

# Über das Scoparin

(II. Abhandlung)

von

**Guido Goldschmiedt** und **Franz v. Hemmelmayr.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1894.)

In unserer ersten Abhandlung<sup>1</sup> über den im Titel genannten Pflanzenstoff haben wir nachgewiesen, dass demselben nicht die ihm von Stenhouse zugeschriebene Molecularformel  $C_{21}H_{22}O_{10}$  zukommt, sondern dass dessen Zusammensetzung durch  $C_{20}H_{20}O_{10}$  richtig ausgedrückt werde. Es gelang der sichere Nachweis Einer Hydroxylgruppe und Einer Methoxylgruppe im Molekül Scoparin; ferner wurde gefunden, dass der schon von Stenhouse durch Kochen von Scoparin mit Alkohol entstehende unlösliche Körper, den dieser Forscher, ohne ihn analysirt zu haben, als »unlösliche Modification« bezeichnet hatte, krystallisirt sei und thatsächlich dieselbe Zusammensetzung habe, die wir für Scoparin ermittelt haben. Es wurde auch festgestellt, dass Scoparin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Veränderung in seiner Zusammensetzung erfahre, die der Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entsprechen würde.

Wir haben diese Studien fortgesetzt und theilen nun die Resultate derselben mit, trotzdem die Frage nach der Structur des Scoparins noch nicht vollständig gelöst erscheint.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. 14, S. 202.

**Acetylscoparin.**

Durch zehnstündiges Kochen von bei  $105^\circ$  getrocknetem Scoparin mit einem grossen Überschusse von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat haben wir eine schön krystallisirende weisse Acetylverbindung erhalten und dieselbe in der ersten Abhandlung beschrieben. Durch ein Versehen ist die Angabe des Schmelzpunktes der reinen Substanz damals unterblieben. Derselbe ist nicht sehr scharf zu beobachten; bei  $242^\circ$  fängt die Substanz zu sintern an und schmilzt zwischen  $255\text{—}256^\circ$  unter beginnender Zersetzung.

Herr Blumrich, Assistent am mineralogischen Institute der Universität, hat sich der Mühe unterzogen, die Substanz krystallographisch zu untersuchen. Indem wir ihm hiefür auch an dieser Stelle danken, theilen wir im Nachstehenden die uns zur Verfügung gestellten Resultate mit:

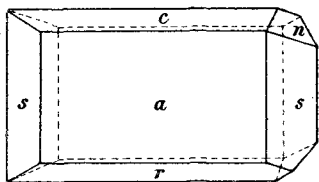
»Krystallsystem: monoklin hemimorph.

$$a : b : c = 0.8738 : 1 : 1.3454$$

$$s = 77^\circ 59'.$$

Es wurden Kryställchen von zwei Krystallisationen untersucht. Die gelblich gefärbten Kryställchen der unreinen Substanz sind nach der Symmetrieaxe nadelförmig gestaltet und bieten folgende Combination dar:  $a(100).r(\bar{1}01).s(110).c(001)$ . Die Flächen der letzten Form sind stets sehr schmal und fehlen oft ganz. Der Umstand, dass diese Kryställchen nach der gewählten Aufstellung immer mit dem linken Ende der Symmetrieaxe aufgewachsen und nur am rechten Ende frei ausgebildet sind, deutet auf Hemimorphie hin.

Die Kryställchen der reinen Substanz sind farblos, kurz säulchenförmig, wenn sie, wie gewöhnlich, mit dem einen, und zwar wiederum dem linken Ende der Symmetrieaxe aufsitzen, kurz tafelig nach  $a(100)$ , wenn sie frei entwickelt sind. Sie erscheinen in der Combination von



$$a(100).c(001).r(\bar{1}01).s(110).n(011).$$

Da an den ringsum ausgebildeten Krystallen die Flächen des Domas  $n(011)$  stets nur an der rechten Seite der Tafelchen sichtbar waren, während an der linken Seite derselben bloss die Flächen von  $s(110)$  beobachtet wurden, so kann die Hemi-morphie der Krystalle als erwiesen gelten.

	Gemessen	Berechnet
$a : c = 100 : 001 = 78^\circ 5'$		$77^\circ 59'$
$a : n = 100 : 011 = 80 48$		80 53
$a : r = 100 : 10\bar{1} = 65 43^*$		—
$a : s = 100 : 110 = 52 57$		52 46
$c : n = 001 : 011 = 40 42$		40 31
$c : r = 001 : \bar{1}01 = 36 18^*$		—
$c : s = 001 : 110 = 82 25$		82 45
$n : r = 011 : \bar{1}01 = 52 19$		52 13
$n : s = 011 : 110 = 53 18$		52 11
$r : s = \bar{1}01 : \bar{1}10 = 75 30$		75 35
$s : s = 110 : \bar{1}10 = 74 28^*$		—

Zur Berechnung des Axenverhältnisses dienten unmittelbar die mit \* bezeichneten Winkel. Die Flächen des Prismas  $s(110)$  waren durch Vicinalflächen sehr gestört, und daraus erklären sich die beiden erheblichen Unterschiede zwischen den gemessenen und berechneten Werthen der Winkel  $c : s$  und  $n : s$ .

Eine ausgesprochene Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene.

Auf der Tafelfläche  $a(100)$  tritt die erste positive Mittel-linie nur wenig schief aus, indem sie mit der Flächennormalen bloss einen Winkel von  $15\frac{1}{2}^\circ$  einschliesst, und zwar findet auf 100 die Abweichung gegen die Kante  $100 : 10\bar{1}$  hin statt. Der scheinbare Axenwinkel ist gross, die Scheitel der Hyperbeln kommen in der  $45^\circ$ -Stellung bereits ausserhalb des Gesichtsfeldes zu liegen.

Die Dispersion ist horizontal, deutlich  $\rho < v$ .«

Wir hatten seinerzeit,<sup>1</sup> um die Anzahl der Acetylene zu ermitteln, welche in das Scoparinmolekül eingetreten sind, da

<sup>1</sup> I. Abhandlung, S. 214.

die Analyse des Acetylproductes hierüber keinen Aufschluss geben konnte, dasselbe mit Kalilauge verseift, nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure die gebildete Essigsäure, zuletzt im Wasserdampfstrom, abdestillirt und ihre Quantität durch Titration ermittelt; diesem Versuche, welcher ergab, dass Ein Acetyl (gefunden  $9.43$ , berechnet  $9.31\%$ ) eingetreten war, war selbstverständlich die Beobachtung vorausgegangen, dass Scoparin mit Lauge von derselben Concentration in gleicher Weise behandelt, kein saures Destillat gebe. Wir haben schon in der ersten Abhandlung darauf hingewiesen, dass die Thatsache, dass Monoäthylscoparin sich in Alkalien löse und mit Eisenchlorid, wenn auch nicht sofort, eine Farbenreaction liefere, dafür spreche, dass im Scoparin mehr als eine Hydroxylgruppe enthalten sei.

Die angebliche Monoacetylverbindung löst sich, wie ebenfalls bereits angegeben worden ist, nicht in kalten Alkalien und reagirt nicht mit Eisenchlorid.

Wir kamen bald zur Einsicht, dass dieser scheinbare Widerspruch vielleicht in leichter Weise beseitigt werden konnte, wenn in der Art und Weise der Acetylbestimmung ein das Resultat beeinflussender principieller Fehler unterlaufen wäre, und wir vermutheten, dass dieser Fehler in der allzu vorsichtigen Verseifung des Acetylscoparins gelegen sein konnte. In der That hatten wir, um die mögliche Bildung saurer flüchtiger Producte aus dem Scoparin selbst möglichst hintanzuhalten, zur Verseifung möglichst verdünnte Lauge verwandt und gerade nur so lange gekocht, bis die Acetylverbindung in Lösung gegangen war. Es ist klar, dass dies geschehen konnte, sobald auch nur Eine Acetylgruppe verseift war. Um nun die Richtigkeit dieses Gedankenganges zu prüfen, haben wir zunächst eine Acetylbestimmung unter Anwendung von  $6-7\%$  Kalilauge und etwas länger andauerndem Kochen, als zur vollständigen Lösung erforderlich war, ausgeführt. Die Bestimmung ergab  $15.5\%$  Acetyl, während Einem Acetyl  $9.31\%$  entsprechen. Dieses Resultat schien die Berechtigung unseres Zweifels zu bestätigen, und wir haben daher für die weiteren Bestimmungen noch concentrirtere Laugen in Verwendung genommen, und zwar circa 40procentige, aus Natrium bereitete

Natronlauge und diese länger einwirken lassen. Zunächst musste jedoch untersucht werden, wie sich Scoparin selbst bezüglich der Bildung flüchtiger Säuren unter solchen Verhältnissen verhalte.

0·5311 g Scoparin gaben nach halbstündigem Kochen mit 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Natronlauge und Ansäuern mit Phosphorsäure ein saures Destillat, welches zur Neutralisation 2·9 cm<sup>3</sup> Natronlauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·004097 g NaOH) verbrauchte. Dies entspricht, als Essigsäure berechnet:

In 100 Theilen:

Gefunden
Acetyl . . . . . 2·45

Obwohl wir aus diesem Befunde schliessen konnten, dass uns die gleichartige Behandlung der Acetylverbindung kein sehr genaues Resultat in Bezug auf die Anzahl der Acetyls liefern können, haben wir doch die Bestimmung ausgeführt, nachdem wir berechnet hatten, dass selbst zwischen einem Hexa- und Heptaacetylproduct des Scoparins noch ein Unterschied im Acetylgehalt von nahezu 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, also eine so grosse Differenz im Werthe sich ergebe, dass durch die sauren Zersetzungsproducte des Scoparins selbst, eine wesentliche Beeinflussung der Schlussfolgerungen aus den Analysen, nicht zu befürchten war.

- I. 0·6915 g bei 120° getrocknete Substanz gaben ein saures Destillat, welches 63·6 cm<sup>3</sup> obiger Natronlauge verbrauchte.
- II. 0·7929 g bei 120° getrockneter Substanz gaben ein saures Destillat, welches 73·2 cm<sup>3</sup> Natronlauge verbrauchte.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für den Gehalt von			
I.	II.	5 Acetyl	6 Acetyl	7 Acetyl
Acetyl . . . . 40·51	40·67	34·13	38·39	42·15

Nach diesen Resultaten erscheint es am wahrscheinlichsten, dass sechs Acetyls abgespalten worden sind.

Wir haben jedoch selbstverständlich das Bedürfniss empfunden, den Nachweis mit grösserer Schärfe zu führen und daher noch eine ganze Reihe dahin zielender Versuche ausgeführt.

Die praktisch vollständige Unlöslichkeit des Acetylproductes in kaltem Wasser und selbst in verdünnter Essigsäure, liess es geeignet erscheinen, durch Controle der Ausbeute des aus einer gewogenen Menge Scoparins erhaltenen Acetylproductes, die Anzahl der Acetyle, welche eingeführt werden, zu ermitteln.

Bei 120° getrocknetes Scoparin wurde mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron fünf Stunden gekocht, die Substanz nach dem Erkalten in Wasser gegossen, der sich nach einiger Zeit ausscheidende feste Kuchen nach theilweiser Neutralisation der Essigsäure mit Natronlauge, unter der Flüssigkeit fein zerrieben, auf ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filter gebracht, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Das Filtrat und die Waschwässer waren vollkommen farblos und färbten sich beim Kochen mit Kalilauge nicht gelb, wodurch bewiesen wird, dass weder unverändertes Scoparin, noch Acetylscoparin in Lösung war.

2·1475 g Substanz lieferten auf diese Weise behandelt 3·4458 g Acetylproduct.

An Pentaacetylproduct hätten entstehen müssen 3·2213 g.  
 » Hexaacetylproduct » » » 3·4360 g.  
 » Heptaacetylproduct » » » 3·6508 g.

Von der theoretischen Menge wären demnach, in Procenten ausgedrückt, entstanden, unter Voraussetzung der Bildung eines

Penta-	Hexa-	Hepta-
Acetylproductes		
106·97	100·28	94·38

Es macht also auch diese Bestimmung die Bildung eines Hexaacetylproductes im höchsten Grade wahrscheinlich.

Es wurde ferner eine Moleculargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege im Eykman'schen Depressimeter gemacht. Der als Lösungsmittel angewandte Eisessig gestattete jedoch nur in einer einzigen Concentration zu beobachten, da die zweite zugesetzte Quantität Acetylscoparin sich selbst bei mässigem Erwärmen nicht mehr vollständig löste. (Constante für Eisessig = 39.)

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht	
					5 Acetyl	6 Acetyl
11·993	0·3099	2·5840	0·162	622	630	672

Diese Bestimmung lässt es selbstverständlich unentschieden, ob fünf oder sechs Acetylene vorliegen. Aus der Lösung konnte das Acetylproduct unverändert, vollkommen weiss und mit dem gleichen Schmelzpunkte, wie früher beobachtet war, wiedergewonnen werden.

Wir haben nun auch versucht, nach der Siedemethode zu einem Resultate zu gelangen.

Lösungsmittel: Eisessig (Constante = 25·3).

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht
I. 17·910	0·3981	2·2228	0·097	579
II. »	0·6694	3·7376	0·178	531
III. »	0·8699	4·8570	0·231	532

Diese Bestimmungen würden im besten Falle, das ist bei der grössten beobachteten Verdünnung die Gegenwart von nur vier Acetyl erweisen; der Umstand aber, dass das Moleculargewicht bei wachsender Concentration kleiner wird, sowie, dass die Lösung sich beim Kochen röthlichbraun färbte, und dass aus derselben das Acetylproduct nicht unverändert, sondern röthlich gefärbt und theilweise schmierig wiedergewonnen wurde, dass

es ferner schon unter  $200^{\circ}$  sich verflüssigte, zeigt, dass eine partielle Zersetzung der Substanz stattgefunden habe, und es ist demnach dem gefundenen Moleculargewichte Beweiskraft nicht zuzusprechen. Es war daher nothwendig, die Bestimmung unter Anwendung eines anderen Lösungsmittels zu wiederholen; wir haben Benzol gewählt, obwohl es für Acetylscoparin ein geringes Lösungsvermögen besitzt, und wie vorausszusehen die Siedepunktserhöhung nur bei Einer Concentration beobachtet werden konnte. (Constante für Benzol =  $26\cdot7$ .)

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für 6 Acetyls
I. 17·800	0·2247	1·2623	0·050	674	672
II. 18·656	0·1859	0·9965	0·039	682	

Diese Bestimmungen ergeben also genau das dem Hexaacetylscoparin zukommende Moleculargewicht, für welches die Acetylbestimmungen durch Destillation und die Resultate der quantitativen Synthese mit grösster Wahrscheinlichkeit sprechen und von dem auch das bei der kryoskopischen Methode in Eisessig erhaltene Resultat keine allzu grosse Abweichung zeigt. Trotzdem hielten wir es für erwünscht, weitere Belege für die Richtigkeit dieser Grösse beizubringen, und es wurden noch Moleculargewichtsbestimmungen in Phenol ausgeführt; diese erwiesen sich aber als ganz unbrauchbar; es berechneten sich aus den Beobachtungen die Moleculargewichte 272, 303, 301, also Grössen, welche sogar weit unter dem Moleculargewichte (420) des Scoparins selbst liegen. Dementsprechend zeigte sich die angewandte Substanz vollkommen zersetzt.

Schliesslich haben wir noch durch die Bestimmung des Methoxyls einen Anhaltspunkt für die Moleculargrösse des Acetylscoparins zu gewinnen versucht.

I. 0·6606 g bei  $120^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben 0·1849 g Jodsilber.

II. 0·7150 g bei  $120^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben 0·2070 g Jodsilber.



- III. 0·7897 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·2138 g Jodsilber.  
 IV. 0·7981 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·2254 g Jodsilber.  
 V. 0·2186 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·0673 g Jodsilber.  
 VI. 0·5964 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·1720 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
O·CH <sub>3</sub> .....	3·69	3·82	3·57	3·73	4·07	3·80

Diese Bestimmungen, welche mit Präparaten von verschiedener Darstellung mit ganz besonderer Sorgfalt ausgeführt worden sind, ergaben unter einander in recht befriedigender Übereinstimmung stehende Zahlen, welche aber alle offenbar zu niedrige Werthe darstellen, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

Gefunden im Mittel	Berechnet für Acetylscoparin					
	Penta	Hexa	Hepta	Octo	Nono	Deka
3·78	4·92	4·61	4·34	4·10	3·88	3·69

Wenn auch der procentische Fehler unter der durch das vorstehend mitgetheilte analytische Materiale gerechtfertigten Voraussetzung eines Hexaacetylproductes nicht übermässig gross erscheint, so ist doch der absolute Fehler viel grösser, als bei der, so ausgezeichnete Resultate liefernden, Zeisel'schen Methode vorzukommen pflegt.

Unsere Methoxylbestimmungen würden auf die Gegenwart von neun Acetylgruppen hinweisen, was durch die nach anderen Methoden ausgeführten Bestimmungen, sowie durch andere Erfahrungen, die im Folgenden mitgetheilt werden sollen, sehr unwahrscheinlich, wenn nicht ganz ausgeschlossen, erscheint.

Was übrigens die Eignung der Methoxylbestimmung zur Controle des Moleculargewichtes in unserem Falle betrifft, so möchten wir darauf aufmerksam machen, dass wir wohl berechtigt waren, hievon einen befriedigenden Erfolg zu erwarten,

was bei oberflächlicher Beurtheilung, wegen der geringen Differenzen der verschiedenen Acetylderivate im Procentgehalte an Methoxyl, bezweifelt werden könnte; es wird dies aus einem Falle leicht ersichtlich werden, für welchen wir die theoretischen Quantitäten des zu erwartenden Jodsilbers für die verschiedenen Acetylproducte berechnet haben:

Bei der Bestimmung IV hätte die gewogene Menge Acetylproductes = 0·7981 g, welche uns nur 0·2254 g Jodsilber ergab, liefern müssen, wenn es enthielt

Acetyls					
5	6	7	8	9	10
AgJ . . .	0·2977	0·2791	0·2626	0·2481	0·2350 0·2233

Es ergibt sich daher für die gewogene Menge Substanz, selbst zwischen der Menge Jodsilber, die dieselbe als Non- oder Dekaacetylderivat liefern müsste, eine Differenz von 0·0117 g, was bedeutend mehr ist, als die gewöhnlichen Fehler der Methoxylbestimmungen betragen.

Den Grund dieses Fehlers zu ermitteln oder ihn zu vermeiden, ist uns leider nicht gelungen,<sup>1</sup> doch wollen wir nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass auch die Methoxylbestimmung im Scoparin selbst uns seinerzeit Zahlen lieferte, die zwar keinen Zweifel über die Anzahl der Methoxylgruppen zuließen, aber doch um nahezu Ein Procent unter dem berechneten Werthe lagen und mit einem absoluten Fehler von —0·017 g, beziehungsweise —0·016 g Jodsilber behaftet waren;

<sup>1</sup> Wir haben sämtliche Methoxylbestimmungen, die in dieser Arbeit mitgetheilt sind, mit dem von Benedikt modificirten Apparate ausgeführt. Um dem Einwurfe zu begegnen, dass etwa die von der ursprünglichen Zeisel'schen etwas abweichende Versuchsanordnung weniger genaue Resultate ergebe, haben wir chemisch reine Veratrumsäure in demselben Apparate auf Methoxylgehalt untersucht.

0·2489 g Substanz gaben 0·6442 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH
O · CH <sub>3</sub> . . .	34·06	34·06

Es erscheint infolge der ausgezeichneten Übereinstimmung des gefundenen mit dem berechneten Methoxylgehalte obiges Bedenken nicht begründet.

hingegen haben die Methoxyl- plus Äthoxylbestimmungen im Äthylscoparin, sowie auch im acetylierten Äthylscoparin, wie nachstehend mitgeteilt werden soll, Zahlen geliefert, welche nur innerhalb der der Zeisel'schen Methode anhaftenden Fehlergrenzen von den theoretischen abweichen. Unsere Methoxylbestimmungen, welche den Moleculargewichtsbestimmungen, die vorstehend mitgeteilt sind, vorausgegangen waren, liessen uns wegen des grossen Vertrauens, welches die Zeisel'sche Methode für sich in Anspruch nehmen darf, den Fall in Erwägung ziehen, ob nicht etwa das Scoparin selbst ein höheres Moleculargewicht als der Formel  $C_{20}H_{20}O_{10}$  entspricht, besitze; in der That lassen sich nahezu alle im Laufe unserer Untersuchungen gemachten analytischen Beobachtungen mit der Formel  $C_{22}H_{22}O_{11}$  in ziemlich befriedigende Übereinstimmung bringen; das Acetylproduct wäre dann ein Heptaacetylproduct mit dem Moleculargewicht 756 und der gefundene Methoxylgehalt (im Mittel  $3.78\%$ ) würde mit dem berechneten ( $4.10\%$ ) viel besser, wenn auch noch immer nicht gut stimmen. Gegen diese Annahme sprechen aber sämmtliche mit dem Scoparin und dessen Derivaten ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen. Wir verhehlen uns zwar nicht, dass diese wegen des grossen Moleküls und der daher geringen zur Beobachtung gelangenden Depressionen, beziehungsweise Erhöhungen, gewiss nicht sehr genaue Resultate erwarten lassen, immerhin dürften sie aber genügend verlässlich sein, um zwischen den Moleculargewichten für:

Scoparin . . . . .	420 oder 462,
Acetylscoparin . . . . .	672 » 756,
Äthylacetylscoparin . . . . .	658 » 742

die Entscheidung zu gestatten.

Man könnte daher in die Versuchung kommen, mit Schall<sup>1</sup> anzunehmen, dass das Methyl in einzelnen Fällen sich der Bestimmung nach Zeisel entziehen könne. Wir enthalten uns aber vorläufig in dieser Beziehung eine Ansicht auszusprechen, indem wir uns vorbehalten, auf diesen Gegenstand bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

<sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Ges., XXVII, 527.

Jedenfalls sprechen die Resultate unserer Methoxylbestimmungen bei Zugrundelegung der Formel  $C_{20}H_{20}O_{10}$  eher für eine Anzahl von Acetylgruppen, die grösser ist als sechs, als für eine kleinere, und da die übrigen als einwurfsfrei zu bezeichnenden Versuche zur Zahl von sechs Acetylen führen, betrachten wir das beschriebene Acetylproduct als Hexaacetylscoparin.

### Benzoylscoparin.

Die Zusammensetzung der Benzoylderivate des Scoparins differirt im Kohlenstoffgehalt so bedeutend, dass zu hoffen war, die Frage nach der Anzahl der Hydroxylgruppen im Scoparin werde sich durch die Elementaranalyse feststellen lassen, wenn es gelingt, ein vollkommen benzoylirtes Scoparin in reinem Zustande darzustellen, und es werde dadurch eine Bestätigung der bei dem Acetylproducte gemachten Beobachtungen gewonnen werden können.

2 g Scoparin, 10 g Benzoesäureanhydrid und 1 g trockenes Natriumbenzoat wurden sechs Stunden im Ölbade auf  $190^{\circ}$  erhitzt, hierauf die Masse mit zweiprocentiger Natronlauge übergossen und über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Es hatte sich in der alkalischen Flüssigkeit ein braunes Pulver ausgeschieden, welches abfiltrirt, mit Wasser gründlich gewaschen und nachdem es lufttrocken geworden war, zur Reinigung mit Alkohol gekocht wurde. Es löste sich darin vollkommen auf, und beim Erkalten schied sich ein dunkel gefärbtes, amorphes Pulver aus; dasselbe wurde abfiltrirt, mit Alkohol, Äther und Wasser ausgiebig gewaschen, dann nochmals in heissem Alkohol gelöst. Nun schied sich beim Erkalten ein hellgelbes, bei  $145^{\circ}$  schmelzendes Pulver aus, welches abfiltrirt und nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  analysirt (I) wurde; der Rest wurde nochmals umkrystallisirt; er zeigte nun den Schmelzpunkt  $148-150^{\circ}$ , der sich nach nochmaliger Krystallisation nicht mehr änderte, und gab die bei Analyse (II) gefundenen Zahlen.

I. 0·2792 g Substanz gaben 0·7261 g Kohlensäure und 0·1056 g Wasser.

II. 0·1989 g Substanz gaben 0·5172 g Kohlensäure und 0·0741 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	5 Benzoyl	6 Benzoyl
C . . . . .	70·92	70·92	70·21	71·26
H . . . . .	4·20	4·14	4·25	4·21

Das analysirte Product entspricht daher in seiner Zusammensetzung einem Hexabenzoylscoparin.

Wir bemerken, dass wir bei dem Versuche der Darstellung eines Benzoylproductes nach der Methode von Baum-Baumann, selbst nach zweimaliger Behandlung mit Benzoylchlorid und Kaliumhydroxyd, die Benzoylirung nicht so weit treiben konnten. Die im Äusseren sich von dem beschriebenen Hexabenzoylproducte kaum unterscheidenden Präparate hatten einen kleineren Kohlenstoffgehalt, waren daher nicht vollkommen benzoylirt.

### Monoäthylscoparin.

Die Darstellung wurde entsprechend den in unserer ersten Abhandlung mitgetheilten Erfahrungen, wonach es gelang, ein Monoäthylscoparin zu isoliren, abgeändert, insoferne eine geringere Quantität Kaliumhydroxyd und Jodäthyl zur Anwendung kam.

20 g Scoparin wurden mit einer Lösung von 3 g Ätzkali (wasserfrei) in eineinhalb Liter Alkohol übergossen und 4 g Jodäthyl zugefügt. Beim Kochen färbt sich die Lösung dunkelgelb, während der gebildete intensiv gelbe Niederschlag, die schwer lösliche Kaliverbindung des Scoparins, allmählig in Lösung geht; es werden, sobald Neutralität eingetreten, noch 3 g Kalihydrat und 3 g Jodäthyl hinzugefügt und weiter gekocht; der gelbe Niederschlag ist nach sechsständigem Kochen gelöst, die früher dunkelgelbe Lösung hellgelb. Es wurde weiter gekocht, wobei bald ein hellgelber krystallinischer Niederschlag zur Ausscheidung kam, der von der kochenden Lösung abfiltrirt, mit heissem Alkohol gewaschen, den Schmelzpunkt 270° zeigte und 6 $\frac{1}{4}$  g wog. Vom Filtrat wurde ein Theil des Alkohols abdestillirt, wodurch eine weitere Menge von abermals 6 $\frac{1}{4}$  g der Substanz, vom Schmelzpunkt 268°, ausgeschieden wurde.

Dem Filtrate hievon, wurden noch 2 g Kaliumhydroxyd und 5 g Jodmethyl zugesetzt und gekocht, dann ein Theil des Alkohols abdestillirt; es krystallisirt eine beträchtliche Menge aus, die aber viel Jodkalium enthält. Zur Entfernung desselben wird mit Wasser behandelt; es entsteht ein zäher, schmierseifenähnlicher Leim; beim Kochen mit Wasser ballt sich bald ein flockiger, hellgelber Niederschlag zusammen, der abgesaugt und mit kochendem Wasser gewaschen wird, bis keine Jodreaction mehr eintritt.

Der Rückstand wog  $5\frac{1}{4}$  g, sein Schmelzpunkt lag bei  $262^\circ$ . Es waren demnach aus 20 g Scoparin 17.75 g nahezu reines Äthylscoparin erhalten worden; aus den letzten Mutterlaugen, die stark verschmiert waren, liess sich nichts mehr gewinnen.

Wir haben die auf diesem Wege erhaltene Substanz, die schwer in Benzol, leichter in kochendem Eisessig löslich ist, nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wodurch der früher beobachtete Schmelzpunkt  $272^\circ$  (unter Gasentwicklung) erreicht wurde, mit nachstehendem Resultate analysirt:

0.2158 g Substanz gaben 0.4667 g Kohlensäure und 0.1070 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden <sup>1</sup>	Berechnet für (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> .C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>10</sub>
C . . . . .	58.98	58.93
H . . . . .	5.51	5.36

Die Bestimmung von Methoxyl plus Äthoxyl lieferte folgende Zahlen:

0.3234 g Substanz gaben 0.3335 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (OCH <sub>3</sub> )(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub>
O. CH <sub>3</sub> + O. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	16.68	16.96

<sup>1</sup> Die in der Abhandlung I mitgetheilte Analyse dieser Substanz hatte ergeben C = 58.88, H = 5.63%.

Zu dem bereits in der ersten Abhandlung über das Äthylscoparin Gesagten sei ergänzend nachgetragen, dass es bei Wasserbadtemperatur Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirt; zehnstündiges Kochen in alkoholischer Lösung bringt keine Veränderung hervor; es verhält sich demnach Äthylscoparin in dieser Beziehung verschieden vom Scoparin.

Bei dieser Darstellungsweise entsteht also neben untergeordneten Mengen schmieriger Producte als Hauptproduct in guter Ausbeute Monoäthylscoparin; bei Anwendung grösserer Quantitäten von Kalihydrat und Jodäthyl bildet sich nur wenig dieses Derivates, und es gelang aus dem Reactionsproduct sonst nichts Brauchbares zu isoliren, wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung erwähnt haben. Wir werden übrigens die Versuche, höher äthylirte Scoparine zu erhalten, fortführen.

#### Acetyläthylscoparin.

Äthylscoparin wurde mit einem grossen Überschusse von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat fünf Stunden gekocht; nach dem Erkalten hatte sich ein Krystallkuchen ausgeschieden, der mit Wasser übergossen wurde. Nach längerem Stehen wurde die harte, röthliche Masse von der essigsäuren Lösung filtrirt, unter Wasser gepulvert, wodurch sie weiss wurde, mit Wasser gründlich gewaschen und dann aus warmem Alkohol umkrystallisirt, welcher die Substanz leicht zu schwach gelblicher, stark blau fluorescirender Lösung aufnimmt. Beim Erkalten scheiden sich sehr zarte, weisse, gewöhnlich zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren ihr Verhalten im Schmelzpunktsbestimmungsapparat nicht ändern. Es findet bei 120° schwaches Sintern statt; die Substanz wird allmählig durchsichtig und hängt in Form eines Cylinders an einer Seite der Wand des Haarröhrchens (offenbar in harzigem Zustande), bei 140—141° erscheint deutlich der Meniscus und ist diese Temperatur daher als Schmelzpunkt der Substanz zu betrachten. Beim Erkalten erstarrt dieselbe zu einem harten, durchsichtigen Harze.

Die Substanz ist in heissem Alkohol, Eisessig und Holzgeist leicht löslich; Benzol nimmt selbst in der Kälte viel davon auf; beim Verdunsten des Benzols hinterbleibt eine amorphe, glasartige Masse, die nach einiger Zeit weiss und undurchsichtig wird. In Petroleumäther und Äther ist die neue Verbindung sehr schwer löslich, so dass man dieselbe aus der alkoholischen oder Benzollösung durch diese Flüssigkeiten ausfällen kann.

Bei der Analyse wurden nachstehende Zahlen aus Präparaten verschiedener Darstellung erhalten.

- I. 0·2538 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·5442 g Kohlensäure und 0·1179 g Wasser.
- II. 0·1987 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·4241 g Kohlensäure und 0·0932 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I.	II.	Tetra- acetyläthyl	Penta- acetyläthyl	Hexa- acetyläthyl
	C . . . . .	58·48	58·21	58·44	58·36
H . . . . .	5·16	5·21	5·19	5·16	5·14

Es geht aus denselben mit Sicherheit hervor, dass mindestens vier Acetylene eingetreten sind, doch stimmen die erhaltenen Resultate ebensogut auch auf fünf oder sechs Acetylene, die Differenzen zwischen den für diese Acetyl-derivate berechneten Zahlen sind eben sehr gering.

Zieht man in Erwägung, dass nach früher Entwickeltem das Acetylscoparin ein Hexaproduct ist, so muss man mit dem gleichen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, dass in das Äthylscoparin fünf Acetylene eingetreten sind, da es sowie das Acetylscoparin in Alkalien unlöslich ist und mit Eisenchlorid nicht reagirt, somit kein Hydroxyl mehr enthält.

Die Darstellung unter quantitativer Controle führte zu nachstehendem Ergebniss:

I. 1·9584 g trockenes Äthylscoparin wurden in oben beschriebener Weise acetyliert, das Product in Wasser gegossen, fein zerrieben, gründlich mit Wasser gewaschen und nach dem



Trocknen auf ein gewogenes Filter gebracht. Das entstandene Acetylproduct wog  $2\cdot6809\text{ g}$ , während von einem Tetraacetylproduct hätten erhalten werden sollen  $2\cdot6928\text{ g}$  und von einem Pentaacetylproducte  $2\cdot8764\text{ g}$ .

II.  $1\cdot1166\text{ g}$  Äthylscoparin gaben  $1\cdot5409\text{ g}$  Acetyläthylscoparin, während von einem Tetraacetylproduct  $1\cdot5353\text{ g}$  und von einem Pentaacetylproducte  $1\cdot6400\text{ g}$  hätten entstehen müssen.

Von der theoretischen Menge wären demnach, in Procenten ausgedrückt, entstanden:

unter Voraussetzung			
eines Tetraacetylproductes		eines Pentaacetylproductes	
I.	II.	I.	II.
99·56	100·35	93·20	93·96

Trotz der vorzüglichen Übereinstimmung, oder richtiger, gerade wegen dieses Umstandes, im Vereine mit den übrigen Anhaltspunkten, welche uns zur Beurtheilung dieser Frage zu Gebote stehen, möchten wir doch nicht den Schluss ziehen, dass ein Tetraacetylproduct vorliege, denn wir haben uns überzeugt, dass die neue Acetylverbindung selbst in stark verdünnter Essigsäure sehr merklich löslich ist. In der That färbten sich die Waschwässer beim Erwärmen mit Alkali gelb, was auf die Verseifung noch gelösten Acetyläthylscoparins hindeutet. Wir glauben daher, es mit dem Pentaacetyläthylscoparin zu thun zu haben. Wir haben nun, um womöglich grössere Sicherheit zur Entscheidung dieser Frage zu erlangen, auch bei dem Acetyläthylscoparine alle jene Methoden angewandt, die beim Acetylscoparin selbst zur Annahme geführt haben, es enthalte sechs Acetyle.

I.  $0\cdot9002\text{ g}$  Acetyläthylscoparin wurden mit  $40\%$  Natronlauge (aus Natrium bereitet) verseift, mit Phosphorsäure angesäuert und zuletzt im Wasserstoffstrome destillirt. Zur Neutralisation des sauren Destillates wurden verbraucht  $63\cdot5\text{ cm}^3$  Natronlauge (Titer:  $1\text{ cm}^3 = 0\cdot0040975\text{ g}$  Natronhydrat).

II.  $0\cdot7012\text{ g}$  Acetyläthylscoparin in gleicher Weise behandelt lieferten ein Destillat, das zur Neutralisation  $51\cdot9\text{ cm}^3$  derselben Natronlauge verbrauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	Tetraacetyl	Pentaacetyl
Acetyl . . . . .	31·07	32·60	27·92	32·67

Die erhaltenen Zahlen stehen demnach in genügender Übereinstimmung mit den von einem Pentaacetyläthylscoparin geforderten.

Die Moleculargewichtsbestimmung des Äthylacetylscoparins in Eisessig nach der Siedemethode führte in drei Concentrationen zu

$$M = 548, 543, 429,$$

die Flüssigkeit hatte sich roth gefärbt; es war also wie bei dem Acetylscoparin selbst in diesem Lösungsmittel Zersetzung eingetreten. Die Bestimmung in Benzol nach der Siedemethode (Constante = 26·7) ergab nachstehendes Resultat:

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für Pentaacetyläthylscoparin
1	15·67	0·3790	2·4186	0·089	725	658
2	>	0·7210	4·6011	0·169	727	
3	>	0·9071	5·7888	0·202	765	
4	>	1·0310	6·5794	0·226	777	
1	16·51	0·2872	1·7395	0·072	<b>645</b>	

Wie die meisten Substanzen, so zeigt auch das Acetyläthylscoparin bei wachsender Concentration in Benzol ein ziemlich rasches Ansteigen des Moleculargewichtes; in genügend grosser Verdünnung berechnet sich aus der Siedepunktserhöhung das Moleculargewicht, das einem Pentaacetylderivate entspricht.

Zu demselben Resultate gelangt man hier auch bei der Bestimmung von Methoxyl plus Äthoxyl, da sich aus nachstehenden Zahlen das Moleculargewicht 681 berechnet, während dasjenige des Pentaacetyläthylscoparin 658 beträgt.

0·6556 g Substanz lieferten 0·4521 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Pentaacetyläthylscoparin
O·CH <sub>3</sub> +O·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . .	11·16	11·55

Es erscheint somit durch die Untersuchung des Äthylscoparins und seines Acetylproductes sowohl die Formel C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> für Scoparin, als auch die Zahl von sechs Hydroxylgruppen im Moleküle dieser Verbindung, von fünf Hydroxylgruppen, in seinem Monoäthylderivat sichergestellt.

#### Monomethylscoparin.

Die Darstellung dieser Verbindung im Zustande vollkommener Reinheit ist trotz zahlreicher, unter mannigfach veränderten Bedingungen ausgeführter Versuche leider nicht gelungen. Kocht man vollkommen reines, getrocknetes Scoparin mit der für eine Hydroxylgruppe berechneten Menge Ätzkali oder Ätznatron in methylalkoholischer Lösung, so entsteht ein gelber, schwer löslicher Niederschlag der Kaliverbindung, welche abfiltrirt und mit Holzgeist gewaschen sich zersetzt, indem das Alkali allmählig in Lösung geht. Kocht man unter Zusatz von überschüssigem Jodmethyl, so geht der Niederschlag nach längerem Kochen in Lösung, und man kann die Flüssigkeit sehr stark einengen, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt; beim Abkühlen der concentrirten Flüssigkeit scheiden sich dann schöne rhombische Blättchen ab, welche auch unter dem Mikroskop den Eindruck vollkommener Homogenität machen; dieselben zeigen im Schmelzpunktsbestimmungsapparate ein eigenthümliches Verhalten; bei 175° fängt die Substanz zu sintern an, ist bei 185° geschmolzen, um dann wieder fest zu werden und bei 252—253° abermals zu schmelzen. Dieses Verhalten legte selbstverständlich, trotz der scheinbaren Homogenität, die Vermuthung nahe, dass die Methylierung der in den früheren Versuchen äthylirten Hydroxylgruppe noch nicht vollendet sei; es wurde daher die Behandlung mit Kaliumhydroxyd (1 Molekül) und Jodmethyl nochmals wiederholt und als sich bei dem erhaltenen Producte dieselben Erscheinungen

zeigten, noch ein drittesmal. Das Verhalten des Reactionproductes erfuhr dadurch keine wesentliche Änderung, nur dass die einzelnen Wahrnehmungen, welche beim Erhitzen gemacht wurden, gegen die oben angeführten um einige Grade verschoben waren, doch lag die Temperatur des zweiten Schmelzens immer bei 252°. Wurde die Darstellung unter Überdruck einer vorgelegten, etwa zwei bis drei Decimeter hohen Quecksilbersäule ausgeführt oder unter dem gleichen Überdruck Natriummethylat statt Kaliumhydroxyd angewendet, so wurde, selbst wenn nach eingetretener Neutralität die berechneten Mengen Kaliumhydroxyd und Jodmethyl wieder zugesetzt wurden, an dem Resultate nichts geändert; jedesmal wurden die bereits beschriebenen schönen rhombischen Blättchen erhalten, welche beim Schmelzen immer das angeführte Verhalten zeigten.

Die Anwendung der Druckflasche bei der Reactionstemperatur des kochenden Wasserbades führte zu dem gleichen Resultate; wurde unter diesen Umständen aber Kaliumhydroxyd und Jodmethyl über eine gewisse Menge hinaus angewendet, so erfolgte eine weitergehende Umwandlung, nach welcher aus der Lösung nichts mehr auskrystallisirte, und erst bei sehr starker Concentration schied sich ein Syrup aus, der in Wasser ausserordentlich löslich, auch nach dem Ansäuern, an Äther nur aus dem Jodkalium frei gewordenen Jod, nebst einer Spur schmieriger, organischer Substanz abgab.

Wir mussten nun, nachdem auch mehrfaches Umkrystallisiren aus Holzgeist, Alkohol, Weingeist oder Wasser, in welchen Flüssigkeiten bei Siedehitze leicht Lösung erfolgt, eine Veränderung der Substanz nicht herbeiführte, zur näheren Untersuchung derselben schreiten.

In wässriger Kalilauge löst sich eine Probe des neuen Productes leicht auf, scheidet aber bald ein krystallinisches Salz ab, das sich beim Übergiessen mit Alkohol nicht sofort löst, bei anhaltendem Waschen aber ebenso in Lösung geht wie die gelbe Alkaliverbindung des Scoparins, welche selbst, wie wir uns durch sehr häufig wiederholte Versuche überzeugt haben, aus den wässrigen Alkalilösungen unter gar keinen Verhältnissen zur Ausscheidung kommt. Besonders betont soll

auch werden, dass die methyilirte Verbindung sowohl aus wässriger, methylalkoholischer, als auch aus alkoholischer oder weingeistiger Lösung immer krystallinisch, nie gelatinös zur Ausscheidung kommt, während wir das Scoparin aus wässriger und rein alkoholischer ausschliesslich, aus verdünnt alkoholischer sehr häufig gelatinös sich ausscheiden sahen.

Diese Beobachtung spricht nicht dafür, dass die Substanz, welche durch ihr eigenthümliches Verhalten beim Erhitzen sich der Unreinheit verdächtig zeigt, unverändertes Scoparin enthalte; auch die Reaction mit Eisenchlorid spricht nicht für diese Beimengung; während trockenes Scoparin mit diesem Reagens übergossen sofort eine äusserst intensive grünbraune Färbung gibt, verhält sich die neue Verbindung diesbezüglich gerade so wie Äthylscoparin, das heisst es erfolgt unmittelbar keine Farbenreaction, bei längerem Stehen tritt dieselbe sehr allmähig bis zu grosser Intensität ansteigend auf, infolge von Erwärmung aber, sofort. Wir haben uns überzeugt, dass diese Reaction aber sofort eintritt, wenn man Äthylscoparin oder das durch Methylierung entstandene Product auch nur mit einer ganz untergeordneten Menge Scoparin innig vermischt, mit Eisenchlorid benetzt.

Bei der Analyse lieferten 0·2115 g bei 100° getrocknete Substanz 0·4466 g Kohlensäure und 0·0982 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{21}H_{22}O_{10}$	$C_{20}H_{20}O_{10}$
C . . . . .	57·59	58·06	57·14
H . . . . .	5·16	5·07	4·76

Die gefundenen Zahlen liegen in der Mitte zwischen jenen, welche Scoparin und Methylscoparin fordern; nachdem aber das Scoparin sich als sehr schwer verbrennlich erwiesen hat, das Deficit an Kohlenstoff daher auch bei der neuen Verbindung auf diesen Umstand zurückgeführt werden konnte, hielten wir es für zweckentsprechend, die Reinheit unseres Präparates durch eine Methoxylbestimmung zu controliren.<sup>1</sup> Es

<sup>1</sup> Angesichts der beim Acetylscoparin gemachten Erfahrungen erscheint diese Controlle wohl von zweifelhaftem Werthe.

wurden an drei Präparaten von verschiedenen Darstellungen nachstehende Resultate erhalten:

- I. 0·2727 g Substanz gaben 0·2282 g Jodsilber.
- II. 0·1925 g Substanz gaben 0·1723 g Jodsilber.
- III. 0·2513 g Substanz gaben 0·2402 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{19}H_{16}O_8(OCH_3)_2$	$C_{19}H_{17}O_9(OCH_3)$
O·CH <sub>3</sub>	11·04	11·80	12·60	14·28	7·38

Ein Gemisch von gleichen Molekülen Scoparin und Methylscoparin würde den Methoxylgehalt von 10·83, von zwei Molekülen Methylscoparin und einem Molekül Scoparin 11·98 Procenten ergeben, was annähernd den von uns ermittelten Zahlen entsprechen würde.

Das Verhalten bei der Krystallisation und gegen Eisenchlorid lässt es uns aber im höchsten Grade unwahrscheinlich erscheinen, dass hier ein solches Gemisch vorliege, und sind wir viel eher geneigt anzunehmen, dass ein Theil der entstandenen Methylverbindung in irgend einer Weise mit Scoparin in Verbindung getreten sei.

Mit Rücksicht auf die grosse Anzahl vergeblicher Versuche, welche zur Reindarstellung des Methylscoparins angestellt worden sind, haben wir diesen Gegenstand vorläufig nicht weiter verfolgt.

#### Einwirkung von Kalihydrat auf Scoparin.

10 g Scoparin wurden mit 120 *cm*<sup>3</sup> einer sechs- bis siebenprocentigen Kaliumhydroxydlösung sechs Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht; die Substanz löst sich sofort zu einer dunkelgrünlichgelben Flüssigkeit, die sich allmählig noch dunkler bis schwarzbraun färbt. Hierauf wurde Kohlensäure eingeleitet, wodurch ein dunkler, gelatinöser Niederschlag in nicht unbeträchtlicher Menge ausgeschieden wurde, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, leicht als unverändertes

Scoparin<sup>1</sup> (Schmelzpunkt 206°, Eisenreaction) erkannt werden konnte. Das alkalische Filtrat von dieser Ausscheidung wurde mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt; der ätherische Rückstand, ein gelblich gefärbtes Öl, erstarrt nach dem Zusatz von Wasser und löst sich darin, wenn auch nicht allzu leicht, auf. Beim Erkalten fallen schwach gelblich gefärbte, glasglänzende, kurze Prismen aus, die bei 115° schmelzen und den Schmelzpunkt nach weiterem Umkrystallisiren nicht mehr ändern. Die Substanz siedet bei circa 300°.

Die Analyse führte zur einfachsten Formel  $C_9H_{10}O_3$ .

0·2058 g Substanz gaben 0·4836 g Kohlensäure und 0·1134 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C . . . . .	64·75	65·06
H . . . . .	6·12	6·02

Die Substanz wird von kaltem Wasser nicht benetzt, ist darin schwer, hingegen leicht in kochendem löslich; sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässrige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung; mit Eisenchlorid gibt dieselbe eine intensive blaue Färbung, die beim Erwärmen der Lösung viel intensiver wird, während die feste Substanz mit Eisenchlorid sich erst beim Erwärmen schwach blau färbt.

Ungefähr 0·05 g der Substanz wurden im Silberlöffelchen mit einem kleinen Stückchen Kaliumhydroxyd verschmolzen, die Schmelze angesäuert und die saure Lösung mit Äther extrahirt; der Rückstand hievon gab in Wasser gelöst die Eisenreaction der Protocatechusäure, reducirte ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehling'sche Lösung. Nach dem

<sup>1</sup> Durch einen besonderen Versuch wurde nachgewiesen, dass aus einer kalt bereiteten alkalischen Scoparinlösung das Scoparin durch Einleiten von Kohlensäure, bis zur Übersättigung, thatsächlich zur Ausscheidung kommt.

Wir machen darauf aufmerksam, dass andererseits Scoparin durch Natriumcarbonat gelöst wird und sogar Bariumcarbonat beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt (siehe Abhandlung I).

Erhitzen zwischen zwei kleinen Uhrgläschen wurde eine geringe Quantität eines in Tafeln anschliessenden Sublimates erhalten, das bei  $102^{\circ}$  schmolz und die Eisenreaction des Brenzkatechins zeigte, ferner sowohl Silber-, als Fehling'sche Lösung reducirte.

Um festzustellen, ob die im Scoparin constatirte Methoxygruppe sich in diesem Spaltungsproducte des Scoparins befinde, wurde eine Methoxybestimmung der Substanz gemacht.

0·2353 g Substanz gaben 0·3137 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_2(OCH_3)$
O·CH <sub>3</sub> . . .	17·59	18·65

Es ist durch das Resultat dieser Bestimmung die aufgeworfene Frage im positiven Sinne erledigt.

Acetylproduct. 2 g der Verbindung  $C_9H_{10}O_3$  wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem Natriumacetat  $2\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflusskühler im Metallbade im Sieden erhalten. Die Substanz löst sich leicht im Anhydrid. Nach dem Erkalten der dunklen Flüssigkeit wird Wasser zugesetzt; erst nach Zusatz von viel Wasser erfolgt die Ausscheidung eines dunkelgefärbten Öles. Die Flüssigkeit wird mit Natriumcarbonat neutralisirt und das Öl dann mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelb gefärbtes Öl, welches selbst nach mehrstündigem Stehen nicht erstarrte. In einer Kältemischung wird dasselbe sehr zähflüssig und erstarrt dann plötzlich zu einem sehr festen Krystallkuchen. Eine Probe desselben auf einer Thonplatte vollkommen trockengesaugt, schmilzt bei  $48-51^{\circ}$ . Das Acetylproduct lässt sich unzersetzt destilliren. Man erhält schöne, blendend weisse Nadelchen vom Schmelzpunkte  $57-58^{\circ}$ , wenn man die alkoholische Lösung des Destillates mit Wasser vermischt. In Alkohol ist der Körper ausserordentlich leicht löslich; nach dem Verdunsten hinterbleibt die Substanz wieder als öliger Rückstand, welcher aber bei Berührung einer Spur des festen Körpers sofort erstarrt. In Petroleumäther ist die Sub-



stanz nahezu unlöslich; sie wurde, zur weiteren Reinigung, mit diesem Lösungsmittel verrieben, das Krystallpulver abgesaugt, wiederholt mit Petroleumäther gewaschen und im Vacuum-exsiccator getrocknet. Es stellt ein gelbliches Krystallpulver dar, welches in kalter Kalilauge nicht löslich ist, daher keine Hydroxylgruppe mehr enthält.

0·2680 g Substanz ergaben 0·6213 g Kohlensäure und 0·1365 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_3 (C_2H_5O)$
C . . . . .	63·22	63·46
H . . . . .	5·66	5·77

Es erübrigte, nachdem festgestellt war, dass Ein Sauerstoffatom als Methoxyl, ein zweites als Hydroxyl im Moleküle der Verbindung enthalten ist, die Ermittlung der Function des dritten Sauerstoffatoms. Zu diesem Zwecke wurde versucht, ein Hydrazon darzustellen.

Hydrazon. Nach kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung der Verbindung  $C_9H_{10}O_3$  mit Phenylhydrazin und Essigsäure wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und der dadurch gefällte gelbliche Niederschlag aus stark verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Die Substanz wird in bei 125° schmelzenden, hellgelben Nadeln erhalten, die am Lichte bald dunkel werden.

0·3136 g Substanz gaben 32  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 23° C. und 744 mm Barometerstand.

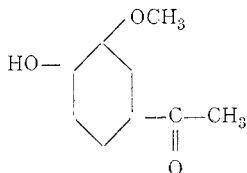
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_2 (N_2HC_6H_5)$
N . . . . .	11·25	10·94

Mithin ist die Substanz als ein methoxylirtes und hydroxylirtes Keton oder Aldehyd charakterisirt, und zwar müssen die Gruppen —OH und —O·CH<sub>3</sub> sich, wegen der beobachteten

Bildung von Protocatechusäure in der dieser Säure zukommen- den relativen Stellung, d. i. der meta- und para-Stellung zur dritten Seitenkette befinden.

Unter den bekannten Verbindungen, welche dieser Be- dingung entsprechen und die Zusammensetzung  $C_9H_{10}O_3$  besitzen, zeigt nun das Acetovanillon:



eine so auffallende Übereinstimmung der Eigenschaften mit der von uns aus dem Scoparin erhaltenen Verbindung, dass an der Identität der beiden Substanzen nicht gezweifelt werden kann.

Das Acetovanillon ist zuerst von Tiemann<sup>1</sup> aus den bei der Oxydation des Aceteugenols neben  $\alpha$ -Homo- vanillinsäure, Vanillinsäure und Vanillin entstehenden harzigen Substanzen in geringer Menge isolirt worden. Obige Formel ist von Tiemann und seinen Schülern<sup>2</sup> in unanfecht- barer Weise sichergestellt worden, sowohl durch Überführung der Verbindung in Vanillinsäure, als durch den Nachweis der Bildung des Ketons bei der Destillation eines Gemenges von vanillinsäurem und essigsäurem Calcium; auch nach der Methode von Nencki und Sieber durch Condensation von Guajacol mit Acetylchlorid ist die Verbindung von Otto<sup>3</sup> er- halten worden.

Die Übereinstimmung unserer Beobachtungen mit jenen der genannten Autoren geht aus nachstehender Zusammen- stellung hervor.

	Frühere Beob- achter	G. und H.
Schmelzpunkt . . . . .	115°	115°
Siedepunkt bei norm. Druck . . .	295°—300°	circa 300°
Eisenreaction . . . . .	blau	blau

<sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 2855.

<sup>2</sup> Ebendasselbst (Neitzel), 2863.

<sup>3</sup> Ebendasselbst, S. 2869.

	Frühere Beob- achter	G. und H.
Beim Schmelzen mit KOH ent- steht . . . . .	Protocatechu- säure	Protocatechu- säure
Verhalten gegen ammoniakali- sche Silberlösung . . . . .	keine Angabe	wird reducirt
Schmelzpunkt des Acetylpro- ductes . . . . .	58°	57°—58°
Schmelzpunkt des Hydrazons .	125°	125°

Die mit Kohlensäure gesättigte Lösung, welcher durch Äther das Acetovanillon entzogen worden war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert; es entsteht eine dunkelgraue flockige Fällung, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren sich als unverändertes Scoparin erwies. Nachdem die Ausbeute an Acetovanillon bei dieser Behandlung eine recht geringe gewesen ist, hingegen eine beträchtliche Menge Scoparin wiedergewonnen wurde, ist auf die weitere Verarbeitung dieses Filtrates verzichtet und die Reaction mit Kalilauge von grösserer Concentration wiederholt worden.

10 g Scoparin wurden mit 100  $cm^3$  12% Lauge fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten mit Äther extrahirt, der aber nichts aufnahm; hingegen wurden nach dem Übersättigen mit Kohlensäure, wodurch diesmal keine Ausscheidung erfolgte, durch Äther ein, nach dem Abdestilliren desselben zurückbleibendes, bald zu Krystallen erstarrendes Öl aufgenommen, welches nach dem Umkrystallisiren 2½ g reines Acetovanillon (circa 64% der theoretischen Ausbeute) lieferte. Die Flüssigkeit wurde nun angesäuert, wobei eine beträchtliche Menge brauner Flocken ausgeschieden wurde. Dieselben wurden umkrystallisirt und es konnte auf diese Weise nachgewiesen werden, dass etwas unangegriffenes Scoparin in dieser Fällung enthalten war; der Rest, die Hauptmasse ist amorph, nahezu schwarz und konnte aus derselben bisher kein brauchbares Product erzielt werden.

Die angesäuerte Lösung wurde mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, von den vereinigten Extracten der Äther abdestillirt. Es bleibt ein sauer reagirendes, braunes, dickes Öl (etwa  $\frac{1}{2}$  g) zurück, welches die Wiesner'sche Phloroglucinreaction gibt. Bei dem Versuche der Reindarstellung des Phloroglucins, in üblicher Weise durch Bleifällung, wurde aus dem Filtrate des Schwefelbleiniederschlages eine sehr geringe, zur Analyse lange nicht hinreichende Quantität einer krystallinischen Substanz, die schwach röthlich gefärbt war, den Schmelzpunkt  $207^{\circ}$  zeigte und die Fichtenholz-Phloroglucinreaction gab, gewonnen.

Nachstehender Versuch mit 20% Kalilauge ausgeführt, ergab folgendes Resultat.

10 g Scoparin wurden in 100  $cm^3$  der Kalilauge gelöst, 5 Stunden gekocht, hierauf mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich ein braunes Harz aus, das mit 10% Kalilauge gekocht, nur Schmierer gibt. Das Filtrat wird mit Äther extrahirt. Der ölige Rückstand wurde mit wenig Wasser versetzt auf dem Wasserbade erwärmt, wobei theilweise Lösung stattfand; beim Erkalten trübte sich die Flüssigkeit milchig, und auch der nicht gelöste ölige Antheil erstarrte zu einem Krystallkuchen. Die Krystalle geben eine Reaction mit Eisenchlorid, welche offenbar keinem reinen Körper zuzuschreiben ist. Phloroglucinreaction deutlich. Es wurde nun mit Kaliumcarbonat neutralisirt, mit Äther ausgeschüttelt, wodurch Acetovanillon abgetrennt wurde; der wieder angesäuerten Flüssigkeit wurde durch Äther eine sehr geringe Menge Phloroglucin entzogen. Die mit Äther extrahirte wässrige Lösung wurde mit Pottasche neutralisirt, concentrirt und die Flüssigkeit dann zur Abscheidung von Kaliumsulfat in viel Alkohol gegossen. Das Filtrat hinterliess, nach dem Eindampfen, nicht nennenswerthe Mengen syrupöser Substanz.

Bei den beschriebenen und ähnlichen Versuchen der Einwirkung wässriger Kalilauge in steigender Concentration, wurde immer, als Hauptproduct der Zersetzung des Scoparins, Acetovanillon aufgefunden, während aus den sonst erhaltenen Producten für die Constitution des Scoparins kein genügend sicher verwerthbarer Anhaltspunkt gewonnen werden konnte. Die beobachteten Quantitäten an Phloroglucin waren in allen

Fällen sehr klein, so dass selbst nach der Vereinigung der aus 30 g Scoparin erhaltenen Mengen, noch nicht 0.1 g davon zur Verfügung stand. Es wurde nun versucht, ob bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd bei solchen Concentrationen, bei welchen Acetovanillon nicht mehr, sondern dessen Zersetzungsproducte, also Vanillinsäure oder Protocatechusäure zu erwarten waren, vielleicht aus dem Reste des Scoparinmoleküls leichter fassbare Substanzen entstehen.

50 g Kaliumhydroxyd wurden mit 20 g Wasser im Silberiegel bis zur Lösung erhitzt, dann 10 g Scoparin eingetragen und die Masse bis zur homogenen Lösung möglichst schwach erhitzt; dies war nach etwa zwei Minuten der Fall, wobei heftiges Schäumen beobachtet werden konnte. Die violette Schmelze wurde mit Schwefelsäure übersättigt und die saure, wenig getrübe Flüssigkeit filtrirt. Das gelbröthliche Filtrat wurde mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt; der Ätherextract hinterliess gelblich gefärbte Krystallkrusten, welche mit wenig Wasser verrührt und an der Pumpe abgesaugt wurden.

Der Niederschlag war in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und beim Erkalten schieden sich schwach rosenroth gefärbte Nadeln ab, die bei 204° schmolzen, unzersetzt sublimirten und so leicht vollkommen farblos erhalten werden konnten. Die sublimirte Substanz zeigte keine Eisenreaction, den Schmelzpunkt der Vanillinsäure (208°) und wie nachstehende Analyse darthut, auch die dieser Säure zukommende Zusammensetzung.

0.2199 g Substanz lieferten 0.4596 g Kohlensäure und 0.0930 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_4$
C . . . . .	57.00	57.14
H . . . . .	4.74	4.76

Die von der Vanillinsäure abgesaugte wässrige Flüssigkeit gab mit Eisenchlorid eine wenn auch sehr schwache Protocatechusäure-Reaction; sie wurde mit Bariumcarbonat

kochend neutralisirt, das überschüssige Carbonat durch Filtration entfernt und die Flüssigkeit mit Äther abermals ausgeschüttelt. Der Rückstand enthält nur Spuren von Phloroglucin; nach dem Ansäuern mit Salzsäure entzieht Äther der Flüssigkeit eine ganz geringe Menge Protokatechusäure. Die saure Lösung, aus welcher Vanillinsäure ausgeschüttelt worden war, wurde nun mit Kaliumcarbonat neutralisirt, concentrirt, das abgeschiedene Kaliumsulfat abgesaugt, dieses mit Alkohol gewaschen und das Filtrat durch viel Alkohol von dem noch gelösten Sulfat befreit.

Die alkoholischen vereinigten Lösungen hinterliessen nach dem Verjagen des Alkohols und nach längerem Stehen im Vacuum einen dicken, gelben Syrup, welcher selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallisirte. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, gibt mit Eisenchlorid eine rothe Reaction, die Wiesner'sche Phloroglucinreaction nur äusserst schwach; sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung, wird durch Bleizucker nicht, wohl durch Bleiessig gefällt.

Nachstehender Versuch wurde gemacht, um zu untersuchen, wie sich Scoparin bei energischerer Einwirkung von Kaliumhydroxyd verhält.

10 g Scoparin wurden mit 50 g Ätzkali und 10 cm<sup>3</sup> Wasser 7 Minuten lang geschmolzen. Heftiges Schäumen. Die Schmelze, anfangs dunkelviolett, wird immer lichter, hellroth, gelblichroth, schliesslich gelb. Sie wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; der Ätherrückstand riecht sehr stark nach Essigsäure. Es schieden sich aus ihm nicht unbeträchtliche Mengen von Krystallen aus, die mit Wasser übergossen und dann abfiltrirt circa 2 $\frac{1}{2}$  g wogen. Das Filtrat wurde kochend mit Bariumcarbonat neutralisirt und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Der sehr geringe Ätherrückstand gibt sowohl Protokatechusäure-,<sup>1</sup> als Phloroglucin-Reaction. Die beiden Substanzen werden durch Bleiacetat

---

<sup>1</sup> Nach einer von Barth und Schmidt mitgetheilten Beobachtung gibt eine Lösung von neutralem protokatechusaurem Barium einen grossen Theil der Protokatechusäure an Äther ab, offenbar unter Bildung eines basischen Salzes.

getrennt. Phloroglucin war nur in Spuren vorhanden. Die Protocatechusäure wurde mit der Hauptmasse, die ebenfalls Protocatechusäure-Reaktionen zeigte, vereinigt, durch das Bleisalz gereinigt und umkrystallisirt. Alle charakteristischen Reactionen der Protocatechusäure wurden beobachtet und der Schmelzpunkt von drei nacheinander ausfallenden Fractionen lag bei  $195^{\circ}$ ,  $194^{\circ}$  und  $192^{\circ}$ . Die höchst schmelzende dieser Fractionen hatte den für Protocatechusäure charakteristischen Wassergehalt von einem Molekül Wasser.

0·3463 g Substanz verloren bei  $100^{\circ}$  C. 0·0363 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4 + H_2O$
$H_2O$ . . . . .	10·48	10·46

Aus der neutralen und eingedampften Flüssigkeit wurde dem Kaliumsulfat durch Alkohol nahezu nichts entzogen.

Als bei einem weiteren Versuche mit 10 g Scoparin die Schmelzdauer noch länger ausgedehnt wurde, so dass gewiss wasserfreies Kalihydrat zur Reaction kam, wurden bei gleicher Aufarbeitung  $2\frac{1}{2}$  g Protocatechusäure, hingegen noch weniger Phloroglucin als bei früheren Schmelzen erhalten.

Wir haben im Vorstehenden eine Reihe von Versuchen beschrieben, die ausgeführt worden sind, um das Verhalten des Scoparins gegen Kalihydrat bei verschiedenen Concentrationen und zwar von 6—7% Lauge, bis zum schmelzenden wasserfreien Kali zu studiren; es erübrigte noch festzustellen, ob auch bei noch grösserer Verdünnung des Reagens, als bisher angewendet worden war, eine spaltende Wirkung eintreten werde.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g Scoparin mit  $50\text{ cm}^3$  2% Kalilauge im geschlossenen Rohre 26 Stunden im Wasserbade erhitzt. Unter diesen Bedingungen war die Einwirkung gering; immerhin aber gelang es durch entsprechende Behandlung der Reactionsmasse die Bildung einer kleinen Quantität Acetovanillon mit vollster Sicherheit nachzuweisen.

Schliesslich sollte auch noch festgestellt werden, ob Kalihydrat auch bei gewöhnlicher Temperatur auf Scoparin einwirke.

5 g Scoparin wurden in 190 *cm*<sup>3</sup> 10<sup>n</sup>/<sub>o</sub> Kalilauge in der Kälte aufgelöst und vom 15. Juli 1893 bis zum 25. April 1894, also während 286 Tagen, in einer vollgefüllten, dichtverschlossenen Flasche im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch viel unverändertes Scoparin ausgefällt wurde.

Das Filtrat hievon wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und sechsmal mit Äther ausgeschüttelt. Der krystallinische Rückstand vom Ätherextract wog 0·28 g und konnte mit unzweifelhafter Sicherheit, am Schmelzpunkt (115°) und an der Eisenreaction, als Acetovanillon identificirt werden. Phloroglucin konnte in dem Ätherextract nicht nachgewiesen werden. Nun wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Äther sechsmal ausgeschüttelt; der Rückstand war sehr gering und betrug schätzungsweise nur wenige Milligramme. Er erschien unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch. Die Substanz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in gelblichen, bei 198—202° schmelzenden Nadelchen, die unzersetzt zu weissen, wolligen Nadelchen sublimiren, welche bei 206° schmelzen. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, reducirt weder Silberlösung noch Fehling'sche Lösung. Eine Spur des Körpers wurde im Silberschälchen mit Kali verschmolzen und die mit Schwefelsäure angesäuerte Schmelze mit Äther extrahirt, dessen in Wasser gelöster Rückstand sehr intensive Protocatechusäurereaction mit Eisenchlorid gab. Die Substanz ist daher Vanillinsäure.

Die Mutterlauge vom Umkrystallisiren der Vanillinsäure enthält noch Spuren einer anderen Substanz, welche Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirt, auf Zusatz von Kalilauge sich dunkler gelb färbt, mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung gibt, die also möglicherweise Scoparin sein könnte. Auch in dem Ätherextract der angesäuerten Flüssigkeit gelang der Nachweis von Phloroglucin auf keine Weise.

Die wässerige Flüssigkeit wurde nun mit Kaliumcarbonat neutralisirt, stark eingedampft und von auskrystallisirtem Kaliumsulfat befreit, und nach abermaligem Einengen in viel Alkohol gegossen. Nach dem Abziehen des Alkohols blieb nur



ein ganz geringer dunkelgefärbter Rückstand, welcher mit Vanillin und Salzsäure eine schwache Rothfärbung zeigte, daher eine Spur Phloroglucin enthalten haben dürfte.

Die Anwendung von Natronhydrat an Stelle des Kaliumhydroxyds hatte auf den Gang der Reaction keinen Einfluss. Auch hier wurden bei längerem Schmelzen, als Zersetzungsproducte, Protokatechusäure in entsprechender Ausbeute, Phloroglucin hingegen nur in äusserst geringer Menge erhalten.

Die bei den beschriebenen Schmelzen erhaltenen Substanzen, welche die Wiesner'sche Fichtenholzreaction lieferten, daher als Phloroglucin bezeichnet worden sind, wurden vereinigt in Wasser gelöst, von geringer Schmiere filtrirt und mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Bleiniederschlage wurde nach Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff nur Schmieren, aus dem Filtrat nach Ausfällen des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 209° lag, vom charakteristischen Aussehen des Phloroglucins erhalten, welche die Fichtenholzreaction, die Reaction mit Vanillin und Salzsäure und die bekannte Weselsky'sche Reaction mit Anilinnitrat und salpetrigsaurem Kalium zeigten.

Die Substanz war demnach sicher Phloroglucin, welches ja auch Hlasiwetz<sup>1</sup> neben Protokatechusäure als Spaltungsproduct des Scoparins durch schmelzendes Kalihydrat beobachtet hatte. Ob es diesem Forscher gelungen ist, bessere Ausbeuten an Phloroglucin zu erzielen, als uns, ist aus dessen in wenigen Zeilen gegebener Notiz nicht ersichtlich; immerhin scheint dies der Fall gewesen zu sein, da er die Schmelze mit nur 4 g Scoparin ausgeführt zu haben angibt und zur damaligen Zeit die empfindlichen Reactionen, über welche wir heute zur Erkennung des Phloroglucins verfügen, noch nicht bekannt waren.

---

Durch einen besonderen Versuch war anlässlich der Acetylbestimmung im Acetylscoparin constatirt worden, dass bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Scoparin auch geringe Mengen flüchtiger Säuren entstehen.

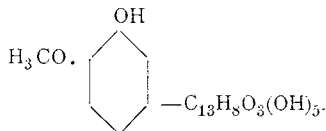
---

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 138, S. 190

Die Natur dieser Säuren festzustellen schien uns wichtig und wir haben deshalb 30 g Scoparin mit 300  $cm^3$  12 $\%$  Kalilauge 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht und die Lösung mit reiner Phosphorsäure angesäuert; die Flüssigkeit wurde von einer dadurch zur Ausscheidung gebrachten schwarzen Schmiere filtriert und dann im Wasserdampfströme destilliert, so lange das Übergehende saure Reaction zeigte. Das Destillat wurde mit überschüssigem Bariumcarbonat in der Wärme digeriert, filtriert und das Filtrat am Wasserbade eingedampft. Der Rückstand an Barytsalzen wog nur etwas über 0.5 g. Die Gegenwart von Ameisensäure konnte durch die üblichen qualitativen Reactionen mit Sicherheit nachgewiesen werden, das Salz war aber gewiss nicht reines Bariumformiat, da es einen Bariumgehalt von 35.48 $\%$  zeigte, während diesem 60.40 $\%$  Barium entsprechen. Die in Freiheit gesetzten Säuren hatten einen buttersäureähnlichen Geruch. Zur Trennung der Säuren reichte die äusserst geringe Menge nicht aus.

Aus den Resultaten der Untersuchung lassen sich für die Aufstellung einer Structurformel des Scoparins vorläufig nachstehende Anhaltspunkte gewinnen.

Das Scoparin enthält eine Methoxylgruppe und sechs Hydroxylgruppen. Eine Hydroxylgruppe und die Methoxylgruppe gehören einem Benzolkern zu, welcher mit dem Reste des Moleküls durch Kohlenstoffbindung verknüpft ist, und zwar ist die Bindungsstelle in der meta-Stellung zum Hydroxyl, in der para-Beziehung zum Methoxyl, entsprechend der Vanillinsäure, wie nachstehende Formel zum Ausdrucke bringt.



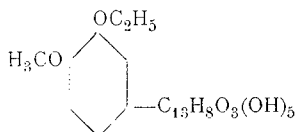
Ferner ist noch sichergestellt, dass der Rest  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3(\text{OH})_5$  eine bei der Behandlung mit Kalihydrat Phloroglucin liefernde Atomgruppe enthält.

### Einwirkung von Kalihydrat auf Äthylscoparin.

Es war zu erwarten, dass diese Reaction darüber Aufschluss geben werde, ob das Äthyl im Äthylscoparin den Wasserstoff jenes Hydroxyls vertrete, welches dem Acetovanillon liefernden Theile des Moleküls angehört, oder einen Wasserstoff der übrigen fünf Hydroxyle. Im ersten Falle musste Äthylacetovanillon, beziehungsweise Äthylvanillinsäure, im letzteren wie aus Scoparin, Acetovanillon, beziehungsweise Vanillinsäure entstehen.

6 g Äthylscoparin wurden mit 60  $\text{cm}^3$  10% Kalilauge  $5\frac{1}{2}$  Stunden gekocht; die Substanz löst sich bald auf und die Lösung wird immer dunkler, zuletzt nahezu schwarz. Nach dem Erkalten wird Kohlensäure eingeleitet, wodurch eine schwarze Masse ausgefällt wird; die wässrige Flüssigkeit wird mit Äther geschüttelt, welcher nach dem Abdunsten ein dickes, braunes Öl hinterlässt, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, weder durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, noch durch Anwendung von Kältemischungen; es war also daraus das zu erwartende, bei 78° schmelzende, von Neitzel<sup>1</sup> dargestellte Äthylacetovanillon nicht zu isoliren. Die bei der Oxydation des gewonnenen Öles mit wässrigem Kaliumpermanganat gemachten Beobachtungen gestatten aber den Schluss, dass die genannte Verbindung in dem Öle vorhanden gewesen sein müsse. Die vom Braunstein abfiltrirte alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestillirt; der geringe Rückstand — weisse Krystalle — schmilzt bei 79—80°, dürfte also der gesuchte Körper, welcher wegen zu vorsichtiger Oxydation zum Theile unangegriffen geblieben war, gewesen sein. Nach dem Ansäuern entzieht Äther der Flüssigkeit eine bei 187° schmelzende weisse Säure, die unzersetzt sublimirbar ist und nach der Sublimation bei 193° schmilzt, also jedenfalls Äthylvanillinsäure ist, welche sich nach Tiemann bei 193—194° verflüssigt. Dem Äthylscoparin ist daher die Formel

<sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Ges., 1891, 2865.



zuzusprechen.

### Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Scoparin.

Am Schlusse der ersten Mittheilung wurde gezeigt, dass Scoparin kein Glycosid ist, da zehn- und zwanzigprocentige Schwefelsäure keinen Zucker abspaltet. Die Einwirkung der verdünnten Säure beschränkt sich auf Abspaltung von zwei Molekülen Wasser. Neuerdings wurde beobachtet, dass verdünnte Salzsäure (9%) denselben Effect habe; dass concentrirte Jodwasserstoffsäure, neben der Abspaltung von Methyl aus der Methoxylgruppe, ebenfalls zwei Moleküle Wasser entziehe, darauf wurde schon früher hingewiesen, und diese Thatsache durch neue Versuche bestätigt.

2 g Scoparin wurden mit 1 l 9% Salzsäure durch 30 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Substanz löst sich anfangs klar auf, die Lösung trübt sich aber nach längerem Kochen und beim Erkalten setzt sich eine bräunlichgelbe, pulverige Substanz (1.2 g) ab, welche ganz so aussieht, wie das bei analoger Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Product. Nach weiterem achtstündigen Kochen konnten noch 0.3 g davon erhalten werden. Die Substanz zeigt dasselbe Verhalten, wie die mit Schwefelsäure erhaltene, sowohl gegen Lösungsmittel, als auch gegen Eisenchlorid, Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

0.2147 g Substanz (bei 110° getrocknet) gaben 0.4909 g Kohlensäure und 0.0802 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8$
C . . . . .	62.36	62.50
H . . . . .	4.15	4.17

Die Substanz hat daher auch dieselbe Zusammensetzung, wie die bereits früher beschriebene unter Anwendung ver-

dünnter Schwefelsäure erhaltene und dürfte daher mit dieser identisch sein.

Die Angaben über diesen Körper  $C_{20}H_{16}O_8$  bedürfen aber insoferne einer Ergänzung, als wir es früher als wahrscheinlich hinstellten, dass die aus der alkalischen Lösung der neuen Verbindung durch Säuren fällbare, gelatinöse Substanz Scoparin sei, während dies, wie wir jetzt gefunden haben, thatsächlich nicht der Fall ist.

Eine kleine Quantität der Substanz wurde in verdünnter Kalilauge in der Kälte gelöst. Auf Zusatz verdünnter Salzsäure entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und in verdünntem Alkohol gelöst wurde. Nach längerem Stehen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure schied sich die Substanz als bräunlichgelbes Pulver aus, das bei  $250^\circ$  sintert und bei  $297^\circ$  erst vollkommen geschmolzen ist.

Die Substanz zeigt bei  $110^\circ$  getrocknet dieselbe Zusammensetzung, wie vor ihrer Auflösung in Kalilauge.

0·1813 g Substanz gaben 0·4125 g Kohlensäure und 0·0687 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8$
C . . . . .	62·05	62·50
H . . . . .	4·21	4·18

Der aus der wässrig-alkoholischen Lösung erhaltene Körper enthält  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser, die er bei  $110^\circ$  abgibt.

0·1942 g lufttrockene Substanz verloren 0·0129 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$
$H_2O$ . . . . .	6·64	6·57

Die durch verdünnte Säuren aus Scoparin entstehende, um zwei Moleküle Wasser ärmere Verbindung liefert beim Kochen mit  $12\frac{0}{0}$  Kalilauge ebenfalls Acetovanillon in ent-

sprechender Quantität, Phloroglucin in durch die Fichtenholzreaction nachweisbarer Menge.

### Verhalten des Scoparins und Äthylscoparins beim Schmelzen.

Die beiden Substanzen zersetzen sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung; um zu ermitteln, welches die flüchtigen Substanzen sind, die bei dieser Zersetzung entweichen, wurde eine im Platinschiffchen gewogene Menge Scoparin in einer Verbrennungsröhre, welche in einem Luftbade lag, etwas über die Schmelztemperatur erhitzt und die sich entwickelnden Gase durch einen von Wasser und Kohlensäure befreiten langsamen Luftstrom in vorgelegte Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure getrieben. Es zeigte sich hiebei, dass nur Wasser abgespalten wird; das Gewicht des Kaliapparates änderte sich nicht und der Gewichtsverlust des Schiffchens stimmte mit der Zunahme des Chlorcalciumrohres überein. Die Zusammensetzung des Rückstandes im Schiffchen entsprach ebenfalls der beobachteten Wasserabgabe.

- I. 0·2579 g bei 120° getrocknetes Scoparin gaben bei 230° 0·0386 g Wasser und 0·2191 g Rückstand.  
 II. 0·2735 g bei 120° getrocknetes Scoparin gaben bei 230° 0·0409 g Wasser.<sup>1</sup>  
 III. 0·2727 g bei 120° getrocknetes Scoparin gaben bei 220° 0·0386 g Wasser und 0·2339 g Rückstand.

In 100 Theilen

	Gefunden			Berechnet für die Abgabe von $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser
	I	II	III	
Wasser . . .	14·96	14·95	14·15	15·00
Rückstand .	84·93	—	85·77	85·00

Innerhalb enger Grenzen scheint die Menge des abgegebenen Wassers also von der Temperatur abhängig zu sein, dass aber bis zu den beobachteten Temperaturen nur Wasser-

<sup>1</sup> Der Rückstand konnte wegen stattgefundenen Überschäumens nicht gewogen werden.

abgabe stattfindet, geht nicht nur aus der vorzüglichen Übereinstimmung von direct und durch Verlust bestimmtem Wasser, sondern auch aus der Analyse des Rückstandes hervor. Der bei dem Versuche I erhaltene Rückstand, eine vollkommen amorphe, schwarzbraune, glasglänzende, spröde Masse, lieferte nachstehendes Resultat.

0·2191 g Substanz gaben 0·5399 g Kohlensäure und 0·0740 g Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{10} - 3\frac{1}{2}H_2O$
C . . . . .	67·20	67·22
H . . . . .	3·75	3·64

In gleicher Weise wurde auch das Verhalten des Äthylscoparins untersucht, nur wurde hier auf 283° erhitzt, da der Schmelzpunkt dieser Substanz bei 272°, also etwa 55° höher liegt, als der des Scoparins. Es sei bemerkt, dass hier eine minimale Spur eines festen Sublimates im kalten Theile des Rohres bemerkbar war.

I. 0·2452 g trockene Substanz gaben 0·0272 g Wasser

II. 0·2496 g trockene Substanz gaben 0·0296 g Wasser

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für Abgabe von 3 H <sub>2</sub> O
	I	II	
H <sub>2</sub> O . . . . .	11·09	11·86	12·05

Der Rückstand im Schiffchen konnte nicht gewogen werden, da er theilweise in das Rohr ausgetreten war.

Scoparin verliert demnach bei einer wenig über dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur 3½ Moleküle Wasser, Äthylscoparin bei einer gleichviel über seinem Schmelzpunkte gelegenen, viel höheren, nur 3 Moleküle. Es ist aus diesen Beobachtungen der Schluss gerechtfertigt, dass auch das Hydroxyl des Vanillinrestes an der Wasserabspaltung im Scoparin betheiligt ist.

### Reduction des Scoparins.

Scoparin wurde in Alkohol gelöst und 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Natriumamalgam eingetragen; durch zeitweisen Zusatz von Essigsäure wurde die Reaction schwach sauer erhalten. Die Lösung färbt sich sehr bald roth und die Färbung nimmt bei längerer Einwirkung des Amalgams eine so grosse Intensität an, dass die Flüssigkeit selbst in dünnen Schichten undurchsichtig wird. Es wird nun der Alkohol zum grossen Theile abdestillirt, das nach dem Erkalten ausgeschiedene Natriumacetat abgesaugt, das Filtrat nochmals concentrirt, noch ein Antheil Natriumacetates abgetrennt und schliesslich die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Bleiacetat fällt aus dieser Lösung einen flockigen, violetten Niederschlag, der abfiltrirt, gründlich gewaschen und dann in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das dunkelroth gefärbte Filtrat vom Schwefelblei wurde am Wasserbade eingedampft und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Der Rückstand bestand aus einer sehr dunkelrothen, festen, sehr spröden und leicht zerreiblichen Masse, die in Wasser und Alkohol löslich war; auf Zusatz von Alkalien färbt sich die wässrige oder alkoholische Lösung noch dunkler roth. Zwei scheinbar unter gleichen Bedingungen erhaltene Präparate, die übrigens trotz aller Sorgfalt, welche bei der Bereitung beobachtet wurde, noch eine Spur Asche enthielten, gaben bei der Analyse nicht gut übereinstimmende Werthe, aus welchen sich nach Abzug der Asche die Formeln  $C_{20}H_{26}O_{10}$ , beziehungsweise  $C_{20}H_{26}O_9$  berechnen liessen. Wegen der Aussichtslosigkeit, bei diesem amorphen Körper zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, haben wir auf die weitere Untersuchung verzichtet und fügen nur hinzu, dass sich Äthylscoparin bei der Reduction mit Natriumamalgam ganz ähnlich verhält, d. h. ebenfalls einen tief dunkelrothen amorphen Körper liefert.

### Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf Scoparin.

Nachdem durch die vorausgehenden Untersuchungen die Gegenwart von Einer Methoxylgruppe und sechs Hydroxyl-



gruppen sichergestellt, also sieben von den zehn Sauerstoffatomen im Moleküle des Scoparins in Bezug auf ihre Function erkannt waren, wollten wir durch die Anwendung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin prüfen, ob eine Keton- oder Aldehydgruppe nachweisbar wäre. Die Darstellung eines Hydrazons oder Oxims gelang nicht, so dass die gestellte Frage derzeit noch unerledigt bleibt, da aus dem Nichtgelingen nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse noch nicht unbedingt auf die Abwesenheit von Carbonylgruppen geschlossen werden kann.

Wenn man Scoparin mit freiem oder essigsauerm Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhitzt, so ist, selbst nach stundenlangem Kochen, die Bildung einer Hydrazinverbindung nicht nachweisbar; wird aber das Erhitzen ohne Lösungsmittel vorgenommen, so erfolgt bei Anwendung eines genügenden Überschusses an Phenylhydrazin, schon bei Wasserbadtemperatur, bald vollständige Lösung des Scoparins und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit, selbst bei  $100^{\circ}$ , zu einer Krystallmasse; beim Waschen derselben mit Alkohol, Äther oder Benzol wird die neue Verbindung zersetzt und unverändertes Scoparin erhalten, während Phenylhydrazin in Lösung geht. Durch Anwendung von Chloroform glaubten wir die Hydrazinverbindung isoliren zu können; es wurde nämlich die Krystallmasse mit kaltem Chloroform angerührt, am Saugfilter filtrirt und mit Chloroform gewaschen, wodurch eine hellgelbe, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinende Masse erhalten wurde, die bei  $225^{\circ}$  anfängt sich dunkler zu färben, bei  $235^{\circ}$  schwarz wird und bei  $236^{\circ}$  sich unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt. Die Substanz roch noch nach mehrtägigem Stehen an der Luft nach Phenylhydrazin, wodurch allmälige Zersetzung wahrscheinlich gemacht wurde.

0.1680 g bei  $125^{\circ}$  getrocknete Substanz lieferten 0.3513 g Kohlensäure und 0.0743 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{11}$
C . . . . .	56.96	57.14
H . . . . .	4.91	4.76

Es war daher bei der Temperatur von  $125^{\circ}$  das gesammte Phenylhydrazin ausgetrieben und Scoparin regenerirt worden. Obige Analyse kann gleichzeitig als Controle für die von uns rectificirte Scoparinformel gelten.

Die Bestimmung des Gewichtsverlustes bei  $125^{\circ}$  an einem Präparate, welches längere Zeit an der Luft gestanden hatte, ergab nachstehende Resultate:

I.  $0\cdot2015\text{ g}$  Substanz verloren  $0\cdot0313\text{ g}$  an Gewicht.

II.  $0\cdot5230\text{ g}$  Substanz verloren  $0\cdot0829\text{ g}$  an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
Verlust . . . . .	15·53	15·85

Da ein Molekül Phenylhydrazin in der Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ ,  $20\cdot45\%$  ausmacht, so folgt aus den beobachteten Verlusten, dass die Verbindung schon bei Zimmertemperatur einen beträchtlichen Theil ihres Phenylhydrazin-gehaltes verloren hatte.

Erhitzt man Scoparin mit Phenylhydrazin über freiem Feuer, so erfolgt eine stürmische Reaction, die auch noch fort-dauert, wenn die Flamme entfernt wird. Die entstehende dunkle, zähe Flüssigkeit löst sich leicht in Alkohol; die Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und in Wasser gegossen, wodurch bei den verschiedenen Darstellungen mehr oder weniger dunkelgelb bis orange gefärbte, flockige Niederschläge entstehen, die aus Lösungsmitteln immer nur in amorphem Zustande wiedergewonnen werden konnten. Es wurde versucht, dieselben durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser zu reinigen. Es gelang aber nicht, hiedurch aus den Producten verschiedener Darstellungen Körper von übereinstimmendem Schmelzpunkte und gleicher Zusammensetzung zu erhalten.

Die mit den Substanzen ausgeführten Analysen führten nicht zu brauchbaren Zahlen und machen es wahrscheinlich, dass eine tiefgehende Zersetzung des Scoparins erfolgt sei. Auch das Äthylscoparin verhält sich gegen Phenylhydrazin in analoger Weise.

Versuche, ein für die Untersuchung geeignetes Oxim des Scoparins darzustellen, unter Anwendung von Hydroxylaminchlorhydrat oder, nach Lobry de Bruyn dargestelltem, freiem Hydroxylamin bei gewöhnlicher, bei Wasserbadtemperatur und auch unter Druck bei 170° waren vollständig resultatlos. Es wurden nur amorphe Reactionsproducte erhalten.

---

Im Nachstehenden mögen einige Reactionen kurz mitgetheilt werden, welche, obwohl sie nicht zur Gewinnung analysenreiner Substanz führten, doch den Nachweis lieferten, dass das Scoparin additionelle Verbindungen, die sehr leicht zersetzlich sind, zu bilden vermag.

Übergiesst man feingepulvertes Scoparin mit concentrirter Salzsäure, so färbt sich das Präparat dunkel citronengelb; beim Verdünnen mit Wasser stellt sich die ursprüngliche Farbe wieder her.

Rauchende Bromwasserstoffsäure unter Eiskühlung im Überschusse angewendet, löst Scoparin auf; sehr bald scheidet sich eine schmutziggrüne Gallerte aus, welche mit Wasser übergossen, sich wieder in Scoparin umwandelt.

Wenn man zu in Wasser vertheiltem Scoparin Bromwasser hinzufügt, so färbt es sich roth; der Niederschlag ist amorph, schmilzt unter kochendem Wasser. Wenn er abfiltrirt wird und mit Wasser ausgiebig gewaschen, an der Luft eintrocknet, so ist noch lange Bromgeruch wahrnehmbar.

Ähnliche Erscheinungen (Rothfärbung) kann man bei der Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron und Bleichkalk beobachten.<sup>1</sup>

---

Scoparin mit Phosphorchlorid in der Reibschale verrieben gibt eine orangegefärbte Masse, ohne dass eine energische Reaction wahrnehmbar wäre. Dieselbe wurde in einer Retorte im Ölbad erhitzt, wodurch bei etwa 200° Reaction herbeigeführt wurde, Salzsäure entwich und Phosphoroxychlorid, sowie das überschüssige Phosphorpentachlorid überdestillirten. Das

<sup>1</sup> Stenhouse gibt an, Scoparin färbe sich mit Bleichkalk dunkelgrün.

Destillat und der Retortenrückstand wurden mit Wasser zersetzt und im Dampfströme destillirt. In dem Destillate fand sich nur eine äusserst geringe Spur organischer Substanz. Der Rückstand stellte eine schwarzbraune, harzige Masse dar, aus der nichts zu isoliren war.

Ein zweiter Versuch, bei welchem in Phosphoroxychlorid gelöstes Phosphorpentachlorid zur Anwendung kam, ergab kein besseres Resultat.

---

Es sei auch hervorgehoben, dass Scoparin Thonerdebeizen gelb anfärbt, dass aber die Färbungen wenig intensiv sind.

---

Stenhouse gibt in seiner Abhandlung<sup>1</sup> an, dass sowohl nach einigen älteren Beobachtungen, als auch nach, auf seine Veranlassung von A. Mitchel ausgeführten Versuchen, das Scoparin ein starkes Diureticum sei. Die Versuche wurden, wie Stenhouse angibt, an Mensch und Thieren mit gleichem Erfolge ausgeführt und hiez zu »das auf dem Wasserbade eingedickte Decoct<sup>2</sup> von *Spartium scoparium* verwendet, welches, um es von Spartein zu befreien, zuerst mit etwas verdünnter Salzsäure und dann mit kaltem Wasser gewaschen worden war.« Es wurde daher ein unreines Präparat verwendet, wie Stenhouse ausdrücklich hervorhebt: »Ob ich es gleich nicht für nöthig halte, chemisch reines Scoparin für medicinische Zwecke anzuwenden, so hatte ich es doch für zweckmässig gehalten, dasselbe vorher von Spartein zu befreien.«

Stenhouse versucht die Thatsache, dass manche Beobachter die Pflanze in Bezug auf ihre diuretische Wirkung als sehr wirksam, andere als unwirksam bezeichnen, dadurch zu erklären, dass Erstere Pflanzen anwendeten, die unter günstigen, die Anderen solche, die unter ungünstigen Einflüssen aufgewachsen sind.

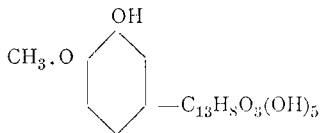
---

<sup>1</sup> Liebig's Ann., 78, S. 29.

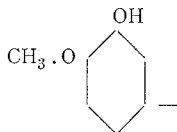
<sup>2</sup> Wir haben aus solchen eingedickten Decocten im besten Falle nur 60%<sub>10</sub> reines Scoparin erhalten können, in der Regel aber noch viel weniger.

Wir vermutheten, dass der verschiedene Grad der Verunreinigung des Präparates zu den auseinandergelassenen Befunden Anlass gegeben haben konnte, und haben daher Herrn Prof. Dr. Ritter v. Jaksch ersucht, die physiologischen Wirkungen des Scoparins mit ganz reinem Scoparin zu prüfen. Herr Prof. v. Jaksch, dem wir hiefür unseren Dank aussprechen, hatte die Güte uns mitzutheilen, dass er das reine Scoparin auf Grund mehrfach wiederholter Thierversuche als »absolut unwirksam« erklären müsse.

Über die Constitution des Scoparins, das, wie aus den gemachten Mittheilungen ersichtlich ist, der Untersuchung grosse Schwierigkeiten entgegenstellt, lässt sich vorläufig mit Sicherheit nicht mehr aussagen, als bereits in dieser Mittheilung durch Aufstellung nachstehender Formel geschehen ist:



Hiernach erscheint der Rest  $\text{---C}_{13}\text{H}_8\text{O}_3(\text{OH})_5$  bis auf die sichergestellte Thatsache, dass in demselben ein Atomencomplex enthalten ist, welcher bei der Behandlung mit Kalihydrat Phloroglucin liefert, vollkommen unaufgeklärt und auch über die Art des Zusammenhanges dieses Restes mit der Gruppe



können vorläufig nur Vermuthungen ausgesprochen werden, welche sich auf gewisse Beobachtungen stützen, die in dieser und unserer ersten Abhandlung niedergelegt sind.

Überblickt man nämlich das gesammte Material, so kann man nicht umhin, eine auffallende Analogie zwischen dem Verhalten des Scoparins und jenem gewisser anderer Substanzen des Pflanzenreiches und ihnen analogen künstlichen Verbindungen, wie das Gentisin, Quercetin, Daphnetin,

Chrysin, Paracotoin, die neuerdings von Ciamician und Silber in der wahren Cotorinde entdeckte Substanz  $C_{11}H_8O_2$  zu erkennen.

Die Ähnlichkeit im Verhalten und den Eigenschaften sind die gelbe Farbe aller dieser Substanzen und die Farblosigkeit ihrer Acetylverbindungen; die Thatsache, dass alle diese Körper intensiv gelb gefärbte, grösstentheils in Alkohol schwer lösliche und leicht zersetzliche Alkaliverbindungen eingehen.

Bei manchen der genannten Verbindungen bezieht sich die Analogie auch auf die Spaltungsproducte mit Kalihydrat; so liefert beispielsweise Chrysin hiebei Phloroglucin und Benzoessäure nebst Acetophenon.

Paracotoin liefert bei der gleichen Behandlung Acetopiperon.

Die Substanz aus der Cotorinde, Acetophenon.

Auch die Bildung leicht zersetzlicher Additionsproducte ist bei einigen dieser Substanzen, ebenso wie beim Scoparin, beobachtet worden.

Allen genannten Verbindungen ist nun in Bezug auf ihre Structur Eines gemeinsam, und dies ist ein Pyronring, seien die in Rede stehenden Körper nun als Derivate des Cumalins, des Pheno- $\gamma$ -Pyrons, des Cumarins oder Xanthon's aufzufassen.

Es liegt daher nahe, einen solchen Pyronring auch im Scoparin zu vermuthen.

Wir wollen uns, obwohl es verlockend wäre, auf Grund dieser auffallenden Ähnlichkeit schon jetzt weitergehende Speculationen über die Structur des Scoparins zu discutiren, vorläufig mit diesem Hinweise begnügen, und hoffen, im weiteren Verfolge der Untersuchung, genügendes thatsächliches Material zur vollständigen Aufklärung des Scoparinmoleküls beibringen zu können.

Dass die Aufgabe hier eine schwierigere und complicirtere ist, als bei jenen Verbindungen, von welchen eben die Rede gewesen ist, ergibt sich schon aus der grösseren Molecularformel des Scoparins.

---