bei der Reduction des Salicylaldehyds mit Zinkstaub und Eisessig neben den völlig indifferenten Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydriden in Kalilauge lösliche Producte sich bilden, welche voraussichtlich aus einem Gemenge von *o*-Oxybenzylalkohol und isomeren Di-*o*-oxyhydrobenzoinen bestehen. Die einzelnen Bestandtheile dieses Gemenges sind so leicht veränderlich, dass mir bislang eine Trennung derselben von einander nicht gelungen ist.

Nur ein in Alkalilauge lösliches Reductionsproduct des Salicylaldehyds habe ich auf folgendem Wege im reinen Zustande erhalten:

Wenn man den Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig schnell zum Sieden erhitzt, die Temperatur des Reductionsgemisches längere Zeit auf ca. 120° hält, die aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Reductionsproducte der Destillation unterwirft und das Destillat mit Kalilauge behandelt, so löst diese Di-*o*-oxystilben, welches wahrscheinlich durch Wasserabspaltung aus zunächst gebildetem Di-*o*-oxytoluylenhydrat entstanden ist.

Die Reinigung des Di-*o*-oxystilbens bietet einige Schwierigkeiten, da Alkalilauge auch aus den destillirten Reductionsproducten noch andere Substanzen aufnimmt.

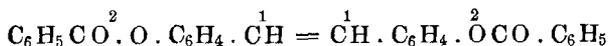
Man gelangt schliesslich zum Ziele, indem man die braune, stark abgekühlte, alkalische Lösung vorsichtig mit ebenfalls gekühlter verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, die Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt und den öligen Rückstand des Aetherauszuges mit siedendem Ligroin extrahirt. Bei langsamem Verdunsten des Ligroins erhält man das Di-*o*-oxystilben in durchsichtigen Nadeln, welche durch Aufstreichen auf Thonplatten von anhaftenden, öligen Verunreinigungen befreit und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Der Körper schmilzt im reinen Zustande bei 95°, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Seine alkalische Lösung fluorescirt blau. Durch Schwefelsäure wird die Substanz roth und durch Eisenchlorid ihre wässrige Lösung schmutzig grünlich gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>14</sub>	168	79.24	79.41	79.20
H <sub>12</sub>	12	5.66	5.66	5.66
O <sub>2</sub>	32	15.10	—	—
	212	100.00		

Behufs weiterer Charakterisirung des Di-*o*-oxystilbens habe ich die folgenden Derivate desselben dargestellt:

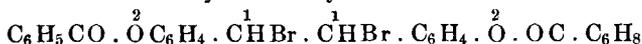
Dibenzoyldi-*o*-oxystilben.



wird leicht gewonnen, wenn man eine alkalische Lösung des Di-*o*-oxystilbens mit Benzoylchlorid schüttelt. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in verfilzten, bei 107—108° schmelzenden Nadeln, welche schwer in Alkohol, nicht in Wasser und leicht in Aether, Benzol und Chloroform löslich sind.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>28</sub>	336	80.00	79.86
H <sub>20</sub>	20	4.76	4.82
O <sub>4</sub>	64	15.24	
	420	100.00	

Dibenzoyldi-*o*-oxystilbendibromid.

wird erhalten, indem man eine Auflösung des Dibenzoyldi-*o*-oxystilbens in Eisessig mit Bromwasser versetzt, solange dasselbe entfärbt wird. Das nach kurzer Zeit sich ausscheidende Reactionsproduct wird durch Auflösen in Eisessig und Fällen mit heissem Wasser in weissen, bei 58—59° schmelzenden Krystallen erhalten.

## Brombestimmung:

Ber. für C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
Br 27.58	27.68 pCt.

515. C. D. Harries: Ueber Methyl-*o*-oxycinnamylketon (Methyl-*o*-cumarketon) und Abkömmlinge desselben<sup>1)</sup>.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCCCIL; eingegangen am 1. October.)

Helicin<sup>2)</sup> lässt sich durch verdünntes Alkali mit Aceton leicht zu Methylgluco-*o*-cumarketon condensiren, welches unter der Einwirkung von Emulsin in Traubenzucker und Methyl-*o*-oxycinnamylketon (Methyl-*o*-cumarketon) zerfällt.

Die letztere Verbindung sollte auch direct aus Salicylaldehyd und Aceton zu erhalten sein. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann habe ich Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob und unter welchen Bedingungen die soeben erwähnte directe Condensation von Salicylaldehyd und Aceton zu bewirken ist.

Der nachstehende Weg führt zum Ziele:

Methyl-*o*-oxycinnamylketon (Methyl-*o*-cumarketon),



50 g Salicylaldehyd werden in 140 g 10procentiger Natronlauge gelöst mit 50 g Aceton und noch 200 ccm derselben Natronlauge

<sup>1)</sup> Siehe auch Inaugural-Dissertation von C. D. Harries, Berlin 1890.

<sup>2)</sup> Tiemann und Kees, diese Berichte XVIII, 1964.