Aus dem Laboratorium für allgemeine und pharmazeutische
Chemie der Universität Lausanne.

Ueber das Verhalten einiger Gruppen cyklischer Verbindungen zu metallischem Natrium.

Von Dozent Dr. Hermann Kunz-Krause.

(Eingegangen den 29. VII. 1898.)

Die Veranlassung zum Studium der im folgenden beschriebenen, vergleichenden „Natrium-Reaktionen“ wurde durch die Untersuchung des von mir¹⁾ vor einer Reihe von Jahren isolierten „Schillerstoffes“ der *Atropa Belladonna*: der Chrysatropasäure, gegeben. Der gleiche Körper, welcher grosse Uebereinstimmung mit dem kurze Zeit vorher von Eykman²⁾ aus der *Scopolia japonica* dargestellten Scopoletin zeigte, wurde später von E. Schmidt und Siebert³⁾ auch aus der *Scopolia atropoides* und von R. Dunstan und E. Chaston⁴⁾ aus der *Scopolia carniolica* Jacq. abgeschieden. E. Schmidt und Henschke⁵⁾ führten dann weiterhin den Nachweis, dass alle diese Verbindungen unter sich identisch sind, bzw. dass der fragliche Körper als β -Methyl-Aesculetin: $C_{10}H_8O_4$, anzusprechen ist. Die Verbindung war damit als ein Abkömmling des Cumarins charakterisiert. Vor einiger Zeit ist es mir endlich noch möglich gewesen, den gleichen Körper auch in der amerikanischen Solanacee *Fabiana imbricata* nachzuweisen⁶⁾. Eines der auffallendsten Momente im Gesamtverhalten der Chrysatropasäure — wie ich die Verbindung der Kürze wegen zunächst noch nennen will — ist die prächtig blaue Fluorescenz ihrer wässerigen, wie alkoholischen Lösung, deren Intensität durch Zugabe von etwas Alkali noch erhöht wird. Letzterer Eigenschaft ist es zuzuschreiben, dass das Vorhandensein dieses „Schillerstoffes“ in der *Atropa Belladonna* schon lange vor seiner Isolierung erkannt worden war. Ausser durch die Fluorescenz ihrer Lösungen ist die Chrysatropasäure nun aber besonders noch durch das Verhalten ihrer absolut-alkoholischen Lösung gegen metallisches Natrium charakteri-

¹⁾ Arch. d. Pharm. **223** (1885), p. 701.

²⁾ Nieuw Tijdsch. voor de Pharm. in Nederland, 1884, p. 152.

³⁾ Arch. d. Pharm. **228** (1890), p. 143.

⁴⁾ Pharm. Journ. and Trans. 1889, p. 461.

⁵⁾ Arch. d. Pharm. 1888, 203; 1890, 437; 1898, 324.

⁶⁾ Bull. de la Soc. Vand. des Sciences naturelles, XXX, (1894), p. 140.

siert. Trägt man in die absolut-alkoholische Lösung derselben, eventuell unter Abkühlung, metallisches Natrium in dünnen Scheiben ein, so löst sich das Metall unter Wasserstoffentwicklung und gleichzeitig scheidet sich ein voluminöser, hochgelber, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag einer Natriumverbindung ab. Diese letztere ist stark hygroskopisch und wird daher auch von Wasser sehr leicht zu einer tiefgelben, herrlich blau fluorescierenden Flüssigkeit gelöst. Da nun aber noch einer ganzen Anzahl weiterer, in die Cumarin-Gruppe gehöriger Körper — Cumarin, Umbelliferon, Daphnetin, Aesculetin u. a. m. — die Eigenschaft zukommt, mehr oder weniger stark fluorescierende Lösungen zu liefern, so lag der Gedanke nahe, diese von mir bereits im Jahre 1885 beschriebene Reaktion¹⁾ zunächst auch auf die übrigen Cumarinderivate, bzw. auf die Verbindungen der Styrolreihe überhaupt auszudehnen; zugleich aber damit auch eine nähere Prüfung der Frage zu verbinden, „ob, bzw. inwieweit die dabei in einigen Fällen auftretenden Fluorescenzerscheinungen in Verbindung mit der Konstitution zu bringen sind.“

Die in dieser Richtung unternommenen Versuche haben nun, neben weiterhin mitzuteilenden Resultaten, zu dem interessanten Ergebnis geführt, dass das vorerwähnte Verhalten der Chrysotropasäure beim Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit metallischem Natrium eine gelbe, in Alkohol unlösliche Natriumverbindung zu liefern, auch noch von verschiedenen anderen Cumarinderivaten geteilt wird. Dieses analoge Verhalten einer grösseren Anzahl unter sich in verwandtschaftlichen Beziehungen stehender Körper liess es von einem gewissen Interesse erscheinen, die mehrerwähnte Reaktion auch auf einige weitere Gruppen — Phenole, Karbonsäuren u. a. m. — auszudehnen. Die folgende Zusammenstellung enthält eine nach den einzelnen Gruppen geordnete Uebersicht über die bis jetzt gewonnenen Resultate.

Schon an dieser Stelle sei noch besonders hervorgehoben, dass gerade die „Natrium-Reaktion“ geeignet sein dürfte, wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution einer Anzahl „Tannoide“ (sog. Gerbsäuren) zu geben²⁾.

Für die Verwertung dieser Reaktion als analytisches Hilfsmittel spricht aber nicht allein der Umstand, dass dieselbe — wie aus den nachstehend mitgeteilten Beobachtungen ersichtlich — in einer ganzen Anzahl von Fällen die Diagnostizierung einer gegebenen Substanz er-

¹⁾ Arch. d. Pharm. **223** (1885), p. 706.

²⁾ Ueber die Bezeichnung „Tannoide“ s. Pharm. Zentralh. **39** (1898), p. 53, 401, 421, 441.

möglichst, sondern besonders auch noch ein in praktischer Hinsicht nicht unwesentliches Moment, nämlich ihre einfache, leichte und schnelle Ausführbarkeit. Eine geringe Menge des betreffenden Körpers wird in einigen Gramm absoluten Alkohols gelöst und in diese Lösung — eventuell unter Abkühlen durch Einstellen des Becherglases in kaltes Wasser — solange metallisches Natrium in dünnen Scheibchen eingetragen, als noch Lösung des Metalls stattfindet. Für die im folgenden beschriebenen Versuche kamen durchgehends Lösungen von 0,5 g Substanz in 10,0 g absolutem Alkohol zur Verwendung; jedoch genügen in den meisten Fällen auch schon wenige Zentigramme zur Erzeugung einer scharfen, die Identifizierung des betreffenden Körpers in unzweideutiger Weise ermöglichenden Reaktion.

I. Phenole und Phenoläther der Benzol-, Naphtalin- und Styrolreihe.

1. Phenol: $C_6H_5 \cdot OH$. — Die klare, farblose Lösung erleidet keinerlei sichtbare Veränderung.

2. Thymol: $C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow OH & (1) \\ CH_3 & (3) \\ \searrow C_8H_7 & (6) \end{matrix}$. — Die klare, farblose Lösung

nimmt eine schwach gelbliche Färbung an, erleidet aber im übrigen keine sichtbare Veränderung.

3. Brenzkatechin: $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow OH & (1) \\ OH & (2) \end{matrix}$. — Die farblose Flüssigkeit nimmt sofort eine grüne Färbung an. Nach längerer Einwirkung des Metalls erscheinen einige tiefblaue Streifen an der Glaswandung. Später entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag. Derselbe löst sich auf Zusatz von wenig Wasser zu einer olivgrünen Flüssigkeit. Wird diese letztere mit viel Wasser verdünnt, so resultiert eine tief russisch-grün gefärbte Lösung, deren Farbe nach kurzer Zeit schon in braun übergeht. Versetzt man die noch grüne Lösung mit Ferrichlorid, so scheidet sich kein Ferrihydrat ab, sondern die klar bleibende Flüssigkeit nimmt zunächst eine tief blaue, von der Oberfläche aus in rot übergehende Färbung an. Besonders schön werden diese beiden Färbungen bei Verwendung stark verdünnter Lösungen erhalten. Je nach den Mengenverhältnissen zwischen der grünen Lösung und dem Ferrichlorid resultieren alsdann entweder blutrote oder prächtig blau gefärbte Lösungen. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass diese Färbungen nur mit dem frischen, eine grün gefärbte Lösung gebenden Reaktionsprodukte auftreten. Die verdünnte gelbbraun gefärbte Lösung des schon weiter oxydierten Reaktionsproduktes wird durch Ferrichlorid sofort olivenfarbig.

4. Resorcin: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH (1)} \\ \text{OH (3)} \end{smallmatrix}$. — Die farblose Lösung färbt sich unter der Einwirkung des Metalls zunächst schwach bräunlichgelb, dann olivenfarbig. Es entsteht jedoch kein Niederschlag. Auf Zusatz von Wasser resultiert eine olivenfarbene Flüssigkeit, deren Farbenton sich scharf von dem dunklen Russisch-grün des Brenzkatechins unterscheidet. Auf Zugabe von Ferrichlorid schlägt die Farbe in gelbbraun um.

5. Hydrochinon: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH (1)} \\ \text{OH (4)} \end{smallmatrix}$. — Die farblose Lösung nimmt unter der Einwirkung des Metalls augenblicklich eine tief orangegelbe Färbung an, welche später in braungelb übergeht. Die Reaktion ist, zumal in ihren Anfangstönen, sehr charakteristisch. Im weiteren Verlauf der Reaktion setzt sich eine olivgrüne Masse ab. Giesst man die darüber stehende Flüssigkeit auf ein Uhrglas, so färbt sich dieselbe am Rande intensiv kornblumenblau. Nach dem Eintrocknen zeigt der hinterbleibende Rückstand Kupfer- bis Bronze-glanz. Wasser löst das olivgrüne, mit schwarzen Krystallen durchsetzte Reaktionsprodukt zu einer braungelben Flüssigkeit. Besondere Erwähnung verdient an dieser Stelle der Umstand, dass nach Nickel¹⁾ auch Millon's Reagens bei der Einwirkung auf die heisse Lösung des Hydrochinons die gleiche — orangegelbe — Färbung erzeugt!

Wie diese Versuche zeigen, ist sonach in der „Natriumreaktion“ ein bequemes und sicheres Mittel zur Identifizierung und Unterscheidung der drei Dioxybenzole gegeben.

6. Orcin: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{OH (1)} \\ \text{OH (3)} \\ \text{CH}_3(5) \end{smallmatrix}$. — Die farblose Lösung färbt sich unter der Einwirkung des Metalls zunächst zwiebelrot, dann blutrot und endlich braunrot. Gleichzeitig bilden sich auf dem Metall fleischfarbene Krusten, welche — infolge der Wasserstoffentwicklung — abgestossen werden und sich als ebenso gefärbter Niederschlag am Boden des Gefässes ansammeln. Ueberlässt man diesen Niederschlag über Nacht der Ruhe, so verwandelt er sich in farblose, vier- und sechsseitige, rhombische, stark glänzende Prismen. Von Wasser werden dieselben zu einer zwiebelrot gefärbten, stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit gelöst, in welcher Ferrichlorid keine Aenderung der Farbe erzeugt.

Dieses auffällige Verhalten des Orcins forderte naturgemäss zu einer weiteren Verfolgung dieser interessanten Reaktion auf. Die Dar-

¹⁾ E. Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen Berlin 1896, S. 10.

stellung grösserer Mengen des so leicht und schön krystallisierenden Dinatrium-Orcins — als solches wurde das vorerwähnte Reaktionsprodukt weiterhin erkannt — gelingt leicht in folgender Weise: Die Lösung von 10 g Orcin in 100 g absolutem Alkohol versetzt man so lange mit Natrium, indem man das Metall nach und nach und in Form dünner Scheiben einträgt, bis die Flüssigkeit beim Abkühlen zu einem Krystallbrei erstarrt. Hierauf verdünnt man mit der gleichen Menge (100 g) absolutem Alkohol und trägt von neuem so lange Natrium ein, als dieses sich noch leicht löst. Das Reaktionsprodukt scheidet sich dabei als schwere, farblose Krystallmasse ab. Schwieriger gestaltet sich dagegen die Gewinnung dieser Verbindung in analysenreiner Form, wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit — besonders des noch feuchten Körpers — gegen den Luftsauerstoff und ferner wegen der grossen Hygroskopizität der Verbindung. Die farblosen Krystalle färben sich an der Luft augenblicklich ziegelrot, später braunrot und zerfliessen alsbald zu einer schokoladefarbenen, teigigen Masse. Angesichts eines derartigen Verhaltens musste natürlich von einer Elementaranalyse Abstand genommen werden und sah ich mich darauf beschränkt, durch Titrieren die Identifizierung des fraglichen Körpers — und zwar, wie aus dem nachstehenden Zahlenmaterial hervorgeht — mit Erfolg zu versuchen.

Die Krystallmasse wurde möglichst schnell abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen, bis dieser farblos abfloss und alsdann im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Hierbei empfiehlt es sich, das Trocknen des Reaktionsproduktes in kleineren, auf mehrere Uhrgläser verteilten Portionen vorzunehmen, da grössere Mengen es selbst im Vakuum und über Schwefelsäure noch möglich machen, zu einer halbflüssigen Masse zusammenzufliessen.

0,3354 g der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle wurden in destilliertem Wasser zu 200 ccm gelöst. Die Lösung reagiert stark alkalisch und ist rotbraun gefärbt. Diese letztere Färbung lässt sich nun direkt für die Titration nutzbar machen, indem dieselbe beim Neutralisieren in Gelb übergeht. Dieser Farbumschlag ist genügend scharf, um die Verwendung von $\frac{1}{10}$ -N.-Säure zu gestatten.

50 ccm der obigen Lösung = 0,08385 g Substanz erforderten bis zum Farbumschlag von Rotbraun in Gelb:

1. 8,7 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-H₂SO₄ = 23,86 % Na.
2. 8,7 " " " " = 23,86 " "
3. 9 " " " " = 24,68 " "

38 ccm derselben Lösung = 0,063726 g Substanz erforderten:

4. 7 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-H₂SO₄ = 25,26 % Na.

Für die Beurteilung vorstehender Werte, bezw. der dabei sich bemerkbar machenden Differenzen darf der Umstand nicht unberücksichtigt bleiben, dass

bei der angewandten Verdünnung je 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Säure (= 0,00023 g Na) einen Unterschied von 0,27 % Na bedingt!

Gefunden:

Prozent Na: I. 23,86.

II. 23,86

III. 24,68

IV. 25,26

Berechnet für:

I.		II.		III.	
Mittel:	$\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$		$\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{array} + \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
	<u>168</u>	<u>186</u>		<u>191</u>	
24,41	27,38	24,73		24,08.	

Auf Grund dieser analytischen Befunde dürfte demnach der fragliche Körper als Dinatrium-Orcin von der Zusammensetzung:

anzusprechen sein. Für die Annahme der Formel (II), d. h. für die Gegenwart von 1 Mol. Krystallwasser sprechen mehrfache Gründe: einmal die des öfteren betonte, ausserordentlich grosse Zerfliesslichkeit der Krystalle; ferner der Umstand, dass die zur Entstehung der Verbindung nötige Menge Wasser eine relativ geringe ist — für die Bildung der aus 10,0 g Orcin resultierenden 15,0 g der krystallisierten Verbindung bedarf es z. B. nur 1,45 g Wasser — und endlich als letztes, aber nicht unwesentlichstes Argument die bestehende Analogie mit dem Orcin selbst. Bekanntlich schliesst dieses letztere im krystallisierten Zustande ebenfalls 1 Molekül Krystallwasser ein.

Wird die wässrige Lösung der zu einer rotbraunen, teigigen — orceinhaltigen — Masse zerflossenen Krystalle nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ausgeäthert, so hinterlässt der ätherische Auszug einen roten Rückstand, dessen wässrige Lösung sauer reagiert, durch Ferrichlorid braune und durch Natriumhypochlorid momentan tief purpurrot gefärbt wird.

7. Pyrogallol: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OH (1)} \\ \text{OH (3)} \\ \text{OH (5)} \end{array}$. — Auf den blanken Metall-

flächen der Natriumstücke bilden sich unausgesetzt intensiv blau gefärbte Krusten, welche infolge der Wasserstoffentwicklung beständig abgestossen werden und schliesslich einen — besonders im durchfallenden Lichte — schwarz-rötlich-violett erscheinenden Niederschlag bilden. Dieser letztere löst sich in Wasser zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

8. α -Naphthol: $C_{10}H_7 \cdot OH$. — Die farblose Lösung färbt sich alsbald blaugrün mit ebensolcher Fluorescenz. Später tritt fast Entfärbung ein, während die Fluorescenz bestehen bleibt. Es entsteht kein Niederschlag.

9. β -Naphthol: $C_{10}H_7 \cdot OH$. — Die farblose Flüssigkeit nimmt alsbald eine intensiv königsblaue Farbe mit blauvioletter Fluorescenz an! Bei weiterer Zugabe von Natrium schlägt die Farbe in olive, dann braun und schliesslich orange um. Die prächtige Fluorescenz bleibt aber bestehen. Es entsteht kein Niederschlag. Nicht unerwähnt mag bleiben, dass die wässrige Lösung des β -Naphthols auch auf Zusatz von Ammoniak eine violette Fluorescenz annimmt¹⁾.

In diesem Verhalten ist sonach ein bequemes und sicheres Mittel zur Unterscheidung dieser beiden Isomeren, bezw. zur Identifizierung — mit Hilfe der prachtvoll blauen Anfangsfärbung — des in pharmazeutischer Hinsicht zunächst in Betracht kommenden β -Naphthols gegeben.

10. Anisol: $C_6H_5 \cdot OCH_3$. — Keine sichtbare Veränderung.

11. Phenetol: $C_6H_5 \cdot OC_2H_5$. — Keine sichtbare Veränderung.

12. Guajakol: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow OCH_3 (1) \\ \searrow OH (2) \end{smallmatrix}$. — Die farblose Flüssigkeit nimmt zunächst eine vorübergehende gelbe Färbung an, welche nach und nach in olivegrün, grün und schliesslich in schwarz umschlägt. Es entsteht kein Niederschlag.

13. Dimethylresorcin: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow OCH_3 (1) \\ \searrow OCH_3 (3) \end{smallmatrix}$. — Ausser einer schwachen Gelbfärbung tritt keine sichtbare Veränderung ein.

14. Anethol: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow CH:CH \cdot CH_3 \\ \searrow OCH_3 \end{smallmatrix}$. — Ausser einer sofort eintretenden Gelbfärbung der Flüssigkeit macht sich keinerlei sichtbare Veränderung bemerkbar.

15. Eugenol (Allyl-, 4-, 3-Guajakol): $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \swarrow CH_2 \cdot CH:CH_2 (1) \\ \searrow OCH_3 (3) \\ \quad OH (4) \end{smallmatrix}$. Die farblose Lösung färbt sich nach Zugabe des Metalls sofort intensiv gelb, später grünlich-gelb, und gegen Ende, wenn infolge der eintretenden Sättigung die Reaktion etwas träge wird, wieder gelb. Es entsteht jedoch kein Niederschlag. Der grau-gelbe, nicht hygroskopische Verdampfungsrückstand der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit wurde in Wasser gelöst und diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das ausgeschiedene Oel wurde mit Wasser gewaschen und hierauf in Alkohol gelöst. Während nun die alkoholische Lösung des Eugenols durch Ferrichlorid blau gefärbt wird²⁾, nimmt die alkoholische

¹⁾ E. Schmidt, Org. Chem., II. Aufl., S. 930.

²⁾ Tiemann u. Kraaz, Ber. der deutsch. chem. Ges. 15 (1882), S. 2066.

Lösung des Natrium-Reaktionsproduktes auf Zugabe von Ferrichlorid eine intensiv grüne Farbe an, welche nach längerem Stehen in olivgrün und schliesslich in goldbraun übergeht. Im Anschluss hieran erschien es interessant, auch das Verhalten einiger weiterer Pflanzenstoffe: Menthol, Kampfer, Caryophyllin und Santonin gegen metallisches Natrium zu prüfen.

16. Menthol (Oxyhexahydrocymol): $C_{10}H_{20}O$. — Die farblose Lösung nimmt eine schwach gelbliche Färbung an. Im übrigen ist keine sichtbare Veränderung bemerkbar.

17. Kampfer: $C_{15}H_{16} \cdot CO$. — Keine sichtbare Veränderung.

18. Caryophyllin: $C_{20}H_{32}O_2$. — Natrium beschleunigt die Lösung des Körpers durch Alkohol, bewirkt aber im übrigen keinerlei sichtbare Veränderung. Während dagegen die ursprüngliche alkoholische Lösung des Caryophyllins durch Ferrichlorid nur schwach gelb — wie reiner Alkohol allein — gefärbt wird, erzeugt Ferrichlorid in der mit Natrium behandelten und mit Schwefelsäure genau neutralisierten, konzentrierten alkoholischen Lösung einen schwach fleischfarbenen, amorphen Niederschlag, welcher in mehr Alkohol löslich ist.

19. Santonin: $C_{15}H_{18}O_8$. — Natrium beschleunigt zunächst die Lösung durch Alkohol und dann tritt eine beständige, orangerote Färbung der Flüssigkeit ein, genau, wie sie in der alkoholischen Santoninlösung durch alkoholische Kalilauge erzeugt wird. Im übrigen macht sich keinerlei sichtbare Veränderung bemerkbar. Beim Verdünnen der alkoholischen Flüssigkeit mit Wasser tritt Entfärbung und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Trübung ein. Aus der trüben Flüssigkeit scheiden sich nach längerem Stehen farblose, glänzende Blättchen aus. Dieselben geben mit alkoholischer Kalilauge noch die für Santonin charakteristische Rotfärbung.

II. Säuren der Benzolreihe.

1. Salicylsäure: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$. — Die Natriumstücke stossen fortdauernd schwach rosafarbene Krusten ab. Nach und nach färbt sich auch die ganze Flüssigkeit rosa, später grau-grün und gleichzeitig entsteht ein weisslich-grauer, krystallinischer Niederschlag. Das Reaktionsprodukt löst sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit, welche auf tropfenweisen Zusatz von Ferrichlorid eine nach und nach immer dunkler orange-rote, dann blutrote und — auf Zugabe eines Ueberschusses des Reagens — schliesslich tief rotviolette Färbung annimmt. Versetzt man diese letztere, rotviolette Lösung mit der ursprünglichen Lösung des Reaktionsproduktes, so

geht die Farbe wieder in orangerot über. Aus der orangeroten, völlig klaren Lösung scheidet sich nach einiger Zeit Ferrihydrat ab und gleichzeitig geht die Farbe der überstehenden Flüssigkeit in strohgelb über. Nicht unerwähnt mag bleiben, dass es A. Einhorn und R. Willstätter¹⁾ vor einigen Jahren geglückt ist, die Salicylsäure durch Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung in Pimelinsäure: $(\text{CH}_2)_5 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ überzuführen.

2. Protokatechusäure: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{COOH} (1) \\ \text{OH} (3) \\ \text{OH} (4) \end{smallmatrix}$. — Die Natrium-

stücke stossen fortdauernd hochblau gefärbte Krusten ab, welche sich zu einem ebenso gefärbten Niederschlage am Boden des Gefässes ansammeln. Das blaue Reaktionsprodukt löst sich in Wasser zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Versetzt man die konzentrierte Lösung mit Ferrichlorid, so entsteht eine klare, prachtvoll purpurrot gefärbte Flüssigkeit. Verwendet man dagegen eine verdünnte Lösung, so nimmt diese auf Zusatz von Ferrichlorid eine tiefgrüne Färbung an. Versetzt man diese letztere tiefgrün gefärbte Flüssigkeit mit der ursprünglichen gelbbraunen Lösung des blauen Reaktionsproduktes, so geht die Farbe der Flüssigkeit durch blau- und rotviolett wieder in prächtiges Purpurrot über. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass die Bildung des blauen Niederschlages selbst in ganz verdünnten alkoholischen Lösungen noch eintritt. Beim Verweilen unter Alkohol geht aber die blaue Farbe desselben nach und nach in grün über!

3. Gallussäure: $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{smallmatrix} \text{COOH} (1) \\ \text{OH} (3) \\ \text{OH} (4) \\ \text{OH} (5) \end{smallmatrix}$. — Die Natriumstücke

stossen fortdauernd hochblau gefärbte Krusten ab, welche zum Teil in der Flüssigkeit wieder verschwinden. Nach und nach entsteht ein farbloser, krystallinischer Niederschlag. Bei weiterer Zugabe von Natrium färbt sich die ganze Flüssigkeit intensiv blau²⁾, später braunschwarz.

Erwärmt man diese letztere, braunschwarze Lösung nach Zugabe von etwas Gallussäure zum Sieden, so tritt zunächst teilweise Entfärbung ein und dann färben sich Lösung und Niederschlag braun.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27 (1894), p. 331,

²⁾ Diese unter der Einwirkung metallischen Natriums auf die alkoholische, bezw. amylalkoholische Lösung der Gallussäure auftretende Blaufärbung wurde übrigens bereits von C. Böttiger beobachtet. Ann. Chem. Pharm. 258 (1890), p. 252.

Das Reaktionsprodukt ist in Wasser sehr leicht löslich. Auf Zusatz von Ferrichlorid nimmt die verdünnte wässrige, klar bleibende Flüssigkeit eine tief blauviolette Färbung an. Erwähnt sei noch, dass — nach E. v. Gerichten¹⁾ — auch das Pyridinbetainchlor-

hydrat: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{HCl}$ — allerdings in wässriger Lösung —

durch Natriumamalgam intensiv blau gefärbt wird.

4. Tannin: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$. — Die Natriumstücke stossen fortdauernd blaugrüne Krusten ab. Schliesslich gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer farblosen Krystallmasse, welche auf weitere Zugabe von Natrium eine tief dunkelgrüne Färbung annimmt. Die verdünnte wässrige Lösung dieses Reaktionsproduktes wird durch wenig Ferrichlorid rotviolett, bei weiterem Zusatz tief blau gefärbt. Hier, wie bei allen vorerwähnten Farbenwechseln, sind die Nüancen von den Mengenverhältnissen der in Reaktion tretenden Körper direkt abhängig. So kann bei der hier in Frage kommenden Lösung (des Tannin-Reaktionsproduktes) der untere Teil noch rotviolett gefärbt erscheinen, während die oberen Flüssigkeitsschichten — durch das lokal im Ueberschuss vorhandene Reagens — bereits eine tief blaue Färbung angenommen haben.

III. Aldehyde und Säuren der Styrolreihe.

1. o-Methoxy-Cumaraldehyd: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO} \end{array} \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$. —

Die farblose alkoholische Lösung dieses, den festen Bestandteil des Cassiaöles²⁾ bildenden, Aldehydes färbt sich auf Zugabe von Natrium gelb, ohne jedoch Fluorescenz anzunehmen. Aether erzeugt einen weissen Niederschlag.

2. Zimtsäure: C_6H_5

$\begin{array}{c} | \\ \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$. — Natrium erzeugt sofort einen voluminösen, schneeweissen, aus mikroskopischen, glasglänzenden Nadeln bestehenden Niederschlag. Bei Anwendung einer Lösung von 10,0 g Zimtsäure in 200 g absolutem Alkohol gesteht die ganze Flüssigkeit nach und nach zu einem dicken Brei farbloser, mikroskopischer Nadeln. Die von diesem Niederschlage durch Absaugen getrennte Flüssigkeit reagierte noch sauer und gab mit Natrium von neuem einen reichlichen Niederschlag. Erst nach nochmaliger Behandlung des von diesem

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Ges. **15** (1882), p. 1253. S. hierzu auch H. Thoms, *ibid.* **31** (1898), p. 275.

²⁾ Bertram und Kürsten, *Journ. f. prakt. Chem.* **51** (1895), p. 316.

letzteren getrennten zweiten Filtrates mit Natrium wurde neben einem dritten Niederschlag eine alkalisch reagierende Flüssigkeit erhalten. Die drei derart gewonnenen Fraktionen unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der Reaktion ihrer wässrigen Lösungen, indem

Fraktion	I	eine schwach sauer	} reagierende
"	II	" " alkalisch	
"	III	" stark "	

Lösung lieferte, als auch hinsichtlich ihres Natriumgehaltes. Alle drei Fraktionen schmolzen dagegen übereinstimmend nur unter Zersetzung und lieferten beim Erhitzen auf Platinblech oder im Röhrchen, wie beim Versetzen ihrer kalten wässrigen Lösungen mit Kaliumpermanganat-Benzaldehyd.

Die mit den drei Fraktionen ausgeführten Natrium-Bestimmungen ergaben folgende Werte:

- I. 0,7298 g der Fraktion (I) lieferten 0,2884 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 12,80\%$ Na.
 II. 0,9715 g der Fraktion (II) lieferten 0,1635 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 14,25\%$ Na.
 III. 1,2710 g der Fraktion (III) lieferten 1,2186 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 31,05\%$ Na.

Gefunden:

Berechnet für:

				I. C_6H_5	II. C_6H_5
Fraktion:	I.	II.	III.	$\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COONa}$	$\text{CHNa}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{COONa}$
				170	216
Na:	12,80	14,25	31,05	13,53	31,94.

Hieraus geht hervor, dass die Zimtsäure — vorausgesetzt, dass die absolut alkoholische Lösung bis zur stark alkalischen Reaktion, bezw. bis eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit auf weiteren Zusatz von Natrium keine Fällung mehr giebt, mit dem Metall behandelt wird — nach diesem Verfahren, wie die Cumarole (s. u.) reagiert, d. h. in das Natriumsalz der Dinatrium-Hydrozimtsäure

übergeht.

3. o-Cumarsäure: $\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ (1)

$\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ (2). — Die farblose alkoholische Lösung färbt sich auf Zugabe von Natrium gelb, mit grüner Fluorescenz! Auf Zusatz von Aether entsteht ein weisser Niederschlag. Für die Ueberlassung dieser letzteren Verbindung, wie

auch des vorerwähnten o-Methoxy-Cumaraldehydes spreche ich Herrn Dr. Bertram, wie den Herren Schimmel & Co. in Leipzig auch noch an dieser Stelle meinen Dank aus.

— Die farblose alkoholische Lösung färbt sich auf Zugabe von Natrium intensiv dunkelgrün! Aus diesem Verhalten erklärt sich zugleich die Bildung der sog. Viridinsäure aus der Kaffeegeerbssäure und das analoge Verhalten dieser letzteren gegen Natrium (s. unten Tannoide).

gelb gefärbte alkoholische Lösung wird auf Zugabe von Natrium sofort entfärbt und es entsteht ein dichter, weisser Niederschlag.

0,2912 g der über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung lieferten 0,1059 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 11,75\%$ Na.

Gefunden:

Berechnet für: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NaO}_4$

240

Na: 11,75.

9,58.

Auch in diesem Falle scheint sonach bereits eine additionelle Anlagerung von Natrium stattgefunden zu haben. Die Reaktion soll weiter verfolgt werden.

IV. Cumarole (δ-Lactone der Styrolreihe).

Die in diese Gruppe gehörenden Verbindungen sind sämtlich zuerst — und zum Teil schon lange vor ihrer synthetischen Darstellung — aus Pflanzenstoffen, bezw. aus in verwandtschaftlicher Hinsicht der Mehrzahl nach sehr entfernt stehenden Familien angehörenden Pflanzenindividuen isoliert worden. Dieselben figurieren daher in der Litteratur zur Zeit auch noch unter den verschiedensten, meist ihre Provenienz andeutenden Trivialnamen. Im Interesse einer in chemischer Hinsicht jedenfalls wünschenswerten, einheitlichen Nomenklatur möchte ich an dieser Stelle zunächst den bereits anderenorts gemachten Vorschlag wiederholen:

„Alle diese von den Oxyzimtsäuren derivierenden, d. h. als innere Anhydride (δ-Lactone) dieser letzteren charakterisierten und somit nach dem Typus des Cumarins konstituierten Verbindungen, die also — mit Ausnahme des Cumarins selbst — noch OH-Gruppen als solche oder in Form von

Methoxylen am Kern enthalten, unter dem Gruppenbegriff der „Cumarole“ zusammenzufassen.“ Das Cumarin selbst würde den Prototyp der ganzen Gruppe: das Cumarol $\kappa\alpha\tau'$ $\xi\epsilon\chi\gamma\eta\nu$ darstellen.

Von den hier in Frage kommenden Verbindungen wurden bislang untersucht:

1. Cumarol (Cumarin): $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ | \\ \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \end{array}$. — Die farblose alkoholische Lösung färbt sich auf Zugabe von metallischem Natrium sofort intensiv gelb. Zunächst entsteht kein Niederschlag. Erst auf Zusatz von sehr viel Aether entsteht eine weisslich gelbe, klebrige, der Gefässwandung anhaftende Flüssigkeit. Dieselbe löst sich in Wasser zu einer goldgelben zunächst nicht fluorescierenden Flüssigkeit. Erst nach längerem Stehen macht sich eine schwache und zwar grüne Fluoreszenz bemerkbar.

2. 4-Oxy-Cumarol (Umbelliferon): $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ | \quad \diagdown \text{O} \\ \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \end{array}$. — Die farblose alkoholische Lösung färbt sich auf Zugabe von metallischem Natrium sofort intensiv gelb mit blauer Fluoreszenz. Zunächst entsteht kein Niederschlag. Bei weiterem Zusatz von Natrium färbt sich die Lösung bräunlich. Nach Zugabe des mehrfachen Volumens Aether entsteht ein voluminöser, hochgelber Niederschlag. Derselbe löst sich in Wasser zu einer tief gelb gefärbten, blau fluorescierenden Flüssigkeit.

3. 3-, 4-Dioxycumarol (Daphnetin): $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ | \quad \diagdown \text{OH} \\ | \quad \quad \diagdown \text{O} \\ \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO}, \text{ bzw.} \end{array}$
Daphnin. — Natrium erzeugt sofort einen tiefgelben Niederschlag. Derselbe löst sich in Wasser zu einer goldgelben, blau fluorescierenden Flüssigkeit.

4. 4-, 5-Dioxycumarol (Aesculetin): $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ | \quad \diagdown \text{OH} \\ | \quad \quad \diagdown \text{O} \\ \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO}, \text{ bzw.} \end{array}$
Aesculin. — Natrium erzeugt in der goldgelben, herrlich blau fluorescierenden, alkoholischen Lösung sofort einen prächtigen, hochgelben Niederschlag. Derselbe löst sich in Wasser zu einer goldgelben, blau fluorescierenden Flüssigkeit.

5. 4-Oxy-, 5-Methoxy-Cumarol (Chrysatropasäure):

5-Dioxycumarol.

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, liefern sämtliche der bis jetzt von mir mit Hilfe der Natriumreaktion untersuchten Cumarole:

Cumarol (Cumarin).

4-Oxycumarol
(Umbelliferon). 3-, 4-Dioxycumarol
(Daphnetin). 4-, 5-Dioxycumarol
(Aesculetin). 4-Oxy-, 5-Methoxycumarol
(Chrysatropasäure, β -Methyl-Aesculetin).

Natriumverbindungen, deren wässrige Lösungen durch Fluorescenz ausgezeichnet sind. Auch das Cumarin selbst darf den übrigen Verbindungen: Umbelliferon, Daphnetin (bezw. Daphnin), Aesculetin (bezw. Aesculin) und Chrysatropasäure recht wohl an die Seite gestellt werden, denn auch dieses hat bereits ein, wenn auch nur schwaches Fluorescenzbestreben.

Als Beleg für die ausserordentliche Schärfe dieser Reaktionen sei erwähnt, dass es z. B. nur ca. 4 ccm (= 4,0 g frischer Droge) der von Golaz & Co. in Saxon (Schweiz) dargestellten Dialysata Daphne Mezerei und Aescul. Hippocastani bedarf, um auf Zusatz von metallischem Natrium sofort die charakteristischen, hochgelben Niederschläge zu erhalten.

Ist es nun auch noch nicht angängig, aus diesen wenigen Beobachtungen schon irgendwelche verallgemeinernde Schlüsse abzuleiten, so lassen die im Vorhergehenden mitgeteilten Resultate doch bereits erkennen, dass

1. das Fluorescenzvermögen — und ebenso auch die Reaktionsfähigkeit gegen metallisches Natrium — des Cumarinkomplexes durch den Eintritt von Seitenketten in den Benzolkern an Intensität gewinnt, bezw. erst zur vollen Geltung kommt, dass hingegen

2. zwischen der Anzahl der eintretenden OH-Gruppen, bezw. dem partiellen Ersatz dieser durch Methoxylreste und der Intensität der Fluorescenz kein Abhängigkeitsverhältnis zu bestehen scheint.

Was — so fragt man sich unwillkürlich — ist nun aber der Grund dieses besonderen und nicht minder interessanten Verhaltens der Cumarole? Bei Betrachtung der obigen Constitutionsformeln ist man in der That versucht, das Auftreten der Fluorescenz in dieser Körpergruppe — wie dies Richard Meyer¹⁾ für das Umbelliferon vermutet hat — mit der Gegenwart des allen diesen Verbindungen gemeinschaftlichen, heterocyklischen Atomcomplexes:

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

Trotzdem scheint es mir aber, dass diesem Complexe als solchem keine bedingende Rolle zugeschrieben werden darf, sondern dass derselbe höchstens eine das Auftreten der Fluorescenz begünstigende Wirkung ausübt. Hierfür sprechen verschiedene Gründe. Zunächst darf mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass in den verschiedenen Lösungen nicht mehr die Lactone als solche vorhanden sind, sondern dass eine in neutralen — z. B. alkoholischen — Lösungen partielle, in alkalischen Lösungen hingegen vollständige Aufspaltung der Lactonbindung stattfindet und dass gerade diese die Fluorescenz bedingt.²⁾

Im Einklang mit dieser Anschauung steht in erster Linie das Verhalten der Lösungen des Cumarins: erst nach einer gewissen Zeit Fluorescenz anzunehmen, trotzdem beim Eintragen von Natrium augenblicklich eine tiefe Gelbfärbung auftritt. Eine weitere Stütze erhält diese Auffassung aber noch durch die Zusammensetzung der als Reaktionsprodukte entstehenden Natriumverbindungen bezw. durch deren Natriumgehalt. Auch dieser letztere deutet darauf hin, dass die Reaktion in einer Aufspaltung des Lactonringes, d. h. des vorerwähnten heterocyklischen Ringes besteht, indem gleichzeitig das

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31** (1898), pag. 510.

²⁾ Ein entgegengesetztes Verhalten zeigen bekanntlich die Phtaleine, indem dieselben bei der Sprengung der Anhydridbindung durch starke Alkalien vorübergehend in die farblosen Carbinolcarbonsäuren verwandelt werden.

betreffende Cumarol in die Natriumverbindung der entsprechenden Oxyzimtsäure verwandelt wird.

Die nach dem eingangs angegebenen Verfahren gewonnenen Niederschläge wurden abfiltriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Dieselben sind — wie aus der obigen Zusammenstellung ersichtlich — durchgehends sehr leicht löslich in Wasser zu gelbgefärbten, mehr oder weniger und verschiedenfarbig fluoreszierenden Lösungen.

I. 0,2671 g der bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Natriumverbindung des 4-Oxy-, 5-Methoxycumarols (Chrysotropasäure) lieferten 0,1518 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 18,38\% \text{ Na}$.

II. 0,0241 g desselben, aber bei einer anderen Darstellung gewonnenen Reaktionsproduktes lieferten 0,0251 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 33,73\% \text{ Na}$.

Gefunden:

Na: I. 18,38 %,

II. 33,73 %.

Berechnet für:

I. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_5$:

18,11 %,

II. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Na}_5\text{O}_5$:

35,71 %.

In der ersten der beiden analysierten Verbindungen hätte sonach das in Folge einfacher Aufspaltung der Lactonbindung entstandene Dinatriumsalz der 2-, 4-Dioxy-, 5-Methoxyzimtsäure vorgelegen, während im zweiten Falle nicht nur Ersatz des Wasserstoffatoms der noch disponiblen Hydroxylgruppe, sondern selbst Reduktion der

—CH
|| — Gruppe zu —CHNa
—CH — CHNa stattgefunden haben muss, wie aus den

nachstehenden Konstitutionsformeln hervorgeht:

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

Die Aufspaltung des Lactonringes ist jedoch in gewissen Fällen eine nur momentane, durch die Gegenwart des Alkalis bedingte.

Uebersättigt man z. B. die wässrige, alkalische Lösung der Natriumverbindung der Chrysatropasäure mit verdünnter Säure, so scheidet sich die ursprüngliche, unveränderte Verbindung wieder aus. Für den letztgenannten Körper konnte dies in einfacher Weise durch den unveränderten Schmelzpunkt: 204° nachgewiesen werden.¹⁾

Nachdem mit Rücksicht auf die Entstehung dieser Natriumverbindungen als stabile Endprodukte der unveränderte, geschlossene Lactonring für das Auftreten der Fluorescenz nicht mehr in Frage kommen kann, diese letztere im Gegenteil als von der voraufgehenden Sprengung der Lactonbindung direkt abhängig erscheint, ist man versucht, die Fluorescenz auf die hierbei aus allen Cumarolen ausnahmslos und naturgemäss hervorgehende o-Cumarsäure zurückzuführen, d. h. das durch die Sprengung des Lactonringes resultierende offene Ortho-System:

als die fluorophore Gruppe aller dieser Verbindungen zu betrachten.

Für diese Auffassung spricht besonders noch die Erscheinung, dass — wie bereits oben (s. pag. 552) angeführt — auch die o-Cumarsäure selbst:

in welcher der fragliche Lactonring ja überhaupt nicht, wohl aber das letzterwähnte Gruppensystem enthalten ist, ebenfalls durch eine und zwar grüne Fluorescenz ausgezeichnet ist.

Damit erscheint aber die Fluorescenz in dieser Körperklasse nicht als ein Korrelat einer einzigen Gruppe, sondern eines in einer ganz bestimmten, nämlich in der Orthostellung befindlichen Gruppenpaares: der OH- und COOH-, bzw. CH:CH·COOH-Gruppe.

In welcher Weise sind nun aber diese beiden Seitenketten an dem Auftreten der Fluorescenz beteiligt? Uebt die eine oder die andere dabei einen prämittierenden Einfluss aus, oder aber müssen beide Gruppen als in dieser Hinsicht gleichwertige Faktoren betrachtet werden, d. h. kommt die Fluorescenz ausschliesslich bei gleichzeitiger

¹⁾ Die Chrysatropasäure hat, wie auch die Mehrzahl der übrigen Cumarole, die Eigentümlichkeit, geringe Mengen Alkali bzw. Ammoniak hartnäckig zurückzuhalten. Mit derartigen schwach gelb gefärbten Krystallen erhielt ich die Schmelzpunkte 198° bzw. 201° . Die völlig farblose, aus Chloroform umkrystallisierte Verbindung ergab den Schmelzpunkt 204° .

Gegenwart beider Gruppen zu stande? Nach den zur Zeit vorliegenden Erfahrungen glaube ich das Letztere annehmen zu dürfen. Was zunächst den Nachweis des bedingenden Einflusses der OH-Gruppe betrifft, so genügt der Hinweis auf das in optischer Hinsicht differente Verhalten der Zimtsäure und der o-Cumarsäure:

während die erstere, selbst in ihren alkalischen Lösungen, keine Spur von Fluorescenz zeigt, besitzt die letztere, d. h. die o-Oxyzimtsäure, wie bereits mehrfach hervorgehoben, eine prächtig maigrüne Fluorescenz.

Etwas komplizierter gestaltet sich dagegen die Ermittlung des Einflusses der zweiten Seitenkette auf die Fluorescenz, indem hierbei entweder lediglich die COOH-Gruppe als solche, oder aber möglicherweise der ganze Komplex: CH:CH·COOH als integrierender Faktor in Betracht kommen kann. Zur Lösung dieser Frage war es demnach notwendig, die Veränderungen festzustellen, welche die Fluorescenz einerseits durch den Uebergang der Karboxylgruppe (COOH) in die Aldehyd- (CHO-) bzw. Alkoholgruppe (CH₂·OH), und andererseits durch die völlige Ablösung der COOH-Gruppe erleidet.

Was nun zunächst das Verhalten der durch die beiden letzt-erwähnten Gruppen charakterisierten, zur o-Cumarsäure gehörigen Verbindungen: o-Cumaraldehyd und o-Cumaralkohol:

betrifft, welche beide zuerst von Tiemann und Kees¹⁾ dargestellt und beschrieben worden sind, so bildet — nach den genannten Autoren — der erstere lange, feine, bei 133° schmelzende Nadeln, lässt sich aus Wasser umkrystallisieren, „verharzt aber, wenn dem Wasser geringe Mengen von Säuren oder Alkalien hinzugesetzt werden“; der o-Cumaralkohol hingegen stellt „ein in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösliches Oel dar.“ „Konzentrierte Schwefelsäure löst den Aldehyd mit gelber, den Alkohol mit roter Farbe und Ferrichlorid ruft in der wässrigen Lösung des

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18 (1885), pag. 1962 u. 1964.

ersteren einen schmutzigen Niederschlag hervor.“ Auf das Auftreten irgendwelcher Fluoreszenzerscheinung wird dagegen weder bei der einen, noch bei der anderen der beiden genannten Verbindungen hingewiesen. Beide Körper stimmen sonach in dieser Hinsicht wohl mit dem o-Methoxy-Cumaraldehyd überein, welcher, wie oben gezeigt wurde, gleichfalls kein Fluoreszenzvermögen besitzt. Damit wäre aber zugleich der direkte Nachweis geführt, dass mit dem Ersatz der Carboxylgruppe gleichzeitig auch der bei den Cumarolen nachgewiesene, das Auftreten bezw. die Erhöhung der Fluoreszenz begünstigende Einfluss der Methoxylgruppe (OCH_3) aufgehoben wird.

Für die Feststellung der durch den Abbau der Carboxylgruppe eventuell bedingten Beeinflussung der Fluoreszenz kam zunächst die Gewinnung des meines Wissens zur Zeit noch nicht bekannten o-Vinylphenols:

in Betracht und erschien es von Interesse, zu versuchen, die Carboxylgruppe der o-Cumarsäure ohne Zuhilfenahme von Reagentien — durch blosses Erhitzen — abzuspalten und damit direkt zu dem genannten Phenol zu gelangen.

Für die Möglichkeit einer derartigen und zwar glatten pyrolytischen Spaltung der o-Cumarsäure sprach zunächst der von mir vor einer Reihe von Jahren geführte Nachweis¹⁾, dass die Dioxycumarsäure — in Uebereinstimmung mit den übrigen aromatischen Oxyssäuren: Salicyl-, Protocatechu-, Gallussäure u. a. m. — beim Erhitzen auf 200° glatt in Kohlensäure und Vinylbrenzkatechin zerfällt; ausserdem liess aber — worauf ich bereits an anderer Stelle hingewiesen habe²⁾ — auch noch die von Ebert³⁾ herrührende Angabe, nach welcher die o-Cumarsäure bei $200-202^\circ$ unter Zersetzung schmilzt, einen derartigen Reaktionsverlauf vermuten: eine Annahme, welche nunmehr auch ihre experimentelle Bestätigung gefunden hat! Da ich beabsichtige, noch eine Anzahl anderer Verbindungen — Daphnin, bezw. 3-, 4-Dioxy-Cumarol (Daphnetin), Aesculin, bezw. 4-, 5-Dioxy-Cumarol (Aesculetin), Amygdalin u. a. m. — welche sämtlich nur unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen, nach dieser Richtung und zwar besonders zur Ermittlung der bei derartigen pyrogenen Reaktion herrschenden Gesetzmässigkeiten zu untersuchen, so mag hier eine etwas ausführlichere Beschreibung des zu diesen Versuchen benutzten Apparates eine Stelle finden.

(Fortsetzung folgt.)

¹⁾ Archiv der Pharm. **231** (1893), pag. 632.

²⁾ Bull. de la Soc. Vand. des Sciences naturelles XXX (1894), Tabelle.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. **216** (1893), pag. 146.

Als Zersetzungsgefäß dient ein weites Probierglas, welches nebst einem Thermometer in ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Becherglas taucht und mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. In die Bohrungen sind zwei rechtwinkelig gebogene, enge Glasröhren eingesetzt, von denen die eine — das Zuführungsrohr für den Luftstrom — bis auf den Boden des Zersetzungsgefäßes reicht und am unteren Ende etwas ausgezogen ist, während das zweite Rohr direkt unter dem Stopfen endigt. Das Zuführungsrohr steht mit einer, Kalilauge enthaltenden, Waschflasche und diese mit einem Luft-Gasometer in Verbindung; das zweite Rohr hingegen ist mit einem 50 ccm titriertes Barytwasser enthaltenden Volhard'schen Absorptionsapparat verbunden, welcher seinerseits durch ein in Wasser eintauchendes Glasrohr von der Atmosphäre abgeschlossen ist. Als Wägeröhrchen und zugleich zur Einführung der stets fein zu pulvernden und bei 105° getrockneten Substanz dient das abgesprengte, ca. 2 cm lange Bodentstück eines Probierglases. Zur Verhütung der bei der Beschickung des Absorptionsapparates mit Barytwasser des öfteren eintretenden, die Verwendung verhindernden Trübung dieses letzteren durch die Kohlensäure der Luft genügt es, den Absorptionsapparat nach dem Ausspülen mit destilliertem Wasser sorgfältig — bei 100° — zu trocknen. Das Barytwasser bleibt alsdann — bei schnellem Arbeiten — völlig klar.

Nach der Verbindung der einzelnen Stücke des Apparates durch kurze Kautschukschläuche lässt man, noch vor dem Erhitzen der Schwefelsäure, einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen, um sich derart vom luftdichten Schluss aller Teile und zugleich auch von der völligen Entfernung der Luftkohlensäure — das Barytwasser darf sich nicht trüben — zu überzeugen. Hierauf erwärmt man das Schwefelsäurebad langsam auf 200°. Die o-Cumarsäure zeigt nun in der That ein der Dioxyzimtsäure durchaus analoges Verhalten. Während der niederen Temperaturgrade bleibt die Barylösung unverändert. Plötzlich — bei 200—202° — tritt an einigen Punkten Verflüssigung der Säure und zugleich reichliche Trübung des Barytwassers ein. Bei 203° nimmt die noch nicht verflüssigte Säure einen schwachen Rosa- bis Fleischton an, bläht sich dann auf und plötzlich — bei 207° — tritt Verflüssigung der ganzen Masse und Zersetzung unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure ein¹⁾. Das entstehende grünbraune Oel gerät dabei in lebhaftes Sieden. Die vollständige Zersetzung

¹⁾ Hiermit erhalten auch die hinsichtlich des Schmelzpunktes der o-Cumarsäure auseinandergehenden Angaben von Perkin (Ann. Chem. Pharm. 147 [1868], pag. 232): 207—208° und Ebert (Ibid. l. c.): 200—202° ihre experimentelle Erklärung.

kann aber auch schon, wenn auch langsamer, bei 200—202° zu Ende geführt werden.

Die gewonnenen analytischen Daten sind folgende:

Angewandte Substanz: 0,7334 g.

Vorgelegt: 50 ccm Barytwasser.

I. Titer des Barytwassers vor dem Versuch:

10 ccm = 3,25 ccm N.-H₂SO₄; 50 ccm Barytwasser = 1,113125 g Ba.

II. Titer des Barytwassers nach dem Versuch:

10 ccm a) = 1,65 ccm N.-H₂SO₄,

b) = 1,65 „ N.-H₂SO₄.

Im Mittel: = 1,65 „ N.-H₂SO₄.

50 ccm Barytwasser = 0,565125 g Ba.

Hieraus ergibt sich als Verlust, d. h. durch CO₂ gesättigt:

1,113125 — 0,565125 = 0,548000 Ba.

0,548000 g Ba entsprechen aber 0,17600 g CO₂ = 23,99 %.

Die Formel:

verlangt aber %: 26,82,

24,17.

Gefunden: 23,99 %.

Die o-Cumarsäure scheint sonach unter bestimmten Bedingungen — wie dies auch für die p-Cumarsäure bekannt ist¹⁾ — mit 1 Mol. Wasser zu krystallisieren, welches aber bei 105° noch nicht entweicht, denn die zu dieser Bestimmung verwendeten 0,7346 g verloren bei dieser Temperatur nur 0,0012 g = 0,16% an Gewicht.

Hierdurch ist aber der Beweis geliefert, dass auch die als o-Cumarsäure unterschiedene o-Oxyzimtsäure, wie die Dioxyzimtsäure (Kaffeesäure), in der für die Oxyssäuren der aromatischen Reihe giltigen Weise und zwar ebenfalls sehr leicht reagiert.

Damit war aber zugleich — in dem im Reaktionsgefäße hinterbliebenen Rückstande — das bisher noch nicht dargestellte o-Vinylphenol gewonnen. Dasselbe bildet zunächst ein gelb- bis grünbraunes Oel, welches aber alsbald in eine glasartige, spröde Masse übergeht. In diesem letzteren Verhalten stimmt sonach das o-Vinylphenol mit seinem von Perkin²⁾ zuerst dargestellten Methyläther: dem o-Vinylanisol: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} : \text{CH}_2 \end{array}$ überein.

¹⁾ Tiemann und Herzfeld, Ber. der deutsch. chem. Ges. **10** (1877), pag. 66. Ref. Beilstein, Handbuch der org. Chem., II. Auflage, II. Band, pag. 1058.

²⁾ Ber. der deutsch. chem. Ges. **11** (1878), pag. 515.

Von besonderer Bedeutung ist nun das optische Verhalten dieser Verbindung.

Die alkalische Lösung des o-Vinylphenols fluoresciert nicht mehr! Die grüne Fluoreszenz der o-Cumarsäure verschwindet sonach mit dem Austritt der $\text{COO} \cdot \text{H}$ -Gruppe! Damit ist aber auch nach dieser Richtung hin der Beweis erbracht, dass die Fluoreszenz der o-Cumarsäure thatsächlich ein Correlat der intakten Carboxylgruppe und folglich — nach dem Vorhergehenden — des bereits oben erwähnten Ortho-Systems:

ist!

Dieses Ergebnis ist nun aber auch noch in einer anderen Richtung von Interesse. Wie bereits mehrfach hervorgehoben wurde, ist die o-Cumarsäure durch eine grüne Fluoreszenz ausgezeichnet, und wie oben (s. pag. 554) angeführt, besitzt auch das Cumarin die gleiche Fluoreszenzfarbe. Diese Uebereinstimmung in der Fluoreszenzfärbung der beiden genannten Verbindungen würde nun als eine weitere Bestätigung der im Vorhergehenden entwickelten Auffassung: dass in den Lösungen der Cumarole diese nicht mehr als solche, sondern in Form der betreffenden, ev. substituierten o-Cumarsäuren enthalten sind, betrachtet werden dürfen, wenn es nicht bekannt wäre, dass das Cumarin nicht als das Lacton der o-Cumarsäure, sondern einer mit dieser isomeren, im freien Zustande unbekannten Oxyzimtsäure: der sog. Cumarinsäure aufzufassen ist. Das unterschiedliche Verhalten der beiden genannten Säuren ist bekanntlich von Wislicenus¹⁾ auf eine verschiedene Lagerung der Seitenketten zurückgeführt worden. Gegen diese, besonders wegen der Analogie mit den bei der Fumar- und Maleinsäure bestehenden Verhältnissen:

interessante Auffassung ist in erster Linie das damit unvereinbare verschiedene Verhalten der isomeren Dimethyläther der 3-Nitro-Cumarsäure und 3-Nitro-Cumarinsäure geltend gemacht worden.

¹⁾ Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, Leipzig, 1889, pag. 49. S. auch E. Schmidt, Festschrift des Deutschen Apotheker-Vereins, 1896, pag. 127.

Als zweites, gegen diese Erklärung sprechendes Moment dürfte das übereinstimmende optische Verhalten von Cumarin und o-Cumarsäure sprechen — es sei denn, dass in der dem Cumarin entsprechenden Cumarsäure die labile, leicht in die o-Cumarsäure übergehende Form vorliegt.

Endlich sei aber noch auf ein letztes, aus den im Vorhergehenden mitgeteilten Versuchen sich ergebendes Resultat hingewiesen. Wie aus diesem letzteren ersichtlich, stimmt das Cumarin mit seinen Abkömmlingen: den Oxy- und Methoxy-Cumarolen, wohl hinsichtlich des Auftretens der Fluorescenz, nicht aber in der **Fluoreszenzfarbe** überein! Denn während das Cumarin — wie die o-Cumarsäure — eine grüne Fluorescenz besitzt, sind seine bisher nach dieser Richtung untersuchten Derivate ausnahmslos durch eine blaue Fluorescenz ausgezeichnet! Hieraus ergibt sich, dass die Fluorescenz der Cumarole durch den Eintritt von Seitenketten (OH bzw. OCH_3) in das Cumarinmolekül nicht nur entwickelt, sondern zugleich auch von **grün** in **blau** verwandelt, d. h. nach dem am stärksten brechbaren Teil des Spektrums verschoben wird!

Wie mehrfach erwähnt, kommen die Fluoreszenzerscheinungen besonders in alkalischen Lösungen zur Geltung. Es erschien nicht ohne Interesse, auch das Verhalten organischer Basen: Anilin, Pyridin, Chinolin u. a. m. nach dieser Richtung zu prüfen. Hierbei hat sich die bemerkenswerte Thatsache ergeben, dass diese Lösungsmittel nicht nur die Alkalien nicht zu ersetzen vermögen, sondern es hat sogar den Anschein, als ob dieselben die Fluorescenz überhaupt vollständig aufheben. So ist u. a. die Lösung des 4-Oxy-, 5-Methoxy-Cumarols (Chrysotropasäure) in Anilin sogar farblos, während diejenige in Pyridin noch intensiv gelb gefärbt erscheint. Beide Lösungen zeigen aber keine Spur von Fluorescenz. Dagegen darf ein anderes, eigentümliches Verhalten der vorerwähnten Basen gegen die hier in Frage kommenden Lactone nicht unerwähnt bleiben. Diese letzteren lösen sich nicht nur ziemlich leicht in jenen, sondern die einzelnen Basen vermögen sich mit denselben ausserdem zu schön krystallisierten, molekularen Verbindungen zu vereinigen, in denen die betreffende Base vermutlich die Rolle des Krystallwassers spielt. Für die Ermittlung der Zusammensetzung eignen sich besonders die Verbindungen mit Pyridin, wegen der relativ leichten Flüchtigkeit dieser Base. Schon nach kurzem Erhitzen im Trockenschrank auf $100\text{--}116^\circ$ ist alles Pyridin entwichen und als Rückstand hinterbleibt der unveränderte

Ausgangskörper. Für das Pyridin-, 4-Oxy-, 5-Methoxy-Cumarol wurde derart auf Grund folgender analytischer Werte:

0,7085 g der zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle verloren, in der oben angegebenen Weise bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, 0,2075 g an Gewicht = 29,28 % Pyridin.

Gefunden:

C_5H_5N : 29,28 %.

die Zusammensetzung zu

ermittelt¹⁾.

Berechnet für:
 $C_{10}H_8O_4 \cdot C_5H_5N$
 271
 29,15 %.

Diese molekularen Verbindungen der Cumarole mit den angeführten Basen, bzw. die Lösungen jener in diesen letzteren zeigen aber endlich noch ein weiteres, in physikalisch-chemischer Hinsicht interessantes Verhalten. Die Lösung der Chrysatropasäure in Pyridin stellt eine goldgelbe Flüssigkeit dar, welche noch besonders durch das ihr eigene, starke Lichtbrechungsvermögen charakterisiert ist. In der That erfährt, wie aus den nachstehend mitgeteilten Zahlen ersichtlich, die dem Pyridin an sich schon eigene beträchtliche Refraktion durch das gelöste Cumarol noch eine weitere Steigerung.

Für reines Pyridin wurde mit dem Abbé'schen Refraktometer erhalten:

$$\begin{aligned} n_D &= 1,5068 \\ z &= 33,6. \end{aligned}$$

Die bei 15° gesättigte Lösung, welche nach der vorausgegangenen Bestimmung 15,53 % der Molekularverbindung: $C_{10}H_8O_4 \cdot C_5H_5N$ = 11,00 % Chrysatropasäure: $C_{10}H_8O_4$ enthielt — 7,7648 g der Lösung hinterliessen nach dem Verdunsten und Trocknen bei 116° 0,8548 g Rückstand = 11,00 % Chrysatropasäure — ergab dagegen die Werte:

$$\begin{aligned} n_D &= 1,5185 \\ z &= 32. \end{aligned}$$

Ich gedenke, diese Untersuchungen auch auf die übrigen Cumarole auszudehnen und zwar besonders mit Rücksicht auf die Frage nach dem Einfluss, welchen die in den verschiedenen Gliedern dieser Körpergruppe als Seitenketten enthaltenen OH-, OCH_3 - etc. Reste auf die Aenderung der Refraktion des Lösungsmittels ausüben.

¹⁾ Eine ähnliche Verbindung des Pyridins mit Ellagsäure wurde vor einigen Jahren von Jul. Hausmann (Inaug.-Dissert., Bern, 1896, pag. 37) beschrieben. Dieselbe scheint aber nicht näher untersucht worden zu sein.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass nicht allein die im Vorhergehenden erwähnten Cumarole durch die Fluorescenz ihrer Lösungen ausgezeichnet sind, sondern dass dieselbe auch von verschiedenen der von mir vor einigen Jahren schon dargestellten und als Cumareine bezeichneten Kondensationsprodukte¹⁾ des Cumarins mit den Phenolen geteilt wird.

V. Tannoide (sog. Gerbsäuren).

Das charakteristische Verhalten der Cumarole, in Verbindung mit dem Umstande, dass für verschiedene Tannoide genetische Beziehungen zu den Oxyzimtsäuren bereits nachgewiesen, bezw. sehr wahrscheinlich sind, liess es geboten erscheinen, die „Natrium-Reaktion“ auch auf die Tannoide im allgemeinen auszudehnen.

Wie ich anderenorts²⁾ hervorgehoben habe, empfiehlt es sich, die Gesamtheit aller Tannoide (der sog. Gerbsäuren) für die Zwecke einer natürlichen Klassifikation in die drei Hauptgruppen: der Tannoide, Glykotannoide und Phloroglukotannoide zusammenzufassen. Eine jede dieser drei Hauptgruppen zerfällt dann weiterhin in zwei Untergruppen, je nachdem die in dem betreffenden Tannoid vorhandene aromatische Säure ein Abkömmling der Protokatechusäure- oder der Gallussäure-Reihe ist bezw. — was in dem vorliegenden Falle speziell in Betracht kommt — je nachdem dieselbe zur Benzol-Reihe, oder aber zur Styrol- (Zimtsäure) Reihe gehört. Die Berechtigung gerade dieser letzterwähnten Zweiteilung kommt nun besonders im Verhalten der Tannoide zu metallischem Natrium zum Ausdruck. Während die zur Benzol-Reihe gehörenden, nicht glykosidischen Tannoide, wie z. B. das „Tannin“ in Uebereinstimmung mit den Ausgangsverbindungen (Tannogenen): Protokatechusäure, Gallussäure und der zur Styrol-Reihe gehörenden Kaffeesäure beim Behandeln mit Natrium blaue, grünblaue oder grüne Färbungen, bezw. farblose Fällungen liefern, giebt die von der Dioxyzimtsäure derivierende, zu den Glykotannoiden zählende sog. Kaffee- oder Matégerbsäure und mit dieser eine ganze Anzahl ihr ähnlicher Verbindungen intensiv gelbe, natriumhaltige und äusserst hygroskopische Niederschläge. Damit ist aber auch die auf Grund der im Vorhergehenden mitgeteilten Befunde nicht unwahrscheinliche Vermutung: dass in dem Gesamtverhalten der Cumarin-

¹⁾ Sur les Coumaréines et les Phtaléines des oxycoumarines, archives des Sciences physiques et naturelles; Genève. **33** (1895).

²⁾ Pharm. Zentralh. **39** (1898). S. oben pag.

Abkömmlinge zu metallischem Natrium eine für diese letzteren eigentümliche, spezifische Gruppenreaktion vorliegen möchte, insofern widerlegt, als dieses Verhalten der im Folgenden aufgeführten Tannoide zeigt, dass die ausschliessliche Giltigkeit derselben für die vorgenannte Körpergruppe lediglich hinsichtlich der dabei auftretenden Fluoreszenzerscheinungen in Frage kommt.

Von Tannoiden wurden bislang die folgenden untersucht:

1. Glykosyl-Dioxyzimtsäure (sog. Kaffee- oder Matégerbsäure). — Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zugabe von Natrium sofort intensiv gelb und gleichzeitig entsteht ein reichlicher, tief-goldgelber Niederschlag einer Natriumverbindung. Die wässrige Lösung dieser letzteren ist gelb gefärbt. Die Farbe schlägt jedoch sehr bald in grün, später in braun um: ein Verhalten, welches insofern charakteristisch für diesen Körper ist, als alle anderen der bis jetzt nach dieser Richtung untersuchten Tannoide Natriumverbindungen liefern, deren wässrige Lösungen ihre gelbe Farbe unverändert beibehalten. Dieses, auf der Bildung von Viridinsäure beruhende Verhalten der sog. Kaffeegerbsäure¹⁾ lässt sich daher zur Diagnostizierung eines gegebenen Tannoids verwerten! Färbt sich die wässrige Lösung der nach dem eingangs mitgeteilten Verfahren aus der alkoholischen Lösung eines Tannoids oder aber direkt aus dem alkoholischen Auszuge einer Droge mittels metallischen Natriums ausgefällten gelben Natrium-Verbindung beim Stehen an der Luft nicht grün oder dunkel, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass in dem untersuchten Tannoid, bzw. in dem alkoholischen Pflanzenauszuge keine Glykosyl-Dioxyzimtsäure vorlag, bez. enthalten war! Tritt hingegen eine derartige Verfärbung auf, so kann dieselbe von dem genannten Körper, jedoch auch von einem anderen Tannoid herrühren, welches mit jenem eventuell dieses Verhalten teilt. Dieses Verhalten ist insofern nicht ohne praktische Bedeutung, als die sog. Kaffeegerbsäure — worauf ich bereits an anderer Stelle hingewiesen habe²⁾ — eine ähnliche Verbreitung im Pflanzenreiche zu besitzen scheint, wie das Cholin.

Ferrichlorid erzeugt in der noch gelb gefärbten, wässrigen Lösung der Natriumverbindung ebenfalls Grünfärbung, welche auf Zusatz von Natriumkarbonat in rotbraun übergeht. Durch Bleiacetat entsteht ein gelber Niederschlag. In dem alkoholischen, nur schwach gelblich gefärbten Filtrate des Natriumniederschlages entsteht beim Erwärmen auf dem Wasserbade alsbald eine weisse Ausscheidung und nach dem

1) S. oben pag. 553, das analoge Verhalten der Kaffeesäure.

2) Ber. der deutsch. chem. Ges. 30 (1897), pag. 1621.

Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein weisser, pulveriger Rückstand, welcher mit Säuren Kohlensäure entwickelt. Die wässrige Lösung derselben wird durch Ferrichlorid nicht mehr grün gefärbt und alkalische Kupferlösung wird durch dieselbe nicht reduziert. Das Filtrat vom Natrium-Niederschlag enthält demnach keinen reduzierenden Zucker. Dieses Ergebnis ist aber für das Verständnis der Art der Einwirkung des Natriummetalls auf die genannten Tannoide, bezw. der Natur der resultierenden Natrium-Reaktionsprodukte von Bedeutung: denn einerseits war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Bildung der unlöslichen Natrium-Verbindungen eine Spaltung der Glykotannoide in Zucker und die betr. aromatische Oxsäure vorausgeht; andererseits war es jedoch auch nicht minder wahrscheinlich, dass die betreffenden Tannoide — ohne eine vorhergehende Spaltung zu erleiden — in Form ihrer, in die entsprechenden Natriumverbindungen verwandelten Gesamt-Molekularkomplexe zur Abscheidung gelangen. Der Umstand, dass in den Filtraten der Natrium-Niederschläge kein reduzierender Zucker nachzuweisen war, spricht demnach für einen Verlauf der Reaktion im letztgedachten Sinne. Ob hierbei die in den Tannoiden enthaltenen Säurereste — nach Art der Cumarole — zugleich weiter reduziert, d. h. in basische Natrium-Additionsprodukte verwandelt werden, oder aber, ohne vorherige Reduktion, sofort in Form ihrer in Alkohol unlöslichen, normalen Natrium-Verbindungen zur Abscheidung gelangen, ist zur Zeit noch unentschieden. Für die erstere Annahme spricht sowohl die Reduktion der Zimtsäure, o-Cumarsäure, bezw. Kaffeesäure zu Hydrozimtsäure (β -Phenyl-Propionsäure), Hydrocumarsäure, bezw. Hydrokaffeesäure durch Natriumamalgam, als auch das oben beschriebene Verhalten der Zimtsäure und eventuell auch der Piperinsäure, bezw. die übereinstimmend stark alkalische Reaktion der wässrigen Lösungen aller dieser Natrium-Verbindungen. Die genaue Ermittlung der Zusammensetzung wird besonders noch durch die grosse Hygroskopizität dieser Natrium-Verbindungen erschwert.

2. Fabianaglykotannoid (aus *Fabiana imbricata*¹⁾. — Dieses Tannoid zeigt das gleiche Verhalten, wie die Glykosyl-Dioxyzimtsäure. Jedoch geht die goldgelbe Farbe der wässrigen Lösung der Natrium-Verbindung nicht in grün über.

Die wässrigen, stark alkalisch reagierenden Lösungen der mit diesen beiden Tannoiden gewonnenen gelben Natrium-Verbindungen wurden mit Salzsäure neutralisiert, eingedampft, die Rückstände mit

¹⁾ Vergl. die im Anschluss an die vorliegende Publikation demnächst folgende Mitteilung: „Beiträge zur Kenntnis der *Fabiana imbricata*.

Alkohol extrahiert und die alkoholischen Lösungen verdunstet. Die alkoholische Lösung des mit dem Fabianaglykotannoid gewonnenen Reaktionsproduktes hinterliess breite, farblose Prismen. Die wässerigen, gelb-braun gefärbten Lösungen der hinterbliebenen Rückstände nahmen auf Zusatz von Ferrichlorid eine grüne, durch Natriumkarbonat in rotbraun übergehende Färbung an. Die der Glykosyldioxyzimtsäure entstammende Lösung gab mit Silbernitrat und mit Bleiacetat voluminöse, weisse Niederschläge. In der mit Silbernitrat versetzten Lösung bewirkt Ammoniak sofortige Reduktion unter Schwärzung.

3. Boheasäure¹⁾. — Auf Zusatz von Natrium zur möglichst absolut-alkoholischen Lösung scheidet sich sofort ein hochgelber Niederschlag aus.

4. Tannoid aus *Sorbus aucuparia* (Sorbus-Gerbsäure). — Wie Boheasäure. Der Niederschlag löst sich in Wasser zu einer tief goldgelben, stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit.

5. Maclurin (Moringersäure). — Die alkoholische Lösung nimmt auf Zugabe des Metalls sofort eine intensiv gelbe Farbe an und gleichzeitig entsteht ein starker, gleichfarbiger Niederschlag. Das Reaktionsprodukt löst sich in Wasser zu einer goldgelben, nicht fluoreszierenden Flüssigkeit. Ferrichlorid erzeugt in dieser letzteren Lösung — je nach den bei Catechin näher erörterten Bedingungen — eine grüne bzw. blutrote oder olive-grüne Färbung.

6. Catechin. — Auf Zusatz von Natrium entsteht sofort eine fleischfarbene Ausscheidung, welche sich später zu einem braun-gelben Harz zusammenballt. Das Reaktionsprodukt löst sich in Wasser zu einer gelblich-braun-roten, nicht fluoreszierenden Flüssigkeit. In dieser letzteren, stark verdünnten Lösung erzeugt Ferrichlorid — im Ueberschuss zugesetzt — eine prächtig russisch-grüne Färbung. Auf vorsichtige Zugabe der ursprünglichen, alkalisch reagierenden Lösung des Reaktionsproduktes geht dieselbe durch Violett in Purpurrot über und durch erneuten Zusatz von Ferrichlorid lässt sich dann wieder die retrograde Farbenfolge erzeugen. Dieser Farbenwechsel ist sonach darauf zurückzuführen, dass die grüne Färbung der Reaktion in saurerer, die rote hingegen derjenigen in alkalischer Lösung entspricht, während die Violett-färbung den Neutralitätspunkt der Flüssigkeit anzeigt. Diese Verhältnisse entsprechen sonach ganz den beim Brenzcatechin (s. pag. 544) auftretenden Erscheinungen.

War in dem mit tannoiden Eigenschaften ausgestatteten Maclurin zugleich ein Vertreter aus der Gruppe der „Glykoside“

¹⁾ Ein von Rochleder (Ann. Chem. Pharm. 63 [1847], pag. 202) aus dem chinesischen Thee isoliertes Tannoid, dessen Existenz ich bestätigen kann und über welches ich demnächst eingehender zu berichten gedenke.

im engeren Sinne in den Kreis der Untersuchung gezogen, so erschien es — besonders mit Rücksicht auf die verwandtschaftlichen Beziehungen zu den Cumarolen und der Piperinsäure — von einem gewissen Interesse, dieselbe schliesslich noch auf einen Vertreter aus der Klasse der

VI. Alkaloide:

das Piperin auszudehnen. — Die farblose alkoholische Lösung auch dieser Verbindung färbt sich auf Zugabe von Natrium intensiv gelb. Es entsteht jedoch kein Niederschlag. Erst auf Zumischen von viel Aether entsteht eine weisse Trübung.

Ueber die vergleichende Prüfung einer Anzahl weiterer Alkaloide werde ich im Zusammenhange berichten.

Obwohl die im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche nur erst als die orientierende Basis für die weitere systematische Untersuchung gelten können, so lassen die bisher gewonnenen Resultate doch bereits erkennen, dass für den Verlauf der Natrium-Reaktion bei den sog. aromatischen Verbindungen zwei Reaktionstypen in Betracht kommen, indem dieselbe

1. entweder — wie bei den Phenolen, Carbonsäuren etc. — hinsichtlich der dabei sinnlich wahrnehmbaren Erscheinungen eine von Fall zu Fall wechselnde, dann aber häufig individuell charakteristische und damit zur Identifizierung verwertbare ist; oder aber

2. — wie bei den Cumarolen und Tannoiden — eine grössere Anzahl konstitutionell verwandter Verbindungen vereinigt und damit zu einer eigentlichen Gruppenreaktion wird.

Lausanne, im Juli 1898.