

in siedendem Wasser schwer lösliches Silbersalz, dessen Silbergehalt mit dem des cinnamylameisensauren Silbers übereinstimmte:

	Berechnet	Gefunden
$C_{10}H_7O_3$	61.84	— pCt.
Ag	38.16	38.23. -

Im Allgemeinen scheint die Säure wenig beständig zu sein. Die Lösungen der Alkalisalze trüben sich schon in der Kälte bei längerem Stehen und lassen deutlich den Geruch nach Benzaldehyd hervortreten. Schon früher erwähnten wir, dass bei der Darstellung der Cinnamylameisensäure, speciell beim Erwärmen des Amids mit verdünnten Alkalien stets ein Geruch nach aromatischen Aldehyden sich bemerkbar mache, den wir damals einem partiellen Zerfallen der Salze in Zimmtaldehyd und Alkalicarbonat zuschrieben, der aber tatsächlich wohl nur durch eine theilweise Spaltung der Säure in Bittermandelöl und Brenztraubensäure bedingt war.

481. L. Claisen: Zur Kenntniss des Benzoylbromids.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. November.)

Bezüglich des Benzoylbromids liegen nur wenige Angaben vor. Nach Liebig und Wöhler¹) entsteht es als weiche, bräunliche, leicht schmelzbare, blätterig krystallinische Masse beim Vermischen von Brom und Benzaldehyd. Später erhielt es Paternò²) zugleich mit Benzaldehyd und Aethyl- und Benzylbromid bei der Einwirkung von Brom auf Aethylbenzyläther; nach seiner Beschreibung ist es eine weisse, blätterige Krystallmasse, die bei 80° schmilzt und bei 220—250° unter partieller Zersetzung siedet. Auch durch Destillation von Chlorbenzoyl über Bromkalium soll sich, wie manche Lehrbücher angeben, das Bromid darstellen lassen.

Keine einzige dieser Angaben ist richtig. Beim Destilliren von Benzoylchlorid über Bromkalium bildet sich keine Spur des Bromids; in dem Destillat ist, wie man sich durch Siedepunkts- und Halogenbestimmung leicht überzeugen kann, nur unverändertes Benzoylchlorid enthalten. Als ebenso unrichtig erweisen sich auch die von Liebig und Wöhler und von Paternò gemachten Angaben, wenigstens bezüglich der Zusammensetzung des von ihnen erhaltenen Produktes; dasselbe ist gar kein Benzoylbromid, sondern eine Doppelverbindung von diesem mit Benzaldehyd, die, wie ich im Folgenden zeigen werde,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 8, 266.

²⁾ Gazz. chim. ital. I, 586.

viel leichter und reiner durch direkte Vereinigung des Aldehyds mit dem Bromid erhalten werden kann.

Da somit das Benzoylbromid auf den bisher angegebenen Wegen nicht zu erhalten ist, versuchte ich es auf andere Weise, zunächst durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Benzoësäure darzustellen.

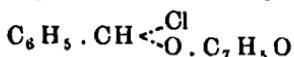
Die Umsetzung verläuft indess ziemlich träge, und erst nach längerem Erwärmen erhält man eine von freiem Brom tief dunkelroth gefärbte, hauptsächlich bei 200—220° siedende Flüssigkeit, ein Gemisch von Phosphoroxybromid und Benzoylbromid, die sich wegen ihrer naheliegenden Siedepunkte nicht vollständig von einander trennen lassen. Viel leichter lässt sich der Körper mittelst Phosphortribromid nach folgendem Verfahren bereiten. Vorher geschmolzene und dann fein gepulverte Benzoësäure (3 Mol.) wird mit Phosphortribromid (2 Mol.) übergossen und das Gemisch am Rückflusskühler erwärmt; nach Auflösung der Benzoësäure erfolgt eine gelinde, leicht zu regulirende Reaktion, während deren Ströme von Bromwasserstoff entweichen und phosphorige Säure als gallertartige Masse sich abscheidet. Nach etwa viertelstündigem Erwärmen destillirt man ab, zweckmässig im Vacuum, um Zersetzung der rückständigen, phosphorigen Säure zu vermeiden. Das Destillat, bei gewöhnlichem Druck rektifizirt, lässt zunächst etwas Phosphortribromid, dann als Hauptfraktion eine bei 210—220° siedende, farblose Flüssigkeit übergehen, aus der man durch nochmaliges Destilliren reichliche Mengen reinen, bei 217—220° siedenden Benzoylbromids erhält. Aus 500 g Benzoësäure konnten nach diesem Verfahren gegen 400 g Bromid (Sdp. 215—220°) gewonnen werden.

Die Analyse ergab folgende, mit der Formel $C_7H_5O \cdot Br$ übereinstimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	45.41	45.60 pCt.
H	2.70	2.93 -
Br	43.24	43.49 -

Das Benzoylbromid ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die ohne Zersetzung bei 218—219° (Thermometer ganz in Dampf) siedet und ein specifisches Gewicht von 1.5700 (bei 15°) besitzt. Bei starkem Abkühlen (—24°) erstarrt es zu einer kompakten, weissen, prismatisch-kristallinischen Masse, deren Schmelzpunkt nicht weit unter 0° zu liegen scheint, da nach mehrstündigem Stehen in Eiswasser nur ein geringer Anteil geschmolzen war. In seinem Verhalten gleicht es dem Benzoylchlorid, ist aber zersetlicher und raucht stärker an der Luft wie dieses; mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, geräth es bald in lebhaftes Sieden, während Benzoylchlorid unter diesen Verhältnissen nur eine ganz gelinde Erwärmung hervorruft.

Aus diesen Angaben ergiebt sich die völlige Verschiedenheit dieses Körpers von dem Liebig - Wöhler'schen und Paternò'schen „Benzoylbromid“, und in der That zeigten mehrere Analysen sowohl des aus Benzaldehyd, wie aus Aethylbenzyläther dargestellten, übrigens schwer rein zu erhaltenden Produktes, dass dessen Bromgehalt bedeutend (fast um die Hälfte) niedriger war, wie der des wirklichen Benzoylbromids. Zur richtigen Erkenntniß seiner Zusammensetzung führte mich endlich eine Notiz von Laurent und Gerhardt¹⁾, wonach bei der Einwirkung von Chlor auf Benzaldehyd nicht stets direkt Benzoylchlorid, sondern bisweilen als intermediäres Produkt ein Körper $C_{14}H_{11}ClO_2$, offenbar ein Benzylidenchlorobenzoat:



erhalten wird. Bei analoger Zusammensetzung des festen, bromhaltigen Produktes sollte sich dieses dann wohl durch direkte Vereinigung von Benzaldehyd und Benzoylbromid darstellen lassen. In der That braucht man nur äquivalente Mengen beider Substanzen zu vermischen und in einer verschlossenen Flasche stehen zu lassen, so findet bald merkliche, bis zu etwa 40° sich steigernde Erwärmung statt, dann scheiden sich an den Wandungen schöne, klare, flächenreiche Krystalle ab, und nach einigen Tagen ist das Ganze zu einer kompakten, keine Spur von Oel mehr einschliessenden Krystallmasse erstarrt. Die Brombestimmung des vorher aus Petroläther umkristallisierten Produktes zeigte, dass in der That die erwartete Doppelverbindung $C_{14}H_{11}BrO_2$ entstanden war.

Aus siedendem Petroläther umkristallisiert, bildet dieses Benzylidenbrombenzoat schöne, farb- und geruchlose, dicktafelige und kurzprismatische, bei $69-70^\circ$ schmelzende Krystalle, die sich in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht, in Petroläther nur in der Siedhitze lösen. Die Krystalle sind wenig beständig; an der Luft werden sie bald matt, beginnen zu rauchen und nach Benzaldehyd und Benzoylbromid zu riechen, während zugleich der Schmelzpunkt immer höher, schliesslich bis zu 120° , steigt. Selbst im Exsiccator unterliegen sie (wohl durch Oxydation des Benzaldehyds) einer raschen Zersetzung; nur unter einer Schicht Petroläther in gut verschlossenen Flaschen lassen sie sich unverändert aufbewahren. Beim Destilliren spaltet sich der Körper in seine Componenten; er beginnt bei etwa 195° zu sieden, bis 200° geht hauptsächlich Benzaldehyd, von da ab bis 220° wesentlich Benzoylbromid über; nach einiger Zeit erstarrt das Gesamtdestillat wieder zu der festen Doppelverbindung. — Diese Eigenschaften entsprechen im Wesentlichen denen des Paternò-

¹⁾ Compt. rend. des trav. de Chim. 1850, S. 128.

schen Produktes, dessen etwas höherer Schmelz- und Siedepunkt sich wohl durch partielle Umwandlung in Benzoësäure erklären dürfte. —

Auch mit verschiedenen anderen Aldehyden und Ketonen scheint sich Benzoylbromid leicht zu verbinden, am leichtesten mit Aceton, das mit jenem vermischt bald zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt. Versuche, das Bromid an Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung anzulagern, ergaben dagegen ein negatives Resultat; so wurde ein Gemisch von Fumarsäureäther und Benzoylbromid erst einige Stunden auf 100°, nachher auf 160° erhitzt, ohne dass Vereinigung beider Körper stattfand.

462. Rudolph Müller: Ueber Methyläthylessigsäure und Oxy-myristinsäure im ätherischen Oel der Früchte von Angelica Archangelica L.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 28. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die ätherischen Oele sind in neuerer Zeit vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen und haben diese Arbeiten wiederholt zu interessanten Resultaten geführt. Während unter den sauerstoffhaltigen Oelen eine grössere Anzahl ihren Sauerstoffgehalt der Anwesenheit von Aldehyden, Säuren, Ketonen oder auch Phenolen verdankt, sind nur in verhältnismässig wenigen Oelen zusammengesetzte Aether gefunden worden. Das Oel von *Gaultheria procumbens* stand in dieser Richtung lange isolirt, bis im Jahre 1869 Zincke und später van Renesse fanden, dass das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum Sphondylium* und *giganteum* und von *Pactinaca sativa* zum grössten Theil aus den Essigsäure- und Buttersäureestern des Hexyl- und Oktylalkohols bestehen. Weitere Untersuchungen von Gutzeit und Möslinger¹⁾ lehrten, dass auch ihre Methyl- und Aethylester, sowie auch Ester der Caprinsäure bis zu Laurinsäure vorhanden waren.

Unter solchen Umständen lag es nahe in den ätherischen Oelen anderer Umbelliferen ähnliche Verhältnisse vorauszusetzen. Das Vorkommen der Angelica- und Baldriansäure in der Wurzel von *Angelica Archangelica L.* liess die Anwesenheit dieser Säuren oder ihrer Ester auch in dem ätherischen Oel der Früchte vermuten, welches bisher noch nicht untersucht worden war. Auf Veranlassung und unter Leitung des Professor Poleck trat ich an diese Untersuchung heran

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 344 und 185, 26.