

384. Ferd. Tiemann: Schlussbemerkungen zu den vorstehenden drei Mittheilungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXVI; vorgetragen vom Verf.)

Durch die in den vorstehenden Mittheilungen beschriebenen Versuche ist dargethan, dass aus den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe Amidonitrile und aus diesen Amidosäuren dargestellt werden können.

Die dabei stattfindenden Processe verlaufen unter geeigneten Bedingungen meist ohne Bildung sehr erheblicher Mengen von Nebenproducten. Namentlich die von den Ketonen und den aromatischen Aldehyden sich ableitenden Amidonitrile sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sich ohne Schwierigkeit in die entsprechenden Amidosäuren umwandeln lassen.

Die bis jetzt untersuchten von Aldehyden abstammenden secundären Amidosäuren unterscheiden sich von den aus Ketonen dargestellten tertiären Amidosäuren durch eine geringere Löslichkeit in Wasser. Dieser Unterschied tritt zumal in der aromatischen Reihe hervor.

Die mitgetheilten Versuche zeigen ferner, dass die in den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen vorhandenen Hydroxylgruppen auch gegen Reste substituierter Ammoniak auszutauschen sind, und es erübrigt noch die dabei entstehenden Verbindungen, ebenso wie ihre Derivate in grösserer Anzahl zu untersuchen.

385. Ferd. Tiemann und W. H. Max Müller: Ueber Abkömmlinge des Hydrochinons.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXVII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Vor einigen Monaten hat der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Parrisius ¹⁾ eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher die drei von dem Resorcin sich ableitenden Dioxybenzoesäuren und unter ihnen zumal die β -Resorcylsäure, sowie deren Derivate etwas eingehender erörtert sind. Es sollten dadurch weitere Anhaltspunkte für die Erforschung derjenigen natürlich vorkommenden organischen Verbindungen geschaffen werden, welche Abkömmlinge des Resorcins sind. Aehnliche Gesichtspunkte haben uns bei Ausführung der nachstehenden Arbeit geleitet. Wir beabsichtigen, dadurch die Unterlage zu erweitern, von der aus die Feststellung der Constitution der zu dem

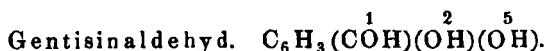
¹⁾ Diese Berichte XIII, 2354.

Hydrochinon in naher Beziehung stehenden Naturproducte in Angriff zu nehmen ist.

Die Verhältnisse gestalten sich in dem vorliegenden Falle einfacher als bei den Derivaten des Resorcins, insofern als sich von dem Hydrochinon nur eine einzige Dioxybenzoësäure ableitet. Diese Säure ist seit längerer Zeit bekannt und unter den Namen: Oxysalicylsäure, Hydrochinoncarbonsäure und Gentisinsäure, beschrieben worden, von welchen wir den letzteren gebrauchen werden.

Die Gentisinsäure hat zuerst E. Lautemann ¹⁾ durch Schmelzen von Monojodsalicylsäure mit Kaliumhydrat dargestellt. Die nämliche Verbindung ist später von P. Liechti ²⁾ sowie E. Demole ³⁾ untersucht und von P. von Rakowski und W. Leppert ⁴⁾ auch aus Bromsalicylsäure bereitet worden.

Die zuletzt genannten Forscher geben zuerst den Schmelzpunkt der Säure richtig bei 196—197° an, woraus hervorgeht, dass die von den vorher citirten Autoren gemachten Angaben sich nicht auf die völlig reine Verbindung beziehen. H. Hlasiwetz und J. Habermann ⁵⁾ haben die Gentisinsäure aus Gentisin durch schmelzendes Kali abgespalten und die so erhaltene Substanz mit der aus Salicylsäure entstehenden Dioxybenzoësäure identificirt. Wir haben uns zunächst bemüht, den Aldehyd dieser Säure kennen zu lernen.



Diese Verbindung entsteht, wenn man Hydrochinon mit einem grossen Ueberschuss von Chloroform und achtzehnprocentiger Natronlauge 6—8 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Wir haben auf 10 g Hydrochinon 550 ccm Natronlauge von der angegebenen Concentration und 100 g Chloroform angewandt. Es bildet sich dabei nicht, wie unter gleichen Umständen aus dem Resorcin ⁶⁾, ein mit Wasserdämpfen flüchtiger Dialdehyd. Man säuert das Reactionsproduct mit Schwefelsäure an, lässt langsam vollständig erkalten, trennt die Flüssigkeit durch Filtriren von dem ausgeschiedenen braunschwarzen Harze und zieht das Filtrat wiederholt mit Aether aus. Die durch Abdestilliren der grösseren Menge des Aethers concentrirten Aetherauszüge werden mit 100 ccm einer 25procentigen Lösung von saurem schwefligsauren Natrium geschüttelt, welche den gebildeten Aldehyd nebst etwas Hydrochinon aufnimmt, während in dem Aether nur unangegriffenes Hydrochinon zurückbleibt. Durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 372; CXX, 311.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 144.

³⁾ Diese Berichte VII, 1436.

⁴⁾ Ibid. VIII, 788.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXXV, 62; CLXXX, 345.

⁶⁾ F. Tiemann und L. Lewy, diese Berichte X, 2210.

Zersetzen der Bisulfitlösung mit Schwefelsäure und Ausschütteln der sauren Lösung mit Aether wird der rohe Gentisinaldehyd isolirt. Man erhält ihn so in warzen- und sternförmigen Krystallgruppen, welche von einem dunkeln Oele durchtränkt sind und, wie bereits angedeutet, noch Hydrochinon enthalten. Zur völligen Abtrennung dieser Substanz, sowie der übrigen Verunreinigungen hat man den Aldehyd zum zweiten Male in die Bisulfitverbindung überzuführen, indem man dabei die Vorsicht gebraucht, von demselben einen Ueberschuss anzuwenden. Die mit dem Aldehyd übersättigte Natriumbisulfitlösung wird danach so lange mit Aether geschüttelt, als die Aetherauszüge sich noch färben. Das Hydrochinon, sowie beigemengte Harze gehen dabei in den Aether zusammen mit kleinen Mengen des vom Natriumbisulfit nicht gebundenen Aldehyds über, während in der wässrigen Lösung die Doppelverbindung des Gentisinaldehyds mit saurem schwefligsauren Natrium zurückbleibt. Durch Zersetzen derselben mit Schwefelsäure, Ausziehen der sauren Lösung mit Aether und Verdunsten des Aethers wird der Aldehyd nunmehr in Gestalt eines braunen Oeles gewonnen, welches unter der Luftpumpe vollständig erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol unter Zusatz von Thierkohle erhält man daraus den Gentisinaldehyd in glänzenden, gelben, flachen Nadeln, welche constant bei 99° schmelzen und sich an der Luft unverändert halten.

Der Gentisinaldehyd ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform sowie Benzol und schwer löslich in Ligroïn. Seine wässrige Lösung wird durch Alkalien intensiv gelbroth gefärbt; beim Stehen der Lösung an der Luft geht diese Färbung bald in eine schmutzig braune über. Eisenchlorid ruft in wässrigen Lösungen des Gentisinaldehyds eine blaugrüne Farbenreaction hervor, welche rasch wieder verschwindet, namentlich auf Zusatz überschüssigen Eisenchlorids.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₇	84	60.87	60.72
H ₆	6	4.35	4.53
O ₃	48	34.78	—
	138	100.00.	

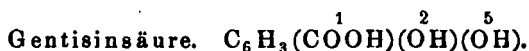
Nach kurzem Erwärmen einer alkoholischen Auflösung gleicher Molecüle von Anilin und Gentisinaldehyd wird beim Verdunsten des Alkohols die Verbindung:



in schönen, rothen, flachen Nadeln erhalten, welche in Wasser fast unlöslich sind und deren alkoholische Lösung auf Zusatz von Eisen-

chlorid eine schnell wieder verschwindende, rein grüne Farbe annimmt.

Von den sechs durch die Theorie angezeigten isomeren Dioxybenzaldehyden sind nunmehr drei bekannt, nämlich 1) der von R. Fittig und J. Remsen ¹⁾ aus dem Piperonal und von W. Haarmann und dem einen von uns ²⁾ aus dem Vanillin dargestellte Protocatechualdehyd, welcher, wie aus einer von dem einen von uns in Gemeinschaft mit P. Koppe veröffentlichten, in demselben Hefte abgedruckten Arbeit hervorgeht, auch durch Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Brenzcatechin erhalten werden kann, 2) der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit L. Lewy ³⁾ dargestellte und gemeinschaftlich mit A. Parrisius ⁴⁾ näher untersuchte β -Resorcyaldehyd und 3) der im Vorstehenden beschriebene Gentisinaldehyd.



Der Gentisinaldehyd ist durch Schmelzen mit der zehnfachen Gewichtsmenge Kaliumhydrat leicht in Gentisinsäure überzuführen. Dieselbe wird der mit Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Lösung der Schmelze durch Aether entzogen, durch Auflösen des Rückstandes vom Aetherauszuge in Wasser, Entfernen der Verunreinigungen mittelst Bleiacetat, Entbleien der vom Bleiniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung unschwer im reinen Zustande gewonnen. Die Gentisinsäure krystallisirt in weissen Nadeln, welche constant bei 196—197° schmelzen, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen, in Benzol und Chloroform aber unlöslich sind. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie zunächst glatt in Kohlensäure und Hydrochinon; erst gegen Ende der Operation treten, indem eine weitergehende Zersetzung stattfindet, sehr charakteristische, tief rothe Dämpfe auf.

Wässrige Lösungen der Gentisinsäure werden durch Eisenchlorid charakteristisch kornblumenblau gefärbt. Die Färbung geht auf Zusatz von verdünntem Ammoniak in eine schmutzig rothe über. Schwach alkalische Lösungen der Gentisinsäure färben sich bei längerem Stehen an der Luft nach und nach schön roth.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₇	84	54.55	54.29
H ₆	6	3.89	4.21
O ₄	64	41.56	—
	154	100.00.	

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLIX, 148.

²⁾ Diese Berichte VII, 620.

³⁾ Ibid. X, 2212.

⁴⁾ Ibid. XIII, 2354.

Für die Bereitung von Methylabkömmlingen des Gentisinaldehyds und der Gentisinsäure bieten sich verschiedene Wege dar; man vermag einmal zu diesen Verbindungen durch directe Methylierung des Gentisinaldehyds und der Gentisinsäure zu gelangen, man kann ferner in dem primären Methyläther des Hydrochinons an Stelle von einem Wasserstoffatom eine Aldehydgruppe resp. eine Carboxylgruppe einschieben und man kann schliesslich methylierte Gentisinsäuren durch Oxydation der methylierten Gentisinaldehyde erhalten. Wir haben, da grössere Mengen von Gentisinsäure und Gentisinaldehyd schwierig in reinem Zustande zu beschaffen sind, das leicht und in jeder beliebigen Menge zu gewinnende Monomethylhydrochinon als Ausgangsmaterial für die Darstellung der fraglichen Methylderivate benutzt.

Darstellung von Monomethylhydrochinon.

Das Monomethylhydrochinon ist zuerst von H. Hlasiwetz und J. Habermann ¹⁾ aus dem Arbutin dargestellt worden.

Die genannten Forscher haben die nämliche Verbindung auch durch Digestion von methylschwefelsaurem Kalium mit den Kaliumverbindungen des Hydrochinons, im letzteren Falle neben Dimethylhydrochinon, erhalten. Wir haben es zweckmässiger gefunden, Monomethylhydrochinon, ebenso wie schon vor uns v. Rakowsky ²⁾, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das primäre Kaliumsalz des Hydrochinons zu bereiten. Zu dem Ende werden in methylalkoholischer Lösung 50 Theile Hydrochinon mit 25.5 Theilen Kaliumhydrat und 64.5 Theilen Jodmethyl in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben digerirt, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden ist. Man verdunstet den Methylalkohol und unterwirft den Rückstand der Destillation im Dampfstrom. Dabei geht das gebildete Dimethylhydrochinon in das Destillat über und scheidet sich daraus in glänzenden, das Licht stark brechenden Krystallschuppen ab, welche bei 56° schmelzen. In dem Destillationsrückstande befindet sich neben Jodkalium ein Gemenge von Hydrochinon und Monomethylhydrochinon. Man nimmt die genannten organischen Verbindungen in Aether auf und digerirt den beim Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzol. Dieses lässt das Hydrochinon ungelöst. Das durch Absieden des Benzols aus der Lösung in Gestalt eines schwerflüssigen, braunen Oeles gewonnene rohe Monomethylhydrochinon wird der Destillation unterworfen. Bei 242° geht ein farbloses Oel über, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt und aus reinem Monomethylhydrochinon

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXXVII, 834.

²⁾ Handwörterbuch der Chemie Th. II, 520.

besteht. Durch Umkrystallisiren aus Ligoïn ist die Verbindung leicht in weissen, flachen Nadeln zu erhalten, welche bei 53° schmelzen.

Metamethoxysalicylaldehyd. $C_6H_3(COH)(OH)(O\overset{5}{CH_3})$.

Das Monomethylhydrochinon wird durch Erhitzen seiner alkalischen Lösung mit Chloroform in Metamethoxysalicylaldehyd umgewandelt. Wir haben in diesem Falle 7.5 g Monomethylhydrochinon, 750 ccm 18procentiger Natronlauge und 75 g Chloroform unter den für die Darstellung des Gentisin-aldehyds angegebenen Bedingungen aufeinander einwirken lassen.

Der Metamethoxysalicylaldehyd ist mit den Wasserdämpfen flüchtig und kann daher durch Destillation im Dampfstrom von dem unangegriffenen Monomethylhydrochinon getrennt werden. Die völlige Reinigung des Aldehyds wird durch Darstellung der Natriumbisulfitdoppelverbindung bewerkstelligt. Der aus einer wässrigen Lösung der Doppelverbindung mit verdünnter Schwefelsäure in üblicher Weise abgeschiedene Aldehyd wird als gelbes Oel erhalten, welches in einer Atmosphäre von Kohlensäure bei 247—248° unzersetzt siedet. Bei niederer Temperatur erstarrt der Aldehyd zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche sich schon bei +4° wieder verflüssigt. Der Metamethoxysalicylaldehyd besitzt einen aromatischen Geruch, welcher etwas an den des Salicylaldehyds erinnert und färbt wie dieser die Haut intensiv gelb. Als ein Abkömmling des Salicylaldehyds giebt sich die aus dem Monomethylhydrochinon dargestellte Verbindung auch dadurch zu erkennen, dass sie trocken und in Lösung auf Zusatz von Alkalien und von Ammoniak eine intensiv gelbe Farbe annimmt. Der Metamethoxysalicylaldehyd löst sich nur sehr wenig in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Eine Auflösung desselben in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid charakteristisch blaugrün gefärbt. Die Färbung verschwindet nicht alsbald wie diejenige, welche Eisenchlorid in Lösungen des Gentisin-aldehyds hervorruft und wird selbst auf Zusatz überschüssigen Eisenchlorids nicht sofort zerstört.

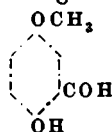
Elementaranalyse:

			Versuch		
	Theorie		I	II.	III.
C ₈	96	63.16	62.55	62.82	62.94
H ₅	8	5.26	5.32	5.48	5.44
O ₃	48	31.58	—	—	—
	152	100.00.			

Gasvolumengewichtsbestimmung, auf Wasserstoff bezogen:

Berechnet	Gefunden
76	75.75

Der Metamethoxysalicylaldehyd geht, wenn man ihn in zugeschnittenen Röhren fünf bis sechs Stunden bei 140—150° mit einem grossen Ueberschusse eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen Wasser und Salzsäure von 1.10 Vol.-Gew. digerirt, unter Abspaltung von Chlormethyl in reinen, bei 99° schmelzenden Gentisinaldehyd über und wird durch diesen Versuch als Monomethylgentisinaldehyd charakterisirt. Das Verhalten des Aldehyds gegen Alkalien, Eisenchlorid u. s. w. lässt, wie schon bemerkt, keinen Zweifel darüber, dass derselbe auch ein Derivat des Salicylaldehyds ist. Seine Constitution muss daher durch die folgende Formel



wiedergegeben werden.

A. Hantzsch ¹⁾ hat den, dem Metamethoxysalicylaldehyd analog zusammengesetzten Metaäthoxysalicylaldehyd aus dem Monäthylhydrochinon mittelst der Chloroformreaction dargestellt und in Form kurzer dicker Prismen erhalten, welche bei 51.5° zu einem bei 230° siedenden Oele schmelzen.

Das einzige leicht fassbare Product der Reaction von Chloroform auf alkalische Lösungen von Monomethylhydrochinon ist der Metamethoxysalicylaldehyd. Nach Verarbeitung sehr erheblicher Mengen von Monomethylhydrochinon haben wir aus der Flüssigkeit, aus welcher der Metamethoxysalicylaldehyd behufs Abtrennung von unangegriffenem Monomethylhydrochinon im Dampfstrom abdestillirt worden war, durch Ausziehen mit Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumbisulfidlösung, Zersetzung der Doppelverbindung und Umkrystallisiren der mit Aether ausgezogenen aldehydartigen Substanz aus Benzol einen um 135° schmelzenden, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper isoliren können. Der Umstand, dass von demselben nur äusserst geringe Mengen gebildet werden, hat uns verhindert, festzustellen, ob die fragliche Substanz ein vom Monomethylhydrochinon sich ableitender Dialdehyd ist. Ausserdem haben wir in der Flüssigkeit, aus welcher die soeben erwähnte Verbindung isolirt wurde, die Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Vanillin constatiren können, wenn wir von einem nicht völlig gereinigten Monomethylhydrochinon ausgingen, welches wiederum aus rohem, aus Anilin dargestelltem Hydrochinon bereitet worden war. Es ist das wohl ein Beweis dafür, dass bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Anilin neben Hydrochinon kleine Mengen von Brenz-

¹⁾ Diese Berichte. XIII. 3419; Journ. pr. Chem. (2) XXII, 460.

catechin entstehen. Diese sind in dem vorliegenden Falle in Monomethylbrenzcatechin (Guajacol) umgewandelt worden, aus welchem bei Einwirkung von Chloroform und Alkali Vanillin entstanden ist.

Der Metamethoxysalicylaldehyd ist isomer mit dem Vanillin; die bis jetzt bekannten Isomeren des Vanillins sollen in einer von dem einen von uns in Gemeinschaft mit P. Koppe in demselben Hefte veröffentlichten Arbeit übersichtlich zusammengestellt werden.

Condensationsproduct aus Anilin und Metamethoxysalicylaldehyd. $C_6H_3(CHN^1C_6H_5)(OH^2)(OCH_3^5)$.

Der Metamethoxysalicylaldehyd vereinigt sich, wie die übrigen Aldehyde, unter Abspaltung von Wasser mit Anilin. Zur Darstellung der fraglichen Verbindung wird 1 Theil Aldehyd mit 0.62 Theilen Anilin in alkoholischer Lösung etwa eine Stunde schwach erwärmt. Bei dem Verdunsten des Alkohols bleibt ein rothes Oel zurück, welches im luftverdünnten Raume krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Substanz in schönen, flachen, rothen Nadeln erhalten, welche bei 59° schmelzen.

Elementaranalyse:

Theorie			Versuch	
			I	II
C ₁₄	168	74.01	73.91	—
H ₁₃	13	5.72	5.76	—
N	14	6.17	—	6.42
O ₂	32	14.10	—	—
	227	100.00.		

Dimethylgentisinaldehyd. $C_6H_3(COH^1)(OCH_3^2)(OCH_3^5)$.

Der Metamethoxysalicylaldehyd geht beim Erwärmen seiner in Methylalkohol gelösten Natriumverbindung mit Jodmethyl unschwer in Dimethylgentisinaldehyd über. Zu dem Ende werden 5 Theile Metamethoxysalicylaldehyd in Methylalkohol gelöst und in die Lösung nach und nach 0.8 Theile metallischen Natriums eingetragen. Die dadurch erhaltene rothe Lösung der Natriumverbindung wird mit 5 Theilen Jodmethyl in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gekocht, bis die alkalische Reaction verschwunden ist. Man verdampft den Methylalkohol und unterwirft den Rückstand nach dem Hinzufügen von etwas Wasser der Destillation im Dampfstrom. Der gebildete Dimethylgentisinaldehyd scheidet sich aus dem milchig getrübbten Destillat nach einiger Zeit in feinen weissen Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden und im reinen Zustande bei 51° schmelzen. Die Verbindung lässt sich bei Abschluss der Luft um 270° unzersetzt übersieden. Die von dem rohen Dimethylgentisinaldehyd

abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch kleine Mengen dieses Aldehyds neben grösseren Mengen von unverändertem Metamethoxysalicylaldehyd. Man entzieht der Lösung das Gemisch durch Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Alkalilauge. Diese nimmt den Metamethoxysalicylaldehyd auf, lässt aber den Dimethylgentisinaldehyd, welcher saure Eigenschaften nicht mehr besitzt, in dem Aether zurück.

Der Dimethylgentisinaldehyd ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid giebt derselbe keine Farbenreaction, concentrirte Schwefelsäure färbt die Verbindung orangeroth. Der Dimethylgentisinaldehyd ist trocken vollständig geruchlos, bei dem Erwärmen seiner Lösung entwickelt sich aber ein Geruch, welcher an den der Kohlrüben erinnert.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	65.06	64.95
H ₁₀	10	6.02	6.23
O ₃	48	28.92	-
	166	100.00.	

Der dem Dimethylgentisinaldehyd entsprechende Diäthylgentisinaldehyd ist von A. Hantzsch ¹⁾ aus Metaäthoxysalicylaldehyd auf analogem Wege dargestellt worden. Es ist eine bei 60° schmelzende und bei 280—285° siedende, in strahlig gruppirten weissen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Dimethylgentisinsäure. $C_6H_3(COOH)(O\overset{1}{CH_3})(O\overset{2}{CH_3})(O\overset{5}{CH_3})$.

Der Dimethylgentisinaldehyd ist durch Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung leicht in Dimethylgentisinsäure überzuführen. Man vertheilt 1 Theil des Aldehyds in 50 Theilen heissem Wasser, dem man einige Tropfen Kalilauge hinzugefügt hat, und lässt in die dadurch erhaltene Emulsion allmählich eine Auflösung von 0.7 Theilen Kaliumpermanganat in 70 Theilen Wasser fliessen. Man kocht auf, damit das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat sich absetze, filtrirt und dampft das Filtrat auf ein geringes Volum ein. Auf Zusatz von Salzsäure fällt aus der concentrirten Lösung Dimethylgentisinsäure in weissen Flocken. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird die Säure in weissen, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 76° schmelzen. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether.

¹⁾ loc. cit.

Elementaranalyse:

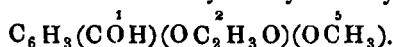
	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₉	108	59.34	59.23	59.11
H ₁₀	10	5.49	5.69	5.80
O ₄	64	35.17	—	—
	182	100.00.		

In genau mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösungen der Säure wird durch Kupfersulfat eine krystallinische, grüne, durch Bleiacetat eine krystallinische, weisse und durch Silbernitrat eine käsige, weisse Fällung hervorgerufen.

Das auf die angegebene Weise dargestellte Kupfersalz ist in Wasser nahezu unlöslich; das Bleisalz haben wir durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in prismatischen Krystallen erhalten. Das Silbersalz lässt sich auch durch Digeriren einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit gefälltem Silberoxyd bereiten. Dasselbe scheidet sich aus der vom überschüssigen Silberoxyd heiss abfiltrirten Lösung beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln aus, welche, durch Absaugen rasch von der Lösung getrennt, nach dem Trocknen bei Ausschluss des Lichtes, die nachstehende Menge Silber lieferten:

Berechnet für AgC ₉ H ₉ O ₄	Gefunden
Ag 37.37 pCt.	37.12 pCt.

Acetmetamethoxysalicylaldehyd.



Die Acetverbindung des Metamethoxysalicylaldehyds wird erhalten, wenn man auf die trockene Natriumverbindung des Aldehyds 1 Mol. Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung wirken lässt. Man löst zu dem Ende 2 Theile Metamethoxysalicylaldehyd und 0.6 Theile Natriumhydrat in Methylalkohol auf und dampft die Lösung zur staubigen Trockne. Der fein gepulverte Rückstand wird mit einer Lösung von 1.5 Theilen Essigsäureanhydrid in wasserfreiem Aether unter häufigem Umschütteln vier bis fünf Stunden in Berührung gelassen. Man schüttelt hierauf die ätherische Lösung kurze Zeit mit Wasser, verdampft den Aether und destillirt den Rückstand im Dampfstrom. Dabei geht der unveränderte Metamethoxysalicylaldehyd in das Destillat, während die gebildete Acetverbindung im Destillirkolben zurückbleibt. Sie wird durch Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren des beim Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstandes aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Der Acetmetamethoxysalicylaldehyd krystallisirt in zarten, weissen Nadeln, welche unschwer löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol,

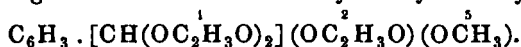
sowie Aether sind. Die Verbindung wird aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und schmilzt im reinen Zustande bei 63°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₁₀	120	61.86	61.56	61.80
H ₁₀	10	5.15	5.41	5.37
O ₄	64	32.99	—	—
	194	100.00.		

Der Acetmetamethoxysalicylaldehyd wird durch Alkalien mit grösster Leichtigkeit entacetylirt. Der demselben analog zusammengesetzte Acetmetaäthoxysalicylaldehyd ist von A. Hantzsch¹⁾ aus dem Metaäthoxysalicylaldehyd dargestellt worden. Der Acetmetaäthoxysalicylaldehyd krystallisirt in bei 69° schmelzenden Nadeln.

Essigsäureacetmetamethoxysalicylaldehyd.



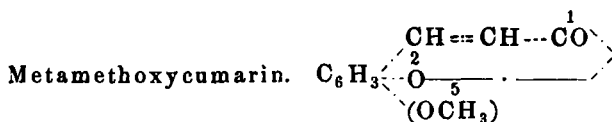
Die Aldehyde verbinden sich bekanntlich mit Essigsäureanhydrid zu, nach der allgemeinen Formel: R---CH(OC₂H₃O)₂ zusammengesetzten Substanzen. Eine derartige Verbindung des Acetmetamethoxysalicylaldehyds lässt sich durch directes Erhitzen von Metamethoxysalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid darstellen.

Wir haben auf 2 Theile des Aldehyds 12 Theile Essigsäureanhydrid angewandt und das Gemisch sechs Stunden lang in lebhaftem Sieden erhalten. Das erkaltete ölige Reactionsproduct wird mit Wasser behandelt, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen. Man nimmt das dabei ungelöst bleibende Oel in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit einer Lösung von Natriumbisulfit, in welche der nicht weiter veränderte Acetaldehyd übergeht. Bei dem Abdestilliren des Aethers bleibt nunmehr ein gelbes Oel zurück, das nach einiger Zeit zu concentrisch gruppirten Nadeln erstarrt. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Füllen mit Wasser wird die Verbindung im reinen Zustande erhalten. Sie schmilzt bei 69—70°, ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Substanz prächtig orangeroth.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₁₄	168	56.76	56.61
H ₁₆	16	5.40	5.78
C ₇	112	37.84	—
	296	100.00.	

¹⁾ loc. cit.



Wenn man bei dem Digeriren des Metamethoxysalicylaldehyds mit Essigsäureanhydrid Natriumacetat hinzufügt, so geht der Aldehyd in metamethoxylirtes Cumarin über.

Bebufs Darstellung dieser Verbindung wird ein Gemisch aus 2 Theilen Metamethoxysalicylaldehyd, 3 Theilen gepulverten und entwässerten Natriumacetats und 5 Theilen Essigsäureanhydrid fünf Stunden in gelindem Sieden erhalten. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wird mit Wasser behandelt, wobei sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel abscheidet. Die ätherische Lösung desselben schüttelt man zunächst mit Natriumbisulfidlösung, um unveränderte Aldehyde zu entfernen, und danach mit einer verdünnten Sodalösung, um vorhandene Spuren von nicht weiter condensirter Acetometamethoxycumarsäure, abzutrennen. Die so behandelte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers ein allmählich erstarrendes braunes Oel. Dasselbe wird mit Wasser ausgekocht. Aus der beim Erkalten sich milchig trübenden Flüssigkeit scheidet sich das gebildete Metamethoxycumarin erst nach längerem Stehen in weissen tafelförmigen Blättchen ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Zusatz von Alkohol bei dem Umkrystallisiren ist zu vermeiden, da dadurch die Krystallisation der Verbindung verlangsamt wird.

Das Metamethoxycumarin schmilzt bei 103° , ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Substanz riecht, namentlich wenn man sie erhitzt, deutlich nach Cumarin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C_{10}	120	68.18	67.81	67.89	67.98
H_8	8	4.54	4.33	4.61	4.72
O_3	48	27.28	—	—	—
	176	100.00.			

Das Metamethoxycumarin ist isomer mit dem von C. L. Reimer¹⁾ und dem einen von uns dargestellten Methylumbelliferon, welches, wie später angestellte Versuche²⁾ ergeben haben, paramethoxylirtes Cumarin ist. Beide Verbindungen verhalten sich dem Cumarin ähnlich. Der eine von uns beabsichtigt, hierauf gelegentlich einer Untersuchung

¹⁾ Diese Berichte XII, 996.

²⁾ Ferd. Tiemann und A. Parrisius, diese Berichte XIII, 2871.

über die Isomeren des Umbelliferons, welche zur Zeit im Berliner Universitäts-Laboratorium ausgeführt wird, zurückzukommen.

Metamethoxysalicylsäure. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})^1(\text{OH})^2(\text{OCH}_3)^5$.

Der Acetmetamethoxysalicylaldehyd ist durch Oxydation mit einer verdünnten Chamaeleonlösung in Acetmetamethoxysalicylsäure umzuwandeln. Wir haben die auf diese Weise entstehende Acetsäure nicht isolirt, sondern durch Erhitzen mit Natronlauge alsbald in Metamethoxysalicylsäure umgewandelt. Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt:

Man vertheilt 1 Theil Acetmetamethoxysalicylaldehyd in 100 Theilen auf 70—80° erwärmten und mit Essigsäure schwach angesäuerten Wassers und lässt in die dadurch erhaltene Emulsion allmählich eine Auflösung von 6.54 Theilen Kaliumpermanganat einfließen. Man filtrirt von dem sich bei gelindem Erwärmen absetzenden Mangansuperoxydhydrat, versetzt das Filtrat mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction erhitzt kurze Zeit und filtrirt nochmals, wenn sich auf Zusatz der Natronlauge von Neuem kleine Mengen von Mangansuperoxydhydrat abgeschieden haben. Die erhaltene, mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit giebt an Aether die gebildete Metamethoxysalicylsäure ab. Um aus der ätherischen Lösung vorhandene Spuren von dem entsprechenden Aldehyd zu entfernen, wird dieselbe mit einer verdünnten Natriumbisulfatlösung geschüttelt. Die so behandelte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers nahezu reine Metamethoxysalicylsäure, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, langen Nadeln erhalten wird. Die reine Verbindung schmilzt bei 142°; sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid hellblau gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	57.14	57.07 pCt.
H ₈	8	4.76	5.15 -
O ₄	64	38.10	— -
	168	100.00.	

Aus einer mit Ammoniak genau neutralisirten, wässerigen Lösung der Säure wird durch Silbernitrat ein in feinen weissen Nadeln krystallisirendes Silbersalz und durch Bleiacetat ein weisses, krystallinisches Bleisalz gefällt. Das Silbersalz zersetzt sich unter Abscheidung von Silber, wenn man es bei 100° trocknet.

Die Metamethoxysalicylsäure ist bereits von G. Körner und G. Bertoni¹⁾ durch Ueberleiten trockner Kohlensäure über Mono-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 848; Ann. di chim. medicin 1881, 65.

methylhydrochinonnatrium bei 220—225° dargestellt und unter dem Namen Methylhydrochinonameisensäure beschrieben worden. Die Eigenschaften der von uns untersuchten Säure stimmen mit denen überein, welche die genannten Forscher angeben.

A. Parrisius und der eine von uns haben vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht¹⁾, dass alle den Rest $C_6H_3(COH)(OH)(OH)---$ enthaltenden Abkömmlinge des Salicylaldehyds dadurch ausgezeichnet sind, dass sie die Haut gelb färben, sowie selbst durch Ammoniak und kaustische Alkalien intensiv gelb gefärbt werden, dass sie mit Eisenchlorid charakteristische Farbenreactionen geben und mit Wasserdämpfen meist flüchtig sind. In derselben Abhandlung ist betont worden²⁾, dass die den Rest $C_6H_3(COOH)(OH)(OH)---$ der Salicylsäure enthaltenden Säuren von den damit isomeren Abkömmlingen der Para- und Metaoxybenzoesäure dadurch unterschieden sind, dass die ersteren mit Eisenchlorid intensiv blaue, blauviolette, rothviolette oder rothe Farbenreactionen geben, während gleiche Farbenerscheinungen in Lösungen der letzteren Säuren nicht eintreten. Wir glauben an dieser Stelle nochmals hervorheben zu sollen, dass das Verhalten der hierbei in Frage kommenden, aus dem Hydrochinon dargestellten Derivate des Salicylaldehyds und der Salicylsäure ebenfalls in Uebereinstimmung mit der früher gefolgerten allgemeinen Regel steht.

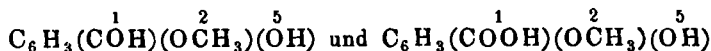
Die folgende Zusammenstellung soll die Beziehungen übersichtlich veranschaulichen, in welchen die durch die vorstehende Untersuchung bekannt gewordenen nächsten Abkömmlinge der Gentisinsäure zu dieser und zu einander stehen:

<p>Gentisinaldehyd</p> $C_6H_3(COH)(OH)(OH)$ <p>Schmelzp. 99°.</p>	<p>Gentisinsäure</p> $C_6H_3(COOH)(OH)(OH)$ <p>Schmelzp. 196—197°.</p>
<p>Metamethoxysalicylaldehyd</p> $C_6H_3(COH)(OH)(OCH_3)$ <p>Schmelzp. + 4°, Siedep. 247—248°.</p>	<p>Metamethoxysalicylsäure</p> $C_6H_3(COOH)(OH)(OCH_3)$ <p>Schmelzp. 142°.</p>
<p>Acetmetamethoxysalicylaldehyd</p> $C_6H_3(COH)(OC_2H_5O)(OCH_3)$ <p>Schmelzp. 63°.</p>	
<p>Dimethylgentisinaldehyd</p> $C_6H_3(COH)(OCH_3)(OCH_3)$ <p>Schmelzp. 51°.</p>	<p>Dimethylgentisinsäure</p> $C_6H_3(COOH)(OCH_3)(OCH_3)$ <p>Schmelzp. 76°.</p>

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2861.

²⁾ Ibid. XIII, 2880.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass von den durch die Theorie angedeuteten Methylabkömmlingen des Gentisinaldehyds und der Gentisinsäure ein Methylabkömmling des Gentisinaldehyds, sowie der demselben entsprechende Methylabkömmling der Gentisinsäure zur Zeit noch unbekannt sind. Die Zusammensetzung der beiden fraglichen Verbindungen würde durch die nachstehenden Formeln:



auszudrücken sein. Die erstere Substanz müsste als Orthomethoxymethoxybenzaldehyd, die zweite als Orthomethoxymethoxybenzoesäure bezeichnet werden. Da nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen bei partieller Methylierung dihydroxylierter aromatischer Substanzen der Wasserstoff einer in der Meta- oder Parabeziehung zur Kohlenstoffseitenkette stehenden Hydroxylgruppe früher als der Wasserstoff einer in der Orthostellung zur Kohlenstoffseitenkette stehenden Hydroxylgruppe durch Methyl ersetzt wird, war wenig Hoffnung vorhanden, die beiden fraglichen Verbindungen durch partielle Methylierung von Gentisinaldehyd und Gentisinsäure darzustellen. Wir haben daher versucht, dieses Ziel durch partielle Entmethylierung von Dimethylgentisinaldehyd zu erreichen, dabei aber bis jetzt ebenfalls nicht das gewünschte Resultat erhalten.

386. Ferd. Tiemann und F. Streng: Ueber die Constitution des Orcins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXVIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Das Orcin ist von G. Vogt und A. Henninger¹⁾ durch Schmelzen einer Chlortoluolsulfosäure mit Kaliumhydrat künstlich dargestellt worden.

Aus dieser Umwandlung geht unzweifelhaft hervor, dass das Orcin ein Dioxytoluol ist.

Schon Vogt und Henninger haben vermuthet, dass die beiden Hydroxylgruppen des Orcins zu einander und zu der Methylgruppe in der Metabeziehung stehen; aber diese Vermuthung stützt sich auf keine, die Frage nach der Constitution des Orcins endgültig entscheidenden Versuche.

Das analoge Verhalten des Orcins und Resorcins gegen die meisten Reagentien, z. B. gegen Eisenchlorid, Chlor, Brom, Salpeter-

¹⁾ Diese Berichte V, 326. — Ann. Chem. Pharm. CLXV, 363. — Ann. chim. phys. XXVII, 129. — Bullet. soc. chim. XVII, 541. — Compt. rend. LXXIV, 1107.