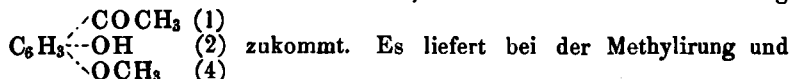


Die Verbindung ist identisch mit der Substanz, welche Prof. N. W. Nagai aus Japan kürzlich untersucht hat, und die von ihm als Peonol bezeichnet wurde. Die Resultate dieser Arbeit sind in Kürze von Hrn. Prof. Tiemann in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft vom 24. Mai mitgetheilt worden. Ich will mit Rücksicht darauf, dass diese Wurzel offenbar in der letzten Zeit in grösserer Menge nach Europa kommt und leicht auch von anderer Seite Bearbeitung finden dürfte, nur mittheilen, dass Hr. Nagai das Peonol als ein aromatisches Keton identificirt hat, welchem die Zusammensetzung



darauf folgender Oxydation  $\beta$ -Dimethylresorcylsäure, bei dem Schmelzen mit Kalihydrat  $\beta$ -Resorcylsäure<sup>1)</sup>. Ferner ist aus dem acetylrten Peonol Paramethoxysalicylsäure dargestellt worden. Das entmethylirte Peonol ist identisch mit dem von Nencki und Sieber (Journ. pr. Chem. N. F. 23, 147) aus dem Resorcin dargestellten Dioxyacetonphenon. Die ausführliche Mittheilung wird Hr. Nagai, der die Untersuchung dieser Droge weiterführt, in diesen Berichten veröffentlichen.

### 373. W. Will und P. Beck<sup>2)</sup>: Zur Kenntniss des Umbelliferons.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXXIV; eingegangen am 29. Juni.)

Die Beziehungen zwischen Umbelliferon und Cumarin sind durch eine Reihe von Arbeiten aufgeklärt. Die folgende Untersuchung soll die Kenntniss dieser Beziehungen durch das Studium der Bromproducte des Umbelliferons sowie der isomeren Dimethyl- und Diäthylumbellsäuren vervollständigen.

Bei Gelegenheit des Abbaus des Aesculetins wurde schon darauf hingewiesen, dass diese Isomerien in der That existiren, d. h. dass neben der stabilen höher schmelzenden ( $\beta$ )-Dimethylumbellsäure eine wenig beständige, niedriger schmelzende  $\alpha$ -Dimethylumbellsäure dargestellt werden kann. Eine kurze Mittheilung über diese Säure findet sich schon in diesen Berichten XV, 2115, dieselbe soll hier durch die nachstehenden Beobachtungen ergänzt werden. Vor allem ist die Methode

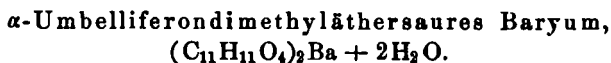
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2358.

<sup>2)</sup> S. a. P. Beck, Inauguraldissertation. Erlangen 1884.

der Darstellung der  $\alpha$ -Säure verbessert worden, da sich das l. c. beschriebene Verfahren als zu zeitraubend und unsicher erwiesen hat. Man verfährt am zweckmässigsten in folgender Weise:

Es werden etwa 4 g Kaliumhydrat in ungefähr 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit der erkalteten Lösung 5 g Umbelliferonmethyläther, sowie etwa 10 g Jodmethyl in ein Rohr eingeschlossen. Darauf wird der Aether durch andauerndes Schütteln in Lösung gebracht und das Rohr 12 — 18 Stunden der Ruhe überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich gewöhnlich etwas Jodkalium abgeschieden. Den Röhreninhalt verdampft man auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure versetzt und sorgfältig zerkleinert. Die erhaltene ölige Masse wird sodann mit Natriumbicarbonat und Wasser verrieben, so lange noch eine Kohlensäureentwicklung bemerkbar ist. Die Filtrate werden unter beständigem Umrühren mit Salzsäure versetzt, wobei sich eine braune, schmierige Masse abscheidet, die nach Verlauf einiger Minuten fest wird und sich bei einigem Stehen der Flüssigkeit noch vermehrt. Die abfiltrirte Masse wird mit verdünnter Sodalösung verrieben. Aus dem Filtrat scheidet Salzsäure eine bräunliche, krystallinische Fällung aus, die, mit wenig Alkohol gewaschen, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $138^{\circ}$  schmilzt und reine  $\alpha$ -Säure ist. Da bei diesem Verfahren ganz in der Kälte gearbeitet wird, ist die Bildung der isomeren  $\beta$ -Säure ausgeschlossen. Schwierigkeiten macht nur, die unreine, braune Säure von geringen Mengen unzeretzten Aethers zu trennen. Vom Cumarin ist durch Fittig und Ebert's Arbeit bekannt, dass es in Alkalien und Alkalicarbonaten nicht ganz unlöslich ist. Ebenso ist der Umbelliferonmethyläther in letzteren Lösungen nicht ganz unlöslich, was man sofort erkennen kann, wenn man denselben mit Alkali einige Zeit stehen lässt. Die alkalische Lösung zeigt alsdann ganz deutlich blaue Fluorescenz. Der einfachste Weg der Trennung ist der, die unreine Säure mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol zu waschen, oder aber zuerst aus Benzol umzukrystallisiren, in welchen beiden Lösungsmitteln der Aether leichter löslich ist als die  $\alpha$ -Säure. Ganz rein erhält man sie, wenn man die unreine Säure mit Baryum- oder Calciumcarbonat und Wasser kocht. Aus der Lösung fällt Salzsäure ein weisses, krystallinisches Pulver, das bereits nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei  $138^{\circ}$  schmilzt.

Analysirt sind die folgenden Salze:



Dasselbe bildet prachtvolle, schwach röthlich gefärbte, concentrisch gruppirte Nadeln. Es wurde erhalten durch Kochen der Säure mit

Baryumcarbonat und Wasser, Eindampfen des Filtrats bis zur Syrupsconsistenz und Versetzen mit absolutem Alkohol.

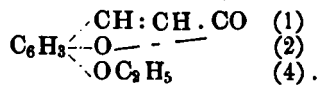
	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	6.14	7.24 pCt.
Ba	24.90	24.53 »

$\alpha$ -Umbelliferondimethyläthersaures Calcium,  
(C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca + 2H<sub>2</sub>O.

Wie das Baryumsalz mit Hilfe von Calciumcarbonat dargestellt. Weisse Krystallmasse.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	7.35	7.30 pCt.
Ca	8.04	8.04 »

Umbelliferonäthyläther,



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 1 Molekül (25 g) Umbelliferon und 1 Molekül (8.65 g) Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung mit 1 Molekül (30 g) Jodäthyl 2—3 Stunden auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler. Es ist alsdann neutrale Reaction eingetreten und die Fluorescenz der alkalischen Umbelliferonlösung verschwunden. Man destillirt den Alkohol zum grössten Theil ab und giesst die Lösung unter beständigem Umrühren in Wasser. Nach einiger Zeit filtrirt man die ausgeschiedene bräunliche Krystallmasse ab. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren erhält man die Substanz in schönen, gewöhnlich schwach röthlich gefärbten Krystallblättchen, welche bei 88° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und hierbei den eigenthümlichen Geruch des Cumarins geben. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

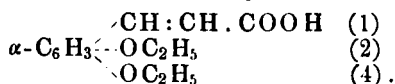
	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>		Gefunden
C <sub>11</sub>	132	69.48	68.86 pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.26	5.45 »
O <sub>3</sub>	48	25.26	— »
	190	100.00	

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, fast nicht in Wasser, ziemlich leicht in Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, und aus dieser Lösung wird sie durch Wasser unverändert wieder

abgeschieden. In Alkalien und Alkalicarbonaten ist sie in der Kälte fast unlöslich; beim Kochen löst sie sich jedoch, wird aber durch Säuren wieder unverändert abgeschieden.

Wie aus dem entsprechenden Methyläther, lassen sich auch aus Umbelliferonäthyläther durch Einwirkung von Alkali und Jodäthyl zwei isomere Säuren gewinnen.

$\alpha$ -Umbelliferondiäthyläthersäure,

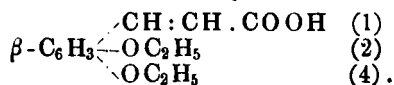


Ihre Darstellung geschieht genau wie die der entsprechenden Dimethyläthersäure. Man wendet auf 5 g Umbelliferonäthyläther etwa 4 g Kaliumhydrat und 10 g Jodäthyl an, wenn man die Reaction in der Kälte vor sich gehen lässt. Es hat sich nun gezeigt, dass diese Verbindung nicht so leicht in die isomere, unten zu beschreibende  $\beta$ -Säure übergeht. Ihre Darstellung lässt sich daher einfach so ausführen, dass man 1 Molekül Umbelliferonäthyläther mit 1 Molekül Natrium, das man zuvor in Alkohol gelöst hat, und 1 Molekül Jodäthyl längere Zeit im Rohr bei 100° digerirt.

Die Säure lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden, gewöhnlich schwach gelb gefärbten Blättchen gewinnen, die bei 106.5° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden
C <sub>13</sub>	156	66.10	66.44 pCt.
H <sub>16</sub>	16	6.78	7.11 „
O <sub>4</sub>	64	27.12	— „
	236	100.00	

$\beta$ -Umbelliferondiäthyläthersäure,



Es wurden 2.5 g Natrium in Aethylalkohol gelöst und diese Lösung mit 10 g Umbelliferonäthyläther und einem kleinen Ueberschuss von Jodäthyl (9 g) im Rohr 6 Stunden bei 150° digerirt. Nach Zusatz von Wasser wird der Alkohol verjagt und die filtrirte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene harte, braune Masse wird mit Baryumcarbonat und Wasser gekocht, bis keine Säure mehr in Lösung geht. Aus der Lösung des Barytsalzes mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie glänzende,

weisse Krystalle vom Schmp. 200°, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

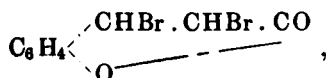
	Ber. für $H_{13}H_{16}O_4$		Gefunden
$C_{13}$	156	66.10	66.31 pCt.
$H_{16}$	16	6.78	7.20 „
$O_4$	64	27.12	— „
	236	100.00	

Die  $\beta$ -Umbelliferondiäthyläthersäure ist in kaltem und heissem Wasser schwer löslich; von Aether wird sie leicht aufgenommen. In Alkohol löst sie sich schwerer als die isomere  $\alpha$ -Säure. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung mit gelber Farbe.

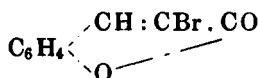
Sie wurde auch aus der  $\alpha$ -Säure erhalten. Letztere wurde in einem Reagenzglas zum Schmelzen erhitzt und längere Zeit im lebhaften Sieden erhalten. Auch hier fand theilweise Zersetzung statt, wie an der auftretenden Kohlensäureentwicklung zu erkennen war. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu glänzenden Tafeln, die in Natronlauge durch Kochen gelöst, aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder in weissen Flocken bei 200° gefällt wurden.

## 2. Einwirkung von Brom auf die Umbelliferonalkyläther.

Wie Perkin<sup>1)</sup> gezeigt hat, verbindet sich Cumarin, in Schwefelkohlenstoff gelöst, direct mit 2 Atomen Brom zu einem Dibromid:

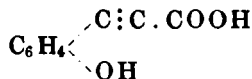


das leicht 1 Molekül Bromwasserstoff verliert und in  $\alpha$ -Monobromcumarin:



übergeht.

Durch weitere Behandlung mit Kali entsteht aus letzterer Verbindung durch Bromwasserstoffabspaltung eine Säure von der Zusammensetzung  $C_9H_6O_3$ , die er Cumarilsäure nennt, und welche Beilstein<sup>2)</sup> als *o*-Oxyphenylpropionsäure:

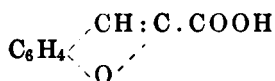


auffasst.

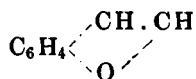
<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. London 1870, 360, 1871, 37.

<sup>2)</sup> Handbuch d. org. Chem. S. 1500.

Fittig und Ebert<sup>1)</sup> zeigten nun, dass diese Formel falsch ist, dass die Cumarilsäure vielmehr eine eigenthümliche Constitution, nämlich



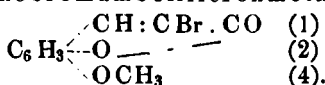
besitzt, also zugleich Säure und  $\gamma$ -Lacton ist, da sie, mit Kalk destillirt, ein Styrol, Cumaron genannt, liefert, das in Alkali unlöslich, also kein Phenol ist; sie glauben daher diesem Körper die Formel



geben zu müssen.

Es wurde nun versucht, ausgehend von dem Umbelliferon-methyläther und -äthyläther zu analogen Verbindungen zu gelangen, um nachzuweisen, dass die Umbelliferonalkyläther auch in ihrem Verhalten gegen Brom dem Cumarin vollständig entsprechen.

Monobromumbelliferonmethyläther,

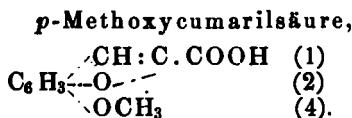


Man erhält diese Verbindung sehr leicht in folgender Weise. 5 g des feingepulverten Umbelliferonmethyläthers werden in etwa 1 L Schwefelkohlenstoff gelöst und zu der Lösung allmählich in der Kälte und unter Umschütteln eine Lösung von 5 g Brom in Schwefelkohlenstoff gesetzt. Anfangs tritt schnelle Entfärbung ein, später erfolgt dieselbe sehr langsam. Man lässt alsdann 12 Stunden stehen und destillirt den Schwefelkohlenstoff ab, wobei Ströme von Bromwasserstoffsäure entweichen. Es gelang nicht, aus dem Rückstand ein dem Perkin'schen Cumarinbromid entsprechendes Product zu isoliren. Dieser Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Schon während des Filtrirens schied sich die neue Verbindung krystallisirt ab. Sie wurde so in langen, weissen Nadeln erhalten, die nach nochmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 154—154.5° zeigten.

	Berechnet		Gefunden		
	für C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> BrO <sub>3</sub>		I.	II.	III.
C <sub>10</sub>	120	47.06	—	47.60	47.44 pCt.
H <sub>7</sub>	7	2.74	—	3.06	3.11 >
Br	80	31.37	31.30	—	— >
O <sub>3</sub>	48	18.83	—	—	— >
	255	100.00			

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 162.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich in heissem Alkohol und in Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt eine grüne Fluorescenz. Beim Erhitzen giebt sie einen cumarinähnlichen Geruch.



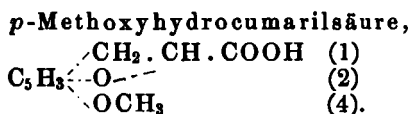
Das fein zerriebene Bromproduct wird in kleinen Portionen in überschüssige, siedende, concentrirte, alkoholische Kalilösung eingetragen. Die eintretende Reaction ist bei zu grosser Concentration der Kalilösung explosionsartig. Man mässigt dieselbe in solchem Falle durch Verdünnen der Lösung mit Alkohol. Man erhält die alkoholische Kalilösung noch einige Zeit im Sieden, versetzt alsdann mit Wasser und kocht den Alkohol weg. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die neue Verbindung in weissen Flocken ab. Dieselben werden in bekannter Weise in das Barytsalz verwandelt. Aus der Lösung des letzteren fällt Salzsäure die reine Säure. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt dieselbe bei 195.5—196.5°. Sie bildet lange, weisse Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Beim Erhitzen giebt sie einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch. Mit Wasserdämpfen ist sie nur wenig flüchtig.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden
C <sub>10</sub>	120	62.50	62.43 pCt.
H <sub>8</sub>	8	4.16	4.53 »
O <sub>4</sub>	64	30.83	— »
	192	100.00	

Baryumsalz, (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba + 4H<sub>2</sub>O.

Weisse Krystallmasse.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	12.18	12.44 pCt.
Ba	23.18	23.45 »

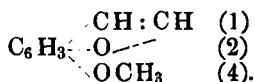


Die soeben beschriebene Säure addirt leicht und glatt 2 At. Wasserstoff. Man löst die *p*-Methoxycumarilsäure in verdünnter Sodalösung und lässt längere Zeit (18 Stunden) mit einem grossen Ueberschuss an Natriumamalga stehen. Auf Zusatz von Salzsäure zu der filtrirten

Lösung fällt nur wenig eines weissen Niederschlags. Die angesäuerte Lösung wird daher mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die erhaltene Säure krystallisirt in schönen, harten Säulen, die bei 114° schmelzen. Sie löst sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden
C <sub>10</sub>	120	61.86	61.90 pCt.
H <sub>10</sub>	10	5.16	5.57 »
O <sub>4</sub>	64	32.98	— »
	194	100.00	

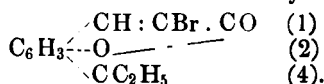
*p*-Methoxycumaron.



Zu seiner Darstellung wurde das Silbersalz der *p*-Methoxycumarilsäure angewandt, das man durch Fällen der kalten Lösung des Kalzsalzes mit Silbernitrat als gelbe, lichtbeständige Flocken erhält. Dasselbe wurde in einem Schiffchen im Kohlensäurestrom erhitzt. Es schmilzt und hierbei geht die Zersetzung vor sich. Es destillirt ein gelbbraunes Oel über, das mit Wasserdämpfen aus dem stark alkalisch gemachten Destillate übergetrieben wurde. Das abgehobene gelbe Oel wurde über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Fast die ganze Menge ging bei 178—180° über. So gereinigt bildet dieser interessante Körper ein farbloses, lichtbrennendes Oel, welches etwas schwerer als Wasser ist. Es ist in Alkalien unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und verflüchtigt sich sehr leicht mit Wasserdämpfen. Es ist ausgezeichnet durch einen intensiven und charakteristischen angenehmen Blumengeruch.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	72.97	72.58 pCt.
H <sub>8</sub>	8	5.41	5.85 »
O <sub>2</sub>	32	21.62	— »
	148	100.00	

Monobromumbelliferonäthyläther,

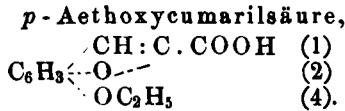


Diese Verbindung wurde wie die entsprechende Methylverbindung erhalten. Sie bildet silberglänzende Tafeln, die bei 115.5° schmelzen. Sie lösen sich schwer in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem



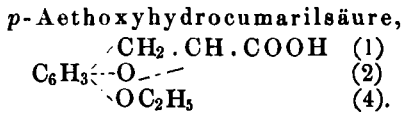
**Alkohol und Aether.** Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt intensiv violette Fluorescenz. Beim Erhitzen giebt sie, wie die Methylverbindung, Cumaringeruch.

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> BrO <sub>3</sub>		Gefunden	
C <sub>11</sub>	132	49.08	— 49.19 pCt.
H <sub>9</sub>	9	3.35	— 4.09 »
Br	80	29.74	29.10 — »
O <sub>3</sub>	48	17.83	— — »
269		100.00	



Ihre Darstellung geschieht ganz wie die der Methylverbindung. Sie bildet lange, verfilzte, glänzende Nadeln vom Schmp. 162—163°, welche sich in ihren Eigenschaften wie *p*-Methoxycumarilsäure verhalten.

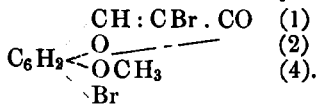
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden	
C <sub>11</sub>	132	64.08	63.7 pCt.
H <sub>10</sub>	10	4.85	5.30 »
O <sub>4</sub>	64	31.07	— »
206		100.00.	



Wie die Methylverbindung dargestellt. Sie bildet harte, weisse Nadeln vom Schmp. 119°, die der *p*-Methoxyhydrocumarilsäure sehr ähnlich sind.

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden	
C <sub>11</sub>	131	63.46	63.30 pCt.
H <sub>12</sub>	12	5.77	6.19 »
O <sub>4</sub>	64	30.77	— »
208		100.00	

**Dibromumbelliferonmethyläther,**



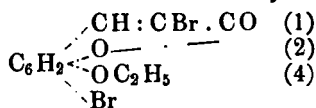
Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man zu der Lösung des Umbelliferonmethyläthers in Eisessig Brom im Ueberschuss setzt.

Schon nach kurzer Zeit scheidet sich der Körper in gelben, harten Nadeln ab. Weitere Mengen der Verbindung erhält man auf Zusatz

von Alkohol zu der Lösung in Eisessig. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem der Körper sehr schwer löslich ist, erhält man ihn in weissen, glänzenden Nadeln, die bei 249—251° schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_6Br_2O_2$	Gefunden
Br 47.90	47.37 pCt.

Dibromumbelliferonäthyläther,

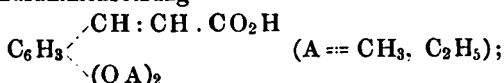


Derselbe wurde wie die vorherbeschriebene Verbindung erhalten und ist derselben ausserordentlich ähnlich. Schmp. 216°.

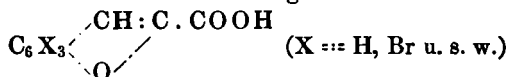
Ber. für $C_{11}H_8O_3Br_2$	Gefunden
Br 45.98	45.98 pCt.

Die durch Bromirung der in Eisessig gelösten Umbelliferonalkyläther erhaltenen Bromverbindungen enthalten der Analyse zufolge zwei Atome Brom. Ob, wie angenommen, das eine Bromatom ein Wasserstoffatom des Phenyls ersetzt und das andere in den Acrylsäurerest eingetreten ist, muss erst durch weitere Versuche nachgewiesen werden, Vermuthlich werden sich beim Behandeln der Bromverbindungen mit alkoholischer Kalilauge den alkylirten Oxycumarilsäuren entsprechende bromirte Säuren bilden.

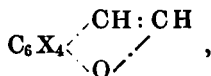
Durch vorliegende Untersuchung ist nachgewiesen worden, dass der Umbelliferonmethyläther, sowie der Aethyläther wahre Cumarine sind. Denn dieselben liefern: 1) bei der Einwirkung von Alkali-alkoholaten und Jodalkylen wie das Cumarin zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung



2) beim Behandeln mit Brom dem  $\alpha$ -Monobromcumarin Perkin's völlig entsprechende Verbindungen, aus denen durch Bromwasserstoff-entziehung Cumarilsäuren der allgemeinen Formel



erhalten werden. Diese Cumarilsäuren addiren leicht zwei Atome Wasserstoff und spalten unter geeigneten Bedingungen Kohlensäure ab und liefern styrolartige Körper: Cumarone von der Zusammensetzung



die in Alkalien unlöslich, also keine Phenole sind.