

575. A. Peratoner und A. Tamburello: Identität der Larixinsäure Stenhouse's mit Maltol.

(Eingeg. am 1. October 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Im Jahre 1861 gewann Stenhouse¹⁾ aus Lärchenrinde durch Ausziehen mit warmem Wasser und darauffolgende Destillation der wässrigen Lösung eine krystallisirte Substanz von phenolartigem Charakter, welcher er den Nameu Larixinsäure oder Larixin, und, den Analysen nach, die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ beilegte.

Charakteristisch ist für diese Körper nach Stenhouse sein Verhalten gegen Eisenoxydsalze, weil auch Spuren derselben eine beständige und intensive, purpurrothe Färbung hervorrufen. Diese und auch andere Eigenschaften liessen uns vermuten, dass höchstwahrscheinlich die Larixinsäure mit Maltol, dem von Brand²⁾ und Kiliani³⁾ isolirten, flüchtigen Körper $C_6H_6O_3$, welcher sich beim Rösten des Malzes bildet, identisch sein könne. Hat doch bereits Feuerstein⁴⁾ in den Nadeln einer anderen Conifere, der Edeltanne, die Gegenwart von Maltol nachgewiesen! Wir haben deshalb neuerdings die Larixinsäure aus der Rinde des Lärchenbaumes dargestellt und unsere Vermuthung bestätigen können.

Das Ausgangsmaterial, welches wir der Güte des Hrn. V. Conigliaro, Holzhändler in Palermo, verdanken, stammte aus Val Cadore in Welsch-Tirol und war, wie wir gleich bemerkten, nicht so reich an Larixin als das von Stenhouse benutzte. Wir schlugen darum bei der Darstellung nicht den von diesem Forscher angegebenen Weg, sondern genau denjenigen ein, welchen Brand, Kiliani und Feuerstein zur Gewinnung des Maltols verfolgt hatten.

Es wurden je 2 kg zerkleinerte Lärchenrinde mit der 4-fachen Menge Wasser 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit durch ein Colirtuch und dann durch Papier filtrirt und die Rückstände abgepresst. Der wässrige Auszug wurde nun 3 Mal auf der Maschine etwa 4 Stunden mit dem halben Volumen Chloroform geschüttelt, wobei das Schlendern nicht schadet, wenn man in der letzten Stunde den Apparat langsam gehen lässt, weil sich dann das feinzerteilte Chloroform wieder zu klarer Flüssigkeit vereinigt. Die Chloroformlösungen hinterliessen bei der Destillation rothbraune, krystallinische Rückstände, welche viel Harz enthielten und behufs weiterer Reinigung zuerst aus etwa $2\frac{1}{2}$ Theilen 50-proc. Alkohol um-

1) Philosoph. Transact. for 1861; Ann. d. Chem. **123**, 191.

2) Diese Berichte **27**, 806 [1894]. 3) Diese Berichte **27**, 3115 [1894].

4) Diese Berichte **34**, 1804 [1901].

krystallisirt, getrocknet und dann im Vacuum, bei der Temperatur der Toluoldämpfe sublimirt wurden. Während das Harz dabei fast ganz zurückblieb, waren die sublimirten Krystalle von einem farblosen Oele durchtränkt, welches durch scharfes Abpressen grösstentheils beseitigt werden konnte. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel und Sublimation im Vacuum wurde die Substanz analysenrein erhalten, jedoch haftete ihr noch ein leichter, harziger, brenzlicher Geruch an, den bereits Stenhouse an seiner Larixinsäure bemerkt hatte und welcher durch weitere Sublimation nicht zu beseitigen ist, wohl aber, wenn man derselben noch eine dritte Krystallisation vorausgehen lässt.

Offenbar verleihen Spuren des flüchtigen Oeles der Substanz diesen Geruch; der Gegenwart dieses Oeles ist auch die Differenz im Schmelzpunkt zuzuschreiben, welchen Stenhouse bei 153° fand, während unser 3 Mal krystallisirtes und sublimirtes Präparat sich scharf bei 159° verflüssigte, genau wie dies für das Maltol angegeben ist. Wurde hingegen unser, nach einmaliger Krystallisation und Sublimation abgepresstes Product nur weiter sublimirt, so behielt es den Schmp. 153°.

$C_6H_6O_3$. Ber. C 57.13, H 4.76.

Gef. » 56.93, » 4.85.

Gef. Brand » 57.20, » 5.10.

Gef. Feuerstein » 57.51, » 5.10 (Mittel).

$C_{10}H_{10}O_5$. Gef. Stenhouse » 57.09, » 5.06 (Mittel).

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessiglösung bestätigte die Formel $C_8H_8O_3$:

Ber. 126. Gef. 114, 115. Brand gef. 119.

Benzoylderivat. Dasselbe wurde mittels der Pyridiummethode dargestellt, indem wir zur Lösung unseres Präparates in 10 Theilen der Base unter Kühlung 1 Molekül Benzoylchlorid zutropften und dann die Lösung 1 Stunde lang stehen liessen. Das mit Wasser ausgefällte Reactionsproduct hatte nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol (90-proc.) den Schmp. 115°. (Kiliani 115—116°; Feuerstein 114—115°)

$(C_6H_5O_3)C_7H_5O$. Ber. C 67.82, H 4.35.

Gef. » 67.92, » 4.48.

Was die übrigen Eigenschaften der Larixinsäure betrifft, so decken sie sich ebenfalls vollständig mit denen des Maltols. Kleine Abweichungen, die sich in der Abhandlung von Stenhouse finden, haben wir als nicht zutreffend erkannt. So wird an genanntem Orte die von Ferri-Salzen hervorgerufene Färbung als tiefpurpurn und derjenigen von meconsaurem Eisen sehr ähnlich bezeichnet, während sie für Maltol

als röthlich-violet und der Salicylsäurereaction gleichend angegeben ist. Wir haben nun gefunden, dass, wenn man zur Lösung unseres Präparates eine Spur Eisenchlorid hinzufügt, in der That die hochrothe Färbung auftritt, wie sie für Meconsäure charakteristisch ist, dass diese aber bei einem Ueberschusse des Reagenses sofort in violet umschlägt. Es scheint demnach, dass Stenhouse eine concentrirte Lösung von Maltol untersuchte und wenig Reagens anwandte.

Für Larixinsäure ist ferner verzeichnet, dass sie »bei Behandlung mit dem Trommer'schen Reagens Kupferoxyd nicht reducirt«. Da Maltol jedoch beim Kochen Fehling'sche Lösung reducirt, haben wir den Versuch mit unserem Präparate wiederholt und gefunden, dass dasselbe in der Kälte ohne Einwirkung ist, bei anhaltendem Kochen aber langsam rothes Kupferoxydul ausscheidet. Es verhält sich dabei genau wie die Derivate der Meconsäure, speciell wie Pyromeconsäure.

Die Identität der Larixinsäure mit Maltol steht mithin ausser Zweifel. Wir lassen eine Uebersicht über die Eigenschaften dieser Substanzen folgen.

	Larixinsäure	Maltol
Krystallisation . . .	lange Nadeln (Alkohol)	lange Nadeln (Alkohol)
Geruch	{(unrein) brenzlich {(rein) —	(unrein) caramelartig (rein) —
Schmelzpunkt . . .	159°, sublimirt	159°, sublimirt
Benzoylderivat . . .	Schmp. 115°	Schmp. 115--116°
Silbernitrat, ammon.	reducirt	reducirt
Fehling'sche Lös. .	reducirt beim Kochen	reducirt beim Kochen
Kalilauge	löst, wird gelb	löst, bräunt sich
Alkalisalze	von Kohlensäure zersetzt	von Kohlensäure zersetzt
Ammoniumsalz . . .	verliert Ammoniak beim Kochen	verliert Ammoniak beim Kochen
Salpetersäure . . .	zerstört	zerstört
Eisenchlorid	violette Färbung	violette Färbung

Nach Uebereinkunft mit Prof. Kiliansi in Freiburg beabsichtigen wir, uns mit der Constitution des Maltols zu befassen, und bitten die Fachgenossen, uns dieses Feld überlassen zu wollen.

Palermo. Chem. Institut der Universität. August 1903.