

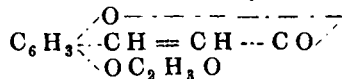
Nun weiss man, dass das Coniin in der That ein secundäres Amin ist, und dass es bei der Oxydation in Buttersäure übergeht. Unterwirft man das basische Rohproduct, welches durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Butylenbromid entstanden ist, der fractionirten Destillation, so destillirt, nachdem das Crotonylamin übergegangen ist, bei etwa 160° ein basisches Oel über, dessen Geruch in auffallender Weise an den des Coniins erinnert. Versuche, aus diesem sehr complexen Oele, welches allem Anscheine nach erhebliche Mengen von Dicrotonylamin enthält, eine reine Verbindung zu gewinnen, sind bisher gescheitert. Die Hoffnung, auf diesem Wege Coniin darzustellen, ist gleichwohl eine zweifelhafte, da einige der Eigenschaften, welche für das Coniin charakteristisch sind, an dem fraglichen Oele nicht wahrgenommen werden konnten.

Das Studium dieser Verbindung ebenso wie die Darstellung des Methylcrotonylamins selbst soll indessen wieder aufgenommen werden, sobald mir grössere Mengen von Crotonylamin zur Verfügung stehen.

242. Ferd. Tiemann und C. L. Reimer: Ueber das Umbelliferon und einige seiner Derivate.

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

Bei Gelegenheit einer Untersuchung von Derivaten des Resorcyaldehyds hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Lewy¹⁾ nachgewiesen, dass dieser Aldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein acetoxyliertes Cumarin



umgewandelt wird, welches die gleiche procentische Zusammensetzung wie Acetumbelliferon hat und damit auch insofern übereinstimmt, als beide Verbindungen in Lösung blaue Fluorescenz zeigen und durch Erhitzen mit Alkalilauge schliesslich in Resorcin übergeführt werden.

Das Acetumbelliferon ist von Hlasiwetz und Kachler²⁾ dargestellt worden, welche über seine Eigenschaften kaum mehr als das soeben Angeführte mitgetheilt haben.

Die Frage nach der Identität oder Verschiedenheit des vorhin erwähnten Acetoxycumarins und des Acetumbelliferons konnte mithin nur durch einen genauen experimentellen Vergleich beider Verbindungen entschieden werden.

Hr. Lewy und der Eine von uns haben das synthetisch dargestellte Acetoxycumarin vorläufig als β -Acetumbelliferon bezeichnet,

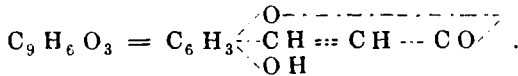
¹⁾ Diese Berichte X, 2215.

²⁾ Ebendasselbst IV, 550.

weil daraus bei der Einwirkung verdünnter Alkalien nicht Umbelliferon, sondern ein durchaus verschiedener Körper entstand; ein Umstand, welcher gegen die obige Identität zu sprechen schien.

Wir haben diese Untersuchung wieder aufgenommen.

Umbelliferon



Dasselbe lässt sich leicht und in beliebiger Menge durch trockne Destillation eines alkoholischen Extractes von Galbanumharz darstellen. Man erhält dabei ein nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Destillat, aus welchem das Umbelliferon durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird.

Die Verbindung scheidet sich bei dem Erkalten des wässerigen Auszuges in nahezu reinem Zustande ab und ist durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser von den letzten Spuren anhaftender fremder Substanzen zu befreien. Das so dargestellte Umbelliferon bildet feine weisse Nadeln, welche sich in ca. 100 Theilen siedenden Wassers lösen, in kaltem Wasser kaum, in Aether schwer und in Alkohol leicht löslich sind. Die völlig reine Substanz schmilzt bei 223—224°, nicht, wie Zwenger¹⁾ angiebt, erst bei 240° und zeigt beim Erhitzen einen an Cumarin erinnernden Geruch.

Das Umbelliferon ist sehr beständig gegen Säuren; es löst sich z. B. leicht in concentrirter Schwefelsäure und kann in dieser Lösung auf über 100° erhitzt werden, ohne eine wesentliche Zersetzung zu erleiden; auf Zusatz von Wasser fällt immer die unveränderte Substanz wieder aus. Die Auflösung des Umbelliferons in Schwefelsäure zeigt im hohen Grade blaue Fluorescenz.

Wenn nun einerseits die grosse Beständigkeit des Umbelliferons Säuren gegenüber bemerkenswerth ist, so verdient andererseits die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung durch Alkalien hervorgehoben zu werden.

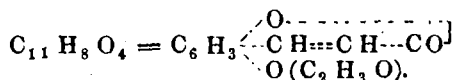
Umbelliferon wird von kalter Alkalilauge leicht aufgenommen, aber aus dieser Lösung durch Schwefelsäure, Salzsäure, Kohlensäure u. s. f. nur dann unverändert gefällt, wenn man eine Temperaturerhöhung sorgfältig vermeidet und das Alkali nur kurze Zeit einwirken lässt. Wenn man dagegen die Flüssigkeit einige Minuten auf 60—70° erwärmt, so entsteht beim Durchleiten von Kohlensäure kein Niederschlag mehr, und nach Zusatz von Salzsäure scheiden sich derbe Krystalle eines Körpers ab, welcher in Wasser löslicher als das Umbelliferon ist und bei höherer Temperatur unter Zersetzung schmilzt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXV, 16.

Das Umbelliferon hat die Elemente von einem Molecül Wasser addirt und ist dadurch in eine Verbindung umgewandelt worden, welche in demselben Verhältniss zum Umbelliferon, wie die Orthocumarinsäure zum Cumarin steht. Wir schagen vor, die neue sich vom Umbelliferon ableitende Säure Umbellsäure zu nennen, weil diese Bezeichnung nach demselben Princip, wie die des entsprechenden Derivates des Cumarins gebildet ist. Allerdings ist der Name Umbellsäure von Hlasiwetz und Grabowski¹⁾ bereits an eine um zwei Atome Wasserstoff reichere Säure vergeben worden, welche sie bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Umbelliferon erhalten haben; wir glauben hiervon absehen zu können, weil die von den genannten Forschern beschriebene Verbindung sich bei der von uns weiter geführten Untersuchung als ein Gemenge unserer Umbellsäure mit der wasserstoffreicheren Säure herausgestellt hat, und nennen die letztere Hydroumbellsäure, um die Analogie in der Nomenclatur der einander entsprechenden Derivate des Cumarins und Umbelliferons vollständig zu wahren.

Es ist nicht ganz leicht, von der obigen Umbellsäure, welche durch überschüssiges Alkali sofort weiter zersetzt wird, grössere Mengen in reinem Zustande zu gewinnen; die mit der Verbindung angestellten Versuche sind noch nicht abgeschlossen; die Beschreibung der Säure soll daher einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Acetumbelliferon.



Das Umbelliferon geht bei dem Erhitzen mit Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid unschwer in sein Acetderivat über, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol von Spuren gleichzeitig gebildeter, harzartiger Producte getrennt werden kann. Das reine Acetumbelliferon ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer selbst in heissem Wasser, schmilzt genau bei 140° und verhält sich in jeder Beziehung, wie die von Lewy und dem Einen von uns aus dem Resorcylaldehyd bereitete Verbindung. Die Identität beider Körper ist somit erwiesen und das Umbelliferon als ein sich vom Resorcin ableitendes Oxy-cumarin charakterisirt.

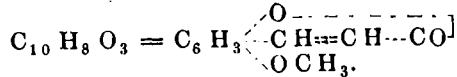
Die leichte Zersetzbarkeit des Umbelliferons durch alkalische Agentien erklärt, wesshalb Lewy und der Eine von uns diese Verbindung nicht durch Erhitzen ihres Acetylderivats mit Alkalilauge erhalten haben. Es entsteht dabei, wie wir uns nunmehr durch mit grösseren Mengen Acetumbelliferon angestellte Versuche überzeugt haben, aller-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 102.

dings zunächst Umbelliferon; dasselbe wird aber alsbald in Umbellsäure übergeführt, resp. weiter zersetzt.

Aus dem synthetisch dargestellten, sowie ans dem aus Umbelliferon bereiteten Acetumbelliferon wurden bei der Einwirkung von Alkalien genau dieselben Zersetzungsproducte erhalten.

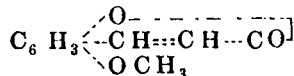
Methylumbelliferon.



Das Cumarin und Umbelliferon, obschon nahe mit einander verwandt, verhalten sich, wie aus der vorstehenden Schilderung erhellt, doch wesentlich verschieden von einander. Während Cumarin erst durch lang andauerndes Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in Orthocumarsäure übergeführt wird, bewirkt bereits verdünnte Kalilauge die analoge Umwandlung des Umbelliferons, und die dabei entstehende Umbellsäure, d. i. eine Dioxyzimmtsäure, wird durch Alkali so schnell unter Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette zu Resorcin weiter zersetzt, dass man es in dieser Substanz mit einer ätherartigen Verbindung zu thun zu haben glaubt, in welcher die sich von einander leicht trennenden kohlenstoffhaltigen Atomcomplexe durch Sauerstoff mit einander verbunden sind. Das Cumarin ist das innere Anhydrid der Orthoxyzimmtsäure; die in jeder Beziehung analoge Bildungsweise des Cumarins und Acetumbelliferons aus Salicylaldehyd und Resorcyaldehyd schliessen die Annahme einer von einander abweichenden Constitution beider Verbindungen und damit die Möglichkeit aus, dass die zuletzt erwähnte Vermuthung eine zutreffende sei. Das verschiedene Verhalten von Umbelliferon und Cumarin kann demnach nur durch das Phenolhydroxyl, welches im ersteren vorhanden ist, im letzteren aber fehlt, bedingt sein.

Es ist nun eine in neuerer Zeit sehr häufig gemachte Beobachtung, dass Phenole oder Reste aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche ein Phenolhydroxyl enthalten, im Allgemeinen das Verhalten eines aromatischen Kohlenwasserstoffes resp. eines nicht modificirten aromatischen Kohlenwasserstoffes wieder annehmen, wenn man den Wasserstoff des Phenolhydroxyls gegen Methyl vertauscht.

Man durfte danach auch erwarten, dass das Methylderivat des Umbelliferons:



sich dem Cumarin ähnlicher verhalten würde. Diese Vermuthung ist durch den Versuch vollständig bestätigt worden.

Das Methylumbelliferon entsteht leicht, wenn man eine Auflösung von 4 Theilen Umbelliferon, 1.4 Theilen Kaliumhydrat und

10 Theilen Jodmethyl in 100 Theilen Methyllalkohol ca. 2 Stunden am Rückflusskühler digerirt. Die Verbindung scheidet sich bei dem Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser sofort fast rein ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem, reinem Holzgeist gewinnt man Methylumbelliferon in Form glänzender, bei 114^o schmelzender Blättchen, welche selbst in heissem Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich sind.

Die Substanz wird von concentrirter Schwefelsäure leicht gelöst und aus der blaufluorescirenden Lösung durch Wasser wieder gefällt. Sie löst sich aber auch unschwer in kaustischen Alkalien und kann damit stundenlang gekocht werden, ohne eine wesentliche Veränderung zu erleiden. Säuren scheiden stets die unveränderte Substanz wieder ab, und es ist uns selbst bei Anwendung sehr concentrirter Alkalilauge bis jetzt nicht gelungen, das Methylumbelliferon in die damit correspondirende Methylumbellsäure überzuführen. Man erkennt in diesem Verhalten durchaus das des Cumarins wieder.

Das Methylumbelliferon zeigt beim Erhitzen noch deutlicher als das Umbelliferon einen cumarinartigen Geruch.

Das Umbelliferon ist, wie aus den mitgetheilten Versuchen erhellt, das innere Anhydrid einer Dioxyzimmitsäure, deren beide Phenolhydroxyle zueinander, wie die Hydroxyle des Resorcins, in der Meta-stellung stehen, und deren Kohlenstoffseitenkette sich mindestens einem der Phenolhydroxyle gegenüber in der Orthostellung befinden muss. Die bisher erwähnten Versuche geben dagegen über die Stellungenbeziehung der Kohlenstoffseitenkette zu dem zweiten Phenolhydroxyl keinen weiteren Aufschluss.

Um der Aufklärung auch dieser Frage näher zu treten, haben wir die Kohlenstoffseitenkette der Umbellsäure in eine Carboxylgruppe umgewandelt. Es musste dabei die nämliche Dioxybenzoësäure, wie bei der Oxydation des Resorcylaldehyds, entstehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Die Oxydation der Seitenkette sowohl von Umbelliferon, als auch von Resorcylaldehyd gelingt nur schwierig; nach unseren Versuchen lässt sie sich noch am besten ausführen, wenn man die betreffenden Substanzen kurze Zeit mit Kaliumhydrat schmilzt, dem man zuvor etwas Wasser hinzugesetzt hat. Man erhält dabei neben viel Resorcin eine in Wasser leicht lösliche Dioxybenzoësäure, welche mit Eisenchlorid eine rothviolette, auf Zusatz von Ammoniak oder Soda gelb werdende Reaction giebt, und bei 200^o unter Spaltung in Kohlensäure und Resorcin schmilzt. Wir nennen diese dem Resorcylaldehyd entsprechende Dioxybenzoësäure Resorcylsäure.

In welcher Beziehung steht nun die Resorcylsäure zu den auf andere Weise dargestellten Dioxybenzoësäuren? Ist sie mit einer derselben identisch und lässt sich aus dem, was über die Constitution

dieser Verbindungen bekannt ist, ein Rückschluss auf die Constitution der Resorcylsäure ziehen?

Von der Theorie werden sechs Dioxybenzoë Säuren angezeigt; zwei derselben sind vom Brenzcatechin, eine vom Hydrochinon und drei vom Resorcin abzuleiten.

Aus der nachstehenden Uebersicht geht hervor, dass die zur Zeit noch unbekannte Dioxybenzoë Säuren voraussichtlich unschwer darzustellen sein werden und dass die Feststellung der Constitution dieser Säuren wesentliche Schwierigkeiten nicht mehr bietet.

Von den Abkömmlingen des Brenzcatechins ist zur Zeit nur die Protocatechusäure $C_6H_3(COOH)(\overset{m}{OH})(\overset{p}{OH})$ bekannt; der Eine von uns ist bei dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf alkalische Guajacollösung neben Vanillin dem Methylprotocatechualdehyd einem monomethylierten Aldehyd auch der zweiten vom Brenzcatechin derivirenden Dioxybenzoë Säure $C_6H_3(COOH)(\overset{1}{OH})(\overset{o(2)}{OH})(\overset{m(3)}{OH})$ begegnet; es scheint dadurch ein Weg zur Darstellung und genaueren Charakterisirung dieser Säure selbst gegeben zu sein.

Die sich vom Hydrochinon ableitende Dioxybenzoë Säure ist die Gentisinsäure¹⁾, $C_6H_3(COOH)(\overset{1}{OH})(\overset{o(2)}{OH})(\overset{m(3)}{OH})$, welche synthetisch aus der damit correspondirenden Jod- oder Bromsalicylsäure dargestellt werden kann²⁾.

Die beiden ausser der Protocatechusäure und Gentisinsäure zur Zeit mit Sicherheit bekannten Dioxybenzoë Säuren müssen als Abkömmlinge des Resorcins angesprochen werden. Die eine dieser Säuren ist die aus Disulfobenzoë Säure [aus Benzoë Säure] von Barth und Sennhofer³⁾ dargestellte Dioxybenzoë Säure $C_6H_3(COOH)(\overset{n}{OH})(\overset{m}{OH})$, deren Carboxyl sich nach Barth's⁴⁾ Untersuchungen zu beiden Phenolhydroxylen in der Metabeziehung befindet.

Die zweite sich vom Resorcin ableitende, bereits bekannte Dioxybenzoë Säure $C_6H_3(COOH)(\overset{o}{OH})(\overset{p}{OH})$ hat Max Arscher aus der Sulfosäure des Paranitrotoluols dargestellt, in dem er mittelst bekannter Methoden die Nitro- und Sulfogruppe dieser Verbindung durch zwei Hydroxyle ersetzte. Hr. Ascher⁵⁾ hat gleichzeitig nachgewiesen, dass

1) Hlasiwetz u. Habermann, Ann. Chem. Pharm. CLXXX, 343.

2) In der Hoffnung, Beziehungen dieser Säure zu noch anderen Producten des Pflanzenlebens als dem Gentisin aufzufinden, habe ich neuerdings auch ihren Aldehyd dargestellt, welcher sich für synthetische Prozesse besser als die Säure selbst eignet. Ich werde mir erlauben, der Gesellschaft demnächst über diesen Körper und seine Derivate ausführlich zu berichten. Ferd. Tiemann.

3) Ann. Chem. Pharm. CLIX, 122; CLXIV, 109.

4) Diese Berichte XI, 1569.

5) Ann. Chem. Pharm. CLXI, 11.

bei dem Eliminiren der Nitrogruppe aus seiner Paranitrotoluolsulfosäure eine der Salicylsäure entsprechende Toluolsulfosäure entsteht, aus welchem Versuche sich die angeführte Constitution der obigen Säure ergibt. Mit der Ascher'schen Dioxybenzoësäure ist, wie kaum noch bezweifelt werden kann, eine vom Blomstrond¹⁾ aus Toluoldisulfosäure dargestellte Dioxybenzoësäure identisch.

Die von uns durch Oxydation von Resorcylaldehyd und Umbelliferon dargestellte Dioxybenzoësäure ist in vieler Beziehung der zuletzt erwähnten Dioxybenzoësäure ähnlich, unterscheidet sich davon aber durch ihr leichtes Zerfallen in Kohlensäure und Resorcin, welche auffallende Zersetzung wir von keiner der beiden zuletzt besprochenen Dioxybenzoësäure angeben finden. Es ist daher möglich, dass in der Resorcylsäure die dritte vom Resorcin abzuleitende Dioxybenzoësäure $C_6H_3COOH(OH)(OH)$ vorliegt. Ein experimenteller Vergleich der von Resorcin derivirenden Dioxybenzoësäuren, mit welchem der Eine von uns beschäftigt ist, wird voraussichtlich die Entscheidung dieser Frage herbeiführen.

Wir sind zu dieser Mittheilung, welche eine nur kleine Anzahl von Abkömmlingen des Umbelliferons umfasst, veranlasst worden, weil der Eine von uns (C. L. Reimer) durch seinen Fortgang von Berlin verhindert ist, sich weiter an dieser Arbeit zu betheiligen. Der Andere hat die Untersuchung des Umbelliferons und der damit in naher Beziehung stehenden Körper fortgesetzt und wird der Gesellschaft demnächst über die Ergebnisse seiner Versuche berichten.

243. Ferd. Tiemann u. Emil Helkenberg: Ueber Aldehyde aus Orcin und Abkömmlinge derselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCIX.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung des Umbelliferons verleihen einigen Versuchen ein erhöhtes Interesse, welche wir bereits vor längerer Zeit mit Orcin angestellt haben.

Das Orcin, ein Bestandtheil mehrerer Flechten und ein Zersetzungsproduct verschiedener Flechtensäuren (Orsellinsäure, Evernsäure, Lecanorsäure, Erythrinsäure) ist von Vogt und Henninger²⁾ aus Chlortoluolsulfosäure synthetisch dargestellt und dadurch endgültig als Bioxytoluol charakterisirt worden. Aus dem völlig analogen chemischen Verhalten des Orcins und Resorcins ergibt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass das Orcin ein Homoresorcin ist, d. h.

¹⁾ Diese Berichte V, 1084.

²⁾ Ann. Chem. Oharm. CLXV, 362.