

Hrn. Kanonnikoff<sup>1)</sup>, welche eine grosse Reihe von Substanzen, umfassen, die sowohl ein, als auch zwei Paare ungesättigter Kohlenstoffatome enthalten, haben ebenfalls die allgemeine Gesetzmässigkeit in diesen Erscheinungen bestätigt und aufs Neue dargethan, wie das Spektrometer dazu berufen ist, ein in der chemischen Praxis unentbehrliches diagnostisches Instrument zu werden.

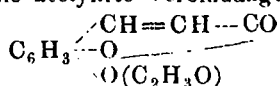
Lemberg, 8. December 1881. Chem. techn. Laborat. der K. K. techn. Hochschule.

#### 499. E. Posen: Ueber einige Abkömmlinge des Umbelliferons.

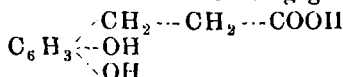
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. November vom Verfasser.)

Das Umbelliferon,  $C_9H_6O_3$ , von Zwenger<sup>2)</sup> zuerst aus Umbelliferenharz dargestellt, ist in der letzten Zeit von Tiemann und Lewy<sup>3)</sup>, sowie von Tiemann und Reimer<sup>4)</sup> eingehender untersucht worden. Es gelang, die acetylierte Verbindung:



synthetisch aus Resorcyaldehyd mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhalten. Durch Einwirkung von Alkalien auf das Umbelliferon erhielt man eine Säure, entstanden durch Addition eines Moleküls Wasser, für welche der Name Umbellsäure vorgeschlagen wurde. Hlasiwetz und Grabowski<sup>5)</sup> haben diesen Namen einer um zwei Wasserstoffatome reicheren Säure gegeben, die der Formel:



entspricht und wohl besser als Hydronumbellsäure bezeichnet wird. Ich habe versucht, die Umbellsäure etwas näher zu charakterisiren und einige neue Beiträge zur Kenntniss des Umbelliferons zu liefern. Diese Arbeit wurde auf Anregung des Hrn. Dr. Tiemann gemacht, welcher mich freundlichst dabei unterstützt hat.

#### Umbelliferon aus Acetumbelliferon.

Versuche, welche früher gemacht worden waren, um aus Acetumbelliferon durch Erhitzen in alkalischer Lösung Umbelliferon zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1697.

<sup>2)</sup> Zwenger, Ann. Chem. Pharm. CXV, 15.

<sup>3)</sup> Tiemann und Lewy, diese Berichte X, 2215.

<sup>4)</sup> Tiemann und Reimer, diese Berichte XII, 993.

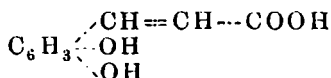
<sup>5)</sup> Hlasiwetz und Grabowski, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 102.

erhalten, hatten ein wesentlich negatives Resultat ergeben. Es wurde durch die Einwirkung von Alkali nicht allein die Gruppe  $C_2H_3O$  durch Wasserstoff ersetzt, sondern es trat noch eine weitergehende Zersetzung ein. Es gelang mir, die Bedingungen festzustellen, unter welchen man aus Acetumbelliferon Umbelliferon erhalten kann. — Acetumbelliferon wurde in einem Kolben mit Wasser übergossen, die Flüssigkeit mit etwas verdünnter Kalilauge versetzt und dann 5—10 Minuten auf etwa  $50^\circ$  erwärmt. Auf Zusatz von Salzsäure fiel aus der dadurch erhaltenen klaren Lösung sofort ein starker, weisser Niederschlag, welcher aus Wasser umkrystallisirt wurde, bei  $224^\circ$  schmolz und sich durch sein Aussehen und Verhalten gegen Reagentien als Umbelliferon erwies.

0.2770 g Substanz gaben 0.0967 g  $H_2O$  und 0.6761 g  $CO_2$ .

	Theorie		Versuch
$C_9$	108	66.66	66.57
$H_6$	6	3.71	3.87
$H_3$	48	29.63	—
	162	100.00	

Umbellsäure,



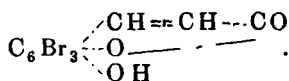
Erwärmt man Acetumbelliferon in stark alkalischer Lösung, so entsteht nicht Umbelliferon, sondern neben verschiedenen harzartigen Producten eine kleine Menge Umbellsäure. Besser kann man diese auf folgende Weise erhalten.

3 Theile Umbelliferon wurden in ungefähr 100 Theilen Wasser und 5 Theilen Kalilauge gelöst und einige Zeit auf  $70^\circ$  erwärmt. Die successive Zersetzung wurde unter dem Mikroskope beobachtet, indem man von Zeit zu Zeit eine Probe auf einem Uhrglase mit Salzsäure zusammenbrachte. Zuerst fiel auf Zusatz der Säure sofort ein starker Niederschlag, der die Form des Umbelliferons zeigte; nach einiger Zeit schied sich nur wenig Substanz gleich nach dem Hinzufügen der Säure ab und nach ungefähr 15 Minuten war das Aussehen der sich sehr langsam absetzenden Krystalle ein von dem der Umbelliferonkrystalle ganz verschiedenes geworden. Die Reaction wurde jetzt unterbrochen. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit schieden sich nach einigen Stunden Spuren noch unzersetzten Umbelliferons ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis auf die Hälfte ihres Volums eingedampft, wobei die Umbellsäure auskrystallisirte.

Umbellsäure ist in Wasser beim Erwärmen löslich, löslich ferner in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Weder aus Wasser,

noch aus Alkohol konnte ich sie in deutlichen Krystallen erhalten. Behufs Reinigung löst man sie am besten wiederholt in Alkali und fällt mit Salzsäure. Doch es gelingt auch so kaum, sie in völlig reinem Zustande, namentlich frei von färbenden Stoffen, zu erhalten. Die Substanz ist sehr leicht zersetzlich und wird schon bei längerem Erhitzen ihrer wässerigen Lösung zum Theil in harzartige Producte umgewandelt. Die Analysen zeigten immer Abweichungen, theils im Kohlenstoffgehalt, theils im Wasserstoffgehalt. Immerhin liessen dieselben erkennen, dass ich es in der untersuchten Verbindung mit Umbellsäure zu thun hatte. Getrocknet bildet sie ein schwach gelb gefärbtes Pulver. Beim Erhitzen sublimirt die Umbellsäure nicht wie Umbelliferon, sondern zersetzt sich. Ein Schmelzpunkt war nicht zu ermitteln; bis 240° schien sie sich nicht zu verändern, dann bräunte sie sich und war bei 260° ganz zersetzt. Sie ist leicht löslich in Alkalien. Ihr Barytsalz wie ihr Kalksalz sind löslich in Wasser, das Bleisalz und das Kupfersalz sind darin unlöslich. Das Silbersalz liefert, in ammoniakalischer Lösung erwärmt, einen schönen Silberspiegel. Die Salze zersetzen sich beim Trocknen an der Luft. In wässrigen Lösungen der Umbellsäure bewirkt Eisenchlorid einen schmutzig braunen, Bromwasser einen gelben Niederschlag.

#### Tribromumbelliferon,



Versetzt man eine heisse, wässrige Lösung von Umbelliferon mit Bromwasser, so entsteht ein starker Niederschlag. Derselbe ist Tribromumbelliferon. Dieses ist in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich und kann durch Auskochen mit Wasser leicht von anhaftendem Umbelliferon getrennt werden.

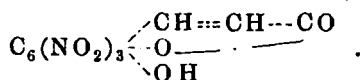
Tribromumbelliferon ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Man erhält es am besten rein durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Die Substanz bildet dann kleine, weisse Krystalle, die bei 194° schmelzen. In alkoholischer Lösung zeigt sie eine grüngelbe Fluorescenz, in alkalischer Lösung zersetzt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

0.2538 g Tribromumbelliferon gaben 0.0220 g H<sub>2</sub>O und 0.2550 g CO<sub>2</sub>.

0.2616 g Substanz gaben 0.3705 g Ag Br.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>9</sub>	108	27.06	27.40	—
H <sub>3</sub>	3	0.75	0.96	—
Br <sub>3</sub>	240	60.15	—	60.28
C <sub>3</sub>	48	12.04	—	—
	399	100.00		

## Trinitroumbelliferon,



Man erhält das Trinitroumbelliferon, wenn man Umbelliferon in ein abgekühltes Gemisch von 22 Theilen rauchender Schwefelsäure und 15 Theilen entrötheter, rauchender Salpetersäure einträgt. Die Nitrirungsflüssigkeit muss in dünner Schicht ausgebreitet sein und das Umbelliferon in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren hinzugebracht werden, sonst bekommt man fast gar keine Ausbeute. Die Einwirkung ist im Anfang sehr stürmisch und von starker Dampfentwicklung begleitet, dann wird sie gelinder und nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Krystalle ab. Man giesst nun die ganze Masse in wenig kaltes Wasser, filtrirt, trocknet auf Fliesspapier und krystallisirt aus Benzol um. So erhält man das Trinitroumbelliferon in hübschen, gelben Nadeln, oft zu Rosetten vereinigt, welche 1 Molekül Krystallbenzol enthalten. Der Luft ausgesetzt, trüben sie sich, da sie das Krystallbenzol theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren (vollständig bei 100°). Trinitroumbelliferon ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, in alkalischer Lösung zersetzt es sich. Schmelzpunkt 216°.

## Bestimmung des Krystallbenzols.

0.5838 g Trinitroumbelliferon nahmen beim Trocknen (100°) um 0.1224 g ab.

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_6$	20.80 pCt.	20.96 pCt.

## Bestimmung des Stickstoffs.

0.2966 g Trinitroumbelliferon gaben 35.6 ccm Stickstoff bei 761 mm B. und 16.2° T.

	Berechnet	Gefunden
N	14.14 pCt.	14.52 pCt.

### 500. S. Kalischer: Ueber den Einfluss der Wärme auf die Molekularstruktur des Zinks.

(Vorgetragen von Hrn. C. Liebermann in der Sitzung vom 12. December.)

Wenn gewalztes Zink auf eine höhere Temperatur erwärmt wird, so erleidet es eine Reihe bleibender Aenderungen, ohne dass das äussere Ansehen unmittelbar ein anderes würde. Es verliert seinen hellen Klang und erweist sich als fast gänzlich klanglos wie Blei;