

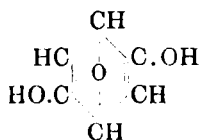
product in grünschimmernden Nadeln, deren Eigenschaften fast völlig mit denen des entsprechenden Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-methoxy-[1.4-benzopyranols] übereinstimmten, indessen, trotz mannigfacher Abänderung der Versuche, in einer für die Analyse nicht zureichenden Menge.

Gegen Reductionsmittel verhält sich das 7.8-Dioxyderivat in derselben Weise, wie das beim 7-Oxypyranol genauer beschrieben worden ist.

276. W. Feuerstein: Ueber das Vorkommen des Maltols in den Nadeln der Weisstanne (*Abies alba* Mill.).

(Eingegangen am 1. Juni 1901).

Brand¹⁾ hat gezeigt, dass beim Röstprocesse des Malzes das Condensat der Röstdämpfe einen wohlcharakterisirten Körper — von ihm »Maltol« genannt — enthält. Für diese Verbindung wurde von ihm die Bruttoformel $C_6H_8O_3$ aufgestellt und die Vermuthung ausgesprochen, ihr könnte die Structur:



zuertheilt werden.

Kiliani und Bazlen²⁾ führten dann Brand's Untersuchung über das Maltol weiter fort. Durch die Darstellung einbasischer Salze und einer Monobenzoylverbindung haben diese Forscher die aufgetellte Bruttoformel bestätigt, gleichzeitig aber, was sie auch hervorheben, Brand's Constitutionsformel des Maltols als nicht zutreffend erkannt.

Dieser Verbindung bin ich nun an einem ganz anderen Orte begegnet: die Nadeln der überall verbreiteten Weisstanne enthalten Maltol und zwar in einer Menge (bis 0.5 pCt.), die mit Leichtigkeit erlaubt, daraus grössere Materialmengen an diesem interessanten Stoffe sich zu verschaffen.

Die Gewinnung des Maltols aus dieser Quelle ist eine überaus einfache.

Die frischen Nadeln der Weisstanne, die in den Monaten April und Mai gesammelt waren — von Holzstücken befreit —, werden bei einer Temperatur von 30–40° getrocknet, möglichst fein gemahlen und mit der 4- bis 5-fachen Menge Wasser übergossen. Man mischt die Masse

¹⁾ Diese Berichte 27, 806 [1894].

²⁾ Diese Berichte 27, 3115 [1894].

zu einem homogenen Brei durch und lässt unter häufigem Umrühren 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Alsdann wird durch ein Leinentuch colirt, der Filtrerrückstand ausgepresst und die erhaltene, bräunlich rothe Flüssigkeit durch Papier filtrirt. Aus dem Filtrate lässt sich das Maltol mit Aether extrahiren, indessen ist die Anwendung von Chloroform vorzuziehen. Man schüttelt mit diesem Lösungsmittel 3–4 Male im Scheidetrichter aus, wobei ein zu starkes Schleudern der Flüssigkeiten zu vermeiden ist, und destillirt die gesammte Chloroformlösung auf ein kleines Volumen ab. Als bald nach dem Erkalten beginnt eine reichliche Krystallisation von rothgefärbten nadelförmigen Gebilden. Man lässt indessen das Lösungsmittel vollkommen eindunsten und reinigt den mit rothem Harze durchtränkten Krystallkuchen durch Krystallisation aus wenig absolutem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle. Nach 2- bis 3-maligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel erhält man die Substanz im Zustande vollkommener Reinheit.

Das so erhaltene Präparat stellt compacte, anscheinend prismatische Krystalle vor, die bei 159° constant schmelzen und einen angenehmen, besonders beim schwachen Erwärmen auftretenden, caramelartigen Geruch besitzen.

	Im Mittel
Gef. C 57.56, 57.56, 57.45, 57.48	57.51.
H 5.07, 5.07, 5.15, 5.10	5.10.

Brand hat für sein Maltol gefunden:

Gef. C 57.3, 57.2. H 5.18, 5.10.

Berechnet für die Verbindung $C_6H_6O_3$: C 57.13, H 4.76.

Aus verdünntem Alkohol werden lange, seidenglänzende, dünne Nadeln erhalten. Mit Jod und Natronlauge wird momentan Jodoform abgeschieden. Eisenchlorid bewirkt eine rothviolette Färbung, die auf Alkoholzusatz nicht verschwindet. In Natronlauge farblos löslich; die Lösung bräunt sich rasch.

Die Zusammensetzung, die Eigenschaften und Reactionen stimmen mit den Angaben der citirten Autoren vollkommen überein, und auch der directe Vergleich mit einem Maltolpräparate, welches ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Professor Kiliani verdanke, zeigte eine vollständige Identität der beiden Verbindungen.

Die Benzoylirung des Maltols (aus den Tannennadeln) wurde nach Deninger's ¹⁾ Benzoylirungsmethode ausgeführt. 1 Mol.-Gew. Maltol wurde in Pyridin aufgelöst, unter starker Kühlung mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid allmählich versetzt und nach einstündigem Stehen im Eis in Wasser gegossen. Die als bald erstarrende Fällung, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, ergab, aus verdünntem Alkohol umkrystalli-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1322 [1885].

sirt, schöne weisse Nadeln, die bei 114–115° schmolzen und folgende Zahlen lieferten:

$C_{13}H_{10}O_4$. Ber. C 67.82, H 4.35.

Gef. » 67.76, » 4.64.

Kiliani und Bazlen haben für Benzoylmaltol gefunden:

C 68.00, H 4.48;

sie geben den Schmelzpunkt etwas höher, bei 115–116°, an. Beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure tritt der Geruch nach Benzoësäureester auf¹⁾.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

277. R. Stoermer und B. Kahlert:

Ueber die Aufspaltung des Cumarons zum *o*-Oxyphenyläthylalkohol und die Synthese des Hydrocumarons.

(IX. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 30. Mai 1901.)

Vor einigen Jahren ist es C. Harries²⁾ gelungen, das Sylvan mittels methylalkoholischer Salzsäure zum Aldehyd der Lävulinsäure und das Furfuran zum Tetramethylacetal des Succindialdehyds³⁾ aufzuspalten. Die für das Cumaron in Aussicht gestellten Versuche in gleicher Richtung, die zum *o*-Oxyphenylacetaldehyd führen mussten, haben offenbar nicht zum Ziele geführt, da das gegen starke Säuren sehr empfindliche Cumaron beim Erhitzen mit Salzsäure verharzt.

Nach den Untersuchungen von Kraemer und Spilker⁴⁾ sollte das Cumaron dagegen gegen Aetzkali äusserst beständig sein, sodass es ohne Veränderung mit wässriger wie alkoholischer Lauge gekocht werden konnte und selbst von schmelzendem Kali unangegriffen blieb. Diese Angaben sind heute nur noch mit Einschränkungen aufrecht zu erhalten. Schon vor zwei Jahren hat der Eine von uns mit K. P. Gräler⁵⁾, nachdem die Umsetzung des 1-Chlorcumarons mit alkoholischem Kali ziemlich glatt zur *o*-Oxyphenylessigsäure geführt hatte, das Cumaron selbst mit dem gleichen Mittel aufgespalten, ohne dass damals die verschiedenartigen Producte mit Sicherheit hätten gedeutet werden können. Die Versuche hatten gezeigt, dass neben alkalilös-

¹⁾ Auf das Vorkommen des Maltols in anderen Coniferen soll weiter gefahndet werden.

²⁾ Diese Berichte 31, 37 [1898].

³⁾ Diese Berichte 31, 46 [1898] und Chem.-Zeitung 1900, 857.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 78 [1890]. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 313, 79 [1900].