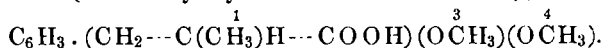


Methylhydrohomoferulasäure  
(Dimethylhydrohomokaffeensäure),



Die Methylhomoferulasäure lässt sich genau unter denselben Bedingungen wie die Homoferulasäure in die entsprechende Hydrosäure überführen. Wenn man diese der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Aether entzieht und den Aether verdunstet, so hinterbleibt sie als ein Oel, welches nur sehr allmählich zu einer grauen, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslichen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung lässt sich aus dem genannten Grunde nur schwierig umkrystallisiren. Aus Aether krystallisirt, schmilzt sie bei 58—59°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>12</sub>	144	64.28	64.01
H <sub>16</sub>	16	7.14	7.45
O <sub>4</sub>	64	28.85	—
	224	100.00	

Das aus einer neutralen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure gefällte Silbersalz bildet eine weisse käsige Masse; das ebenso dargestellte, schön grüne Kupfersalz wird beim Erhitzen mit Wasser hellgrün; das Bleisalz ist unlöslich in Wasser und ballt sich zusammen, wenn man die Lösung erhitzt, aus welcher es gefällt ist.

**418. Ferd. Tiemann und W. Will: Zur Constitution des Aesculetins.**

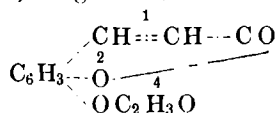
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DII; vorgetragen von Hrn. Will.]

Durch umfassende, von Rochleder<sup>1)</sup>, zum Theil in Gemeinschaft mit Schwarz, ausgeführte Untersuchungen ist festgestellt worden, dass ein in der Rinde zumal von *Aesculus Hippocastanum* vorkommendes Glucosid, das Aesculin, nach der Formel C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> zusammengesetzt ist und durch verdünnte Schwefelsäure nach der Gleichung: C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> + H<sub>2</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> leicht in gährungsfähigen Zucker und Aesculetin zerlegt werden kann. Aesculin und Aesculetin sind wiederholt Gegenstand der Untersuchung auch von Seiten anderer

<sup>1)</sup> Rochleder und Schwarz: Ann. Chem. Pharm. LXXXVII, 186; LXXXVIII, 356. Rochleder: Wien. Akad. Ber. X, 70; XIII, 169; XVI, 1; XX, 351; XXXIII, 1; XXIV, 32; XLVIII (2), 236; LV (2), 819; LVII, 693.

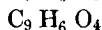
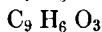
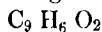
Forscher gewesen; die Arbeiten von Zwenger<sup>1)</sup> und von H. Schiff<sup>2)</sup> sind hierbei zunächst zu erwähnen. Die angeführten empirischen Formeln des Aesculins und Aesculetins sind durch die von diesen Forschern erhaltenen Resultate im Allgemeinen bestätigt worden.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit C. L. Reimer<sup>3)</sup> dargethan, dass das von L. Lewy und ihm mittelst der Natriumacetat-Essigsäureanhydrid-Reaction aus dem  $\beta$ -Resorcyaldehyd  $C_6H_3(COH)(OH)(OH)$  dargestellte, nach der Formel:



zusammengesetzte, acetoxylierte Cumarin identisch mit Acetumbelliferon ist und durch Einwirkung sehr verdünnter Alkalilauge in Umbelliferon umgewandelt werden kann.

Das Cumarin, das Umbelliferon und das Aesculetin sind nach den folgenden drei Formeln zusammengesetzt:



Das Umbelliferon enthält daher ein Atom Sauerstoff mehr als das Cumarin, und das Aesculetin ein Atom Sauerstoff mehr als das Umbelliferon. Die im Uebrigen gleichartige Zusammensetzung der genannten Verbindungen hat schon Hlasiwetz und Grabowski<sup>4)</sup> zu der Vermuthung geführt, dass sie analog constituirt seien. Nach der Veröffentlichung der bereits citirten Arbeiten Schiff's über das Aesculetin scheint Hlasiwetz von dieser Ansicht theilweise zurückgekommen zu sein, da er in einem später veröffentlichten Aufsätze<sup>5)</sup> nur noch die Analogie in der Constitution von Umbelliferon und Aesculetin ins Auge fasst und die Constitution beider Verbindungen im Sinne der von Schiff für das Aesculetin aufgestellten Formeln interpretirt.

Die Gleichartigkeit, sowie die Verschiedenheiten, welche Cumarin, Umbelliferon und Aesculetin bezüglich ihrer Zusammensetzung zeigen, sind leicht verständlich, wenn das Umbelliferon als hydroxyliertes, das Aesculetin aber als dihydroxyliertes Cumarin aufgefasst werden darf.

Diese Frage ist bereits entschieden, soweit das Umbelliferon in Betracht kommt; dasselbe ist durch die citirten Arbeiten als hydroxyliertes Cumarin charakterisirt worden.

1) Ann. Chem. Pharm. XC, 63.

2) Diese Berichte III, 366; IV, 472.

3) Diese Berichte XII, 993.

4) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 99.

5) Diese Berichte IV, 550.

Dagegen ist die aufgeworfene Frage eine noch offene, soweit es sich um das Aesculetin handelt.

Nun hat der eine von uns bereits in der gemeinschaftlich mit L. Lewy veröffentlichten Untersuchung darauf hingewiesen, dass die von H. Schiff für das Aesculetin aufgestellte Formel nur wenig Wahrscheinlichkeit für sich habe, und weitere Versuche in Aussicht gestellt, durch welche die Auffassung des Aesculetins als dihydroxyliertes Cumarin auf ihre Richtigkeit geprüft werden sollte. Wir haben diese Versuche gemeinsam ausgeführt und berichten im Folgenden über die dabei bislang erhaltenen Resultate.

Vorher ist jedoch noch zu erwähnen, dass inzwischen C. Liebermann und R. Knietsch<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, dass das Aesculetin unter der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in Diacetylaesculetin, welches bei 133—134° schmilzt, übergeht und nicht, wie H. Schiff<sup>2)</sup> gefunden zu haben glaubte, ein triacetylirtes Product liefert. Liebermann und Knietsch haben ferner mehrere Bromsubstitutionsproducte des Aesculetins und Aesculins, sowie Acetyl-Abkömmlinge auch der bromirten Verbindungen untersucht. C. Liebermann und H. Mastbaum<sup>3)</sup> haben gezeigt, dass bei der Einwirkung von Brom auf das in Essigsäure gelöste Aesculetin alsbald ein Tribromsubstitutionsproduct und nicht ein Bromadditionsproduct desselben erhalten wird.

Die Bildung eines diacetylirten Aesculetins steht, wie ersichtlich, mit der Auffassung des Aesculetins als dihydroxyliertes Cumarin im Einklang und die Bildung eines Tribromsubstitutionsproductes des Aesculetins spricht jedenfalls nicht gegen diese Auffassung, da es durchaus willkürlich sein würde, wenn man annehmen wollte, dass in Verbindungen wie dem Aesculetin bei der Behandlung ihrer essigsäuren Lösungen mit Brom nur die im Benzolkern vorhandenen Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden, resp. unter allen Umständen eine Anlagerung von Brom an die Kohlenstoffatome der Seitenkette erfolgen müsse.

Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit C. L. Reimer<sup>4)</sup> dargethan, dass das Umbelliferon, dessen Verhalten in mancher Beziehung, namentlich bei der Einwirkung von Alkalien, von dem des Cumarins abweicht, genau die Eigenschaften des Cumarins annimmt, wenn man den Wasserstoff des im Umbelliferon vorhandenen Phenolhydroxyls durch Methyl ersetzt. Während z. B. das Umbelliferon von verdünnter Alkalilauge schon in der Kälte aufgenommen wird, löst sich

1) Diese Berichte XIII, 1590.

2) loc. cit.

3) Diese Berichte XIV, 475.

4) loc. cit.

das Methylumbelliferon, ebeno wie das Cumarin, erst beim Erhitzen in alkalischen Flüssigkeiten auf. Während das Umbelliferon durch Alkalien zunächst in die, zuletzt von E. Posen<sup>1)</sup> untersuchte, äusserst unbeständige Umbellsäure  $C_6H_3(CH=CH^1-COOH)(OH^2)(OH^4)$  und darauf unter Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette und Bildung von Resorcin zerlegt wird, kann man das Methylumbelliferon, ebeno wie das Cumarin, in alkalischer Lösung stundenlang kochen, ohne dass Zersetzung eintritt u. s. f.

Wir haben zunächst die Methylabkömmlinge des Aesculetins dargestellt, besonders um zu ermitteln, ob das Aesculetin durch Methylierung in eine Verbindung übergeführt werden kann, welche sich genau ebeno, wie das Cumarin und das Methylumbelliferon verhält.

#### Methylierung des Aesculetins.

Wenn man 6 Theile Aesculetin (1 Mol.), 15 Theile Jodmethyl (2 Mol.) und 4 Theile festen Kaliumhydrats (2 Mol.) in wenig Methylalkohol löst, die Lösung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben so lange erhitzt, bis neutrale Reaction eintritt und das Reactionsproduct, nachdem man daraus den grössten Theil des Methylalkohols verjagt hat, mit Wasser und Salzsäure versetzt, so scheidet sich eine in glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz aus, während eine davon völlig verschiedene Verbindung in Lösung bleibt.

#### Monomethylaesculetin, $C_9H_5O_3(OCH_3)$ .

Der ausgeschiedene Körper wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol im reinen Zustande gewonnen. Er schmilzt bei  $184^{\circ}$ .

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
$C_{10}$	120	62.50	62.61
$H_8$	8	4.17	4.46
$O_4$	64	33.33	—
	192	100.00.	

Durch die angeführten Zahlen wird die fragliche Verbindung als Monomethylaesculetin charakterisirt. Sie ist wie das Aesculetin bereits in kalter verdünnter Alkalilauge und in Ammoniak löslich und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder gefällt. Bei dem Kochen mit Alkalilauge wird sie ebeno, wie unter gleichen Bedingungen das Aesculetin und das Umbelliferon, zersetzt, erweist sich dabei aber etwas beständiger als das Aesculetin. Die Zersetzung der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2744.

genannten drei Substanzen giebt sich in gleichartiger Weise durch ein starkes Aufdunkeln der erhitzten alkalischen Lösungen zu erkennen. Das Monomethylaesculetin unterscheidet sich vom Aesculetin, welches oberhalb von  $260^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt, ausser durch den angeführten, niedrigeren Schmelzpunkt ( $184^{\circ}$ ) auch dadurch, dass Auflösungen desselben in verdünntem Alkohol durch Eisenchlorid nicht gefärbt werden, während das genannte Reagens in Lösungen von Aesculetin in verdünntem Alkohol eine schöne, grüne, auf Zusatz von Ammoniak roth werdende Färbung hervorruft. Das Monomethylaesculetin ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, unlöslich aber in Ligroïn und wird aus der Auflösung in Benzol durch Zusatz von Ligroïn gefällt. In kaltem Wasser unlöslich, wird es von heissem Wasser aufgenommen und kann aus diesem Lösungsmittel, besser aber aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

Dimethylaesculetin,  $C_9H_4O_2(OCH_3)_2$ .

Aus der vom Monomethylaesculetin abfiltrirten, salzsäurehaltigen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak eine Substanz ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen, bei  $144^{\circ}$  schmelzenden Krystallnadeln gewonnen wird. Die Zahlen, welche wir bei den damit angestellten Elementaranalysen erhalten haben, lassen keinen Zweifel darüber, dass die fragliche Verbindung Dimethylaesculetin ist.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
$C_{11}$	132	64.08	63.94	63.95
$H_{10}$	10	4.86	5.00	5.04
$O_4$	64	31.06	—	—
	206	100.00.		

Die Löslichkeit des Dimethylaesculetins in der salzsäurehaltigen Flüssigkeit, welche man bei seiner Darstellung erhält, gestattet eine leichte Trennung desselben von dem gleichzeitig gebildeten Monomethylaesculetin. Aus einem Gemisch von Dimethylaesculetin und Monomethylaesculetin kann man das letztere übrigens auch durch Ammoniak ausziehen. Das Dimethylaesculetin bleibt dabei ungelöst zurück. Das in die ammoniakalische Lösung übergehende Monomethylaesculetin wird daraus durch Säuren als krystallinischer Niederschlag gefällt. Das Dimethylaesculetin ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, fast unlöslich in Ligroïn, unlöslich in kaltem und löslich in heissem Wasser. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder abgeschieden.

Von Ammoniak, sowie von verdünnten Alkalien wird das Dimethylaesculetin bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgenommen; bei dem

Erhitzen löst es sich besonders in Alkalilauge leicht und wird, selbst wenn man die alkalische Lösung längere Zeit kocht, daraus auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder gefällt. Die alkalische Lösung des Dimethylaesculetins dunkelt beim Erhitzen nicht auf; das Dimethylaesculetin unterscheidet sich auch dadurch wesentlich von dem Monomethylaesculetin.

Genau ebenso verhalten sich aber das Cumarin und das Methylumbelliferon; die angeführten Versuche machen es daher im hohen Grade wahrscheinlich, dass das Aesculetin ein dihydroxyirtes Cumarin ist.

Ferner zeigen alkalische Lösungen von Cumarin, Methylumbelliferon und Dimethylaesculetin analoge Fluorescenzerscheinungen. Lösungen von Monomethyläsculetin fluoresciren stärker und von Aesculetin am stärksten; ebenso tritt in Lösungen von Umbelliferon eine stärkere Fluorescenz als in Lösungen von Methylumbelliferon hervor. Auch dieses Verhalten deutet auf eine analoge Constitution des Cumarins, Umbelliferons und Aesculetins hin.

Wir haben uns bemüht, noch zuverlässigere Beweise für die Richtigkeit der Auffassung des Aesculetins als Dioxyumarin beizubringen.

W. H. Perkin hat vor einiger Zeit dargethan,<sup>1)</sup> dass die Elemente des Methyläthers ( $\text{CH}_3\text{---O---CH}_3$ ) sich dem Cumarin hinzuzugaddiren, wenn man Cumarin (1 Mol.) mit Natriumhydrat (2 Mol.) eindampft und den Rückstand in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl digerirt. W. H. Perkin hat ferner gezeigt, dass bei dieser Reaction der nach der Formel:  $\text{C}_6\text{H}_4(\overset{1}{\text{OCH}_3})(\text{CH}::\overset{2}{\text{CH---COOCH}_3})$ , zusammengesetzte Methyläther der bei  $182\text{---}183^\circ$  schmelzenden Methylorthocumarsäure ( $\text{C}_6\text{H}_4(\overset{1}{\text{OCH}_3})(\text{CH}::\overset{2}{\text{CH.COOH}})$ ) entsteht, wenn man bei der Digestion die Temperatur längere Zeit auf  $150^\circ$  erhält; dass sich aber ein damit isomerer Aether bildet, wenn man die genannten Agentien bei  $100^\circ$  nur etwa drei Stunden auf einander einwirken lässt und jeden Ueberschuss von Jodmethyl vermeidet. Der isomere Aether wird durch alkoholische Kalilauge leicht zu einer bei  $88\text{---}89^\circ$  schmelzenden, wohl charakterisirten Säure von der Zusammensetzung der Methylorthocumarsäure verseift; er beginnt bei  $275^\circ$  zu sieden, geht aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck zum grössten Theil in den bei  $293^\circ$  siedenden Methyläther der bekannten Methylorthocumarsäure über. Die bei  $88\text{---}89^\circ$  schmelzende Säure erleidet eine analoge Umwandlung in die bei  $182^\circ$  schmelzende Methylorthocumarsäure, wenn man sie in wässriger Lösung längere Zeit dem Licht aussetzt oder sie mehrere Stunden mit Salzsäure kocht u. s. w.

<sup>1)</sup> Journal Chem. Soc. Transact. XXXI (1877), 417 und ibid. XXXIX (1881), 409.

Schon R. Williamson hat gezeigt,<sup>1)</sup> dass, jenachdem man Kalilauge bei höherer oder niederer Temperatur auf Cumarin einwirken lässt, zwei gleichzusammengesetzte Kaliverbindungen von verschiedenen Eigenschaften entstehen, von denen die eine bei der Zersetzung mit Säuren die bekannte Orthocumarsäure, die zweite aber Cumarin liefert. Perkin betont, dass auch dieser zweiten Kaliverbindung eine Orthocumarsäure entsprechen müsse, und leitet die von ihm dargestellten, leicht veränderlichen Methylabkömmlinge des Cumarins von dieser bisher nicht isolirten, isomeren Orthocumarsäure ab. Er nennt dieselbe  $\alpha$ -Orthocumarsäure, die bekannte Orthocumarsäure dagegen  $\beta$ -Orthocumarsäure und unterscheidet die Methyl-derivate dieser Säure ebenfalls als  $\beta$ -Verbindungen von den damit isomeren, wenig beständigen Methylabkömmlingen des Cumarins, die er als  $\alpha$ -Verbindungen bezeichnet.

W. H. Perkin hat durch sehr eingehende Versuche dargethan, dass bei der Behandlung der Natronverbindungen des Cumarins auch mit Jodäthyl, sowie bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Natronverbindungen der homologen Cumarine isomere Verbindungen in analoger Weise entstehen. Diese Isomerien sind mit Hülfe unserer gegenwärtigen chemischen Formeln nicht in ungezwungener Weise zu deuten.

Wir haben die detaillirt angeführten Versuche Perkin's wiederholt und können dieselben im vollen Umfange bestätigen.

Es ist bekannt, dass aromatische Verbindungen, welche eine Kohlenstoffseitenkette und gleichzeitig ein freies Phenolhydroxyl enthalten, bei der Einwirkung von Chamaeleonlösung vollständig zerstört werden, indem Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt, wie Oxalsäure, Essigsäure u. s. w. entstehen, während unter gleichen Bedingungen die Kohlenstoffseitenkette der bezüglichen aromatischen Verbindungen aboxydirt und in eine Carboxylgruppe verwandelt wird, wenn man vor der Einwirkung des Oxydationsmittels den Wasserstoff ihres Phenolhydroxyls gegen Methyl ausgetauscht hat. Wir haben uns durch den Versuch überzeugt, dass die Cumarine sich gegen Kaliumpermanganat wie die Phenole verhalten, und es ist daher kaum zu bezweifeln, dass die Abkömmlinge des Cumarins, in denen ein am Benzolkern haftendes Sauerstoffatom noch ebenso wie im Cumarin mit der Kohlenstoffseitenkette verbunden ist, das gleiche Verhalten zeigen werden.

Um weitere Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Alkaliverbindungen des Cumarins in jedem Falle das am Benzolkern haftende Sauerstoffatom des Cumarins in eine Methoxygruppe verwandelt wird, ob also auch in der aus dem Cumarin darstellbaren unbeständigen  $\alpha$ -Methylorthocumarsäure die Methoxygruppe bereits vorgebildet enthalten ist, haben wir diese Verbin-

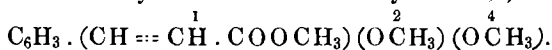
<sup>1)</sup> Journal Chem. Soc. XXVIII, 852.

dung neben der  $\beta$ -Methylorthocumarsäure in alkalischer Lösung bei niedriger Temperatur (40—50°) mit Kaliumpermanganat oxydirt und constatirt, dass dabei aus der einen wie der anderen Säure die bei 99° schmelzende Methylsalicylsäure in ganz gleicher Weise entsteht. Dieses Verhalten ist wichtig, wenn es sich darum handelt, die Cumarine durch Abbau in einfache, wohlcharakterisirte Benzolderivate umzuwandeln.

Wir haben versucht, mit Hilfe der im Vorstehenden kurz skizzirten Reactionen weitere Aufschlüsse über die chemische Natur des Aesculetins zu gewinnen.

Um zu ermitteln, ob und in wie weit die fraglichen Reactionen bei einem im Benzolkern substituirten Cumarin noch zutreffen, haben wir zunächst die Einwirkung von Jodmethyl auf die Natronverbindungen des Methylumbelliferons studirt.

Dimethylumbellsäuremethyläther,<sup>1)</sup>



Wenn man 10 Theile Methylumbelliferon (1 Mol.) mit einer Lösung von 4.5 Theilen Natriumhydrat (2 Mol.) fast bis zur Trockne eindampft, den Rückstand in Methylalkohol aufnimmt und mit 16 Theilen Jodmethyl (2 Mol.) in einem verschlossenen Gefässe drei Stunden bei 100° digerirt, so erhält man eine neutral reagirende Flüssigkeit. Verjagt man daraus nach Zusatz von Wasser den Methylalkohol und schüttelt die wässrige Lösung, nachdem man sie durch Hinzufügen einiger Tropfen Natronlauge schwach alkalisch gemacht hat, mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers ein allmählich erstarrendes Oel. Dasselbe lässt sich am besten reinigen, indem man es der Destillation unterwirft. Es geht dabei eine über 360° siedende, farblose Flüssigkeit über, welche in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe löst sich in siedendem, verdünntem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in langen, glänzenden, weissen Nadeln aus, welche bei 87° schmelzen. Die damit angestellten Elementaranalysen zeigen, dass auf die angegebene Weise der Methyläther der Dimethylumbellsäure entstanden ist.

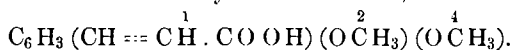
<sup>1)</sup> Wir bezeichnen, um auf die einander entsprechenden Derivate des Cumarins und Umbelliferons eine analoge Nomenclatur anzuwenden, gemäss eines von dem einen von uns früher gemachten Vorschlages (diese Berichte XII, 995) die sich von dem Umbelliferon ableitende, von E. Posen (loc. cit.) zuletzt untersuchte Dioxyzimmtsäure als Umbellsäure und die von Hlasiwetz und Grabowski (Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 102) aus dem Umbelliferon dargestellte Dioxyhydrozimmtsäure, welche diese Forscher unter dem Namen Umbellsäure beschrieben haben, als Hydroumbellsäure.



	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>12</sub>	144	84.86	64.97	64.59
H <sub>14</sub>	14	6.31	6.92	6.62
O <sub>4</sub>	64	28.83	—	—
	222	100.00.		

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroin und nahezu unlöslich in Wasser.

### Dimethylumbellsäure,



Der fragliche Aether lässt sich leicht verseifen. Man löst ihn zu dem Ende in wenig Alkohol, fügt Kaliumhydrat hinzu und erhitzt, bis beim Verdünnen mit Wasser keinerlei milchige Trübung mehr erfolgt. Aus der klaren, wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die Dimethylumbellsäure als weisse Krystallmasse ab. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder ganz verdünntem Alkohol wird sie in glänzenden, bei 184° schmelzenden Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>11</sub>	132	63.46	63.17
H <sub>12</sub>	12	5.77	5.96
O <sub>4</sub>	64	30.77	—
	208	100.00.	

Die Dimethylumbellsäure ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und unlöslich in Ligroin.

Eine mit Ammoniak genau neutralisirte, wässrige Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat einen weissen, in siedendem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, mit Kupfersulfat eine hellgrüne und mit Blei-, Zink- und Quecksilbersalzen weisse Fällungen. Die Verbindung ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe gelöst und aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder gefällt.

Wenn man verdünnte Lösungen des Natriumsalzes der Dimethylumbellsäure mit Kaliumpermanganat oxydirt, so geht sie in die von A. Parrisius und dem einen<sup>1)</sup> von uns dargestellte Dimethyl-β-resorecylsäure C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sup>1</sup>OOH)(O<sup>2</sup>CH<sub>3</sub>)(O<sup>4</sup>CH<sub>3</sub>) über.

Wir haben uns bis jetzt vergeblich bemüht unter den Producten der Einwirkung von Jodmethyl auf alkalische, methylalkoholische Lösungen von Methylumbelliferon Isomere der Dimethylumbellsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2378.

und ihres Methyläthers aufzufinden. Der nicht destillirte, etwas langsam erstarrende Aether enthält fast immer kleine Mengen von unverändertem Methylumbelliferon. Verseift man denselben vor der Destillation so erhält man allerdings eine Säure, welche etwas niedriger als die oben beschriebene Dimethylumbellsäure schmilzt, deren Schmelzpunkt aber unzweifelhaft durch beigemengtes Methylumbelliferon herabgedrückt wird. Beseitigt man dies, indem man das Gemenge mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, welche das Methylumbelliferon ungelöst zurücklässt, oder indem man das Gemisch mit Wasser und Calciumcarbonat kocht, wobei das Calciumsalz der darin vorhandenen Säure, nicht aber das Methylumbelliferon in Lösung geht, so fällt auf Zusatz von Salzsäure zu der auf die angegebene Weise bereiteten Lösung des Ammoniak- resp. Calciumsalzes eine Säure, deren Schmelzpunkt schon nach einmaligem Umkrystallisiren auf  $184^{\circ}$  steigt. Auch nach dem Behandeln einer methylalkoholischen Lösung der Natronverbindung des Methylumbelliferons mit einer zur vollständigen Methylierung ungenügenden Menge von Jodmethyl bei  $100^{\circ}$ , wird der alkalischen Flüssigkeit durch Aether ein Gemenge von Methylumbelliferon und dimethylumbellsaurem Methyläther entzogen. Wenn man die alkalische Flüssigkeit danach ansäuert und nochmals mit Aether ausschüttelt, so erhält man direct Dimethylumbellsäure, welche ebenfalls durch Methylumbelliferon verunreinigt ist und in der angegebenen Weise gereinigt werden kann.

Diese Beobachtungen hatten uns zu der Vermuthung geführt, dass auch die aus dem Cumarin dargestellte, bei  $89^{\circ}$  schmelzende  $\alpha$ -Methyl-*o*-cumarsäure vielleicht ein Gemenge, und zwar aus der gewöhnlichen  $\beta$ -Methyl-*o*-cumarsäure und Cumarin, sein möchte. Das Cumarin wird ebenfalls von Lösungen des kohlen-sauren Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig aufgenommen. Kocht man ein Gemisch von Cumarin und  $\beta$ -Methyl-*o*-cumarsäure mit Wasser und Calciumcarbonat und lässt man das in dem Wasser gelöste Cumarin auskrystallisiren, so wird aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Salzsäure reine  $\beta$ -Methyl-*o*-cumarsäure gefällt. Eine Trennung des hypothetischen Gemenges musste daher in analoger Weise wie die Trennung der Dimethylumbellsäure vom Methylumbelliferon auszuführen sein. Wir haben aber constatirt, dass die  $\alpha$ -Methyl-*o*-cumarsäure selbst nach wiederholtem Auflösen in kohlen-saurem Ammoniak, sowie nach mehrmaliger Umwandlung in ihr Calciumsalz constant bei  $89^{\circ}$  schmilzt.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass unter den nämlichen Bedingungen die Elemente des Methyläthers sich ebenso leicht dem Methylumbelliferon als dem Cumarin hinzuaddiren, und dass das Methylumbelliferon auf diese Weise in den Methyläther der sehr beständigen Dimethylumbellsäure übergeführt werden kann, welche der ebenfalls sehr beständigen  $\beta$ -Methyl-*o*-cumarsäure entspricht.

Wir halten es jedoch durch diese Versuche noch nicht für endgültig erwiesen, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf methylalkoholische Lösungen der Natronverbindungen des Methylumbelliferons keinenfalls leicht veränderliche Verbindungen entstehen, welche der  $\alpha$ -Methyl-*o*-cumarsäure und ihrem Methyläther entsprechen; wohl aber glauben wir aus unseren Versuchen folgern zu sollen, dass diese, vorläufig hypothetischen Verbindungen, wenn sie sich überhaupt bilden, noch weit unbeständiger als die mehrfach erwähnten, leicht veränderlichen Methylabkömmlinge des Cumarins sind.

Trimethylaesculetinsäuremethyläther,  
 $C_6H_2(CH = CH---COOCH_3)(OCH_3)_3$ .

Wenn man 5 Theile Dimethylaesculetin (1 Mol.) mit einer Lösung von 1.94 Theilen Natriumhydrat (2 Mol.) nahezu zur Trockne verdampft und den Rückstand in methylalkoholischer Lösung mit 7 Theilen Jodmethyl (2 Mol.) drei Stunden bei  $100^0$  in einem geschlossenen Gefässe digerirt, aus dem neutral reagirenden Reactionsproduct nach Zusatz von Wasser den Methylalkohol verjagt und die durch Hinzufügen von wenig Natronlauge schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt, so bleibt beim Verdunsten des Aethers ein rasch krystallinisch erstarrendes Oel zurück, aus welchem durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol eine bei  $109^0$  schmelzende, in schwach gelb gefärbten, schön glasglänzenden, wohlausgebildeten Prismen krystallisirende Substanz gewonnen wird. Dieselbe ist nach den Ergebnissen der damit angestellten Elementaranalyse der Methyläther der Trimethylaesculetinsäure.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>13</sub>	156	61.90	61.13	61.44
H <sub>16</sub>	16	6.35	6.82	6.62
O <sub>5</sub>	80	31.75	—	—
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 252	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00.		

Die Verbindung destillirt unzersetzt bei sehr hoher Temperatur. Sie ist unlöslich in Wasser und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Trimethylaesculetinsäure,  $C_6H_2(CH = CH---COOH)(OCH_3)_3$ .

Der soeben beschriebene Aether lässt sich leicht verseifen. Man erhitzt die alkoholische, mit Kaliumhydrat versetzte Lösung desselben, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet Salzsäure eine wohlcharakterisirte Säure in Krystallnadeln ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei  $168^0$  schmilzt und welche wir als Trimethylaesculetinsäure bezeichnen.

Die bei der Elementaranalyse erhaltenenen Zahlen bestätigen die oben angeführte Formel derselben:

	Theorie		Versuch
C <sub>12</sub>	144	60.50	60.62
H <sub>14</sub>	15	5.88	6.20
O <sub>5</sub>	80	33.62	—
	238	100.00.	

Die Trimethylaesculetinsäure ist schwer löslich in kaltem und leichter löslich in heissem Wasser. Von Alkohol, Aether und Benzol wird sie leicht aufgenommen.

Eine genau mit Ammoniak neutralisirte, wässrige Lösung der Trimethylaesculetinsäure wird durch Kupfersulfat hellgrün, durch Lösungen von Silber-, Blei- und Zinksalzen weiss gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit gelbrother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Säure wieder aus.

Auch aus dem Dimethylaesculetin haben wir bislang nicht Isomere der Trimethylaesculetinsäure und ihres Methyläthers erhalten.

Es hat uns bis jetzt an Material gefehlt, um mit Sicherheit zu constatiren, dass die Trimethylaesculetinsäure bei der Oxydation von Lösungen ihrer Alkalisalze mit Kaliumpermanganat in eine trimethoxylierte Benzoësäure übergeht. Gleichwohl zeigen schon die beschriebenen Versuche zur Genüge, dass das Dimethylaesculetin und das Methylumbelliferon sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Lösungen ihrer Natronverbindungen in Methylalkohol ebenfalls genau gleich verhalten. Es unterliegt daher kaum noch einem Zweifel, dass das Aesculetin ein dihydroxyliertes Cumarin ist und dass die obigen, für die Trimethylaesculetinsäure und ihren Methyläther angeführten Formeln die chemische Constitution dieser Verbindungen richtig zum Ausdruck bringen.

Wir sind mit Versuchen beschäftigt, die Dimethylumbellsäure, sowie die Trimethylaesculetinsäure durch Darstellung weiterer Derivate näher zu charakterisiren. Wir hoffen durch Abbau der Trimethylaesculetinsäure ermitteln zu können, von welchem Trioxybenzol das Aesculetin sich ableitet, und von diesem ausgehend zu dem Wiederaufbau des Aesculetins durch analoge Reactionen zu gelangen, wie diejenigen sind, welche zur Synthese des Umbelliferons aus dem Resorcin geführt haben.

Auch haben wir begonnen, das mit dem Aesculetin isomere Daphnetin nach der gleichen Richtung zu untersuchen.

Schliesslich ist es für uns eine angenehme Pflicht, Herrn Apotheker Heinrich Born, welcher uns bei der Beschaffung der Rohmaterialien für unsere Untersuchung in liebenswürdigster Weise unterstützt hat, sowie Herrn Dr. W. H. Max Müller, welcher eine Reihe von Controlversuchen für uns ausgeführt hat, an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank zu sagen.