

Nach dem Vertreiben der Hauptmenge des Lösungsmittels bei 60° im Vak. wurde der Rückstand über Nacht im evakuierten Exsiccator über Ätznatron getrocknet. Das schwachgelbe Rohprodukt wurde aus absol. Äthanol umkrystallisiert. Ausb. 6.16 g (100% d. Th.). Lange, derbe, glänzend weiße Nadeln vom Schmp. 87°. Die Reindarstellung gelingt weit leichter als die des niedrigeren Homologen, das stets mit festhaftenden braunen Schmierungen verunreinigt ist.

2.459 mg Sbst. 0.450 ccm N<sub>2</sub> (23.5°, 742 mm).  
C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 20.59. Gef. N 20.60.

#### 2.4-Dimethyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin (XXIV).

2.094 g Acet-amidin-hydrochlorid, 0.510 g Natrium und 3.018 g Äthoxy-äthyliden-malo-dinitril lieferten 1.895 g Substanz (58% d. Th.). Aus Äthanol kommt der Stoff in 6-eckigen langen Prismen. Schmp. 220.5°.

2.835 mg Sbst.: 5.910 mg CO<sub>2</sub>, 1.320 mg H<sub>2</sub>O. — 1.970 mg Sbst.: 0.652 ccm N<sub>2</sub> (21.5°, 739 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56.75, H 5.40, N 37.84. Gef. C 56.86, H 5.17, N 37.30.

#### 2.4-Dimethyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin (XXV).

1.5 g 2.4-Dimethyl-5-cyan-6-amino-pyrimidin wurden in Eisessig-HCl mit Palladium-Tierkohle hydriert. In 6 Stdn. wurden 490 ccm Wasserstoff aufgenommen. Das 2.4-Dimethyl-5-aminomethyl-6-amino-pyrimidin-dihydrochlorid krystallisiert aus wenig Wasser nach Anspritzen mit Alkohol in Nadeln vom Schmp. 192—193° (Zers.). Ausb. 1.820 g (81% d. Th.).

2.959 mg Sbst.: 4.060 mg CO<sub>2</sub>, 1.580 mg H<sub>2</sub>O. — 2.073 mg Sbst.: 0.461 ccm N<sub>2</sub> (22°, 742 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 37.33, H 6.22, N 24.89. Gef. C 37.54, H 5.99, N 25.12.

Hrn. Professor Windaus sind wir für die Anregung und Förderung unserer Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

## 16. Ernst Späth, Johan Pieter Wiebaut und Friederike Kesztlér: Über das *N*-Methyl-myosmin.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Laborat. für organ. Chemie  
d. Universität Amsterdam.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1937.)

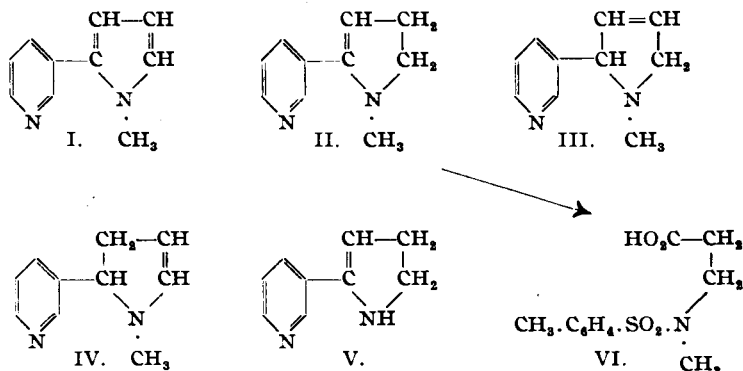
Im Verlaufe der an den beiden oben genannten Laboratorien begonnenen Arbeiten über Tabak-Alkaloide und verwandte Verbindungen wurde eine Untersuchung über das Dihydro-nicotyrin gemeinsam durchgeführt. Diese Base läßt sich, wie J. P. Wiebaut und J. Th. Hackmann<sup>1)</sup> gezeigt haben, durch Reduktion von Nicotyrin (Formel I) mit Zink und Salzsäure glatt darstellen. Diese Verbindung war aus mehreren Gründen von Interesse: Einmal konnte sie identisch sein mit dem Dihydro-nicotyrin, welches A. Pictet und P. Crépieux<sup>2)</sup> durch Behandeln von Jod-nicotyrin mit Zink und verd.

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 1157 [1932].

<sup>2)</sup> B. 31, 2018 [1898].

Salzsäure erhalten hatten. Ferner waren Beziehungen möglich zu zwei beschriebenen Tabak-Alkaloiden, nämlich zum Nicotin und zum Iso-nicotin. Das Nicotin ist von A. Pictet und A. Rotschy<sup>3)</sup> als optisch aktive Verbindung aus der Tabaklauge isoliert worden und besitzt nach diesen Autoren die Konstitution eines Dihydro-nicotyrins der Formel III. Das Isonicotin erhielt E. Noga<sup>4)</sup> aus einem Extrakt türkischen Tabaks; es wurde von ihm als eine Base der Konstitution II aufgefaßt.

Für die Konstitution des Dihydro-nicotyrins von Wibaut und Hackmann haben diese Autoren die Formeln II—IV diskutiert. Zur näheren Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten versuchten A. G. Oosterhuis und J. P. Wibaut<sup>5)</sup> die Spaltung dieses Dihydro-nicotyrins in seine optischen Antipoden. Lag eine Base der Konstitution II vor, so konnte sie nicht spaltbar sein, während Dihydro-nicotyrine der Formeln III und IV optisch aktive Komponenten liefern mußten. Die Versuche dieser Autoren, welche mit Bromcamphersulfonsäure durchgeführt wurden, hatten zunächst mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß die Krystallisation des Salzes besonders langsam vor sich ging, so daß ein Jahr auf die Ausscheidung der Krystalle gewartet werden mußte. Die erhaltenen Spaltungsergebnisse waren nicht zufriedenstellend. Die freie Base, welche als *d*-Dihydro-nicotyrin aufgefaßt wurde, erreichte nur eine sehr geringe Drehung. Immerhin schien es, daß die Formel II, welche eine unspaltbare Verbindung ohne Asymmetriezentrum vorstellt, auszuschließen ist.



Da die Salze der optisch aktiven 6,6'-Dinitro-2,2'-diphensäuren durch Schwerlöslichkeit und gute Krystallisationsfähigkeit zur Spaltung von Basen, wie *d,l*-Nor-nicotin, *d,l*-Anabasin und *d,l*-Anatabin gute Eignung gezeigt hatten<sup>6)</sup>, versuchten wir, eine ähnliche Säure zur Spaltung des Dihydro-nicotyrins anzuwenden. Immerhin war zu erwarten, daß diese Base, welche zum Unterschied von den oben genannten tertiär ist, weniger leicht spaltbar sein werde. Wir verwendeten also die durch die Arbeiten von F. Ullmann und G. Engi<sup>7)</sup> bekannt gewordene 4,6,4',6'-Tetranitro-2,2'-diphensäure,

<sup>3)</sup> B. **34**, 696 [1901].

<sup>4)</sup> Fachl. Mitteil. österr. Tabakregie **14**, 1 [1914] (C. **1915** I, 434).

<sup>5)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 727 [1936].

<sup>6)</sup> E. Späth u. F. Keszler, B. **70**, 70, 704 [1937]; **69**, 2725 [1936].

<sup>7)</sup> A. **366**, 79 [1909].

welche die im Titel genannten Wiener Autoren unter den in ihren früheren Arbeiten bewährten Bedingungen mit einem von J. P. Wibaut dargestellten inaktiven Dihydro-nicotyrin zur Spaltung in Methanol ansetzten. So wurden Krystalle eines Tetranitro-diphenates erhalten, die mehrfach umgelöst und dann auf die freie Base verarbeitet wurden. Ihre Drehung  $[\alpha]_D$  betrug aber nur  $-1.40^\circ$ , konnte daher ebensowenig befriedigen wie die bei den Versuchen von Oosterhuis und Wibaut.

Wir hielten es daher für notwendig, die Konstitution des Dihydro-nicotyrins (Wibaut) auf anderem Wege exakt aufzuklären. Aus der den Wiener Autoren zur Verfügung gestellten Base wurde zunächst noch einmal das Pikrat dargestellt. Dabei zeigte es sich, daß es sehr unscharf bei  $110-140^\circ$  schmolz, also nicht einheitlich war. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielten wir leicht Nicotin-dipikrat, in der Mutterlauge verblieb reines Nicotyrin-pikrat, wie Schmelzpunkt und Mischprobe erwiesen. Damit war gezeigt, daß das Präparat, das bei uns längere Zeit gelegen hatte, aus dem ursprünglich reinen Zustand, in dem es bei der Übersendung durch Wibaut vorlag, inzwischen in ein Gemisch von Nicotin und Nicotyrin übergegangen war. Eine analoge Disproportionierung haben Wibaut und Hackmann unter dem Einfluß von Platinoxid in Eisessiglösung festgestellt. Da somit die Anwesenheit von Nicotin in alten Präparaten von Dihydro-nicotyrin nachgewiesen war, verloren die Ergebnisse der Spaltung jede Beweiskraft für die Konstitution der Base.

Wir gingen nun daran, den Aufbau des Dihydro-nicotyrins festzustellen, wozu uns die vorsichtige Oxydation am geeignetsten erschien. Zunächst haben wir nach der Methode von Wibaut und Hackmann das Dihydro-nicotyrin frisch dargestellt und die von diesen Autoren angegebenen Eigenschaften bestätigt gefunden. Bei der Oxydation des Dihydro-nicotyrins mit Kaliumpermanganat in verd. schwefelsaurer Lösung erwarteten wir das Auftreten einer *N*-Methyl-aminosäure, und zwar im Falle des Vorliegens der Verbindung III die Bildung von Sarkosin und bei II das Entstehen von  $\beta$ -*N*-Methylamino-propionsäure. Bei der Verbindung IV war voraussichtlich nicht das Auftreten einer einfacheren Aminosäure zu gewärtigen. Zur Isolierung der gesuchten Abbau-Aminosäure bedienten wir uns des *p*-Toluol-sulfamids. So gewannen wir eine bei  $111^\circ$  schmelzende Verbindung, die mit dem von uns eigens dargestellten *p*-Toluol-sulfonsäure-Derivat der  $\beta$ -*N*-Methylamino-propionsäure (VI) identisch war. Durch dieses Ergebnis war für das von uns untersuchte Dihydro-nicotyrin die Formel II sichergestellt. Da dem Myosmin die Konstitution V zukommt, kann man das durch Reduktion von Nicotyrin mit Zinkstaub und verd. Salzsäure gebildete Dihydro-nicotyrin als *N*-Methyl-myosmin auffassen. Eine optische Spaltung dieser Verbindung kommt daher nicht in Frage. Das Pikrat des *N*-Methyl-myosmins (Dihydro-nicotyrins) schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben von Wibaut und Hackmann bei  $163-164^\circ$  und gibt mit dem des Nicotyrins (Schmp.  $170-171^\circ$ ) deutliche Depression. Das Trinitro-*m*-kresolat des *N*-Methyl-myosmins (II) zeigt den Schmp.  $185-187^\circ$ . Die Reduktion des Nicotyrins verläuft also ähnlich wie die einer von A. Sonn<sup>8)</sup> beschriebenen Verbindung: Der Pyrrolring nimmt 2 Wasserstoffatome in

<sup>8)</sup> B. 68, 148 [1935].

den Stellen 2.3 auf, nicht in 3.4, wie man nach den Anschauungen von Thiele u. U. erwarten könnte.

Das Myosmin (Formel V) zeigt gleich anderen  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten cyclischen sekundären Aminen die Eigenschaft, unter Ringöffnung leicht das entsprechende Aminoketon bzw. dessen Derivate zu liefern. Unter Zugrundelegung dieser Beziehung zwischen offenen Keto-aminen und ungesättigten cyclischen Basen war zu erwarten, daß das bei der Nicotinsynthese von E. Späth und H. Bretschneider<sup>9)</sup> beschriebene  $\beta$ -Pyridyl- $[\gamma'$ -methylamino-*n*-propyl]-keton (VIII) unter Wasserabspaltung Ringschluß zum *N*-Methyl-myosmin aufweisen und daß dann diese Verbindung entsprechend den Erfahrungen von A. Lipp und E. Widmann<sup>10)</sup> und weiteren Autoren bei anderen Verbindungen von diesem Typus bei der Hydrolyse wieder in das offene Keton übergehen wird. Wir haben nun das genannte Keton dargestellt und dann mehrfach im Hochvakuum destilliert. Das daraus hergestellte Pikrat vom Schmp. 163—164° war identisch mit dem Pikrat des *N*-Methyl-myosmins (Dihydro-nicotyrins). Auch die Trinitro-*m*-kresolate waren völlig gleich. Unser Befund zeigt, daß das seinerzeit hergestellte Keton tatsächlich leicht in die ungesättigte cyclische Base übergeht, er ist aber auch ein wichtiger synthetischer Beweis für die Lage der Doppelbindung im Dihydro-nicotyrin entsprechend der Formel II.

Durch dieses Ergebnis läßt sich die seinerzeit beschriebene Nicotinsynthese merklich vereinfachen. Durch katalytische Reduktion<sup>1)</sup> des durch Ringschluß des offenen Ketons VIII gebildeten *N*-Methyl-myosmins entsteht mit 93.3-proz. Ausbeute eine Base, die mit *d,l*-Nicotin (X) identisch ist. Die Charakterisierung erfolgte durch das schwer lösliche Pikrat.

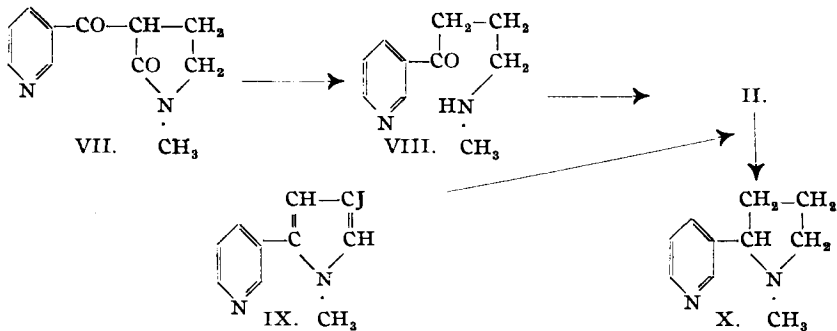
Das von uns untersuchte *N*-Methyl-myosmin (Dihydro-nicotyrin) (II) entspricht der Formel, welche Noga für das von ihm bearbeitete Iso-nicotein angenommen hat. Da jedoch nach Wibaut und Hackmann das Dihydro-nicotyrin bei Atmosphärendruck bei 244—246° siedet, während das Iso-nicotein Nogas bei 293° übergeht, sind diese beiden Basen sicher nicht identisch. Die Konstitution des Dihydro-nicotyrins haben wir eindeutig bewiesen. Daher ist es ausgeschlossen, daß in der Base von Noga eine Verbindung der Konstitution II vorliegen kann. Vielleicht ist sie identisch mit dem 2.3'-Dipyridyl oder mit dem Nicotyrin, die wir als Bestandteile der Tabaklage erkannt haben. Ein Vergleich mit kristallisierten Derivaten dieser Base ist leider nicht möglich, weil Noga die Schmelzpunkte seiner Verbindungen nicht angegeben hat, und keine Vorräte an Isonicotein mehr vorhanden sind. Die Frage der Konstitution des Iso-nicoteins wird daher nie völlig gelöst werden können.

Das Nicotein von Pictet und Rotschy ist nach unseren Erfahrungen keine einheitliche Verbindung. Die Synthese der optisch aktiven Formen der Base III müßte eine völlige Klarstellung herbeiführen.

Ein Dihydro-nicotyrin haben Pictet und Crépieux<sup>2)</sup> auf dem Umweg über ihr Jod-nicotyrin (IX) darstellen können. Wir haben unter Benutzung der Vorschrift der genannten Autoren gleichfalls das Jod-nicotyrin erhalten, das bei der Reduktion das Dihydro-nicotyrin von Pictet ergab, welches mit unseren Präparaten identisch ist und daher die Formel II besitzt.

<sup>9)</sup> B. 61, 327 [1928].

<sup>10)</sup> B. 88, 2471 [1905].



Eine Verbindung der Formel IV wollen A. Pinner und R. Wolfenstein<sup>11)</sup> aus dem Nicotin-*N*-oxyd dargestellt haben. Da sie weder über die optische Aktivität noch über Salze ihrer Base genauere Mitteilungen machen, erscheint uns ihre Angabe ergänzungsbedürftig.

### Beschreibung der Versuche.

#### Oxydation von Dihydro-nicotyrin.

Dihydro-nicotyrin wurde nach Wibaut und Hackmann<sup>1)</sup> dargestellt. Das Pikrat (Schmp. 163—164°) gab im Gemisch mit Nicotyrinpikrat deutliche Schmelzpunktsdepression.

0.674 g Dihydro-nicotyrin (II) wurden in einer Lösung von 0.9 ccm konz. Schwefelsäure in 30 ccm Wasser gelöst und mit 53.3 ccm 3-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, die in kleinen Portionen zugesetzt wurde, oxydiert, das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat mit heißem Wasser gewaschen, das Filtrat im Vak. auf 10 ccm eingengt, mit 0.5 g KOH versetzt und mit einer Lösung von 0.8 g *p*-Toluolsulfochlorid in 15 ccm Äther 7 Stdn. geschüttelt. Hierauf wurde mit HCl angesäuert und das überschüssige Säurechlorid im Vak. mit Wasserdampf entfernt. Die zurückgebliebene Lösung wurde sauer mit Äther extrahiert und der Ätherrückstand bei 0.02 mm fraktioniert. Bei 180—190° (Luftbad) ging unter geringer Zersetzung ein Öl über, das bald erstarrte und nach mehrmaligem Umlösen aus Aether-Petroläther, dann aus Wasser und schließlich wieder Äther-Petroläther bei 109—110.5° schmolz. Im Gemisch mit synthetisch dargestellter *N*-Methyl- $\beta$ -[*p*-toluolsulfamino]-propionsäure (VI) trat keine Schmelzpunktsdepression auf.

Zur Synthese dieser Verbindung wurde 1 g  $\beta$ -Jod-propionsäure nach den Angaben von E. Gansser<sup>12)</sup> mit 1.5 g 33-proz. Methylaminlösung in der Bombe 6 Stdn. auf 120° erhitzt, dann wurde mit KOH alkalisch gemacht und im Vak. das überschüssige Methylamin übergetrieben. Die unveränderte Jodpropionsäure wurde aus saurer Lösung ausgeäthert, die Lösung auf 20 ccm eingengt, neutralisiert, 1 g KOH dazugegeben und mit einer Lösung von 1 g *p*-Toluolsulfochlorid in 20 ccm Äther 4 Stdn. geschüttelt. Hierauf wurde sauer gemacht, im Vak. das überschüss. Sulfochlorid mit Wasser übergetrieben und die verbliebene Lösung mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand destillierte bei 0.03 mm und 180—190° (Luftbad). Schmp. nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther: 110—111° (VI).

4.467 mg Sbst.: 8.490 mg  $\text{CO}_2$ , 2.415 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NS}$ . Ber. C 51.32, H 5.88. Gef. C 51.83, H 6.05.

<sup>11)</sup> B. 28, 456 [1895].

<sup>12)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 61, 39 [1909].

Vereinfachung der Nicotinsynthese von Späth und Bretschneider.

1 g  $\beta$ -Pyridyl- $\beta'$ -[*N'*-methyl- $\alpha'$ -pyrrolidonyl]-keton (VII) wurde mit 10 ccm 12-*n*. HCl 3 Std. in der Bombe auf 130° erhitzt; dann wurde alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und der Äther-Rückstand bei 105° bis 110°/1 mm übergetrieben. 0.3525 g.

Das Destillat wurde mit 50 ccm gesättigter wäbr. Pikrinsäure versetzt und das ausgeschiedene Öl durch Impfen mit Dihydro-nicotyrin-pikrat zur Krystallisation gebracht. Nach zweimaligem Umlösen aus Methanol lag der Schmp. bei 162—163.5°. Dieses Pikrat gab keine Depression im Gemisch mit Dihydro-nicotyrin-pikrat. Aus 0.08 g des bei der Ketonspaltung von VII gewonnenen Pikrates wurde die freie Base dargestellt und in ätherischer Lösung das Trinitro-*m*-kresolat gewonnen. Es schmolz nach einmaligem Umlösen aus Methanol bei 185—187°. Denselben Schmp. zeigte das Trinitro-*m*-kresolat des nach Wibaut und Hackmann bereiteten Dihydro-nicotyrins, und das Gemisch beider Trinitro-*m*-kresolate gab keine Depression.

0.737 g Dihydro-nicotyrin wurden in 10—15 ccm Eisessig gelöst und mit 0.1 g Pd-Mohr bei 15°/747 mm katalytisch hydriert. Für eine Doppelbindung waren 115.7 ccm Wasserstoff berechnet; nach einem Verbrauch von 127 ccm wurde unterbrochen, vom Katalysator abfiltriert, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. In den ersten 140 ccm des Wasserdampf-Destillates war reines *d,l*-Nicotin (X) enthalten, das durch Versetzen mit gesättigter wäbr. Pikrinsäurelösung direkt als das bei 228—229° schmelzende Dipikrat gefällt werden konnte. Dieser Schmp. ließ sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus 0.5-proz. wäbr. Pikrinsäurelösung nicht mehr erhöhen. Im Gemisch mit einem nach E. Späth und F. Kuffner<sup>13)</sup> bereiteten *d,l*-Nicotin-dipikrat, das nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 227—228° schmolz, trat keine Depression auf. Das Trinitro-*m*-kresolat unserer Base schmolz bei 205—206°, es gab ebenfalls mit dem Präparat von Späth und Kuffner keine Depression. Die Ausbeute betrug bei unserem Versuch 2.665 g Dipikrat (93.3% d. Th.).

Darstellung des Dihydro-nicotyrins von Pictet und Crépieux<sup>2)</sup>.

1.05 g Nicotyrin wurden in 40 ccm Wasser durch Schütteln möglichst in Lösung gebracht. Dann wurden 4 g Jod in einer Lösung von 4 g NaOH in 600 ccm Wasser aufgelöst und sofort in 4 Portionen in die Nicotyrinlösung eingetragen. Sogleich trat Entfärbung und Trübung, bald auch Abscheidung weißer Krystalle ein. Nach 15 Min wurde abgesaugt und das erhaltene Jod-nicotyrin, für welches Pictet und Crépieux die Formel IX annahmen, bei 1 mm und 140—150° (Luftbad) übergetrieben. Ausb. 1.617 g, Schmp. 112—113° (Vak.-Röhrchen).

Zur Reduktion wurden 1.91 g Jod-nicotyrin in 100 ccm 5-proz. HCl gelöst und auf dem Wasserbade mit Zinkstaub, der portionsweise zugefügt wurde, 25 Min erwärmt. Dann wurde filtriert, stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde bei 1 mm und 110° (Luftbad) übergetrieben (0.85 g). Die Base wurde in 25 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 3.6 g Pikrinsäure in 25 ccm Methanol gefällt. Das Pikrat

<sup>13)</sup> B. 68, 494 [1935].

schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol konstant bei 163—164° und gab keine Depression im Gemisch mit Dihydro-nicotyrin-pikrat (dargestellt nach Wibaut und Hackmann), aber starke Depression mit Nicotyrin-pikrat. Ausbeute 0.769 g Pikrat. Schmp. des in Äther dargestellten Trinitro-*m*-kresolates 185—187°, keine Depression mit Dihydro-nicotyrin-trinitro-*m*-kresolat.

In der Mutterlauge konnte Nicotyrin-pikrat aufgefunden werden.

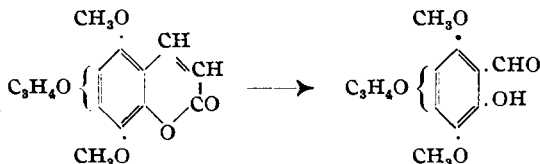
### 17. Ernst Späth und Wilhelm Gruber: Die Konstitution des Kellins (aus *Ammi visnaga*) (I. Mitteil. über natürliche Chromone).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1937.)

Die Früchte der im Nildelta sehr häufigen Umbellifere *Ammi visnaga* (L.) Lam. („Chellah“) sind mehrfach Gegenstand chemischer<sup>1-4)</sup> und pharmakologischer<sup>5) 6)</sup> Untersuchungen gewesen, da sie eine heilkräftige Wirkung besitzen. Bei diesen Arbeiten wurden aus dem Äther- oder Alkohol-Extrakt verschiedene krystallisierte Verbindungen erhalten, die z. Tl. völlig rein dargestellt werden konnten.

P. Fantl und S. Ibrahim Salem<sup>2)</sup> haben eine mit dem Namen Kellin bezeichnete Verbindung  $C_{14}H_{12}O_5$  beschrieben und aus ihr durch Spaltung mit Bariumhydroxyd ein Abbauprodukt  $C_{12}H_{12}O_5$  vom Schmp. 100° erhalten. Sowohl im Kellin als auch im Abbauprodukt wiesen sie die Anwesenheit von 2  $OCH_3$ -Gruppen nach. Diese Autoren nahmen ohne Beweisführung für das Kellin und sein Abbauprodukt die folgenden Formeln an, von denen die eine das Kellin als kompliziertes Cumarin darstellt.



Kellin nach Fantl u. Salem

Etwasspäter als Fantl und Salem hat K. Samaan<sup>3)</sup> die gleiche Droge untersucht und neben verschiedenen anderen Stoffen auch das „Visammin“ vom Schmp. 153° erhalten, dem er die Bruttoformel  $C_{11}H_{10}O_4$  zuerteilt. Samaan hat es leider unterlassen, seine analytischen Daten zu veröffentlichen. Die für  $C_{11}H_{10}O_4$  berechneten Werte stimmen aber hinlänglich mit

1) I. Mustapha, Compt. rend. Acad. Sciences **89**, 442 [1879].

2) Biochem. Ztschr. **226**, 166 [1930].

3) Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **4**, 14 [1931].

4) R. W. West, W. S. Abdel Malek u. M. Kh. Hassan, nicht veröffentlicht.

5) F. A. Upsher Smith, Journ. Amer. pharmac. Assoc. **22**, 184 [1933].

6) E. Dobie, Pharmac. Journ. **133**, ([4] 79), 645 [1934]; K. Samaan, Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **5**, 6, 183 [1932]; **6**, 13, 174 [1933].