

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 Wasserstoffentwicklung, 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:

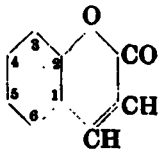
²⁾ Diese Berichte 31, 510. ³⁾ Arch. der Pharm. 223 (1885), 701.

einer Natriumverbindung ab. Diese letztere ist stark hygroskopisch und wird daher auch von Wasser sehr leicht zu einer tiefgelben, herrlich blau fluorescirenden Flüssigkeit gelöst.

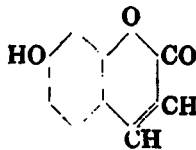
Es erschien nun interessant, diese von mir bereits im Jahre 1885 beschriebene Reaction¹⁾ auch auf die übrigen Cumarinderivate, bezw. auf die Verbindungen der Styrolreihe überhaupt auszudehnen; zugleich aber damit auch eine nähere Prüfung der Frage zu verbinden, ob, bezw. in wie weit die dabei in einigen Fällen auftretenden Fluorescenzerscheinungen in Verbindung mit der Constitution zu bringen sind.«

Von den hier in Frage kommenden Verbindungen wurden bislang untersucht: Cumarol (Cumarin), 4-Oxy-Cumarol (Umbelliferon), 3.4-Dioxy-Cumarol (Daphnetin), bezw. Daphnin, 4.5-Dioxy-Cumarol (Aesculetin), bezw. Aesculin, 4-Oxy-5-Methoxy-Cumarol (Chrysatropasäure), *o*-Methoxy-Cumaraldehyd, Zimmtsäure, *o*-Cumarsäure²⁾, 3-4-Dioxy-Zimmtsäure (Kaffeesäure), Piperinsäure, Glykosyl-Dioxyzimmtsäure (sog. Kaffee- oder Maté-Gerbsäure) und Piperin.

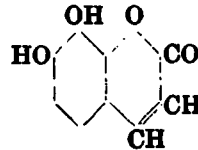
Von diesen Verbindungen liefern lediglich Umbelliferon, Daphnetin (bezw. Daphnin), Aesculetin (bezw. Aesculin) und Chrysatropasäure Natriumverbindungen, deren wässrige Lösungen durch Fluorescenz ausgezeichnet sind. Diesen Verbindungen wäre noch — abgesehen von der *o*-Cumarsäure — das Cumarin selbst an die Seite zu stellen, denn auch dieses hat bereits ein, wenn auch nur schwaches Fluorescenzbestreben. Es sind dies aber sonach sämtliche der bis jetzt von mir nach dieser Richtung hin untersuchten Cumarole:



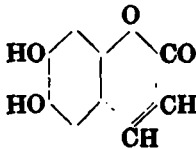
Cumarol
(Cumarin).



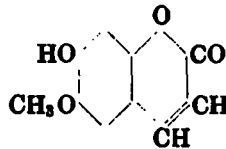
4-Oxy-Cumarol
(Umbelliferon).



3.4-Dioxy-Cumarol
(Daphnetin).



4.5-Dioxy-Cumarol
(Aesculetin).



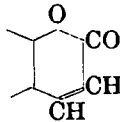
4-Oxy-5-Methoxy-Cumarol
(Chrysatropasäure, β -Methyl-Aesculetin).

¹⁾ loc. cit. 706.

²⁾ Für die Ueberlassung dieser Verbindung, wie auch des *o*-Methoxy-Cumaraldehyds spreche ich Hrn. Dr. Bertram, wie den Herren Schimmel & Co. in Leipzig auch noch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Ist es nun auch noch nicht angängig, aus diesen wenigen Beobachtungen schon irgend welche verallgemeinernde Schlüsse abzuleiten, so lassen die bis jetzt gewonnenen Resultate doch bereits erkennen: dass 1) das Fluorescenzvermögen — und ebenso auch die Reactionsfähigkeit gegen metallisches Natrium — des Cumarincomplexes durch den Eintritt von Seitenketten in den Benzolkern an Intensität gewinnt, bezw. erst zur vollen Geltung kommt; dass hingegen 2) zwischen der Anzahl der eintretenden Hydroxylgruppen, bezw. dem partiellen Ersatz dieser durch Methoxylreste und der Intensität der Fluorescenz kein Abhängigkeitsverhältniss zu bestehen scheint.

In der oben citirten Abhandlung führt Richard Meyer¹⁾ die Fluorescenz des Umbelliferons auf die Gegenwart des in demselben enthaltenen, heterocyclischen, »dem Pyronringe verwandten« Atomcomplexes zurück. Bei Betrachtung der obigen Constitutionsformeln ist man in der That versucht, das Auftreten der Fluorescenz in dieser Körpergruppe mit der Gegenwart des allen diesen Verbindungen gemeinschaftlichen Atomcomplexes:



in Verbindung zu bringen, d. h. diesen letzteren als die fluorophore Gruppe derselben zu betrachten.

Trotzdem scheint es mir aber, dass diesem Complexe keine bedingende Rolle zugeschrieben werden darf, sondern dass derselbe höchstens eine das Auftreten der Fluorescenz begünstigende Wirkung ausübt: dies darum, weil mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf, dass in den verschiedenen Lösungen nicht mehr die Lactone als solche vorhanden sind, sondern dass eine in neutralen — z. B. alkoholischen — Lösungen partielle, in alkalischen Lösungen hingegen vollständige Aufspaltung der Lactonbindung stattfindet und dass gerade diese die Fluorescenz bedingt. Für diese Anschauung spricht einestheils das Verhalten der Lösungen des Cumarins: erst nach einer gewissen Zeit Fluorescenz anzunehmen, trotzdem beim Eintragen von Natrium augenblicklich eine tiefe Gelbfärbung auftritt, und ferner die Erscheinung, dass auch die *o*-Cumarsäure — in welcher der fragliche Complex ja überhaupt ganz fehlt — durch eine, allerdings grüne Fluorescenz ausgezeichnet ist.

¹⁾ loc. cit. 513.

Eine weitere Stütze erhält diese Auffassung aber noch durch die Zusammensetzung der als Reaktionsproducte entstehenden Natriumverbindungen, bezw. durch deren Natriumgehalt. Die nach dem mitgetheilten Verfahren gewonnenen Niederschläge wurden abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dieselben sind durchgehends sehr leicht löslich in Wasser zu mehr oder weniger gelb gefärbten, nicht oder aber verschiedenfarbig — meist blau — fluorescirenden Lösungen.

I. 0.2671 g der bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Natrium-Verbindung des 4-Oxy-5-Methoxy-Cumarols lieferten 0.1518 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 18.33$ pCt. Na.

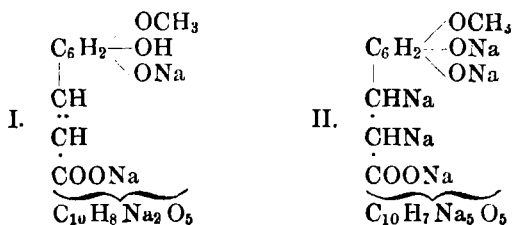
II. 0.0241 g desselben, aber bei einer anderen Darstellung gewonnenen Reaktionsproductes lieferten 0.0251 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 33.73$ pCt. Na.

I. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_5$. Ber. Na 18.11. Gef. Na 18.38.

II. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Na}_5\text{O}_5$. Ber. Na 35.71. Gef. Na 33.73.

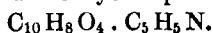
In der ersten der beiden analysirten Verbindungen hätte sonach das in Folge einfacher Aufspaltung der Lactonbindung entstandene Dinatriumsalz der 2.4-Dioxy-5-Methoxy-zimmtsäure vorgelegen, während im zweiten Falle nicht nur Ersatz des Wasserstoffatoms der noch disponiblen Hydroxylgruppe, sondern selbst Reduction der

$\begin{array}{c} \cdot \text{CH} \\ \cdot \ddot{\text{C}}\text{H} \end{array}$ -Gruppe zu $\begin{array}{c} \cdot \text{CHNa} \\ \cdot \text{CHNa} \end{array}$ stattgefunden haben muss:



Die Differenz in dem für die letztere Verbindung berechneten und gefundenen Natriumgehalte erfordert noch die Beibringung weiterer analytischer Belege. Jedoch hat dieselbe insofern nichts Befremdendes, als die vollständige Reduction der unmittelbaren Controlle nicht zugänglich ist.

Besondere Erwähnung verdient die Thatsache, dass die organischen Basen: Anilin, Pyridin, Chinolin nicht nur die Alkalien nicht zu ersetzen vermögen, sondern es hat sogar den Anschein, als ob dieselben die Fluorescenz überhaupt vollständig aufheben. So ist die Lösung der Chrysatropasäure in Anilin sogar farblos, während diejenige in Pyridin wohl noch intensiv gelb gefärbt erscheint, aber nicht mehr fluorescirt. Dagegen vermögen sich die genannten Basen mit verschiedenen Cumarolen zu schön krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen. So liefert die Chrysatropasäure die Verbindung:



$C_{10}H_8O_4 \cdot C_5H_5N$. Ber. C_5H_5N 29.15. Gef. C_5H_5N 29.28.

Schliesslich sei noch besonders hervorgehoben, dass nicht allein die im Vorhergehenden erwähnten Cumarole durch die Fluorescenz ihrer Lösungen ausgezeichnet sind, sondern dass dieselbe auch von verschiedenen der von mir vor einigen Jahren schon dargestellten und als Cumareine bezeichneten Condensationsproducte des Cumarins mit den Phenolen¹⁾, über welche ich demnächst zu berichten gedenke, getheilt wird.

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen fortzusetzen und möchte mir deshalb die ungestörte Weiterarbeit auf dem Gebiete dieser Körpergruppe erbitten.

Lausanne, Laboratorium der Universität, den 2. April 1898.

202. A. Heffter: Ueber Cacteenalkaloide.

(III. Mittheilung.)

[Aus dem pharmakologischen Institut zu Leipzig.]

(Eingegangen am 4. Mai.)

I. Pellotin.

Die früheren Mittheilungen²⁾ über dieses Alkaloïd ergänzend, möchte ich den bereits beschriebenen Salzen noch ein neues anreihen, das Pellotinjodhydrat, $C_{13}H_{19}NO_3 \cdot HJ$, das durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in eine ätherische Pellotinlösung gewonnen wird. Die Verbindung scheidet sich in kleinen, schwach gelblich gefärbten Prismen ab, die in Aether ganz unlöslich, in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich sind. Sie enthalten kein Krystallwasser.

$C_{13}H_{19}NO_3 \cdot HJ$. Ber. J 34.79. Gef. J 34.77.

Die bereits mitgetheilte Beobachtung, dass das Pellotin beim Destilliren mit Zinkstaub oder Natronkalk Trimethylamin liefert, hatte es im hohen Grade wahrscheinlich gemacht, dass das Pellotinmolekül eine Methylimidgruppe enthält.

Vor einiger Zeit ist von Herzig und Meyer³⁾ eine Methode beschrieben worden, die es ermöglicht, nicht nur die an den Stickstoff gebundenen Alkylgruppen quantitativ zu bestimmen, sondern auch in derselben Probe Stickstoffalkyle neben Methoxylgruppen nachweisen zu können. Dieses Verfahren habe ich sowohl beim Pellotin wie

¹⁾ Sur les Coumaréines et les Phtaléines des Oxycoumarines, Archives des Sciences phys. et nat., Genève, 33 (1895).

²⁾ Diese Berichte 27, 2975 und 29, 216.

³⁾ Monatshefte f. Chem. 15, 612 und 16, 599.