

Schwefelsaures Acetyläthyltriamidonaphtalin.

Schöne, flache, schwach rosa gefärbte Nadeln. Während das schwefelsaure Aethyltriamidonaphtalin selbst in kochendem Wasser fast unlöslich ist, löst sich das schwefelsaure Salz der acetylierten Base in kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch aus.

Salpetersaures Acetyläthyltriamidonaphtalin.

Weisse Nadelchen, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich. Scheidet sich beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in langen farblosen Nadeln wieder aus.

Pikrinsaures Acetyläthyltriamidonaphtalin.

Gelbe Nadelchen, die sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen.

Ueber einige mit der Acetylverbindung gewonnene Derivate des Aethyltriamidonaphtalins hoffe ich in kurzer Zeit berichten zu können.

Mannheim, Labor. d. Farbw. Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy.

200. George F. Jaubert: Beiträge zur Constitution der Safranine.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Vor einiger Zeit habe ich versucht, an dieser Stelle ¹⁾ festzustellen, dass:

1. die Safranine eine symmetrische Constitution besitzen,
2. die basische salzbildende Gruppe nicht am Azinstickstoff liegt, sondern durch eine der symmetrischen Aminogruppen gebildet wird, d. h. die Safranine enthalten eine parachinoide Bindung.

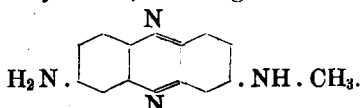
Den heutigen Kenntnissen entsprechend, gilt das Witt'sche Phenosafranin als einfachstes Safranin. Einfachere Derivate dieser Körperklasse habe ich versucht darzustellen, wie Safranine, welche z. B. am Azinstickstoff statt der Phenylgruppe eine Alkylgruppe enthalten. Complicirtere Derivate, wie naphtylirte Safranine, sind auch dargestellt worden.

¹⁾ Diese Berichte 28, 270, 508, 1578.

Auf die Darstellung eines am Azinstickstoff alkylierten Safranins habe ich schon in einer früheren Notiz ¹⁾ kurz hingedeutet; es sei mir gestattet, auf [diese Verbindung zurückzukommen und die erhaltenen Resultate dieser Untersuchung mitzuthellen.

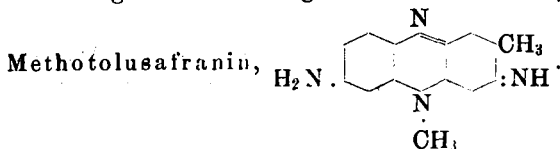
Bei der Benennung dieser neuen Derivate werde ich für die am Azinstickstoff methylirten bezw. äthylirten, phenylirten, naphtylirten Derivate, die Präfixe Metho, Aetho, Pheno, Naphto etc. anwenden ²⁾.

Methosafranin. Durch Oxydiren mit Kaliumbichromat, einer Mischung von gleichen Molekülen von *p*-Phenylendiamin und Monomethyl-*m*-phenylendiamin, glaubte ich dieses einfachste Glied der Safraninfarbstoffe darstellen zu können. Bei dieser Oxydation greift aber die Aminogruppe des *p*-Phenylendiamins in die *p*-Stellung der substituirten Aminogruppe des *m*-Phenylendiamins ein, und es entsteht, statt des erwarteten Safranins, das isomere Methylaminoerhodin (monomethylirtes Phenylenroth) von folgender Constitution:



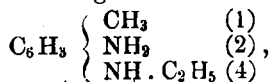
Aehnliche Körper sind schon von Noeltig durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Monoäthyl-*m*-phenylendiamin dargestellt worden ³⁾.

Wird in der oben angeführten Reaction statt des Monomethyl-*m*-phenylendiamins das Monomethyl-*m*-toluylendiamin angewendet, so entsteht mit Leichtigkeit ein Homologes des Methosafranins, d. h. das



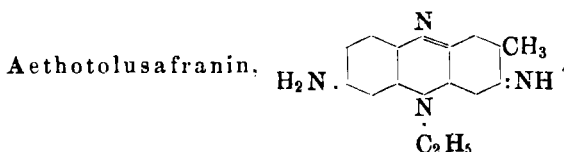
Dieser neue Farbstoff besitzt alle Eigenschaften der Safranine: er löst sich in Wasser mit rother Farbe und färbt tannirte Baumwolle in alkalischen Nuancen, die Lösung in Salzsäure ist blau, in Schwefelsäure grün. Das Methotolusafranin giebt eine violett-blaue Diazoverbindung, welche beim Kochen in alkoholischer Lösung in das entsprechende Methotoluaposafranin übergeht (siehe weiter unten).

Da ich eine grössere Menge von Monoäthyl-*m*-toluylendiamin,



zur Verfügung hatte, so habe ich das Aethtolusafranin dargestellt und seiner eingehenderen Untersuchung unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1578; Comptes rendus de l'Académie des Sciences 121, 947. ²⁾ Diese Berichte 29, 414. ³⁾ Diese Berichte 19, 548.



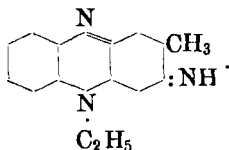
Dieser neue Farbstoff wurde dargestellt, durch Oxydiren in der Kälte, einer Mischung von gleichen Molekülen *p*-Phenylendiamin und Monoäthyl-*m*-toluylendiamin, mit einer zwei Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumbichromat und in Abwesenheit von Mineralsäuren. Es bildet sich zuerst in der Kälte ein violettes Indamin, welches durch Kochen in das Aethotolusafranin übergeht. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Das salzsaure Aethotolusafranin bildet ein krystallinisches, grün schillerndes Pulver. Der neue Farbstoff löst sich in Wasser mit rother Farbe, die Lösung in concentrirter Salzsäure ist blau, in Schwefelsäure grün. Durch Verdünnen der schwefelsauren Lösung geht die Farbe von grün durch blau und violet in roth über.

Das Aethotolusafranin, mit salpetriger Säure behandelt, giebt eine violet-blaue Diazoverbindung, welche, mit β -Naphtol combinirt, ein Blau liefert; dieser Azofarbstoff färbt tannirte Baumwolle in echten violetten Nüancen. Die Diazoverbindung giebt Platin- und Gold-Doppelsalze.

Das Aethotolusafranin färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle in lebhaften Ponceau-Nüancen.

Wird das Aethotolusafranin in alkoholischer Lösung diazotirt und die Lösung zum Sieden erhitzt, so wird die Aminogruppe eliminirt und es entsteht das Aethotoluaposafranin, anscheinend von folgender Constitution:



Dieser Körper besitzt alle Eigenschaften des Aposafranins (siehe weiter unten).

Das salzsaure Aethotolusafranin, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 150° getrocknet, gab folgende Daten:

$C_{15}H_{16}N_4 \cdot HCl$. Ber. N 19.76, Cl 12.30.

Gef. » 18.92, » 12.95.

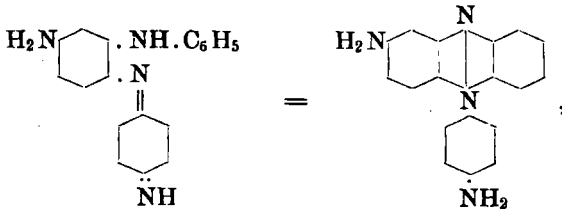
Trinitrophenosafranin.

R. Nietzki behauptet¹⁾, dass meine Safraninsynthese aus meta-substituirten Diphenylaminen ebenso wenig wie die Bildung dieser

¹⁾ Diese Berichte 28, 1354.

Körper aus dem *p*-Diaminodiphenylamin im Stande ist, für die symmetrische oder die asymmetrische Formel der Safranine einen Beweis zu liefern.

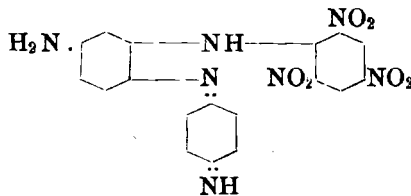
Die Safraninbildung aus dem *m*-Aminodiphenylamin, nach Nietzki's Angaben, verläuft nach folgendem Schema:



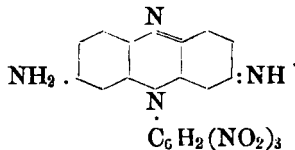
d. h. der Indamin-bindende Stickstoff greift in den freien Benzolkern ein, und zwar in die *o*-Stellung zum Diphenylaminstickstoff.

Durch die Darstellung von am Azinstickstoff alkylierten Safraninen ist es schon bewiesen worden, dass die Annahme Nietzki's unrichtig ist, heute aber bringe ich einen definitiven Beweis für die Richtigkeit der symmetrischen Formel der Safranine.

Durch Condensiren von Pikrylchlorid mit *m*-Phenylendiamin erhält man ein trisubstituirtes Aminodiphenylamin, dessen *o*-Stellungen alle besetzt sind. Diese Substanz kann beim Zusammenoxydiren mit *p*-Phenylendiamin nach den Angaben von Nietzki kein Safranin liefern:



Im Gegentheil aber erhält man mit grosser Leichtigkeit das erwartete Trinitrophenosafranin von folgender Constitution:



Mit dieser Synthese ist die Richtigkeit der symmetrischen Safraninformel bewiesen.

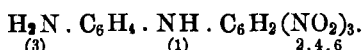
Darstellung des Trinitrophenosafranina.

5 g Pikrylchlorid, 5 g salzsaures *m*-Phenylendiamin, 5 g entwässertes Natriumacetat und 50 ccm Alkohol werden am Rückflusskühler 2 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die abgeschiedene

Masse, aus rothen Krystallen bestehend, abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

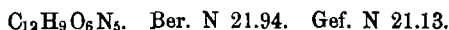
Ausbeute 5.5 g. (Theorie 6.7 g.)

Das Trinitro-*m*-aminodiphenylamin besitzt die folgende Constitution:



Es bildet orangerothe Krystalle, welche in Alkohol und Eisessig wenig löslich sind, dagegen leicht löslich in Aceton. Das Trinitro-*m*-aminodiphenylamin lässt sich diazotiren, die Diazoverbindung, mit Salicylsäure combinirt, giebt ein Orange.

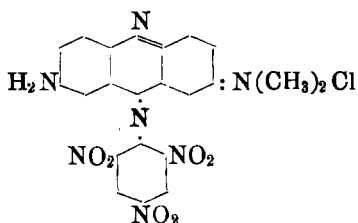
Das Trinitro-*m*-aminodiphenylamin ist in verdünnter Natronlauge sehr leicht löslich. Aus Aceton krystallisirt, schmilzt es bei 206—207°.



Beim Zusammenoxydiren von gleichen Molekülen Trinitro-*m*-aminodiphenylamin und salzsaurem *p*-Phenylendiamin erhält man ein blaugrünes Indamin, welches durch Erhitzen in alkoholischer Lösung das entsprechende Trinitrophenosafranin liefert.

Das Trinitrophenosafranin färbt in sehr blauen Nuancen, wie etwa Safranin M des Handels.

Der schweren Löslichkeit des Trinitro-*m*-aminodiphenylamins wegen ist die Darstellung des Trinitrophenosafranins keine leichte. Deswegen habe ich das leicht darzustellende Trinitrodimethylphenosafranin eingehend studirt:



Dieser Farbstoff kann entweder durch Einwirken von Nitrosodimethylanilin auf Trinitro-*m*-aminodiphenylamin, oder durch Zusammenoxydiren von gleichen Molekülen Trinitro-*m*-aminodimethyldiphenylamin und *p*-Phenylendiamin dargestellt werden.

Trinitrodimethyl-*m*-aminodiphenylamin wurde durch Condensiren von Pikrylchlorid mit *m*-Aminodimethylanilin dargestellt:

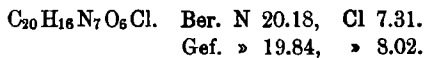
11 g salzsaures *m*-Aminodimethylanilin, 5 g entwässertes Natriumacetat, 12 g Pikrylchlorid und 250 ccm Alkohol werden 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird die rothbraune Krystallmasse abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

Ausbeute 15.5 g.

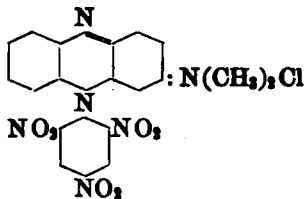
Das Trinitrodimethylphenosafranin wurde dargestellt wie folgt:

5 g Trinitrodimethyl-*m*-aminodiphenylamin und 120 g Eisessig werden zusammen gekocht, bis Lösung eingetreten ist, diese warme Lösung wird in eine ebenfalls warme Lösung von 5 g salzsaurem *p*-Phenylendiamin, 3 g Natriumacetat und 100 g Eisessig eingetragen. Das Gemisch wird mit Eis abgekühlt und mit 1.2 g Kaliumbichromat, in 30 ccm Wasser gelöst, oxydirt.

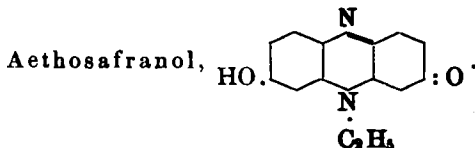
Das blaugrüne Indamin scheidet sich ab. Beim Kochen mit Wasser oder besser mit Alkohol geht es in das Safranin mit theoretischer Ausbeute über. Das Trinitrodimethylphenosafranin krystallisiert aus Alkohol in grünglänzenden Nadeln, es löst sich mit carminrother Farbe in Wasser, mit rein blauer Farbe in concentrirter Salzsäure und mit grasgrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf. Das oben erhaltene Salz ist das salzsaure Salz, es löst sich in Alkohol mit fuchsrother Farbe und gelbbrauner Fluorescenz. Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Natriumnitrit und Salzsäure eine blaue Monodiazoverbindung, welche mit β -Naphthol ein Dunkelblau liefert.



Durch Kochen der Diazoverbindung des Trinitrodimethylphenosafranins in alkoholischer Lösung erhält man, unter Eliminirung des Stickstoffs, ein Aposafranin anscheinend von folgender Constitution:



Synthese von Safranolen.



Dieser Körper lässt sich leicht darstellen durch Condensiren in alkalischer Lösung von *p*-Nitrosophenol mit Monoäthyl-*m*-aminophenol. Man verfährt wie folgt:

5 g *p*-Nitrosophenolnatrium, 3.5 g Monoäthyl-*m*-aminophenol, 2.5 g Natronhydrat und 150 ccm Wasser werden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 6—8 Stunden, sobald das Zunehmen der Farbstoffbildung aufgehört hat, wird die Reactionsmasse mit kaltem Wasser

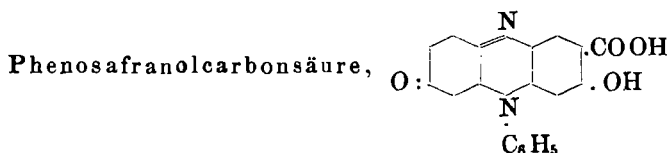
verdünnt, die tiefrothe Lösung filtrirt und das Aethosafranol in der Kälte mit Essigsäure gefällt.

Ausbeute 5 g.

Des Aethosafranol bildet ein braunes, krystallinisches Pulver mit lebhaftem grünem Schiller. Das Aethosafranol ist sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether; es löst sich leicht in Mineralsäuren mit gelber, und mit rother Farbe in verdünnten Alkalien. Ein Alkaliüberschuss schlägt das in concentrirten Alkalien unlösliche Aethosafranolalkali nieder. Wird das Aethosafranol in der theoretischen Menge verdünnter Natronlauge gelöst und die rothe Lösung mit Kochsalz ausgesalzen, so erhält man das leicht krystallisirende Aethosafranolnatrium, welches, aus Kochsalzlösung umkrystallisirt, bei der Analyse folgende Daten lieferte:

$C_{14}H_{11}N_2O_2Na$. Ber. Na 8.17.

Gef. » 9.91, 8.95 (als SO_4Na_2).



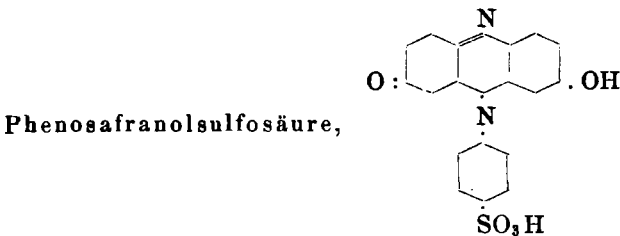
Diese Safranolcarbonsäure entsteht durch Oxydiren von gleichen Molekülen *m*-Oxydiphenylamin und *p*-Aminosalicylsäure:

18 g salzsaure *p*-Aminosalicylsäure, 18 g *m*-Oxydiphenylamin, 1 L Wasser und 40 g Natronlauge von 30 pCt. werden zusammen gemischt, man kocht auf und lässt erkalten. Dann giesst man eine kalte Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 300 ccm Wasser zu und lässt unter Rühren 24 Stunden stehen. Dann werden 200 ccm Natronlauge von 30 pCt. zugegeben und die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt; das Gemisch nimmt bald eine rothe Farbe an; sobald diese Farbstoffbildung nicht mehr ein Zunehmen zeigt, wird mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten die Phenosafranolcarbonsäure mit Essigsäure gefällt. Die rothen Flocken werden abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge wieder aufgelöst, und die entstandene rothe Lösung mit Kochsalz ausgesalzen.

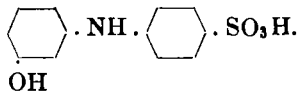
Das trockne Natriumsalz der Phenosafranolcarbonsäure bildet ein rothes krystallinisches Pulver; es löst sich leicht in Wasser, wird aber durch Zugabe von Essigsäure gefällt.

$C_{19}H_{11}N_2O_4Na$. Ber. Na 6.5. Gef. Na 7.0.

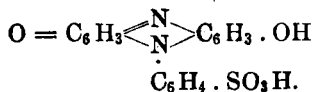
Die Phenosafranolcarbonsäure färbt mit Chrom gebeizte Wolle in stumpfen rothen Nuancen.



Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *m*-Oxydiphenylamin erhält man nach einem Patent der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrication eine *m*-Oxydiphenylaminsulfosäure, anscheinend von folgender Constitution:



Diese giebt, mit *p*-Nitrosophenol condensirt, die folgende Phenosafranolsulfosäure:



6 g Nitrosophenolnatrium, 7.5 g *m*-oxydiphenylaminsulfosaures Natrium und 250 ccm Wasser werden auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis ein Zunehmen der Farbstoffbildung nicht mehr nachweisbar erscheint. Alsdann wird mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure gefällt.

Ausbeute: 6 g.

Die Phenosafranolsulfosäure bildet ein braunes, grün schillerndes, krystallinisches Pulver; sie löst sich leicht in kochendem Wasser und in verdünnten Alkalien. Die alkalische Lösung wird durch Zugabe von Kochsalz ausgesalzen. Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser; diese Lösung färbt, nach Zusatz von Schwefelsäure, die Wolle in rothen unechten Nuancen.

$C_{18}H_{17}N_2O_5S$. Ber. S 8.68. Gef. S 8.99.

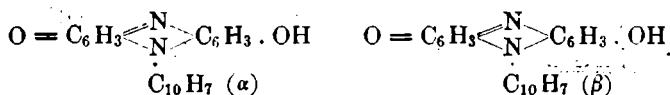
α - und β -Naphtosafranole.

Diese Derivate werden durch Condensiren von *p*-Nitrosophenol mit *m*-Oxyphenyl- α - oder - β -Naphtylamin in alkalischer Lösung dargestellt.

Diese Oxybasen wurden nach Calm durch Erhitzen von Resorcin, α - oder β -Naphtylamin und Chlorcalcium dargestellt.

Beide Naphtosafranole stellen grünkrySTALLINISCHE Pulver dar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien. Die Na-

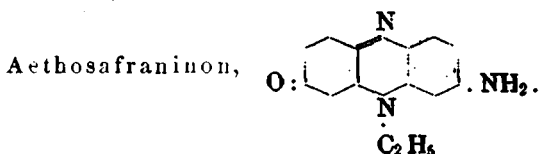
triumsalze wurden analysirt, die erhaltenen Daten sprechen für die folgenden Formeln:



$\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$. Ber. Na 6.38.

Gef. α -Safranöl 7.20, β -Safranöl 7.05.

Synthese von Safraninonen.



5 g Nitrosoanilin, 3 g Monoäthyl-*m*-aminophenol, 3 g Natriumacetat und 200 ccm Alkohol oder Eisessig werden auf dem Wasserbad erhitzt, bis ein Zunehmen der Farbstoffbildung sich nicht mehr beobachten lässt. Nach dem Entfernen des Alkohols wird die Farbstoffschmelze in angesäuertem Wasser gelöst und nach dem Filtriren durch wiederholtes Fällen mit Kochsalz und Lösen in Alkohol der neue Farbstoff gereinigt.

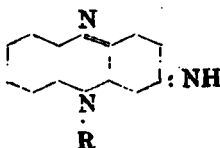
Die Ausbeute ist eine sehr unbefriedigende, es wird kaum 1 g des neuen Farbstoffes erhalten.

Das Aethosafraninon bildet ein rothes krystallinisches Pulver, welches aus Essigsäure krystallisirt. Das mit Kochsalz ausgeschiedene Aethosafraninon ist das salzsaure Salz; es löst sich leicht in Wasser mit rother Farbe, in concentrirter Salzsäure mit blauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig-grüner Farbe; diese Lösung zeigt den Dichroismus der Rosindonderivate von O. Fischer und Hepp. In Alkohol löst sich der neue Farbstoff mit orangerother Farbe und gelber Fluorescenz.

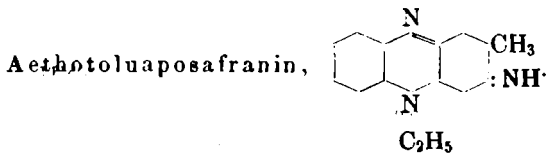
$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Ber. N 17.60. Gef. N 17.05.

Synthese von Aposafraninen.

Diese Derivate besitzen die folgende Formel:

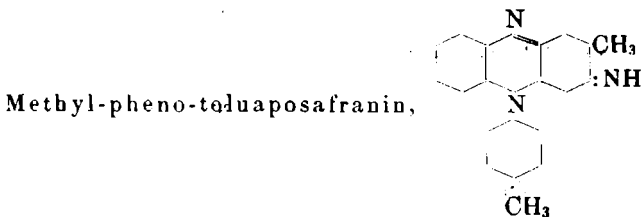
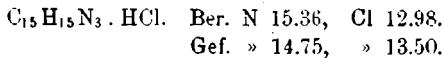


und entstehen durch Entamidirung der entsprechenden Safranine. Das erste Glied dieser Farbstoffklasse wurde von R. Nietzki und Otto dargestellt und von O. Fischer und Hepp »Aposafranin« genannt.



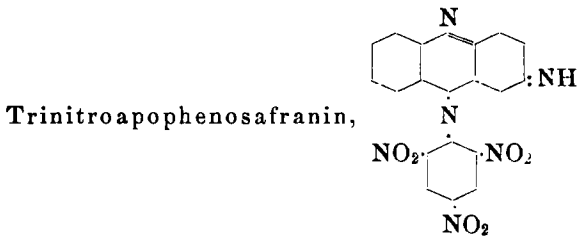
Dieser Farbstoff entsteht durch Entamidirung des Aetho-tolu-safranins. Man verfährt wie folgt: Das Aethotolu-safranin wird in Alkohol gelöst, mit der theoretischen Menge Natriumnitrit und Schwefelsäure versetzt und das Gemisch am Rückflusskühler gekocht. Sobald die Stickstoffentwicklung vorbei ist, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Die rothe Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und der neue Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Durch wiederholtes Krystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man das Aposafranin als mikrokristallinisches Pulver mit lebhaftem grünem Schiller. Es löst sich leicht in Wasser mit carminrother Farbe; die wässrige Lösung ist etwas bläulichgrün, als diejenige des entsprechenden Safranins, zeigt aber keine Fluorescenz. In concentrirter Salzsäure löst sich das Aposafranin mit blauvioletter Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe auf. Diese Lösung giebt beim Verdünnen und Versetzen mit Natriumnitrit keine Diazoverbindung. Natriumacetat und Natriumcarbonat sowie Ammoniak fällen die wässrige Lösung des Aethotoluaposafranins nicht, Natronlauge aber scheidet die Base ab.

Das Chlorhydrat, bei 150° getrocknet, wurde analysirt und gab folgende Daten:



Dieses Aposafranin entsteht durch Entamidirung des isomeren Safranins T des Handels (siehe diese Berichte 28, 270).

Dieses Safranin wurde durch Oxydiren von gleichen Molekülen *m*-Amino-*p*-ditolylamin und *p*-Phenyldiamin synthetisch dargestellt. Durch Diazotirung in alkoholischer Lösung erhält man das entsprechende Aposafranin mit guter Ausbeute. Das salzsaure Salz stellt ein grünes Pulver dar, welches sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Es löst sich in Wasser mit carminrother Farbe ohne Fluorescenz und besitzt alle Eigenschaften des gewöhnlichen Aposafranins.



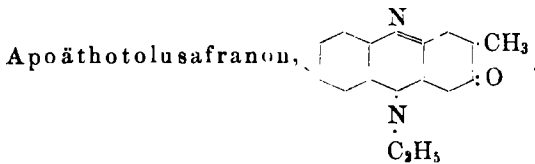
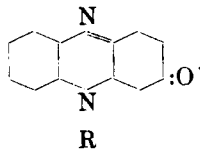
Das Trinitrophenosafranin lässt sich leicht in Aposafuranin überführen. Man verfährt wie oben angegeben. Das Trinitroapophenosafuranin besitzt alle Eigenschaften des gewöhnlichen Aposafuranins, wird aber schon durch schwächere Alkalien gefällt. Von diesem Körper habe ich nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt:

$C_{18}H_{10}N_6O_8 \cdot HCl$. Ber. N 18.90. Gef. N 18.03.

Synthese von Aposafuranonen.

Die Aposafuranone entstehen durch Entamidirung der Aposafuranine oder durch Erhitzen der Aposafuranine am Rückflusskühler mit 75-proc. Schwefelsäure. Das Apophenosafuranon entsteht ferner durch Behandeln des Aposafuranins mit Natronlauge.

Die Aposafuranone besitzen die folgende Constitution:



6 g Apoäthotolusafranin werden mit 60 g 75-proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler 10 Stunden erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit viel Wasser verdünnt und die rothe Lösung kochend heiss filtrirt. Der Rückstand wird mit heissem Wasser extrahirt. Die Filtrate werden zusammen gebracht und nach dem Erkalten zuerst die Schwefelsäure mit Natriumcarbonat neinahe neutralisirt und dann das wenig basische Apoäthotolusafranon mit Natriumacetat gefällt. Das Aposafuranon wird durch Lösen in einer verdünnten Mineralsäure und Fällen mit Natriumacetat gereinigt, worauf man kleine braune Nadeln erhält.

Das Apoäthotolusafranon löst sich etwas in heissem Wasser mit carminrother Farbe, sehr leicht in Alkohol, aber ohne Fluorescenz; es löst sich mit braunrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Diese Lösung zeigt den Dichroismus der Rosindonderivate.

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.08.

Paris, März 1898.

201. Hermann Kunz-Krause: Untersuchungen in der Zimmtsäurereihe.

I. Mittheilung: Ueber das Verhalten des Cumarins, bzw. der Cumarole und einiger weiterer Derivate zu metallischem Natrium und über die dabei auftretenden Fluorescenzerscheinungen¹⁾.

(Eingegangen am 6. April.)

Die in dem Hefte 5 der »Berichte« enthaltene Mittheilung von Richard Meyer²⁾: »Fluorescenz und chemische Constitution« lässt es mich nothwendig erscheinen, schon jetzt über Versuche zu berichten, deren Mittheilung eigentlich erst nach Abschluss der ganzen Untersuchung geplant war.

Vor einer Reihe von Jahren gelang es mir³⁾, aus der Atropa Belladonna eine krystallisirende Substanz, die Chrysatropasäure zu isoliren, welche später von E. Schmidt mit dem β -Methyl-Aesculetin, $C_{10}H_8O_4$, identificirt wurde. Diese nach dem in der Anmerkung erörterten Nomenclaturprincip als 4-Oxy-5-Methoxy-Cumarol zu bezeichnende Verbindung ist ausser durch die prächtig blaue Fluorescenz ihrer wässrigen wie alkoholischen Lösungen — deren Intensität durch Zugabe von etwas Alkali noch erhöht wird — durch das Verhalten ihrer absolut-alkoholischen Lösung gegen metallisches Natrium charakterisirt. Trägt man in die absolut-alkoholische Lösung des Körpers, ev. unter Abkühlen, metallisches Natrium in dünnen Scheiben ein, so löst sich das Metall unter Wasserstoffentwickelung, und gleichzeitig scheidet sich ein voluminöser, hochgelber, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag

¹⁾ Mit Rücksicht auf in der folgenden Mittheilung darzulegende Gründe möchte ich vorschlagen: »Alle von den Oxyzimmtsäuren derivirende, nach dem Typus des Cumarins constituirte δ -Lactone, die sonach — mit Ausnahme des Cumarins selbst — noch Hydroxylgruppen als solche oder in Form von Methoxylen etc. am Kern enthalten, unter dem Gruppenbegriff der »Cumarole« zusammenzufassen.« Das Cumarin selbst würde den Prototyp der ganzen Gruppe — das Cumarol $\kappa\alpha\tau'$ $\epsilon\zeta\omicron\chi\eta\nu$ darstellen:

²⁾ Diese Berichte 31, 510. ³⁾ Arch. der Pharm. 223 (1885), 701.