© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at



Fig. 3. Genetische Spirale eines idealen *Galium*-Stengels mit $^2/_5$ Stellung, vergl. Fig. 2.

„ 4—7. Die vier ersten Querschnitte durch den Vegetationspunkt des gedrehten Stengels. Die Buchstaben bezeichnen die in $^2/_5$ Stellung aufeinander folgenden Glieder. Camerazeichnung $^{45}/_1$.

„ 8. Centraltheil des 35. Querschnitts. *a*, *b*, *c*, *d* vier Riefen des fünfkantigen Stengels: an Stelle der fünften eine Blattanlage. *x* Blattspur; *y* Hauptrippe, *z* Nebenrippe des Hauptblättchens; *u* Gefässverbindung zum nächst unteren Blatte, *t* Rippe des Nebenblättchens, bei *s* ist die Fortsetzung unklar; *r* Verbindung zum nächst höheren Blatte, das bei *c* auftritt und in diesem Schnitte bereits angedeutet ist. Vergl. Fig. 11. Camerazeichnung $^{45}/_1$.

„ 9. Querschnitt durch den Knoten des normalen Stengels.

„ 10. Tangentialschnitt des gedrehten Stengels durch die Blattreihe.

„ 11. Radialer Längsschnitt ebendaselbst.

„ 12. Theil eines Querschnitts, alle vier schematisch. Es bedeutet *a* die Blattreihe, *b* den Stengel, *c* den Holzcylinder desselben, *d* die Blattspur, *e* den achselständigen Zweig, *e'* Knospe oder kleinerer Zweig, *f* Intercellularräume, *g* gürtelförmige Gefässstrangverbindung, *h* Blattrippen, *i* endogene Knospe.

---

# 50. H. Molisch und S. Zeisel: Ein neues Vorkommen von Cumarin.

Eingegangen am 15. Oktober 1888.

## I. Beobachtungen an Ageratum mexicanum Sims.

Von H. Molisch.

Die Zahl derjenigen Pflanzen, bei welchen bisher mit Sicherheit Cumarin nachgewiesen wurde, ist keine grosse[1]). Ich zögere daher nicht, einen neuen Fall zu beschreiben, zumal sich derselbe auf eine allgemein bekannte und in den Gärten allgemein cultivirte Pflanze bezieht.

Die Pflanze, um welche es sich hier handelt, gehört zu den Compositen und heisst *Ageratum mexicanum* Sims., amerikanischer Leberbalsam.

Schon die Art und Weise, wie ich darauf kam, in der genannten

1) Vergl. Husemann. Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. Berlin 1884. S. 1036.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at



Pflanze Cumarin zu vermuthen, verdient mitgetheilt zu werden. Im Frühjahr 1886 fiel mir in einem Garten bei einem Morgens nach einem Spätfrost unternommenen Spaziergange an einer Stelle ein intensiver Cumaringeruch auf. Es war gerade so, als ob man welken Waldmeister oder Ruchgras in grösserer Menge vor sich gehabt hätte. Davon war jedoch weit und breit nichts zu sehen, wohl aber stand in unmittelbarer Nähe ein kleines Kistchen mit *Ageratum*-Stecklingen, die, viel zu früh ins freie Land gestellt, von dem Spätfrost getödtet worden waren und nun im Sonnenschein aufthauten. Von diesen erfrorenen Stecklingen stammte, wie ich mich alsbald überzeugte, der intensive Geruch. Die eben mitgetheilte Beobachtung erregte meine Aufmerksamkeit, denn ich hatte, obwohl ich *Ageratum* seit langer Zeit kenne und vielfach beobachtet habe, nie einen derartigen Geruch an der unversehrten Pflanze wahrgenommen. In der That riecht *Ageratum* im lebenden Zustande niemals nach Cumarin, sondern erst im todten. Der Geruch der frischen Pflanze ist von ganz anderer Art und rührt von einem öligen Körper, vermuthlich einem ätherischen Oel, her.

Lässt man frisch abgeschnittene, beblätterte Sprosse im Zimmer an der Luft liegen, so tritt der Cumarinduft gewöhnlich nach 2 Tagen auf, und zwar dann, wenn die Blätter trocken zu werden beginnen. Ein blosses Welken genügt nicht. Topfpflanzen, denen das Wasser bis zum Welken entzogen wird, behalten ihren ursprünglichen Geruch; der Cumarinduft stellt sich erst ein, wenn die Pflanze in Folge mangelhafter Wasserzufuhr factisch abstirbt.

Rascher kommt man zum Ziele durch Tödten der Blätter in heisser Luft. Werden diese im Luftbade bei einer Temperatur von 60° C. belassen, so duften sie bereits nach $\frac{1}{2}$—1 Stunde deutlich nach Cumarin. Beblätterte Sprosse, die in siedendes Wasser getaucht werden, verlieren momentan den an der frischen Pflanze eigenthümlichen Geruch, ohne jedoch sofort Cumarinduft anzunehmen. Dies geschieht erst nach einiger Zeit

Auch erfrorene Blätter duften nicht unmittelbar nach dem Aufthauen, sondern erst kurze Zeit später.

Aus diesen Beobachtungen geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass freies Cumarin im lebenden *Ageratum* nicht vorkommt, sondern dass dasselbe erst nach dem Absterben der Pflanze gebildet bezw. frei wird.

Die mir bekannten Cumarinpflanzen unterscheiden sich von *Ageratum* dadurch, dass sie sich schon in frischem Zustande durch ihren charakteristischen Duft als solche zu erkennen geben, sie ähneln aber dem *Ageratum* insofern, als sie beim Welken und Eintrocknen gleichfalls stärker duften. Waldmeister riecht bekanntlich frisch nur schwach, welk oder trocken dagegen sehr stark. Dasselbe gilt vom Ruchgras.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at


Wem wäre es noch nicht aufgefallen, dass das frische Gras jenes angenehmen Heu-Geruches entbehrt, der dem gemähten oder abwelkenden in so hohem Grade eigenthümlich ist? Sollte hier nicht etwas ähnliches vor sich gehen wie bei *Ageratum?* Gewiss ist im frischen Waldmeister, im frischen Ruchgras und anderen Cumarinpflanzen im Gegensatze zu *Ageratum* schon freies Cumarin vorhanden, allein dies hindert nicht, dass auch bei diesen Pflanzen während des Eintrocknens nebenbei noch freies Cumarin entsteht. Jedenfalls spricht die auffallende Zunahme des Geruches beim Welken sehr zu Gunsten dieser Ansicht.

Die Hauptmenge des Cumarins kommt bei *Ageratum* in den Blättern vor, die Blüthen scheinen nur Spuren, die Wurzeln gar keines zu enthalten.

## II. Nachweis des Cumarins in den Blättern von Ageratum mexicanum.

Von S. Zeisel.

1 *kg* der frischen, stark, aber nicht nach Cumarin duftenden Blätter wurden mit $4\frac{1}{2}$ *l* destillirten Wassers übergossen und davon 3 *l* abdestillirt. Das Destillat *(A)* und der im Rückstande verbliebene, von den ausgekochten Blättern durch Pressen möglichst getrennte Extract *(B)* wurden getrennt weiter verarbeitet.

Untersuchung von A. In der nach den frischen Blättern riechenden Flüssigkeit schwammen Tröpfchen vermuthlich eines ätherischen Oeles. Ich hätte von diesem einfach durch angefeuchtetes Papier abfiltriren können. Indess fürchtete ich, dass das Oel, wenn mit dem Wasserdampf Cumarin übergegangen war, von diesem zurückhalten könnte. In der, wie sich zeigen wird, auch zutreffenden Voraussetzung, dass das Oel mit Wasserdampf leichter flüchtig sei als das Cumarin, beseitigte ich dasselbe daher durch eine Art fractionirter Destillation.

Die gesammte Flüssigkeit wurde zur Hälfte, das Destillat dieser Operation abermals zur Hälfte abdestillirt, und dies mit den nachfolgenden Destillaten so oft wiederholt, bis das letzte nur mehr 20 *ccm* betrug. Alle Rückstände waren nun ölfrei und enthielten alles Cumarin, ausser dem, welches mit den letzten 20 *ccm* übergegangen war. Das letzte Destillat enthielt alles Oel — etwa 0,3 *ccm* — und in seinem wässerigen Antheile etwas Cumarin, welches nicht verloren ging, da ich ihn vermittels der Pipette vom Oele trennte und zu den vereinigten Rückständen hinzufügte. Diese aber wurden erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt und gaben an ihn alles etwa vorhandene Cumarin ab. Der Aether hinterliess einen anfangs öligen Rückstand, welcher im Verlaufe eines Tages fast ganz zu farblosen nadelförmigen, oder

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at



prismatischen Krystallen erstarrte, die sich im Geruche und allen anderen Eigenschaften als Cumarin erwiesen.

Von einer geringen Spur noch anhängenden Oeles vollkommen durch mehrmaliges scharfes Pressen zwischen Papier befreit, schmolz die Substanz zwischen 68 und 69° C., während der Schmelzpunkt des Cumarins sich mit 67° angegeben findet.

In kaltem Wasser war die Verbindung nur wenig löslich, in heissem löste sie sich reichlicher und schied sich aus der warmen Lösung beim Erkalten in Form von Oeltröpfchen ab, die allmählich zu schönen Nädelchen erstarrten.

Der Körper reagirte neutral, wurde von Natriumcarbonatlösung in der Kälte gar nicht, von kalter Kalilauge schwer, von heisser leicht aufgenommen. Als die kalische Lösung längere Zeit gekocht wurde, zeigte sie im durchfallenden Lichte gelbe Farbe, im auffallenden eine auch in sehr grosser Verdünnung deutlich erkennbare grüne Fluorescenz.

Nach dem Schmelzen einer kleinen Menge des Körpers mit Aetznatron, Ansäuern der gelösten Schmelze mit Schwefelsäure und Destilliren konnte dem Destillate eine krystallinische, in der Wärme schwer lösliche Säure vom Schmelzpunkt 152—154° isolirt werden, deren wässrige Lösung eine schöne violette Eisenchloridreaction zeigte. Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dass Salicylsäure gebildet worden war, deren Schmelzpunkt mit 155—156° C angegeben wird.

Wiewohl diese Beobachtungen zusammengenommen bereits ausser Frage stellen, dass in der so aus *Ageratum* abgeschiedenen Verbindung Cumarin vorlag, habe ich dennoch einen Theil der aus Wasser umkrystallisirten Substanz der Elementaranalyse unterworfen. Die Verbindung zeigte sich, wie nicht anders erwartet wurde, auch in der Zusammensetzung mit Cumarin identisch.

0,2027 *g* exsiccatortrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,5438 *g* $CO_2$ und 0,0776 *g* $H_2O$.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9 H_6 O_2$ |
|---|---|---|
| C . . . . . | 73,17 | 73,29, |
| H . . . . . | 4,25 | 4,11, |

Untersuchung von B. Zwenger und Bodenbender[1]) haben gefunden, dass der Steinklee nicht, wie man vorher geglaubt hat, Cumarin, sondern „melilotsaures Cumarin“ $C_9 H_6 O_2$, $C_9 H_{10} O_3$ enthalte, welches sehr leicht durch Erhitzen oder durch Einwirkung von Ammoniak in Melilotsäure und Cumarin gespalten wird. Wenn *Ageratum* diese oder eine ähnliche Verbindung enthielte, so müsste dieselbe in dem oben mit B bezeichneten, heiss bereiteten wässerigen

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. 126. p. 257.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at



Extracte zu finden, oder, falls sie durch das anhaletend Kochen mit Wasser in Cumarin und die zugehörige Säure zerlegt wird, müsste wenigstens die letztere in B. vorhanden sein.

Der an sich schon sauren Flüssigkeit wurde daher durch Aether alles in diesem Lösliche entzogen und die enthaltene ätherische Lösung nach dem Einengen mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, welche alle in Aether gegangenen Säuren aufnehmen musste. Der Aether hinterliess nun nach dem Verdunsten abermals Cumarin, welches in der oben beschriebenen Weise als solches erkannt wurde. Die Menge dieses und des aus A. abgeschiedenen Cumarins betrug zusammen 0,6 *g*.

Die Natriumcarbonatlösung gab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure an Aether ein Gemisch von sauren Substanzen ab, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als gelblich gefärbter Syrup zurückblieb, in welchem farblose Krystalle eingebettet waren. Auf die Untersuchung der syrupösen Säure oder Säuren konnte wegen ihrer geringen Menge und ihrer die Reinigung erschwerenden Eigenschaften nicht eingegangen werden. Die krystallinische Säure hingegen konnte durch mehrmaliges scharfes Abpressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus heissem Wasser von leichter löslichen Beimengungen befreit und so in Form schwach gelblich gefärbter, in kaltem Wasser schwer löslicher Kryställchen erhalten werden. Sie schmolz bei 199° bis 200° C. Von Natriumcarbonatsolution wurde sie zu einer gelben, schöngrün fluorescirenden Flüssigkeit gelöst. Diesen Eigenschaften zufolge muss die Substanz als Ortho-Cumarsäure angesprochen werden, für welche sich der Schmelzpunkt 207—208° angegeben findet. Von dieser Säure wurden nur wenige Milligramme erhalten.

Ob die Orthocumarsäure als solche in der Pflanze enthalten ist, oder ob die kleine Menge, die ich zu Gesicht bekam, nicht vielleicht während der Präparation durch Wasseraufnahme aus ihrem lactonartigen Anhydride, dem Cumarin, gebildet wurde, lasse ich unentschieden. Gegen die letzte Annahme spricht vielleicht der Umstand, dass bis jetzt nicht bekannt geworden ist, dass blosses Kochen mit Wasser oder die Berührung mit kalter Natriumcarbonatlösung eine derartige Hydratisirung des Cumarins zur Folge hat.

Dass aber das Cumarin im *Ageratum* wenigstens der Hauptmenge nach nicht etwa als dem „melilotsauren Cumarin“ analog vorzustellendes orthocumarsaures Cumarin vorhanden ist, darf aus der relativ viel zu geringen Menge, in welcher die *o*-Cumarsäure aufgefunden wurde, geschlossen werden. Auf andere, als die angeführten Verbindungen, wurde nicht eingehend geprüft. Ich will nur nebenher noch erwähnen, dass der wässerige Extract der *Ageratum*-Blätter eine alkaloidartige Substanz enthält, welche durch Phosphorwolframsäure und auch durch Kaliumperjodid gefällt wird.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at



Das Ergebniss dieser kleinen gemeinsamen Untersuchung lässt sich folgendermassen knapp ausdrücken:

1. Aus den Blättern von *Ageratum mexicanum* Sims. lassen sich ansehnliche Mengen von Cumarin gewinnen.
2. Es ist mit ziemlicher Gewissheit anzunehmen, dass das Cumarin nicht in der lebenden Pflanze als solches praeexistirt, sondern erst nach dem Tode aus irgend einer leicht zersetzlichen Verbindung gebildet wird.

Pflanzenphysiol. u. 2. chem. Institut der Wiener Universität.

---

## 51. M. Möbius: Berichtigung zu meiner früheren Mittheilung über eine neue Süsswasserfloridee.

Eingegangen am 18. October 1888.

Im vorigen Jahre habe ich eine neue Süsswasserfloridee unter dem Namen *Askenasya polymorpha* publicirt[1]), indem ich dabei bemerkte, dass noch mehrere Punkte in dem Entwickelungsgange dieser sich aus so verschiedenartigen Theilen zusammensetzenden Alge einer weiteren Untersuchung bedürften. Die in diesem Jahre wieder aufgenommene Beobachtung jener Pflanze hat mich nun zu der Einsicht geführt, dass meine früheren Angaben über den Zusammenhang der fädigen Bestandtheile und der kleinzelligen Gewebekörper auf Irrthum beruhten, so dass ich die Bedenken, welche ich in privater Mittheilung von einigen Algologen nach und nach erfuhr, und deren Meinung, dass jene Gewebepolster einer *Cyanophycee* angehörten, für richtig anerkennen muss. Ich glaube nämlich jetzt auch, dass es sich bei den betreffenden Algenkörpern um die allerdings ziemlich seltene und mir vorher aus eigener Anschauung nicht bekannte *Oncobyrsa rivularis* MENGH. handelt. Da ich durch die Freundlichkeit des Herrn Dr. NORDSTEDT in Stand gesetzt wurde, Material der genannten Alge, welches HANSGIRG in Böhmen gesammelt hatte, mit meiner auf *Aneura* wachsenden Alge zu vergleichen, so ist mir die Uebereinstimmung beider sogar nicht mehr zweifelhaft, besonders nach dem Befunde in diesem Sommer. Im vorigen Jahre nämlich waren meist nur sehr kleine Anfänge des

1) Diese Berichte. 1887, Bd. V, p. LVI—LXV, Taf. XIV.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft

Jahr/Year: 1888

Band/Volume: 6

Autor(en)/Author(s): Zeisel S., Molisch Hans

Artikel/Article: Ein neues Vorkommen von Cumarin. 353-358