

chonindibromids wirklich als chemisch verschieden erweisen, so würde damit die Existenz zweier Doppelbindungen wahrscheinlich werden.

Aus dem Verhalten des Apocinchens und seiner Derivate geht nun ferner hervor, dass in den China-Alkaloïden ausserhalb des Chinolinrestes noch ein zweiter aromatischer Rest vorhanden ist. Theilweise hydrierte aromatische Verbindungen verhalten sich nun, wie v. Baeyer¹⁾ bei den Hydrophthalsäuren nachgewiesen hat, wie ungesättigte Verbindungen der Fettreihe, sofern sie ebenso leicht Brom addiren. Man könnte hiernach annehmen, dass der zweite Benzolrest im Chinin und Cinchonin in theilweiser hydrierter Form enthalten ist, worauf auch sonst manche Beobachtungen hindeuten.

Indessen reicht augenblicklich das thatsächliche Material noch nicht aus zur Entscheidung der Frage, ob in den China-Alkaloïden die jedenfalls vorhandene, ausserhalb des Chinolinrestes befindliche, leicht sprengbare Doppelbindung einem ungesättigten Rest der Fettreihe oder, was uns wahrscheinlicher dünkt, einem theilweise hydrierten Benzolkern angehört.

Hrn. Karl Bernhart, der uns bei den beschriebenen Versuchen auf das Eifrigste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank.

München, den 12. August 1887.

531. G. Eigel: Beitrag zur Kenntniss der Paracumarsäure.

[Mittheilung aus dem I. chem. Univers.-Labor. zu Berlin No. DCLXXXVII.]

(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 25. Juli.)

W. Will²⁾ hat aus dem Naringenin durch Behandlung mit Kalilauge eine Säure erhalten, welche er als Paracumarsäure entsprach. Es war wünschenswerth die aus dem Glykosid gewonnene Säure und ihre Derivate mit Paracumarsäure und deren Derivaten anderen Ursprungs zu vergleichen.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Will habe ich eine grössere Menge Paracumarsäure dargestellt, dabei die Methoden der Darstellung dieses Körpers, welche bis jetzt bekannt geworden sind, näher studirt

¹⁾ von Baeyer, diese Berichte XIX, 1804. — Vergleiche auch das analoge Verhalten des Dihydronaphthalins gegen Brom (Bamberger und Lotter, diese Berichte XX, 1705).

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1311; XX. 294.

und wie ich glaube zum Theil vervollkommenet und eine Reihe von Derivaten der bis jetzt wenig bekannten Säure dargestellt. Ich gebe in folgendem kurz die Resultate dieser Untersuchung ¹⁾).

Die bekannten Methoden der Darstellung von Paracumarsäure sind die aus Aloë von Hlasiwetz, die aus Paroxybenzaldehyd von Tiemann und Herzfeld und die aus Paradiazozimmtsäure von Gabriel.

Darstellung der Paracumarsäure:

I. Aus Aloë.

Die Darstellung der Paracumarsäure aus Aloë geschieht nach Hlasiwetz ²⁾ durch ein- bis zweistündiges Kochen von Aloë mit der doppelten Menge Wasser und dem zehnten Theil concentrirter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten wird die wässrige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harze durch Abgiessen befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Dieses Verfahren änderte er späterhin ab, indem er zunächst den grössten Theil des Harzes durch Zusatz von Bleizucker entfernte, das Filtrat mit Schwefelsäure entbleite, dann erst die nunmehr helle Flüssigkeit mit der nöthigen Menge Schwefelsäure kochte und nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Aether ausschüttelte. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten Paracumarsäure, welche jedoch noch stark mit einem wasserlöslichen Harze verunreinigt ist. Als Ausbeute an diesem Rohproduct giebt Hlasiwetz 1 Procent an. Er reinigte dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und zuletzt, nach Entfärbung mittelst Thierkohle, aus heissem Wasser.

Es gelang mir, durch eine Aenderung des Verfahrens zu wesentlich grösseren Ausbeuten an Paracumarsäure zu gelangen. Danach wurden je 2.5 Kilo Aloë mit 5 Kilo Wasser und 400 g concentrirter Schwefelsäure zwei Stunden in einer Schaaale in lebhaftem Sieden erhalten unter Ersatz des verdunstenden Wassers. Die Colatur setzte nach dem Erkalten eine grosse Menge eines pechartigen Harzes ab. Die wässrige Flüssigkeit wurde decantirt und der Rückstand nochmals mit 2 Kilo Wasser ausgekocht. Die nach dem Erkalten vereinigten Colaturen, gegen 6 Kilo, wurden alsdann auf den dritten Theil eingedampft und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb die Paracumarsäure in gelben mit wenig Harz verunreinigten Krystallen. Die Ausbeute dieses Rohproductes betrug 37.5 g, also 1.5 pCt. der angewandten Aloë. Die so dargestellte Säure wurde mittelst reinem kohlensaurem Baryt in

¹⁾ Siehe auch Inaugural-Dissertation, Erlangen 1887.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 31.

das wasserlösliche Barytsalz verwandelt, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und durch Salzsäure zersetzt. Die nach dem Erkalten durch Filtration gesammelte Säure lieferte nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser 33.0 g. Sie ist nur noch schwach gelblich gefärbt, zeigt die bei der Naringeninsäure beobachtete Eigenschaft, aus verdünnter Lösung beim langsamen Abkühlen wasserhaltig in langen Nadeln, aus concentrirter heisser Lösung wasserfrei in derben Warzen zu krystallisiren und schmilzt bei 206°.

Die zur Gewinnung der Paracumarsäure angewandte Aloë war die gewöhnliche Cap-Aloë. Obige Versuche wurden mit einigen anderen Aloë-Sorten wiederholt.

Socotrina-Aloë, von Gehe & Cp. als echt bezogen, lieferte keine wesentlich grösseren Mengen an Paracumarsäure, während Barbadoes-Aloë gegen 1.8 pCt. an Rohproduct der Säure ergab.

II. Aus Paroxybenzaldehyd.

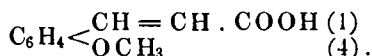
Die Synthese der Zimmtsäure aus Benzaldehyd nach Perkin übertrugen Tiemann und Herzfeld¹⁾ auf Oxybenzaldehyde und gelangten so zum Cumarin und zur Paracumarsäure. Diese Condensation bewirkten sie in der Weise, dass 8 Theile des Natriumsalzes des Paroxybenzaldehydes mit 5 Theilen entwässertem essigsäuren Natrium und 20 Theilen Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt wurden. Durch Behandeln mit Wasser gelangten sie zur Acetylparacumarsäure, die durch Erwärmen mit Kalilauge zersetzt wurde. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich alsdann die bei 206° schmelzende Paracumarsäure aus. Eine Angabe in Betreff der Ausbeute ist nicht vorhanden. Diese synthetische Darstellung wiederholte ich und fand, dass die Ausbeute dabei 25 pCt. des angewandten Paroxybenzaldehyds betrug. Eine viel beträchtlichere Menge, nämlich 70 pCt. des angewandten Aldehyds erhielt ich durch zwölfstündiges Erhitzen von 5 Theilen Paroxybenzaldehyd mit 8 Theilen entwässertem essigsäuren Natrium und 10 Theilen Essigsäureanhydrid in einem geschlossenen Rohr auf 175°. Der ganze Rohrinhalt wurde alsdann einige Zeit mit Kalilauge gekocht und die Paracumarsäure durch Salzsäure abgeschieden. Vom beigemengten Aldehyd wurde sie durch Lösen in Aether und Ausschütteln mit einer wässrigen Natriumbisulfidlösung getrennt. Der Schmelzpunkt der einmal umkrystallisirten Säure betrug 206°. Eine Ausbeute von 52 pCt. des Paroxybenzaldehydes wurde erhalten durch 24stündiges Erhitzen obigen Gemenges im Paraffinbade auf 120—130°. Nach meinen Erfahrungen ist somit die Condensation im geschlossenen Rohre vorzuziehen.

¹⁾ Diese Berichte X, 65.

III. Aus Paradiazozimmtsäure.

Diese wurde von Gabriel ¹⁾ beim Erwärmen der Paradiazozimmtsäure mit Wasser beobachtet. Die Darstellung der Paracumarsäure nach dieser Methode ist jedoch eine wenig einladende; auch ist es schwierig zu grösseren Mengen zu gelangen, da zur Erzielung guter Ausbeuten nur je 1.0 g Amidozimmtsäure in die Diazoverbindung übergeführt werden soll, wie schon Gabriel angiebt. Trotzdem stellte ich die Paracumarsäure auch nach dieser Methode dar. Die gewonnene Säure wurde durch Ueberführung in das Barytsalz gereinigt. Der Schmelzpunkt betrug nach dem Umkrystallisiren 206°. Die Ausbeuten waren unbefriedigend.

Darstellung der Methylparacumarsäure:



Dieselbe stellte Perkin ²⁾ zuerst durch Condensation aus Anisaldehyd, essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 175° dar. Auch hier fehlt jegliche Angabe der Ausbeute und der Mengenverhältnisse.

Durch zwölfstündiges Erhitzen von 10 Theilen Anisaldehyd, 5 Theilen geschmolzenem essigsaurem Natrium und 15 Theilen Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 175—180° wurden 5.6 g Methylparacumarsäure erhalten, was einer Ausbeute von 56 pCt. des angewandten Anisaldehyds entsprach. Wurden jedoch gleiche Theile Anisaldehyd und essigsaures Natrium mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid ebenso condensirt, so betrug die Ausbeute 7.0 g Methylparacumarsäure, d. s. 70 pCt. des Anisaldehyds. Die Methylparacumarsäure wurde stets so gewonnen, dass man den Röhreninhalt mit einem Ueberschuss von kohlsaurem Natrium und wenig Wasser verrieb, den noch vorhandenen Anisaldehyd durch einen Wasserdampfstrom entfernte, den erkalteten Rückstand filtrirte und die letzten Spuren von Anisaldehyd durch Ausschütteln mit Aether entfernte. Die durch gelindes Erwärmen vom Aether befreite Flüssigkeit ergab auf Zusatz von Salzsäure die Methylparacumarsäure als rein weissen Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisirt schmolz dieselbe bei 169°.

Die mit der Methylparacumarsäure identische Methylnaringeninsäure wurde von Will ³⁾ durch Verseifen des aus der Naringeninsäure mit Jodmethyl und Aetzkali gewonnenen neutralen Aethers dargestellt. Die Methylierung der Naringeninsäure am Rückflusskühler ist eine recht umständliche Arbeit. Erst nach zehnmaliger Wieder-

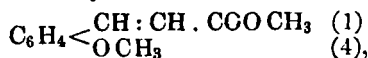
¹⁾ Diese Berichte XII, 2301.

²⁾ Jahresber. f. Chem. 1877, 72.

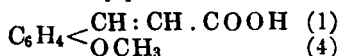
³⁾ Diese Berichte XX, 300.

holung der Operation wurden 70 pCt. des neutralen Aethers erhalten. Es musste ausserdem stets der erhaltene Aether entfernt werden, ehe man zu einer Wiederholung der Methylierung schritt. Dieses umständliche Verfahren wurde dadurch vereinfacht, dass man ein Molekül Naringeninsäure (11.0 Theile) mit 2 Molekülen Aetzkali (5.6 Theile) und 2 Molekülen Jodmethyl (14.2 Theile) mit wenig Methylalkohol eine Stunde im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzte; alsdann betrug die Ausbeute 72 pCt. der angewandten Naringeninsäure. Dieser neutrale Aether lieferte beim Verseifen mit Aetzkali und Uebersättigen mit Salzsäure quantitative Ausbeuten von Methylnaringeninsäure.

Wurde an Stelle von Naringeninsäure die aus Aloë dargestellte Paracumarsäure methyliert, so entstand annähernd dieselbe Menge von Methylparacumarsäuremethylether



welcher beim Verseifen Methylparacumarsäure



lieferte, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 169° schmolz.

Analyse der Methylnaringeninsäure:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.40	67.47	67.28 pCt.
H	5.62	6.00	5.99 „

Wurde der neutrale Methylnaringeninsäuremethylether mit Natronlauge verseift, so schied sich das ziemlich schwer lösliche Natriumsalz der Methylnaringeninsäure ab, welches durch Absaugen und Waschen mit wenig Wasser rein erhalten wurde. Das lufttrockene Salz enthält kein Krystallwasser und entspricht der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$.

	Gefunden	Berechnet
Na	11.76	11.5 pCt.

Aus der Methylparacumarsäure stellte Perkin¹⁾ durch Einwirkung von Natriumamalgam die entsprechende Hydrosäure dar, die als eine Methylparoxyphenylpropionsäure bezeichnet werden kann. Er erhielt dieselbe aus kochendem Wasser in federartigen bei 101° schmelzenden.

Die entsprechende Hydromethylnaringeninsäure entstand ebenso, durch Einwirkung von Natriumamalgam im Ueberschuss auf eine alkoholische Lösung der Methylnaringeninsäure. Die Reaction wurde durch Erwärmen unterstützt. Nach zwölfstündigem Stehen und Ab-

¹⁾ Jahresbericht für Chem. 1877, 792.

dunsten des Alkohols unter Wasserzusatz wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der Aetherlösung lieferte, aus Wasser umkrystallisirt, prachtvolle federartige Krystalle, die bei 101.5° schmolzen. Dieselben zeigten eine geringe Färbung und wurden durch Ueberführung in ihr Natriumsalz rein weiss erhalten. Diese Säure krystallisirte alsdann nicht mehr in federartigen Krystallen, sondern in langen weissen Nadeln, die bei 102° schmolzen.

Meine Vermuthung, dass vielleicht die eine dieser Krystallformen eine wasserhaltige Säure darstellt, hat sich nicht bestätigt. Beide Formen entsprechen einer wasserfreien Säure, und ich kann die beiden Krystallformen nur einer geringen Verunreinigung zuschreiben. Ausserdem muss ich noch bemerken, dass die zum Vergleiche aus Paracumarsäure dargestellte Hydromethylparacumarsäure nur in den bei 101.5° schmelzenden federartigen Krystallen erhalten werden konnte.

Analyse der Hydromethylnaringeninsäure:

Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$	Gefunden
C 66.67	66.62 pCt.
H 6.68	6.95 „

Zur weiteren Identificirung der Säure stellte ich einige Salze dar.

Silbersalz der Hydromethylnaringeninsäure.

Dasselbe wurde als weisser Niederschlag erhalten durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Verdampfen eines Ueberschusses des letzteren und Fällen mit Silbernitratlösung.

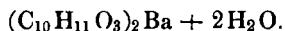
Das erhaltene Silbersalz ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, dagegen schwer löslich in heissem Wasser. Es konnte aus heisser wässriger Lösung in kleinen Nadeln erhalten werden. Das lufttrockne Salz ist lichtbeständig und enthält kein Krystallwasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}AgO_3$	Gefunden
Ag 37.63	37.56 pCt.

Baryumsalz der Hydromethylnaringeninsäure.

Wird kohlenaurer Baryt mit einer heissen wässrigen Lösung der Säure gekocht, so lange noch Kohlensäure entweicht, so entsteht eine wässrige Lösung von hydromethylnaringeninsaurem Baryt, die eingedampft, beim Erkalten würfelförmige Krystalle liefert.

Dieselben sind zusammengesetzt nach der Formel:

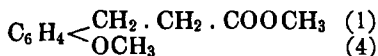


Wasserbestimmung:

0.7717 g lufttrockne Substanz gaben beim Trocknen auf 100° 0.0504 g Wasser ab.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba + 2H_2O$		
H_2O	7.27	6.99 pCt.
Gefunden		Berechnet
Ba	27.68	27.65 pCt.

Um zu dem Methyläther dieser Hydromethylnaringeninsäure



zu gelangen, wurden mehrere Versuche angestellt. Eine directe Methylierung der Säure durch Salzsäure in methylalkoholischer Lösung ergab nur geringe Mengen des neutralen Aethers, ebensowenig führte ein Versuch, den ungesättigten neutralen Aether durch Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur in die gesättigte Verbindung überzuführen, zum Ziel, da bei der Einwirkung von Natriumamalgam die Hauptmenge des Aethers verseift wurde. Quantitative Ausbeuten wurden durch Methylierung der Hydronaringeninsäure erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden 1 Molekül (3 Theile) Hydronaringeninsäure mit 2 Moleküle (2 Theile) Aetzkali und 2 Moleküle (3.5 Theile) Jodmethyl unter Zusatz von wenig Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde auf 140° erhitzt.

Der Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser vom Methylalkohol befreit, es schied sich dabei ein Oel aus. Die ganze Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Schicht abgetrennt und wiederholt mit stark verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten ein Oel, welches, da es nicht gelang, dasselbe krystallisirt zu erhalten, der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Die Hauptmenge ging dabei zwischen $265-270^\circ$ über. Durch Abkühlen dieser Fraction auf 0° erstarrte sie sofort zu einer strahligen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt der Krystalle betrug 38° .

Eine Analyse ergab die Reinheit dieses Aethers.

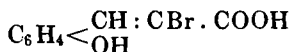
Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$		Gefunden
C	68.04	67.96 pCt.
H	7.22	7.51

Der diesem Aether entsprechende Hydromethylparacumarsäuremethyläther war noch nicht dargestellt, so dass ich denselben zum Vergleiche des obigen Aethers gewinnen musste. Ich erhielt ihn genau nach obiger Vorschrift aus Hydroparacumarsäure und fand Siedepunkt wie Schmelzpunkt übereinstimmend.

Die Identität der Naringeninsäure mit der Paracumarsäure giebt sich also auch durch die Uebereinstimmung der beiden vorher beschriebenen Verbindungen zu erkennen.

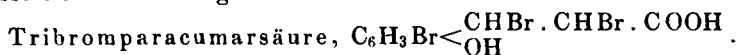
Einwirkung von Brom auf Paracumarsäure.

Eine Dibromparacumarsäure konnte trotz mannichfach veränderten Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. Als Grund dieser Thatsache wurde die äusserst geringe Beständigkeit dieser Säure erkannt. Die wasserfreie Paracumarsäure ist nur in geringen Spuren in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform löslich. Es wurde deshalb die Bromirung durch Anreiben der Säure mittelst einer dieser Flüssigkeiten und Zusatz der berechneten Menge (1 Molekül) Brom versucht. Das gebildete Bromproduct löste sich nunmehr auf. Wurde das Lösungsmittel darauf im Vacuum verdunstet, so trat stets eine Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein, und es hinterblieb ein schmieriges Product. In einer Lösung von absolutem Aether wurde 1 Molekül Brom addirt und es konnten durch Abblasen des Lösungsmittels mit Hülfe eines Luftstromes farblose Krystalle erhalten werden, die wohl ein Dibromadditionsproduct sein konnten. Sie schmolzen bei $97-101^{\circ}$ und gaben beim Trocknen fortwährend Bromwasserstoff ab. Eine Brombestimmung zeigte, dass beim Trocknen eine Zersetzung eingetreten war. Die Brombestimmung ergab 14.93 pCt. Brom, während die Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix} CHBr. \\ OH \end{smallmatrix} CHBr. COOH$ einen Gehalt von 49.38 pCt. Brom verlangt und die Formel



einem solchen von 32.92 pCt. Brom entspricht.

Zu einem besseren Resultate gelangt man unter Anwendung von Brom im Ueberschuss auf Paracumarsäure; dabei entsteht unter Bromwasserstoff-Entwicklung eine



Dieselbe wurde auf verschiedene Weise erhalten.

Nach der einen Methode wurde trockne Paracumarsäure in Eisessig gelöst und mit einem Ueberschuss von Brom versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entwickelte sich alsdann Bromwasserstoff und beim Erkalten schieden sich gelbliche Krystalle aus, die nach dem Absaugen der Mutterlauge und nach dem Waschen mit Eisessig nur noch wenig gefärbt waren. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurden sie rein weiss. Ueber Aetzkali und schliesslich über concentrirter Schwefelsäure getrocknet schmolzen die Krystalle bei 187° . Ein Versuch, die Bromirung in absolutem Aether vorzunehmen, gelang nicht, da sich das gebildete Product stets beim Verdunsten unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzte. Einen anderen Verlauf nahm jedoch die Reaction, wenn die wasserfreie Paracumarsäure in wenig absolutem Aether gelöst wurde und auf dieselbe Brom, in Chloroform gelöst,

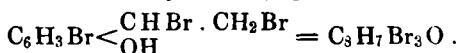
im Ueberschusse einwirkte. Wird alsdann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, so verdunstet zunächst der Aether und beim Erkalten scheidet sich die in Chloroform schwerer lösliche Säure aus. Durch Absaugen und Abwaschen mit wenig Chloroform wurde sie weiss und durch Umkrystallisiren aus demselben in Nadeln erhalten, die bei 188° schmolzen.

Analyse:

	Ber. für $C_9H_7Br_3O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	26.80	26.45	26.75 pCt.
H	1.76	2.22	2.00 »
Br	59.55	60.01	59.54 »

Wird Tribromparacumarsäure mit einer alkoholischen Aetzkallilösung übergossen, so findet eine heftige Reaction statt, wobei unter Abscheidung von Bromkalium sich die Flüssigkeit roth färbt. Verdünnt man nun mit demselben Volumen Wasser und neutralisirt nach dem Erkalten mit Salzsäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit lange Nadeln ab, die die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Dieselben sind ein wenig gefärbt, werden jedoch bei einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein weiss und schmelzen bei 108° . Sie sind zu betrachten als ein

Tribromparavinylphenol,

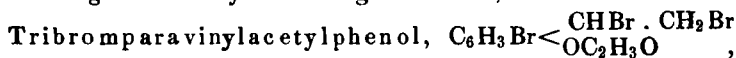


Analyse:

	Ber. für $C_8H_7Br_3O$	Gefunden	
C	26.74	26.65	pCt.
H	1.95	1.77	»
Br	66.85	66.87	»

Dieselbe Substanz konnte noch bequemer erhalten werden, indem man direct Brom auf trockene Paracumarsäure unter Verreiben in einem Mörser einwirken liess und das Product mit alkoholischer Kalilauge, wie oben beschrieben, behandelte.

Dass dieser Körper eine Phenolhydroxylgruppe enthält, zeigt die Entstehung einer Acetylverbindung. Dieselbe,



wurde durch Erwärmen von Acetylchlorid mit der vorhergehenden Verbindung erhalten. Beim Erkalten krystallisirte diese Verbindung aus. Aus Alkohol umkrystallisirt stellte sie bei 94° schmelzende Nadeln dar. Die Analyse stimmte auf obige Formel:

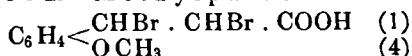


Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_9Br_3O_2$	Gefunden
C	29.92	29.74 pCt.
H	2.24	2.04 „
Br	59.85	— „

Da die Versuche zur Gewinnung einer Bibromparacumarsäure nur negative Resultate ergeben hatten, so wurden dieselben mit der Methylparacumarsäure wiederholt, in der Voraussetzung, dass die

Bibrom - Methylparacumarsäure,



beständiger sei. Dies hat sich in der That bestätigt.

Werden gleiche Moleküle reiner bei 169° schmelzender Methylparacumarsäure und Brom (auf 1.1 Theil Säure 1 Theil Brom) in Chloroform gelöst, so entfärbt sich die Flüssigkeit.

Das Lösungsmittel konnte nicht auf dem Wasserbade verdunstet werden, da eine Bromwasserstoffentwicklung die Zersetzung des Körpers anzeigte. Wurde dasselbe jedoch mit Hülfe eines Luftstromes abgeblasen, so wurden farblose Krystalle erhalten, die auf einem Filter gesammelt und mit Chloroform gewaschen wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt beim raschen Erhitzen bei 149° , beim langsamen Erhitzen unter Zersetzung bei 168° .

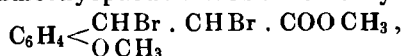
Die über conc. Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde einer Analyse unterworfen. Dieselbe zeigt, dass auch diese Säure nicht sehr beständig ist, da sie schon bei wenig erhöhter Temperatur leicht Bromwasserstoff abspaltet.

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2O_3$	Gefunden
C	35.50	36.07 pCt.
H	2.96	3.26 „
Br	47.34	46.77 „

Der Methyläther dieser Säure, der

Bibrommethylparacumarsäuremethyläther,



wurde unlängst von Valentini¹⁾ dargestellt, indem er den durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung der Methylparacumarsäure in Methylalkohol erhaltenen neutralen Aether in einer Lösung von Chloroform mit einem Molekül Brom versetzte. Er erhielt so den bei 118° schmelzenden Bibromäther.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 16, 1886, 8, 399.

Um auch dieses Derivat der Paracumarsäure mit dem entsprechenden der Naringensäure zu vergleichen, stellte ich durch Einwirkung von Brom (1.6 Theilen) auf Methylnaringensäuremethyläther (1.92 Theilen) in einer Lösung von Chloroform einen Bibrommethylnaringensäuremethyläther dar. Er zeigte genau dieselben Eigenschaften, wie der von Valentini dargestellte Bibromäther, ist in Aether und Chloroform ziemlich löslich, kann aus beiden Lösungsmitteln umkrystallisirt werden und wird schon durch Wasser zersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°.

Analyse:

Berechnet für $C_{11}H_{12}Br_2O_3$	Gefunden
Brom 45.45	45.44 pCt.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den Bibromäther konnte die Entstehung zweier Säuren nachgewiesen werden; die eine ist in heissem Wasser löslich und schmilzt bei 158—168°; die andere ist in heissem Alkohol löslich und schmilzt bei 127—132°. Beide krystallisiren in Nadeln. Einem Studium dieser beiden Säuren musste ich vorläufig entsagen, da dasselbe eine grössere Menge des Bibromäthers erforderte und mein Material ziemlich erschöpft war.

Eine merkwürdige Umwandlung erleidet die Bibrommethylparacumarsäure durch wässrige Kalilauge.

Während die entsprechende Orthoverbindung Methylbromcumarinsäure und schliesslich Methylcumarilsäure unter Abspaltung von 1 resp. 2 Molekülen Bromwasserstoff liefert, wird hier 1 Molekül Bromwasserstoff und 1 Molekül Kohlensäure abgespalten, und es bildet sich ein

Bromparavinylnisol,



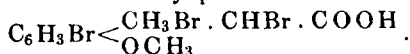
Dasselbe stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 54.5° schmelzende Blättchen dar, die einen angenehmen Geruch und Geschmack nach Anis und Fenchel besitzen. Mit Wasserdämpfen ist das Product flüchtig und konnte somit direct durch Erwärmen der Bibrommethylparacumarsäure mit 30 pCt. Kalilauge unter gleichzeitigem Durchleiten eines Wasserdampfstromes erhalten werden. Schon im Kühler erstarrte das Oel zu Blättchen, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 54.5° schmolzen. Wurde die alkoholische Mutterlauge eingedampft, so hinterblieb wenig eines flüchtigen Oeles, dessen geringe Menge zu einer Analyse nicht ausreichte. Auch das Filtrat der in der Vorlage gesammelten Flüssigkeit ergab, mit Aether ausgeschüttelt, nur Spuren eines Rückstandes. Als charakteristische Reaction zeigt die Substanz beim Behandeln mit kalter conc. Schwefelsäure eine Rothfärbung.

Analyse:

Ber. für C_9H_9BrO	Gefunden
C 50.70	50.39 pCt.
H 4.23	4.73 »
Br 37.56	37.53 »

Wirkt Brom im Ueberschuss auf eine Lösung von Methylparacumarsäure in Chloroform ein, so entsteht

Tribrommethylparacumarsäure.



Dieselbe wird am besten dargestellt, indem man die Methylparacumarsäure mit Chloroform zu einem dünnen Brei verreibt, in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und so lange eine concentrirte Lösung von Brom in Chloroform zusetzt, bis die Flüssigkeit sich zu färben beginnt. Es ist alsdann eine vollständige Lösung eingetreten, und beim Erkalten scheidet sich die Tribromparacumarsäure in kleinen Krystallen ab, die mit Chloroform gewaschen wurden. Aus Chloroform oder Aether umkrystallisirt, stellen sie bei 162^0 schmelzende Nadeln dar, die von Wasser und Alkohol zersetzt werden.

Analyse:

Ber. für $C_{10}H_9Br_3O_3$	Gefunden
C 28.78	28.66 pCt.
H 2.16	2.81 »
Br 57.55	57.61 »

Auch diese Säure lieferte, mit wässriger, 30procentiger Kalilauge erwärmt, eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, die jedoch nicht mehr den Geruch und den Geschmack nach Anis zeigte. Die Darstellung geschah ebenso, wie bei der Bibrommethylsäure angegeben wurde. Die im Kühler erstarrten Krystallblättchen schmelzen, aus Alkohol umkrystallirt, bei 75^0 .

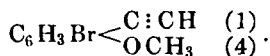
Eine Brombestimmung ergab die Formel für ein Bromparacetylen-anisöl von der Zusammensetzung C_9H_7BrO .

Brombestimmung:

Ber. für C_9H_7BrO	Gefunden
Br 37.91	37.95 pCt.

Es ist also durch die Einwirkung von Aetzkali ein Austritt von 1 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Bromwasserstoff erfolgt.

Die Formel obiger Verbindung entspricht der Constitution



Als ein Acetylderivat musste diese Verbindung mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen Niederschlag bilden.

Derselbe wurde in der That erhalten durch Lösen des Acetylenproductes in Alkohol und Zusatz einer alkoholischen Kupferchlorür-ammoniaklösung, besitzt eine grünlichgelbe Farbe und verpufft beim Erhitzen schwach.

Die bei der Einwirkung von Brom auf Orthocumarsäure und Methylorthocumarsäure entstehenden Producte hat Perkin¹⁾ eingehend studirt; dieselben entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Bromproducten der Parareihe, zeigen jedoch ein verschiedenes Verhalten gegen Kalilauge.

Während die Orthoderivate zunächst Cumarilsäuren und diese erst durch Destillation mit Aetzkalk Cumarone liefern, so spalten die Paraderivate sofort schon Kohlensäure ab, und es entstehen dabei keine Cumarone, sondern Phenolderivate.

Berlin, den 12. August 1887.

532. H. v. Pechmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Es scheint, namentlich im Hinblick auf die Ausführungen von Raschig²⁾, eine allgemeine Reaction an Stickstoffgebundener Hydroxyle zu sein, unter dem Einfluss von schwefliger Säure in Sulfogruppen überzugehen. Diese Annahme findet auch in dem Verhalten der Isonitrosoverbindungen gegen schweflige Säure Bestätigung.

Lässt man schweflige Säure in Form eines sauren Alkalisalzes bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Nitrosoverbindung, z. B. Benzaldoxim einwirken, so tauscht letzteres seine Hydroxylgruppe gegen den Schwefelsäurerest aus, während gleichzeitig ein zweites Molekül Bisulfit additionell gebunden wird, was eine Verwandlung der doppelten Kohlenstoff-Stickstoffbindung in die einfache zur Folge

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1870, 368 und Transact. 39, 416.

²⁾ Diese Berichte XX, 587.