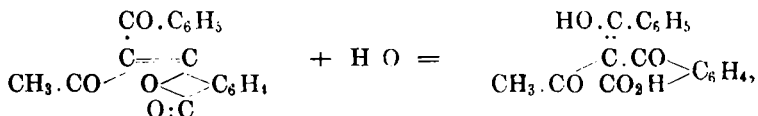


75. Carl Bülow: Cumarinderivate aus Phtalyl- und Benzyl-*o*-carbonsäure-[Acetessigester].

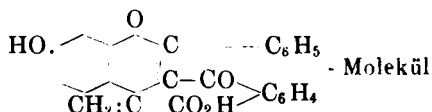
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. Januar 1904.)

Vor etwa einem Jahre habe ich eine neue Condensationsreaction des Phtalylbenzoylacetons beschrieben<sup>1)</sup>, derzufolge aus ihm und mehrwerthigen Phenolen Benzopyranole entstehen. Dabei hatte man anzunehmen, dass sich jenes Diketon intermediär in ein Diketoöln umlagert, gemäss der Gleichung:

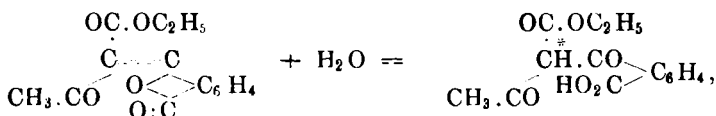


und dass sich dieses dann z. B. mit Resorcin zum



vereinigt. Seine Constitution konnte durch Aufspaltung mittels Aetzkalis bewiesen werden, wobei Resacetophenon, Resorcin, Essigsäure, Acetophenon und Phtalsäure entstanden.

Wir haben nun versucht, ob sich auch Phtalylacetessigester mit geeigneten Phenolen zusammenlegen lässt und gefunden, dass dabei in Endreaction Cumarinderivate erhalten werden. Ihre Bildung kann zu Stande kommen, wenn man annimmt, dass sich, entsprechend der ersten Gleichung, aus dem Ester, durch Wasseranlagerung, als Zwischenproduct ein 3.3'.1-Diketocarbonsäureester bildet,

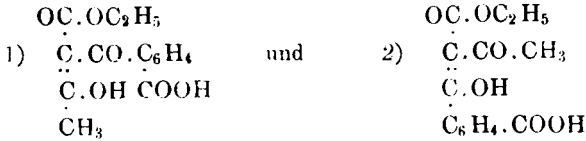


den man dann als Benzoyl-*o*-carbonsäure- [acetessigester] zu bezeichnen hätte.

Ein solcher Körper wird nun, wenn ihm Gelegenheit gegeben ist, sich an Ringschlüssen zu betheiligen, nicht in der Diketo-, sondern immer in der Ketoöln-Form reagiren. Das ist möglich wegen des mit einem Stern gekennzeichneten »Methinwasserstoffatomes«, welches,

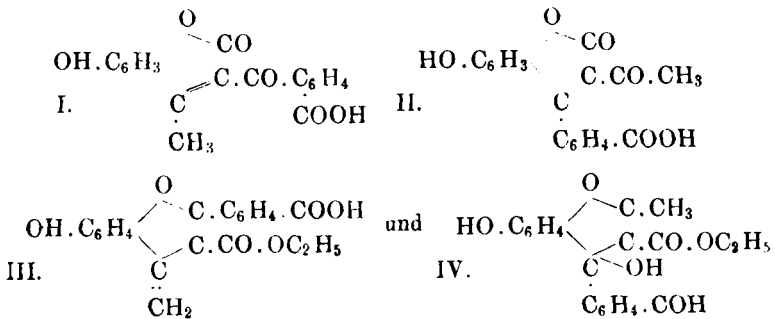
<sup>1)</sup> C. Bülow, diese Berichte 37, 1964 [1904].

wie in allen solchen Fällen, zu wandern geneigt ist. Dabei können die Zwischenglieder



entstehen.

Combinirt man sie mit 1.3-Dioxybenzol, so haben wir unter den vier folgenden, theoretisch möglichen Condensationsproducten



die Wahl zu treffen.

I und II sind Cumarinderivate, III und IV Benzopyranole.

Die beiden Letzten können ohne weiteres deshalb ausgeschieden werden, weil die Verbrennungsergebnisse auf die für I und II gültige Bruttoformel  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6$  stimmen. Daraus folgt:

A. Das Combinationsproduct aus Phtalyl-acetessigester und Resorcin kann nur ein Cumarinabkömmling sein.

Bei der Aufspaltung unserer neuen Verbindung mittels schmelzenden Aetzkalis haben wir auffinden können in reichlicher Menge 1. Resorcin, 2. Phtalsäure, 3. Essigsäure und 4. in sehr geringer Ausbeute das für die Erkenntniss des Zusammenschlusses so besonders wichtige Resacetophenon.

Wie nun aber die Strichelung in den Formeln I und II ersehen lässt, sollten bei der Schmelze aus I entstehen: a) Resacetophenon und b) Benzoylessigsäure-*o*-carbonsäure; aus II: a') 1.3-Dioxybenzophenon-2'-carbonsäure und b') Acetessigsäure.

Es ist indessen klar, dass unter den obwaltenden Experimentalbedingungen zerfallen kann oder muss:

1. Resacetophenon in Resorcin und Essigsäure;

2. Benzoylessigsäure-*o*-carbonsäure:  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  in Phtalsäure und Essigsäure;

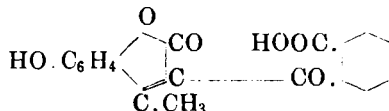
3. 1.3 Dioxybenzophenon-2'-carbonsäure  $(OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  in Resorcin und Phtalsäure und

4. Acetessigsäure in 2 Mol. Essigsäure.

Aus dieser theoretischen Betrachtung und dem praktischen Befunde ergibt sich, wegen des Auftretens von Resacetophenon, mit zwingender Nothwendigkeit der Schluss:

B. In dem Phtalylacetessigester-Condensationsproduct muss die Methylgruppe an dem dem Pyronsauerstoff gegenüberstehenden sogen.  $\beta$ -Kohlenstoffatom-4 (M. M. Richter) hängen.

Man sollte also meinen, dass die Formel



der correcte Ausdruck für die Resorcin-Combination wäre.

Dagegen sprechen indessen zwei schwerwiegende Gründe.

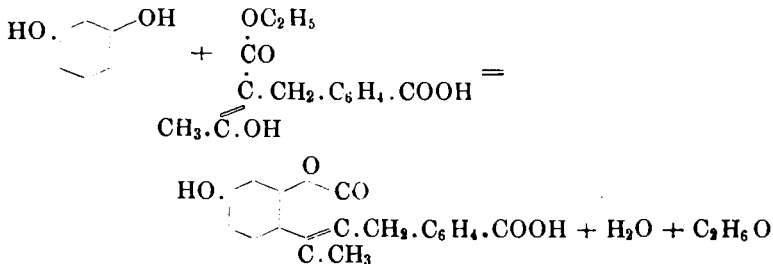
Betrachten wir das Formelbild, so ergibt sich, dass ein derart zusammengesetzter Körper stark ausgeprägte saure Eigenschaften besitzen muss. Das stimmt: Er löst sich bereits in der Kälte in ganz verdünnter Dinatriumcarbonatlauge. Indessen

1. färbt sich dabei die Lösung intensiv gelb und
2. lässt sich aus ihr durch Einleiten von Kohlensäure die Verbindung  $C_{18}H_{12}O_6$  wieder ausfällen.

Diese Reactionen stehen mit dem Symbol nicht im Einklang.

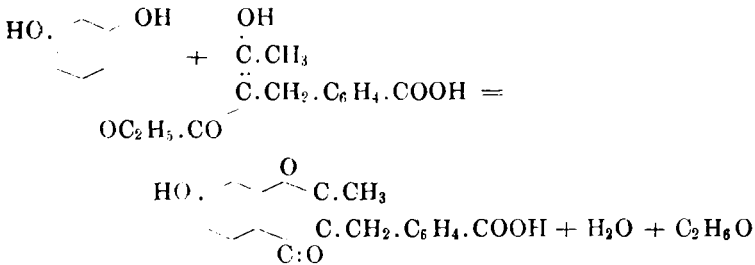
Nun ist bekannt<sup>1)</sup>, dass man Phtalylacetessigester in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub zum Benzyl-*o*-carbonsäure-[acetessigester] reduciren kann. Dieser Körper lässt sich, wie ich gefunden habe, ebenfalls mit geeigneten Phenolen zusammenlegen.

Die Condensation kann im Sinne der Gleichungen



<sup>1)</sup> Bülow, Ann. d. Chem. 236, 184 [1886].

oder



verlaufen, d. h. es muss entweder ein Cumarin- oder ein 1.4-Benzopyron-Abkömmling entstehen. Da sich nach der Verschmelzung mit Aetzkali indessen auch hier Resacetophenon isoliren liess, so ist die zweite Reactionsgleichung ausgeschlossen.

Bei der Combination von Benzyl-*o*-carbonsäure-[acetessigester] mit 1.3-Dioxybenzol bildet sich also  $\alpha$ -Benzyl-*o*-carbonsäure- $\beta$ -Methylumbelliferon.

Vergleichen wir nun die Constitutionsformel dieses Körpers mit derjenigen der Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_7$ , so ersehen wir, dass auch ihm, wie ihr, stark saure Eigenschaften zukommen müssen. In der That löst er sich bereits in der Kälte in ganz verdünnter Natronlauge auf, indessen

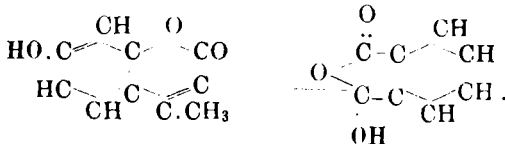
1. färbt sich die Lösung dabei so gut wie garnicht, und
2. lässt sich aus ihr durch Kohlensäure das Umbelliferon nicht ausfällen; um es abzuscheiden, muss man schon Essigsäure hinzufügen.

Diese Eigenschaften stehen im directen Gegensatz zu denen des Phtalylacetessigester-Resorcin-Condensationsproductes.

Deshalb müssen wir rückwärts schliessen:

C. Das Phtalylacetessigester-Resorcin-Condensationsproduct kann keine freie Carboxylgruppe enthalten; es muss aber, da es sich leicht und glatt in Dinatriumcarbonatlauge löst, wobei es das secundäre in das primäre Salz umwandelt, mehr als eine Hydroxylgruppe besitzen.

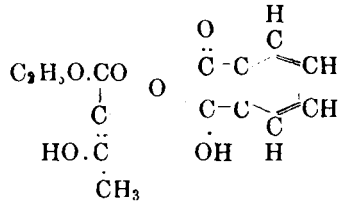
Diesen Bedingungen entspricht die Formulirung



Da sie nach jeder Richtung hin das chemische Verhalten des Präparates erklärt, so ist sie als Paradigma aller ähnlichen Phtalyl-acetessigester-Condensationsproducte anzusehen<sup>1)</sup>.

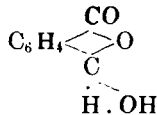
Aus diesem Untersuchungsergebniss haben wir endlich noch zu folgern:

D. Dem hypothetischen Zwischenproduct bei der Combination von Phtalyl-acetessigester mit geeigneten mehrwerthigen Phenolen kommt die Formel



zu.

Der *o*-Phtalaldehydsäure ist von Liebermann<sup>2)</sup> ihren Eigenschaften entsprechend, die  $\gamma$ -Lactonformel



zuertheilt worden. Ich benenne deshalb jenes »Zwischenproduct«, in welchem der einwerthige Rest der *o*-Phtalaldehydsäure am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Acetessigesters setzt:  $\alpha$ -Phtalylaldehydsäure-[acetessigester] und dementsprechend z. B. seine Resorcincombination:  $\alpha$ -*o*-Phtalylaldehydsäure- $\beta$ -methyl-[umbelliferon], oder rationeller: 3-*o*-Phtalylaldehydsäure-4-methyl-7-oxy-[1.2-benzopyron].

### Experimenteller Theil.

(Mitarbeitet von E. Siebert.)

$\alpha$ -*o*-Phtalylaldehydsäure- $\beta$ -methyl-[umbelliferon] oder 3-*o*-Phtalylaldehydsäure-4-methyl-7-oxy-[1.2-benzopyron].

Man löst 2 g Phtalylacetessigester und 0.95 g Resorcin in etwa 20 ccm Eisessig in der Wärme auf und leitet in die Mischung, zum Schluss unter äusserer Eiskühlung, gut getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Das nimmt mehrere Stunden in Anspruch. Bei diesem Process wird die zuerst nur ganz schwach gefärbte Lösung dunkler und dunkler und schliesslich tief-

<sup>1)</sup> Die Reductions- und Oxydations-Producte derartiger Verbindungen sollen einer eingehenden Bearbeitung unterzogen werden.

<sup>2)</sup> Liebermann, diese Berichte 19, 765 und 2288 [1886].

braun, ohne dass sich — selbst nach längerem Stehenlassen im kalten Raume — irgend etwas ausscheidet. Verdünnt man aber die Reaktionsflüssigkeit stark mit Aether und reibt die Gefässwände mit einem Glasstab, so fällt das Condensationsproduct als gelb gefärbter Körper aus. Zur Reinigung löst man ihn in Eisessig, scheidet ihn aus dieser Lösung durch Wasserzusatz wieder ab, wiederholt die Operation noch ein zweites Mal und krystallisirt den amorphen Körper endlich aus siedendem Alkohol um. Die Ausbeute ist besser, wenn man kleine Quantitäten in Arbeit nimmt.

Das  $\alpha$ -o-Phthalylaldehydsäure- $\beta$ -methyl-umbelliferon kommt aus Alkohol in weissen Nadeln heraus, die bei  $180^{\circ}$  schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, löslich in den oben genannten Solventien und, seiner sauren Natur entsprechend, mit rein gelber Farbe in stark verdünnten kohleisuren Alkalilaugen. Aus diesen nicht fluorescirenden Lösungen wird das Umbelliferon schon durch Einleiten von überschüssiger Kohlensäure ausgefällt. Seine concentrirt-schwefelsaure Solution erscheint in durchfallendem Lichte gelb, in auffallendem schwach gelbgün. Erwähnt werden muss, dass die Stärke der Färbung der sodaalkalischen Lösung abnimmt, wenn man einige Tropfen Alkalilauge hinzugeibt. Der Process vollzieht sich schneller, wenn man die Flüssigkeit auf  $50^{\circ}$  erwärmt. Die Reaction deutet auf eine Aufspaltung des Phthalylaldehydsäure-(Lacton-) Ringes; sie soll später genauer erforscht werden. Auf keinen Fall spaltet sich der ganze Rest ab, da  $\beta$ -Methylumbelliferon nicht entsteht (die Lösung fluorescirt auch jetzt noch nicht).

Für die Analyse wurde das Präparat bei  $105^{\circ}$  getrocknet.

0.1515 g Sbst.: 0.3699 g  $\text{CO}_2$ , 0.0332 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.58, » 3.93.

### Spaltung des 3-o-Phthalylaldehydsäure-4-methyl-7-oxy- [1.2-benzopyrons] durch die Kalischmelze.

6g des 1.2-Benzopyrinderivates ( $\alpha$ -o-Phthalylaldehydsäure- $\beta$ -methyl-umbelliferons) werden nach und nach in die auf  $180$ — $190^{\circ}$  erhitzte Schmelze von 27 g Aetzkali und wenig Wasser eingetragen und dann 6—8 Minuten gut mit ihr verrührt. Den wieder erkalteten Tiegelinhalt löst man in nicht zu viel Wasser auf, stumpft den grössten Theil des freien Alkalis durch Zusatz verdünnter Salzsäure ab und leitet dann bis zur Uebersättigung gewaschene Kohlensäure in die Lösung ein. Nun schüttelt man die Flüssigkeit, um ihr die hydroxylhaltigen Körper: Resorcin und Resacetophenon, zu entziehen, zu wiederholten Malen mit Aether aus, trocknet die abgetrennte ätherische Lösung durch Zusatz von geschmolzenem Chloralcium, filtrirt, verjagt das Lösungsmittel auf dem Dampfbade und überlässt den öligen Rückstand im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure längere Zeit sich selbst.

Wenn das Ganze erstarrt ist, laugt man es dreimal mit ganz wenig eiskaltem Wasser aus, wodurch Resorcin dem Phenolgemisch entzogen wird.

Dampft man den Extract bei niederer Temperatur ein, und krystallisirt den sorgfältig getrockneten Rest aus absolutem Aether um, so erhält man es in schönen Krystallen, die durch ihren Schmelzpunkt und die so besonders charakteristische Lackmoïdreaction als 1.3-Dioxybenzol charakterisirt wurden.

Der in eiskaltem Wasser nicht lösliche Rückstand, welcher zum überwiegenden Theil aus Resacetophenon besteht, wird durch siedendes Wasser aufgenommen. Kocht man diese Lösung einige Minuten mit etwas Kahlbaum'scher Thierkohle, filtrirt und dampft, wenn nöthig, auf dem Wasserbade etwas ein, so krystallisirt die Verbindung nach längerem Stehenlassen in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus, die den Schmelzpunkt des 2.4-Dioxyacetophenons von 142—143° besitzen und alle sonstigen charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers zeigen. Die Ausbeute ist schlecht, was durch die hohe Temperatur der Kalischmelze zu erklären sein dürfte.

Die mit Kohlensäure übersättigte, wässrige Lösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt. Dadurch wird Phtalsäure ausgefällt, die man aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. Sie wurde identificirt durch Schmelzpunkt, Sublimation und Rhodaminreaction.

Das salzsaure Filtrat neutralisirt man mit Natriumcarbonat, verdampft das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand im Schrank längere Zeit auf 110°, pulverisirt das Salz und kocht es am Rückflusskühler gut mit absolutem Alkohol aus. Natriumacetat geht in Lösung; denn wenn man auch die alkoholische zur Trockne verdampft, einen Theil des röthlich gefärbten Rückstandes mit arseniger Säure innig verreibt und endlich das Gemisch über freier Flamme erhitzt, so tritt der betäubende, unverkennbare Geruch nach Kakodyl auf, wodurch die Abspaltung von Essigsäure in der Schmelze nachgewiesen ist.

3-*o*-Phtalylaldehydsäure-4-methyl-7-acetoxy-[1.2-benzopyron] (*α*-*o*-Phtalylaldehydsäure-*β*-methyl-umbelliferonacetat).

Mischt man die Lösungen von 1 g frisch entwässer'em Natriumacetat in 10 ccm Eisessig und von 0.5 g *α*-*o*-Phtalaldehydsäure-*β*-methyl-umbelliferon in 4 g Essigsäureanhydrid und kocht sie einige Minuten unter Rückfluss, so ist die Substanz acetylirt. Man bringt das Acetat zur Abscheidung, wenn man die Reactionsflüssigkeit mit etwas

Wasser versetzt. Das aus Eisessig einmal umkrystallisirte Rohproduct schmilzt bei 152°.

3-*o*-Phtalaldehydsäure 4-methyl-7-acetoxy-[1.2-benzopyron] ist unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin, löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester und mit schwach gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Von verdünnten kohlen-sauren und ätzenden Alkalien wird es in der Kälte nicht aufgenommen, woraus man wohl schliessen darf, dass in vorliegendem Falle die Phenolgruppe des Benzolkernes acetylirt worden ist. Die Reaction beweist, dass im Molekül keine auxochrome Gruppe vorhanden ist, im directen Gegensatz zur Muttersubstanz.

0.1536 g Sbst.: 0.3695 g CO<sub>2</sub>, 0.0507 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 65.57, H 3.82.

Gef. » 65.61, » 3.70.

3-*o*-Phtalylaldehydsäure-4-methyl-5.7-dioxy-[1.2-benzopyron] (*α*-*o*-Phtalylaldehydsäure-*β*-methyl-5-oxy-umbelliferon).

Wie mit Resorcin, so lässt sich auch in ähnlicher Weise der Phtylacetessigester (2.0 g) mit (1.1 g) Phloroglucin condensiren. Die Ausbeute am Combinationsrohproduct ist beträchtlich besser als in jenem Falle; die Krystallisation aus Alkohol ergibt ein schöneres, leicht rein zu erhaltendes Präparat. Das Umbelliferon zeigt ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das aus 1.3-Dioxybenzol gewonnene Homologe, seine gelb-orangefelbe, concentrirt-schwefelsaure Lösung fluorescirt aber nicht.

Von verdünnten Natriumcarbonatlösungen wird es leicht mit intensiv orangefelber Farbe aufgenommen und kann daraus durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt werden. Löst man es in stark verwässertem Aetzalkali, so besitzt diese Lösung zunächst dieselbe Farbe wie jene, zeichnet sich vor ihr jedoch dadurch aus, dass sie nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen auf 50°, verblasst und in ein schwaches Hellgelb übergeht; aus ihr scheidet Kohlensäure nichts aus, die Färbung wird aber fast aufgehoben. Fügt man dann Essigsäure hinzu, so entfärbt sich die Flüssigkeit zunächst völlig, und langsam entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

0.1540 g Sbst.: 0.3584 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O. — 0.0959 g Sbst.: 0.2233 g CO<sub>2</sub>, 0.0295 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 63.53, H 3.53.

Gef. » 63.47, 63.50, » 3.99, 3.45.



3-*o*-Phtalylaldehydsäure-4-methyl-7.8-dioxy-[1.2-benzopyron (*α*-*o*-Phtalylaldehydsäure-*β*-methyl-daphnetin).

Die Experimentalbedingungen beim Zusammenschluss von Phtalyl-essigester mit Pyrogallol sind dieselben wie bei der Combination mit Resorcin. Das gewonnene Rohproduct krystallisirt man für die Analyse aus Alkohol oder Eisessig um und trocknet es im Schrank bei 110°. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton und Eisessig. Seine orangegelbe, concentrirt-schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Schmp. 237°.

Das Daphnetinderivat löst sich in kalter, verdünnter Sodalauge mit rein victoria- bzw. lichtblauer Farbe auf. Leitet man Kohlensäure in die Lösung, so schlägt die Färbung nach und nach in weniger intensives Rothbraun um. Dann wird die Flüssigkeit farblos, und die angewandte Verbindung fällt unverändert wieder aus. Wendet man zum Lösen anstatt des kohlen-sauren, ätzendes Alkali an, so unterscheidet sich die Lösungs-farbe zunächst durchaus nicht von jener. Lässt man die Solution aber längere Zeit stehen, oder erwärmt man sie auf 45–50°, so wird sie heller, weit weniger farbkünftig, endlich unansehnlich, und setzt man nun Essigsäure hinzu, so fällt ein schmutzig gefärbter, jedenfalls oxydirter Niederschlag aus, wobei völlige Entfärbung eintritt. Da Kohlensäure diese Reaction nicht hervorruft, so darf man wohl annehmen, dass der Lactonring gesprengt und das *α*-Phtalaldehydsäure-*β*-methyl-daphnetin in *α*-Benzoyl-*o*-carbonsäure-*β*-methyl-daphnetin übergegangen ist.

0.241 g Sbst.: 0.562 g CO<sub>2</sub>, 0.0767 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 63.53, H 3.53.

Gef. » 63.59, » 3.57.

3-Benzyl-*o*-carbonsäure-4-methyl-7-oxy-[1.2-benzopyron]  
(*α*-Benzyl-*o*-carbonsäure-*β*-methyl-umbelliferon).

Die Combination von 5 g Benzyl-*o*-carbonsäure-[acetessigester] mit 2.2 g Resorcin wird in analoger Weise ausgeführt, wie das beim *α*-*o*-Phtalylaldehydsäure-*β*-methyl-[umbelliferon] genauer geschrieben worden ist. Der Reactionsverlauf unterscheidet sich indessen von diesem dadurch, dass die neue Verbindung bereits während des Einleitens von Salzsäure in die eisessigsäure Lösung als röthlich gefärbter, krystallinischer Körper ausfällt. Wäscht man ihn mit Wasser aus und krystallisirt ihn für die Analyse aus Alkohol um, so erhält man feine, weisse Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 283° liegt. Löst man das Rohproduct in siedendem Eisessig, so kommt es beim Er-

kalten und Stehenlassen in hexagonalen Prismen wieder heraus. Die neue Verbindung zeichnet sich dadurch aus, dass ihre verdünnte, ätzalkalisch-wässrige Lösung besonders schöne blaue Fluorescenz zeigt, die derjenigen des v. Pechmann-Duisberg'schen  $\beta$ -Methylumbelliferons ausserordentlich ähnelt. Während aber dieses Präparat sich durch Einleiten von Kohlensäure aus der kaustischen Lösung ausscheiden lässt, gelingt das bei unserem Umbelliferonderivat nicht, wegen des Vorhandenseins der Carboxylgruppe im Molekül. Dagegen ist bemerkenswerth, dass die Fluorescenz bei dieser Behandlung an Stärke abnimmt.

0.1856 g Sbst.: 0.4717 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.1582 g Sbst.: 0.4037 g CO<sub>2</sub>, 0.065 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 69.68, H 4.52.  
Gef. » 69.31, 69.59, » 4.66, 4.60.

Aufspaltung des 3-Benzyl-*o*-carbonsäure-4-methyl-7-oxy-[1.2-benzopyrons] durch 10-procentige Kalilauge.

5 g des  $\alpha$ -Benzyl-*o*-carbonsäure- $\beta$ -methyl-[umbelliferons] werden wegen des Schäumens in einem geräumigen Rundkolben mit 150 ccm 10-procentiger Kalilauge so lange am Rückflüsskühler gekocht, bis eine herausgenommene und stark mit Wasser verdünnte Probe keine Fluorescenz mehr zeigt. Dann lässt man die alkalische Flüssigkeit erkalten, stumpft den grössten Theil des Aetzkalis durch Zusatz von verdünnter Salzsäure, den Rest durch Einleiten überschüssiger Kohlensäure ab und entzieht der Lösung das abgespaltene Resorcin durch häufiges Ausschütteln mit Aether. Es wird nach der beschriebenen Methode isolirt und gereinigt und durch Ueberführung in seine Dinitroverbindung, durch Umwandlung in  $\beta$ -Methylumbelliferon beim Erwärmen mit Acetessigester und Schwefelsäure oder durch die Lakmoidreaction charakterisirt. Resacetophenon bildet sich bei dieser Art der Spaltung nicht.

Versetzt man die auf dem Wasserbade concentrirte, wässrig-doppeltkohlensäure Lösung mit genügend Salzsäure, so scheidet sich Benzylaceton-*o*-carbonsäure aus, die Bülow<sup>1)</sup> erhielt, als er Benzyl-*o*-carbonsäure-[acetessigester] mit gesättigtem Barytwasser eine halbe Stunde am Rückflüsskühler erhitzte. Krystallisirt man die Fällung aus heissem Wasser und unter Zusatz von Thierkohle um, so gewinnt man sie in feinen, weissen Nadeln, die den verlangten Schmelz-

<sup>1)</sup> Bülow. Ann. d. Chem. 236, 192 [1886].



3-Benzyl-*o*-carbonsäure-4-methyl-7-acetoxy-[1.2-benzopyron]. ( $\alpha$ -Benzyl-*o*-carbonsäure- $\beta$ -methyl-umbelliferonacetat).

Löst man 1 g des Resorcin-Condensationsproductes und 1 g frisch entwässertes Natriumacetat in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid, kocht fünf Minuten am Rückflusskühler und fügt nun etwas Wasser hinzu, so fällt nach einiger Zeit das Acetat aus. Es besitzt, aus Eisessig umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 246–247°, löst sich ausserdem noch in Aceton und Essigester und in verdünnten Soda-laugen, nicht in Ligroin und Wasser.

0.1122 g Sbst.: 0.2796 g CO<sub>2</sub>, 0.0461 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 68.18, H 4.54.

Gef. » 67.96, » 4.60.

3-Benzyl-*o*-carbonsäure-4-methyl-5.7-dioxy-[1.2-benzopyron] ( $\alpha$ -Benzyl-*o*-carbonsäure- $\beta$ -methyl-5-oxy-umbelliferon).

In die Lösung von 2 g Benzyl-*o*-carbonsäure-[acetessigester] und 1.1 g Phloroglucin in Eisessig leitet man gut getrocknetes Salzsäuregas in langsamem Strome ein. Auch hier fällt das Condensationsproduct nach kurzer Zeit krystallinisch aus. Man krystallisirt aus Alkohol um. Sein Schmelzpunkt liegt über dem Siedepunkt der Schwefelsäure. Die Verbindung löst sich ausser in Alkohol auch noch in siedendem Eisessig und in Aceton; sie ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin. Ihre gelbliche, soda-alkalische Lösung fluorescirt ganz schwach grünlich-blau.

0.1628 g Sbst.: 0.3947 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.25, H 4.29.

Gef. » 66.12, » 4.65.

3-Benzyl-*o*-carbonsäure-4-methyl-7.8-dioxy-[1.2-benzopyron]. ( $\alpha$ -Benzyl-*o*-carbonsäure- $\beta$ -methyl-[daphnetin]).

Angewandt wurden: 3 g Benzyl-*o*-carbonsäure-[acetessigester], 1.7 g Pyrogallol. gelöst in 25 cem Eisessig. Die Combination fällt schon während des Einleitens der getrockneten, gasförmigen Salzsäure aus; zur Vervollständigung der Abscheidung lässt man das Reaktionsgemisch noch 24 Stunden im Eisschrank stehen. Ausbeute: gut.

Das  $\alpha$ -Benzyl-*o*-carbonsäure- $\beta$ -methyl-[daphnetin] löst sich in Aceton, wird aber am besten für Analysezwecke aus siedendem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, wodurch man es in büschelförmig gruppirten weissen Nadeln erhält, deren Schmelzpunkt bei 259–260° liegt. Die Verbindung wird von Wasser, Aether, Benzol und Ligroin

nicht aufgenommen. Sie löst sich leicht und mit hellgelber Farbe in verdünnten Sodalaugen, woraus sie durch Kohlensäure nicht gefällt werden kann. Die Lösung wird nur entfärbt. Essigsäurezusatz scheidet das Daphnetinderivat unverändert aus.

0.1636 g Sbst.: 0.3963 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.25, H 4.29.

Gef. » 66.06, » 4.70.

#### 76. Hans H. Pringsheim: Zur Fuselölfrage.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard-Universität.]

(Eingegangen am 16. Januar 1904.)

Die auf Seite 3535 des Jahrgangs 1904 dieser Berichte erschienene Veröffentlichung von O. Emmerling: »Ueber den Ursprung des Fuselöls« veranlasst mich zu der Mittheilung, dass ich mich seit längerer Zeit mit derselben Frage beschäftige.

Aus amerikanischen Kartoffeln habe ich einen beweglichen Stäbchenbacillus isolirt, der z. Th. für die von Emmerling beobachtete Kartoffelgährung verantwortlich sein könnte. Auch von diesem Bacillus werden sterilisirte Kartoffeln unter Eutwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff vergohren, und aus der erhaltenen schleimigen Masse wird durch Wasserdampfdestillation ein Oel abgeschieden, das stark nach Amylalkohol riecht und zwischen 112—130° überdestillirt.

Die Isolirung der Bacterie gelang mir auf die folgende Weise: Mit dem Korkbohrer ausgestochene Kartoffelstücke wurden in Reagensgläser von passender Grösse gestellt und mit destillirtem Wasser bedeckt. Mehrere so gefüllte und mit Watte verschlossene Gläser wurden in den auf 35° gehaltenen Wärmeschrank gestellt. Nach einigen Tagen hatten sich {verschiedenartige Culturen entwickelt. Besonders drei Formen von Bacterien wurden beobachtet. Eine runde Kokke, die noch nicht weiter studirt wurde, ein Stäbchenbacillus, welcher in grauen, bis schwärzlichen, oberflächlichen Culturen ohne Gasentwicklung wuchs, Gelatine verflüssigte und {offenbar Bacillus mesentericus vulgatus, Flügge, war.

Die dritte Art ist unverkennbar kleiner als dieser gewöhnliche Kartoffelbacillus. Von ihr wurde die Kartoffel unter starker Gasentwicklung bald völlig verschleimt. Zu dieser Zeit machte sich der Amylalkoholgeruch deutlich bemerkbar. Diese Form bildet auf Kartoffeln bei 35° gut erkennbare Sporen, die auch durch differencirendes Färben speciell sichtbar gemacht wurden. Bei der Sporenbildung schwellen die Bacterien häufig kolbenförmig an und tragen meist zwei,