

und schließlich rotbraune Lösung. Gießt man diese nach Verlauf von drei Stunden in mit Äther überschichtetes Eiswasser, so scheidet sich bereits ein Teil des gebildeten Phenylitaconsäure-anhydrides ab; der andere Teil ist in der ätherischen Flüssigkeit gemengt mit unveränderter Phenylitaconsäure. Anhydrid und Säure werden durch kalte Sodalösung getrennt. Die Ausbeute an Anhydrid und Säure beträgt je 50 %. Das Phenylitaconsäure-anhydrid schmilzt nach dem UmkrySTALLISIEREN aus Chloroform bei 164°.

Während also die Phenylitaconsäure durch kalte, konzentrierte Schwefelsäure lediglich anhydriert wird, verwandelt sich dieselbe Säure nach Fittig und Leoni<sup>1)</sup> beim Kochen mit 50-prozentiger Schwefelsäure in Phenylbutyrolacton und eine polymere Phenylisocrotonsäure; auch bei dieser Reaktion bleibt ein großer Teil der Dicarbonsäure unverändert.

### 623. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Zur Kenntnis des Umbellulons, $C_{10}H_{14}O$ ).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. November 1908.)

Vor ungefähr einem Jahre brachte ich in diesen Berichten<sup>2)</sup> eine ausführliche Mitteilung über die Konstitution des Umbellulons und klärte letztere auf. An genannter Stelle vergleiche man die Geschichte dieses Moleküles, namentlich die Literatur der früheren Arbeiten. Es waren besonders Power, Lees und Tutin gewesen, die in letzter Zeit sich mit der Untersuchung des Umbellulons befaßt hatten. Um Wiederholungen zu vermeiden, möchte ich an dieser Stelle nur erwähnen, daß sich das Umbellulon zu ca. 40% in dem ätherischen Öle von *Umbellularia Californica* Nutt. befindet, daß es ein Keton ist und neben der Ketogruppe benachbart eine doppelte Bindung aufweist; im übrigen ist das Molekül zweifellos bicyclisch. Tutin nimmt für das Umbellulon als Muttersubstanz ein Bicyclooctan an; in meiner oben erwähnten Abhandlung bin ich zu dem Resultat gekommen, daß diese Ansicht zu verwerfen ist, und daß wir in dem Umbellulon ein dem Tanaceton nahe verwandtes Molekül vor uns haben. Unter mehreren Beweisen für diese Ansicht sah ich als wichtigsten an, daß es mir gelang, das Umbellulon abzubauen zur Homotanaceton-dicarbonsäure. Hieraus war

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **256**, 73 [1890].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 5017 [1907].

zu folgern, daß auch im Umbellulon derselbe bicyclische Kern vorhanden ist, wie im Tanaceton; da nun das  $\beta$ -Dihydroumbellulon,  $C_{10}H_{16}O$ , von dem Tanaceton,  $C_{10}H_{16}O$ , chemisch verschieden ist, so konnten sich diese Moleküle nur durch die Stellung der Ketogruppe unterscheiden: eindeutig war zu folgern, daß, um mich so auszudrücken, das Tanaceton zur Carvon-, das  $\beta$ -Dihydroumbellulon zur Menthonreihe gehört.

Hr. Tutin<sup>1)</sup> fühlt sich veranlaßt, diese meine Ausführungen in scharfer Weise anzugreifen, und beanstandet meine Schlüsse besonders deswegen, weil ich von unreinem Ausgangsmaterial ausgegangen sei, indem mir nur 100 g zur Verfügung gestanden hätten und ich das Umbellulon nicht durch die Semicarbazid-Verbindung gereinigt hätte. Ich füge hinzu, daß es von Hause aus sehr unwahrscheinlich war, daß ich die Behauptung Tutins widerlegen konnte, einfach aus dem Grunde, weil das Ausgangsmaterial mir nicht zur Verfügung gestellt wurde. Jedoch konnte ich diesem Übelstande abhelfen, indem die Firma Schimmel & Co. in Miltitz die große Liebeshwürdigkeit besaß, einen großen Posten Blätter von *Umbellularia Californica* Nutt. aus Amerika zu besorgen und durch Wasserdampfdestillation das ätherische Öl aus ihm darzustellen; genannter Firma erlaube ich mir auch an dieser Stelle hierfür meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, zumal da es gelungen ist, die Konstitutionsfrage des Umbellulons, die von großem wissenschaftlichen Interesse ist, sicherzustellen. Ich schicke voraus, daß das übersandte Öl (1 kg) in allen seinen Eigenschaften mit dem Rohöl, wie es von Power, Lees und Tutin angewandt wurde, übereinstimmte; ich schicke ferner voraus, daß ich die von Tutin erhobenen Angriffe gegen meine Arbeit als vollkommen haltlos erhoben zurückweisen kann, wie sich aus Folgendem ergeben wird<sup>2)</sup>.

#### Über die Semicarbazone des Umbellulons.

500 g Umbellularia-Öl wurden durch sorgfältigstes Fraktionieren zu trennen versucht; es gelang auch, die leicht siedenden Bestandteile, die nach früheren Forschern aus Pinen und Cineol bestehen sollen,

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **93**, 252 [1908].

<sup>2)</sup> Da ich nicht, wie andere Kollegen, über einen eigenen großen Laboratoriumsapparat verfüge, sondern da ich ganz auf meine privaten Kräfte angewiesen bin, so ist es für mich außerordentlich schwer, derartige Einwürfe gegen eine Arbeit, die mit vielen Mühen und Kosten verbunden war, zu widerlegen, da die ganze Arbeit nochmals nachgearbeitet werden mußte. Ich möchte deshalb bitten, lieber selbst noch einmal nachzuarbeiten und erst dann die Einwürfe zu erheben.

in den Vorläufen vorweg zu nehmen, ebenso konnten die hochsiedenden Bestandteile wie Safrol, Methyleugenol usw. durch Fraktionieren herausgenommen werden. Schließlich gelang es für ca. 40% des Öls einen konstanten  $Sdp_{10} = 92-94^{\circ}$  zu erhalten; diese Fraktion zeigte:  $d_{20} = 0.950$ ,  $n_D = 1.4872$ ,  $\alpha_D = -37^{\circ} 30'$  (100-mm-Rohr). Schon diese Daten zeigen, daß ein sehr reines Umbellulon vorlag; so z. B. gibt Tutin für das aus der Semicarbazid-Verbindung regenerierte Umbellulon eine Linksdrehung von ca  $37^{\circ}$  an.

Um jedoch den Einwurf von Tutin zu widerlegen, daß ich bei der Herstellung der Homotanacetone-dicarbonensäure von unreinem Material ausgegangen sei, und daß das Auftreten dieser Säure nicht vom Umbellulon herrühre, sondern von einer Verbindung, die sich neben dem Umbellulon in der von mir angewandten Fraktion befinde, mußte ich seinem Gedankengange folgen und das Umbellulon aus der Semicarbazid-Verbindung regenerieren; auf diese Weise erhalte man reines Umbellulon. Ich meinerseits folgerte nun, daß, wenn es mir gelang, aus auf diese Weise regeneriertem Umbellulon ebenfalls die Homotanacetone-dicarbonensäure zu gewinnen, auch in meiner früheren Arbeit diese Säure nur aus dem Umbellulon, das sich in der betreffenden Fraktion befindet, entstanden sein konnte. Zu diesem Zwecke mußte ich den mühseligen und kostspieligen Weg der Herstellung einer größeren Menge Semicarbazid-Verbindung einschlagen, um aus letzterer das reine Umbellulon zu regenerieren.

Zweimal je 25 g Umbellulon obiger Fraktion vom  $Sdp_{10} = 92-94^{\circ}$  werden in der üblichen Weise mit etwas mehr als zwei Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat in alkoholischer Lösung angesetzt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Durch Abkühlen oder durch Ausspritzen mit etwas Wasser gelingt es alsdann, das Ganze zum Erstarren zu bringen. Durch Absaugen und Abpressen erhält man ca. 70 g Semicarbazid-Verbindung, aber in der Mutterlauge ist immer noch etwas gelöst. Schon hieraus erhellt, daß erwähnte Fraktion außerordentlich einheitlich ist und fast nur aus dem Umbellulon besteht.

Monosemicarbazone des Umbellulons,  $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$ . Die früheren Forscher geben an, daß das Umbellulon mit zwei Molekülen Semicarbazid reagiere, indem ein Semicarbazid-Semicarbazon vom Schmp.  $213-216^{\circ}$  entstehe. Ich fand nun, daß man unter Umständen allerdings einen derartigen Schmelzpunkt beobachtet, auch die Analysen zeigen auf eine derartige Verbindung hin, wenn auch die Rohverbindung nicht immer glatt schmilzt und die Analysenzahlen zu niedrigen Stickstoffgehalt ergeben. Alle diese Momente brachten mich zu der Annahme, daß in der erwähnten Rohverbindung kein einheitlicher Körper vorliege, sondern daß wir es wahrscheinlich mit einem

Gemenge des normalen Semicarbazon mit dem Semicarbazon-Semicarbazid zu tun haben. Erst recht mühselige Versuche ließen schließlich in dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser ein Mittel finden, diese beiden Semicarbazone zu trennen. Unterwirft man nämlich das auf dem angegebenen Wege erhaltene Rohsemicarbazon kurze Zeit der Destillation mit Wasserdämpfen, um das anhaftende Öl abzutrennen, so gelingt es gleichzeitig, die beiden Semicarbazone zu scheiden. Während nämlich das normale Semicarbazon  $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$  sich in Wasser außerordentlich wenig löst, geht das Semicarbazon-Semicarbazid mit heißem Wasser in Lösung. Man filtriert heiß ab und krystallisiert den auf dem Filter zurückbleibenden Rückstand aus Methylalkohol um. Man erhält auf diese Weise schneeweiße Krystalle, deren Zersetzungspunkt bei  $240-243^\circ$  je nach dem Erhitzen liegt.

0.1016 g Sbst.: 17.6 ccm N ( $14.5^\circ$ , 770 mm).

$C_{11}H_{17}ON_2$ . Ber. N 20.29. Gef. N 20.49.

Zersetzt man dieses Monosemicarbazon mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure, so erhält man Umbellulon zurück mit folgenden Eigenschaften:

$Sdp_{10} = 92.5-93^\circ$ ,  $d_{20} = 0.950$ ,  $n_D = 1.48325$ ,  $\alpha_D = -36^\circ 30'$  (100-mm-Rohr).

Semicarbazon-Semicarbazid des Umbellulons,  $C_{10}H_{17}[:N.NH.CO.NH_2].NH.NH.CO.NH_2$ . Wie schon vorhin erwähnt, entsteht als Hauptprodukt der Einwirkung von Semicarbazid auf Umbellulon eine derartige Verbindung. Aber es gelingt nicht, selbst durch häufiges Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Methylalkohol, ein Produkt zu gewinnen, das konstanten Zersetzungspunkt zeigt. Häufig schmilzt sogar das Rohprodukt bereits bei  $183^\circ$ . Erst die Trennung durch heißes Wasser ermöglicht es, zu einem einigermaßen einheitlichen Produkt zu gelangen. Hat man nämlich, wie oben angeführt, von der in heißem Wasser nicht löslichen Verbindung abfiltriert, so kommt aus der Mutterlauge allmählich die Semicarbazon-Semicarbazid-Verbindung heraus; durch Aussalzen mit schwefelsaurem Ammonium gelingt die Abscheidung vollständig. Man krystallisiert aus Methylalkohol um, wobei man sich vor zu langem Erhitzen hüten muß, da das an die doppelte Bindung angelagerte Semicarbazid leicht abgespalten wird. Der Zersetzungspunkt des auf diese Weise erhaltenen Semicarbazon-Semicarbazids liegt über  $200^\circ$ , je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt. Es spaltet sich nämlich beim Erhitzen das angelagerte Semicarbazid unter Gasentwicklung ab, und die zurückbleibende Verbindung, das normale Semicarbazon, wird nun fest, um sich über  $240^\circ$  vollständig zu zersetzen.

0.0928 g Sbst.: 0.1704 g CO<sub>2</sub>, 0.0672 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 51.06, H 7.71.

Gef. » 50.08, » 8.05.

Durch Zersetzung des Semicarbazon-Semicarbazids mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhält man ein Umbellulon mit folgenden Eigenschaften:

Sdp<sub>10</sub>. = 92–94°, n<sub>D</sub> = 1.4825, α<sub>D</sub> = –37°.

Es ist jedoch hierbei zu bemerken, daß die Polarisation niedriger ausfällt, wenn man bei der Zersetzung einen Überschuß von Säure nimmt, deshalb ist nicht ausgeschlossen, daß das Umbellon noch um ein geringes stärker als 37° nach links dreht.

β-Dihydro-umbellulol, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O.

10 g des auf die eine oder andere Weise regenerierten Umbellulons wurden mit 20 g Natrium in äthylalkoholischer Lösung wie üblich reduziert und gereinigt:

Sdp<sub>10</sub>. = 88–92°, d<sub>20</sub> = 0.927, n<sub>D</sub> = 1.4696, α<sub>D</sub> = –27° 45' (100-mm-Rohr).

β-Dihydro-umbellulon, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O.

8 g dieses Dihydrourbellulols wurden in Eisessig mit 5 g Chromsäure oxydiert, und die Oxydation durch Erhitzen auf dem Wasserbad 20 Minuten lang zu Ende geführt. Das Ganze wurde in Wasser gegossen, letzteres ausgeäthert und der Äther mit Soda gewaschen. Es resultierte schließlich ein Dihydrourbellulon von folgenden Eigenschaften:

Sdp<sub>10</sub>. = 84–86°, d<sub>20</sub> = 0.925, n<sub>D</sub> = 1.4616, α<sub>D</sub> = –30° (100-mm-Rohr).

Vergleichen wir diese Daten mit jenen, die in meiner früheren Arbeit für die in analoger Weise aus den durch fraktionierte Destillation gewonnenen Anteile erhalten wurden, so liegt vollkommen genügende Übereinstimmung vor.

Benzyliden-dihydrourbellulon, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

6 g Dihydrourbellulon werden mit äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung angesetzt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Alsdann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert usw. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum erhält man nach einem geringen Vorlauf die reine Benzylidenverbindung vom Sdp<sub>10</sub>. = 186–188°. Diese Verbindung erstarrt alsbald und schmilzt, wie früher angegeben, bei ca. 80° (nicht umkrystallisiert).

Homotanaceton-dicarbonssäure,  $C_{10}H_{16}O_4$ .

4 g dieser Benzylidenverbindung werden in Aceton mit Kaliumpermanganat (4 Atome) oxydiert; nach erfolgter Oxydation wird das Aceton mit Wasserdampf abgeblasen, vom Manganschlamm abfiltriert und das Filtrat unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft. Durch Ansäuern fällt ein Gemenge von Säuren aus, das schließlich zweimal in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure verestert wurde. Auf diese Weise läßt sich die sonst enorm schwer abzutrennende Benzoesäure vollkommen durch Veresterung herausschaffen, während die gleichzeitig vorhandene Homotanaceton-dicarbonssäure einen sauren Ester bildet, der durch Soda abgetrennt werden kann. Durch Verseifung dieses sauren Esters mit alkoholischer Kalilauge erhält man reine Homotanaceton-dicarbonssäure vom Schmp.  $147^{\circ}$

0.0782 g Sbst.: 0.1719 g  $CO_2$ , 0.0572 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O_4$ . Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 59.95, » 8.13.

Ein kombinierter Siedepunkt mit dem früheren Präparat ergab ebenfalls den Schmp.  $147^{\circ}$ .

Es ist also gar kein Zweifel, daß auch das durch die Semicarbazidverbindungen hindurch gereinigte Umbellulon dieselben Verbindungen gibt wie die in meiner früheren Arbeit angegebene Fraktion. Man erhält in derselben Reihenfolge das Dihydrumbellulol, das Dihydrumbellulon, das Benzyliden-dihydrumbellulon und die Homotanaceton-dicarbonssäure. Demnach ist der Einwurf Tutins, daß alle diese Verbindungen herrühren von einer Beimengung in meiner früheren Fraktion, mit allem Nachdruck zurückzuweisen. Hieraus folgt aber ferner, daß die für das Umbellulon von mir angegebene Formel, die aus diesen Verbindungen gefolgert wurde, zutrifft, dagegen die von Tutin angenommene zu verwerfen ist. Um jedoch Wiederholungen zu vermeiden, muß ich auf meine frühere Beweisführung verweisen.

Überführung von Umbellulon in Thymol,  $C_{10}H_{14}O$ .

Mit meiner Konstitutionsauffassung des Umbellulons steht in völligem Einklang die quantitative Überführung dieses Moleküls in Thymol durch Erhitzen. Erhitzt man nämlich 6 g Umbellulon im Einschmelzrohr auf ca.  $280^{\circ}$  18 Stunden hindurch, wie ich es zurzeit angab für die Überführung des Tanacetons in Carvotanaceton, so erhält man nunmehr eine Verbindung mit folgenden Eigenschaften:

$Sdp_{10} = 111^{\circ}$ ,  $d_{20} = 0.977$ ,  $n_D = 1.52148$ , optisch inaktiv.

Der Körper erstarrt und bildet prachtvolle Tafeln vom Schmp.  $52^{\circ}$ .

0.0982 g Sbst.: 0.2858 g CO<sub>2</sub>, 0.0826 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 79.37, » 9.35.

Die glatte Überführung von Umbellulon in Thymol zeigt uns einmal die Stellung der CO-Gruppe im Umbellulon, alsdann aber auch, daß die C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-Gruppe nicht an der Ringbildung beteiligt sein kann, wie es die Formel von Tutin verlangt.

Tutin gibt an, daß das  $\beta$ -Dihydroumbellulon, wie ich es durch einfache Reduktion mit Natrium und Alkohol nunmehr als wahren Umbellulon-Abkömmling nachgewiesen habe, nicht zum Umbellulon gehöre, sondern sein  $\alpha$ -Dihydroumbellulon, das durch eine Reihe von Operationen aus dem Dibromid zu erhalten ist. Da ich aber nunmehr von regeneriertem Umbellulon ausgegangen bin, so kann das  $\alpha$ -Dihydroumbellulon nicht mehr zum Umbellulon gehören, sondern es müssen bei seiner Bildung Umlagerungen statthaben, wie ja auch die Einwirkung von Brom und die nachfolgende Destillation voraussehen lassen. Weitere Untersuchungen hierüber müssen Klarheit schaffen.

Berlin, Anfangs November 1908.

#### 624. L. Vanino und Emilie Zumbusch: Die Carbonate und Oxalate des Wismuts.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. November 1908.)

In der Literatur finden wir verschiedene Wismutsalze der Kohlensäure und der Oxalsäure angegeben<sup>1)</sup>. Ein normales Carbonat ist bis jetzt nicht erhalten worden, dagegen stellten verschiedene Chemiker basische Wismutcarbonate von der Zusammensetzung (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> teils wasserfrei, teils mit  $\frac{1}{2}$  oder 1 Mol. Wasser dar, indem sie Wismutnitratlösungen mit Alkalicarbonaten versetzten. Da nun die Wismutcarbonate in letzter Zeit an Bedeutung in medizinischer Beziehung gewonnen haben, so beschäftigten wir uns mit ihnen. Es wurde versucht, Wismutcarbonate unter möglichstem Ausschluß von Wasser zu fällen, um vielleicht zu einem neutralen Carbonat zu gelangen. Zu diesem Zwecke bedienten wir uns einer Wismutmannitlösung. Schon früher wurde gezeigt, daß sich mittels des sechswertigen Alkohols Mannit konzentrierte Lösungen von Wismutnitrat

<sup>1)</sup> Zusammenstellung s. Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. der organ. Chem. 7. Aufl., Bd. 3, 1009.