

gehörigen Überschuß von Alkali zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden.

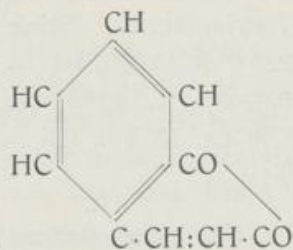
Menthylisovalerianat wird als Analepticum und als Antinervosum empfohlen, außerdem soll es sich als Mittel gegen die Seekrankheit bewährt haben.

### Lactone.

Auch Lactone finden sich in ätherischen Ölen, unter ihnen sind einige, wie das Sedanolid, das Cumarin und Hydrocumarin durch starken Geruch ausgezeichnet; nur schwach riechen das Alantolacton und das Lacton  $C_{10}H_{10}O_2$  aus Pfefferminzöl.

An dieser Stelle sollen nur die beiden wichtigsten, das Cumarin und das Alantolacton, besprochen werden.

Cumarin.



Cumarin (o-Oxyzimtsäureanhydrid),  $C_9H_6O_2$ , das riechende Prinzip des Waldmeisters (*Asperula odorata*), ist im Pflanzenreich ziemlich verbreitet. Es wurde zuerst in den unter dem Namen Tonkabohnen bekannten Früchten von *Dipteryx odorata* beobachtet, worin es auch in relativ größter Menge enthalten ist. Später fand man es im Waldmeisterkraut, ferner in den Datteln, im Perubalsam, in den Salikoundabohnen von *Copaifera Salikounda*, im Lavendelöl, in den Knollen von *Vitis sessilifolia*, im Harz und in der Rinde von *Ceratopetalum apetalum* sowie in den folgenden Pflanzen: *Adiantum pedatum*, *A. peruvianum*, *A. trapeziforme*, *Anthoxanthum odoratum*, *Cinna arundinacea*, *Hierochloa alpina*, *H. australis*, *H. borealis*, *Milium effusum*, *Aceras anthropophora*, *Angraecum fragrans*, *Nigritella angustifolia*, *Orchis fusca*, *Orchis militaris* (?), *Herniaria glabra*,

*Achlys triphylla*, *Prunus Mahaleb*, *Ruta graveolens*, *Dipteryx odorata*, *D. oppositifolia*, *D. pteropus*, *Melilotus alba*, *M. altissima*, *M. hamatus*, *M. leucantha*, *M. officinalis*, *Chrysophyllum imperialis*, *Toluidifera balsamum*, *Peristrophe angustifolia*, *Alyxia stellata*, *Galium triflorum*, *Spermacoce semierecta*, *Liatris odoratissima*, *L. spicata*, *Ageratum mexicanum*, *A. conyzoides*, *Eupatorium Ayapana* und *E. africanum* (?)<sup>1)</sup>. Als melilotsaures Cumarin findet es sich in *Lindsaya cultrata* und im Steinklee (*Melilotus officinalis*). Das Cumarin scheint nicht immer fertig gebildet in den Pflanzen vorzukommen, sondern oft erst durch fermentative Spaltung zu entstehen, da sein Geruch vielfach erst beim Trocknen des Pflanzenmaterials auftritt. Synthetisch wurde es von Perkin<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd erhalten, wird aber auch noch auf andere Weise dargestellt und bildet in neuerer Zeit ein wichtiges Präparat des chemischen Großbetriebes.

Cumarin bildet farblose, glänzende Blättchen oder rhombische Säulen von angenehmem, gewürzhaftem Geruch und bitterem Geschmack. In sehr starker Verdünnung gibt es den Geruch des frischen Heues wieder. Der Smp. liegt nach Zwenger und Dronke bei 67°<sup>3)</sup>; Schimmel & Co. beobachteten an besten Handelspräparaten 69 bis 70°. Es läßt sich unzersetzt sublimieren und siedet bei 290,5 bis 291°<sup>4)</sup>.

Cumarin löst sich nur schwer in kaltem, besser in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, sowie in flüchtigen und fetten Ölen. Über seine Löslichkeit in Alkoholen verschiedener Konzentration haben Schimmel & Co. folgende Beobachtungen gemacht<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Literatur: Bley, Arch. der Pharm. 142 (1857), 32; Poulsen, Bot. Zentralbl. 15 (1883), 415; Lojander, Just Jahresbericht 1887, Bd. I. 181; Molisch u. Zeisel, Berichte d. deutsch. botan. Gesellschaft 6 (1888), 353; Greshoff, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 9 (1899), 214; Peckolt, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 31 (1893), 829; Molisch, Apotheker Ztg. 17 (1902), 45, 137; Busse, Berichte d. deutsch. Pharm. Ges. 14 (1904), 205; Peckolt, ibidem 45; Senft, Pharm. Zentralh. 45 (1904), 599; Tschirch, ibidem 46 (1905), 803; Berichte von Schimmel & Co. April 1889, 46; Oktober 1889, 58; April 1890, 51; Oktober 1900, 40; April 1902, 96.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 8 (1875), 1599.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 123 (1862), 148.

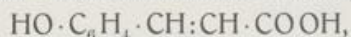
<sup>4)</sup> Perkin, Liebigs Annalen 147 (1868), 232.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 74.

## Es lösen:

| 100 Teile Alkohol   | bei 0° C.  | bei 16 bis 17° C. | bei 29 bis 30° C. |
|---------------------|------------|-------------------|-------------------|
| von 90 Vol.-Prozent | 7,1 Teile  | 13,7 Teile        | 42,5 Teile        |
| " 80 "              | 6,0 "      | 12,3 "            | 38,3 "            |
| " 70 "              | 4,4 "      | 9,1 "             | 26,0 "            |
| " 60 "              | 3,2 "      | 6,0 "             | 16,0 "            |
| " 50 "              | 1,7 "      | 3,4 "             | 8,9 "             |
| " 40 "              | 0,7 "      | 1,5 "             | 3,9 "             |
| " 30 "              | 0,3 "      | 0,6 "             | 1,7 "             |
| " 20 "              | 0,2 "      | 0,4 "             | 0,8 "             |
| " 10 "              | 0,15 "     | 0,25 "            | 0,5 "             |
| 100 Teile Wasser    | 0,12 Teile | 0,18 Teile        | 0,27 Teile        |

Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird Cumarin in die bei 207 bis 208° schmelzende o-Cumarsäure,



aufgespalten, während es beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure (Smp. 156 bis 157°) liefert. Durch Reduktion mit Natriumamalgam erhält man Melilotsäure,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , Smp. 81°, mit Natrium und Alkohol dagegen einen Phenolalkohol, o-Oxydihydrozimtalkohol, dessen Benzoylverbindung bei 99 bis 100° schmilzt<sup>1)</sup>. Mit Brom gibt Cumarin ein bei 100° schmelzendes Dibromid<sup>2)</sup>.

Cumarin und seine Lösungen sind an einem kühlen, dunklen Ort aufzubewahren. Durch die Einwirkung des Lichtes tritt schon in einigen Wochen Gelbfärbung ein unter Polymerisation des Cumarins zu Hydrocumarin, Smp. 262°<sup>3)</sup>. Es ist eine geruchlose, in Alkohol schwer lösliche Verbindung.

Zur Prüfung des Cumarins auf Reinheit dient in erster Linie sein Schmelzpunkt, dann auch sein Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel. Es sind wiederholt Verfälschungen mit Acetanilid beobachtet worden. Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Cumarin neben Vanillin und Acetanilid haben Winton und Bailey<sup>4)</sup> angegeben.

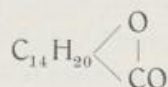
<sup>1)</sup> Semmler, Berl. Berichte **39** (1906), 2856.

<sup>2)</sup> Perkin, Liebigs Annalen **157** (1871), 116.

<sup>3)</sup> Ciamician u. Silber, Berl. Berichte **35** (1902), 4130; **36** (1903), 4266.

<sup>4)</sup> Pharmaceutical Journal **75** (1905), 476.

## Alantolacton.



Das im Handel unter dem Namen Helenin<sup>1)</sup> oder auch Alantcampher bekannte Alantolacton bildet den Hauptbestandteil des Alantwurzels (von *Inula Helenium*).

Die Verbindung wurde ursprünglich von Kallen<sup>2)</sup> als Alantsäureanhydrid bezeichnet, Bredt und Posth<sup>3)</sup> erkannten aber die Lactonnatur dieses Körpers und änderten den Namen dementsprechend in Alantolacton um.

Das Lacton bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose, prismatische, bei 76<sup>o</sup><sup>4)</sup> schmelzende Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack. Es sublimiert schon bei mäßigem Erwärmen und siedet bei 275<sup>o</sup> unter teilweiser Zersetzung, unter 10 mm Druck geht es bei 192<sup>o</sup> über<sup>5)</sup>. Es ist selbst in heißem Wasser kaum löslich, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und Petroläther. In Natriumcarbonat ist es in der Kälte unlöslich. Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien löst es sich zu Salzen der entsprechenden Oxysäure, der Alantsäure, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>OHCOOH, auf; aus diesen Lösungen fällt beim Ansäuern mit Mineralsäure wieder das Lacton aus. Charakteristische Derivate des Alantolactons sind das Monochlorhydrat, Smp. 117<sup>o</sup>, das Monobromhydrat, Smp. 106<sup>o</sup>, das Dichlorhydrat, Smp. 127 bis 134<sup>o</sup>, und das Dibromhydrat, Smp. 117<sup>o</sup>.

<sup>1)</sup> Mit dem Namen Helenin werden nicht weniger als drei verschiedene Körper bezeichnet. Gerhardt [Annal. de Chim. et Phys. II. 72 (1839), 163 u. III. 12 (1844), 188; Liebigs Annalen 34 (1840), 192 u. 52 (1844), 389] nannte sein allerdings noch unreines Alantolacton Helenin und Kallen [Berl. Berichte 6 (1873), 1506; vgl. auch Kallen, Über Alantolacton und die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Lactone, Inaug.-Dissert. Rostock, 1895] versteht darunter einen Körper, der neben Alantolacton in geringer Menge im Alantöl vorkommt. Endlich wird das in der Alantwurzel enthaltene Inulin manchmal auch Helenin genannt. Das Helenin des Handels ist fast reines Alantolacton.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 9 (1876), 154.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 285 (1895), 349.

<sup>4)</sup> Die Handelspräparate schmelzen meist schon etwas niedriger.

<sup>5)</sup> Bredt u. Posth, Liebigs Annalen 285 (1895), 349.