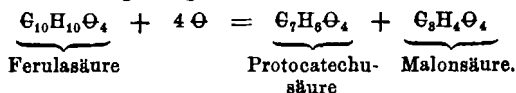


Wir fanden jedoch statt der Propionsäure Essigsäure.

Die durch Absättigen der Kalischmelze mit Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit gab bei der Destillation ein saures Wasser, welches mit Soda neutralisirt und dann mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt ein nach dem Umkrystallisiren farbloses, am Lichte sich schwach färbendes Silbersalz lieferte, in welchem C 14,6; H 1,9; Ag 64,1 gefunden wurde. Essigsäures Silberoxyd verlangt C 14,3; H 1,8; Ag 64,7.

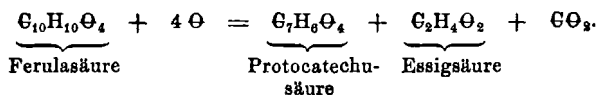
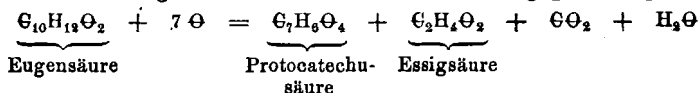
Entstand daher Propionsäure zuerst, so war sie doch jedenfalls zu Essigsäure zersetzt worden.

Die Ferulasäure giebt neben der Protocatechusäure gleichfalls Essigsäure, und vielleicht ist auch sie nur ein secundäres Product, wenn die erste Phase der Zersetzung durch die Gleichung ausgedrückt würde :



Die Malonsäure giebt bekanntlich schon bei der trockenen Destillation Essigsäure.

Davon abgesehen aber sind die Zersetzungsgleichungen :



IV. Ueber das Umbelliferon;

von Denselben.

Eine nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers, den Zwenger und Sommer zuerst in der Rinde des

Seidelbast und unter den trockenen Destillationsproducten der Umbelliferenharze aufgefunden haben *), war durch die Arbeit über die Harze nöthig geworden, da man vermuthen konnte, daß er bei der Bildung der bisher erhaltenen Zersetzungsproducte wesentlich theilhaftig sei.

Das Umbelliferon wurde aus dem in Alkohol löslichen Theil des Galbanums dargestellt. Die Ausbeute daran ist um so reichlicher, bei je höherer Temperatur man das Harz destillirt. Bei sehr langsamer Destillation erhält man oft nur Spuren davon. Das ölige blaugrüne Destillat erstarrt bei gut geleiteter Operation bald zu einem krümlichen Brei, aus welchem durch Pressen zwischen Leinwand das Rohproduct getrennt wurde, welches man hierauf in einer Schraubenschraube von dem größten Theile des anhängenden Oels befreite.

Durch öfteres Umkrystallisiren wurde es dann weiter gereinigt.

Der nächste Versuch galt der Veränderung dieses Körpers unter dem Einflusse schmelzenden Kali's.

5 Grm. desselben wurden mit der dreifachen Menge festen Aetzkali's so lange geschmolzen, bis eine starke Wasserstoffentwicklung eintrat und Proben der im Wasser gelösten Schmelze durch eine Säure nicht mehr getrübt wurden; dann wurde das Ganze in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure abgesättigt, filtrirt, mit Aether einigemal ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abdestillirt.

Es hinterblieb ein syrupöser, bald krystallisirender Rückstand, und es war leicht, die Krystalle als *Resorcin* wieder zu erkennen.

*) Diese Annalen CXV, 15. Vgl. auch die Versuche von Mössmer, diese Annalen CXIX, 260.

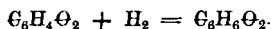
Die wie früher durch Krystallisation und Destillation gereinigte vollkommen farblose Substanz gab bei der Analyse :

0,3039 Grm. Substanz gaben 0,7286 Kohlensäure und 0,1568 Wasser.

	$C_6H_6O_2$	gefunden
C	65,5	65,4
H	5,5	5,7.

Außer dem Resorcin und der Kohlensäure, die sich beim Absättigen der Schmelze reichlich entwickelte, wurde kein weiteres Zersetzungsproduct gefunden, und die Menge des ersteren ist auch bedeutend genug, um diese Abwesenheit anderer Producte zu erklären.

Das Umbelliferon hat dieselbe Zusammensetzung wie das Chinon, $C_6H_4O_2$, und Mössmer hat eine Bromverbindung desselben untersucht, die mit der Formel $C_6H_2Br_2O_2$ im Einklang steht. Die Bildung des Resorcins schien demnach einfach zu sein :



Allein dem widerspricht, daß das Resorcin aus dem Umbelliferon in Folge eines Oxydationsprocesses hervorgeht, dann aber auch, daß bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffes auf das Umbelliferon eine ganz andere Verbindung gebildet wird, deren Zusammensetzung darthut, daß das Umbelliferon nicht isomer, sondern nur polymer mit dem Chinon sein kann.

Erhitzt man eine mit etwas Natronlauge alkalisch gemachte, nicht zu verdünnte Lösung von Umbelliferon, die sich in einem mit einem umgekehrten Kühler verbundenen Kolben befindet, mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung, oder so lange, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit beim Absättigen keine Ausscheidung von Umbelliferon mehr giebt, übersättigt dann das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die meist etwas trübe Flüssigkeit und schüttelt sie nach dem Auskühlen mit Aether aus, so nimmt

der Aether eine Verbindung auf, die nach dem Abdestilliren desselben am Besten so gereinigt wird, dafs man den Destillationsrückstand in warmem Wasser löst, mit etwas Bleizuckerlösung von einer gewissen Menge einer gleichzeitig gebildeten, dadurch fällbaren Substanz (A) befreit, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und das farblose Filtrat bei ganz gelinder Temperatur, oder besser noch unter der Luftpumpe eindampft.

Bei genügender Concentration bilden sich dann farblose, gut ausgebildete körnige Krystalle und Krystallkrusten, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden können.

Der neue Körper ist eine Säure, die wir

Umbellsäure

nennen, und hat folgende Eigenschaften :

Farblos; Geschmack und Reaction sauer; zersetzt mit Leichtigkeit Kohlensäuresalze; nicht sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaction; wird verändert durch Einwirkung der Luft auf alkalische Lösungen, nicht gefällt durch neutrale Metallsalzlösungen; reducirt kalische Kupferoxydlösung in der Hitze, in der Kälte schon eine ammoniakalische Silberlösung, löst sich in erwärmter Schwefelsäure mit gelber Farbe, und wird in wässriger Lösung durch Bromwasser flockig gefällt.

Bei 100° C. entweicht kein Wasser und bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die zur Formel $C_9H_{10}O_4$ führen.

I. 0,293 Grm. Substanz gaben 0,636 Kohlensäure und 0,1486 Wasser.

II. 0,2767 Grm. Substanz gaben 0,605 Kohlensäure und 0,1415 Wasser.

	$C_9H_{10}O_4$	I.	II.
C	59,3	59,2	59,6
H	5,5	5,6	5,7.

Trocknet man die Substanz über 100° , so steigt der Gehalt an Kohlenstoff und der an Wasserstoff wird kleiner. Sie verliert also Wasser, allein nur in Folge einer beginnenden Zersetzung. Sie wird dabei gelb und schmilzt. Man erhält :

	bei 110°	bei 125° (geschmolzen)
C	62,0	63,9
H	5,2	5,1.

Es verlangt :

	$2(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4) - \text{H}_2\text{O}$	$3(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4) - 2\text{H}_2\text{O}$
C	62,4	63,4
H	5,2	5,1.

Als Controle für die Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ lassen sich zwei Salze : mit Baryum und Calcium, anführen, die, wenn auch nicht krystallisirt (die Säure scheint überhaupt nur amorphe Verbindungen zu geben), doch den Formeln $\text{C}_9\text{H}_9\text{CaO}_4$ und $\text{C}_9\text{H}_9\text{BaO}_4$ genügend entsprechen.

Sie wurden durch Absättigen der Lösung der Säure mit den kohlensauren Salzen dieser Metalle in der Hitze erhalten.

Die Filtrate trockneten firnifsartig ein und die trockenen Massen gaben völlig weisse Pulver. Nach dem Trocknen bei 105° gab das

Calciumsalz :

von 0,3118 Grm. Substanz 0,6139 Kohlensäure und 0,130 Wasser.
0,3021 Grm. Substanz 0,1088 schwefelsauren Kalk.

	$\text{C}_9\text{H}_9\text{CaO}_4$	gefunden
C	53,7	53,7
H	4,5	4,6
Ca	10,0	10,1.

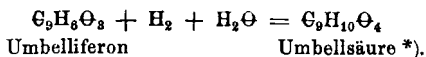
Baryumsalz :

0,2859 Grm. Substanz gaben 0,4495 Kohlensäure und 0,0968 Wasser.
0,2732 Grm. Substanz gaben 0,1262 schwefelsauren Baryt.

	$\text{C}_9\text{H}_9\text{BaO}_4$	gefunden
C	43,3	42,9
H	3,6	3,8
Ba	27,5	27,2.

Die Umbellsäure giebt mit schmelzendem Kali oxydirt eben so Resorcin, wie das Umbelliferon.

Nimmt man diesen Bestimmungen nach für die Umbellsäure die Formel $C_9H_{10}O_4$ an, so folgt daraus, daß das Umbelliferon nicht sowohl durch $C_6H_4O_2$, als durch $C_9H_6O_3$ ausgedrückt wird, und dann erfolgt die Bildung der Umbellsäure nach dem Schema :



Die Entstehung einer Säure aus einem so indifferenten Körper, wie das Umbelliferon, durch den Einfluß des Wasserstoffs im Entstehungszustand gehört nicht zu den oft beobachteten Fällen, allein vielleicht nur darum, weil dieser Einfluß bei ähnlichen Verbindungen überhaupt noch sehr wenig studirt worden ist.

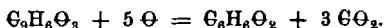
*) Neben der Umbellsäure fand sich bei der Behandlung des Umbelliferons mit Wasserstoff stets mehr oder weniger von einer amorphen Verbindung gebildet, die durch Bleizuckerlösung in backenden Flocken fällbar ist (Niederschlag A). Durch Zersetzen des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff unter heißem Wasser wurde sie abgeschieden und beim Eindampfen der Lösung als ein gummiartiger Rückstand erhalten, der in kaltem Wasser sehr wenig, in größerer Menge heißen leicht löslich ist, bei dem jedoch alle Versuche ihn zu krystallisiren vergeblich blieben.

Nur um eine ungefähre Vorstellung von seiner Zusammensetzung zu erhalten, wurde er nach dem Trocknen bei 100° , wobei er zu einem Pulver zerreiblich wurde, analysirt.

Man erhielt C 66,4; H 5,5. Es wäre möglich, daß die Substanz das Product einer secundären Reaction des Wasserstoffs auf schon gebildete Umbellsäure ist, die dadurch wieder theilweise desoxydirt wurde. Inzwischen ist das eine Vermuthung, die nur dadurch etwas gestützt werden könnte, daß die Menge dieser Substanz wechselnd ist, und wie wir wahrzunehmen glaubten, um so größer, je länger die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Umbelliferon gedauert hat.

Vielleicht ließe sich ihre Bildung bei einem etwas modificirten Verfahren, welches auszumitteln es jedoch an Material gebrach, ganz vermeiden.

Für die Bildung des Resorcins aus Umbelliferon hätte man :



Umbelliferon und Jodwasserstoff. — Kocht man Umbelliferon mit Jodwasserstoff von 1,7 spec. Gew. durch einige Stunden, so findet man den größten Theil desselben in eine dunkelbraune harzige Masse verwandelt. Die Flüssigkeit enthält freies Jod, sonst aber nur Spuren organischer Substanz gelöst.

Das braune Zersetzungsproduct läßt sich durch ammoniakhaltigen Alkohol zu einer blutrothen Flüssigkeit auflösen, die durch Wasser ziemlich vollständig in rothbraunen Flocken gefällt wird, welche zu einem rothen Pulver austrocknen.

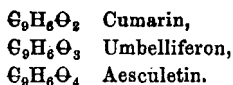
Sie waren übrigens auch durch wiederholte Operationen dieser Art nicht von kleinen Mengen Jod zu befreien und ließen sich nicht in krystallisirte Form bringen. Die beschränkte Menge Material erlaubte nicht viele Versuche und die Analyse gab kein brauchbares Resultat.

Auffallend ist die purpurrothe Farbe der ammoniakalischen Lösung dieser Substanz, und der intensive grüne Flächenschiller einer alkoholischen, etwas alkalisch gemachten Lösung.

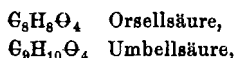
Zur Aufstellung von rationellen Formeln für die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen glauben wir noch nicht berechtigt zu sein.

Wohl aber läßt sich schließlic noch auf einige Beziehungen hindeuten, die sich aus den empirischen Formeln zu ergeben scheinen.

Man könnte das Umbelliferon in eine Reihe bringen mit dem Cumarin und dem Aesculetin :



Der Umbellsäure scheinbar homolog wäre die Orsellsäure :



allein während die Orsellsäure Orcin liefert, giebt die Umbellsäure das niedrigere homologe Glied Resorcin, statt wie bei ächten Homologieen das nächst höhere.

Doch läßt sich hieraus wenigstens entnehmen, daß das Umbelliferon der Umbelliferenharze mit den bisher ausschliesslich den Flechten vindicirten eigenthümlichen Verbindungen nahe verwandt ist.

Vielleicht verdankt auch das Orcin, welches man so reichlich aus der Aloë erhält, seine Entstehung einer Verbindung, die dem unter denselben Verhältnissen Resorcin liefernden Umbelliferon ähnlich ist.

Isomer mit der Umbellsäure sind ferner die Everninsäure und die Veratrumsäure.

Bei den im Vorstehenden mitgetheilten Arbeiten sind wir Herrn Cand. pharm. Höhm für seine thätige Mithilfe zu großem Dank verpflichtet worden.

Manche Harze sind in einer wie es scheint in sehr einfacher Weise mit den sogenannten *Gerbsäuren* verknüpft, und der Nachweis dieser Beziehung soll den Gegenstand einer folgenden Abhandlung bilden. Man begegnet bei den Gerbsäuren ganz analogen Zersetzungsproducten wie bei den Harzen, und von der Untersuchung der *Kaffeeegerbsäure* und der *Chinagerbsäure*, die schon in Angriff genommen wurde, kann ich interessante Resultate in Aussicht stellen.

Innsbruck, Ostern 1866.

Hlasiwetz.
