

Abbau von Dimethyl-naphthazarin.

3 g heteronuclear disubstituiertes Naphthazarin, dargestellt durch Kondensation von Toluhydrochinon mit Citraconsäure-anhydrid, ergaben bei analoger Behandlung mit Ozon und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes eine in gelben Schuppen krystallisierende Substanz vom Schmp. 165° (unkorr.) (V).

Zur Analyse wurde bei 25° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. 4.938 mg Sbst.: 9.995 mg CO₂, 1.960 mg H₂O.

C₁₁H₁₀O₆. Ber. C 55.44, H 4.23.

Gef. „ 55.23, „ 4.44.

295. K. Brand und A. Lohmann: Beitrag zur Kenntnis des roten Farbstoffs der Alkannawurzel.

(Eingegangen am 1. Juli 1935.)

Mit dem roten Farbstoff der Wurzel von *Alkanna tinctoria* haben sich in den letzten Jahren H. Raudnitz und Mitarbeiter¹⁾, ferner H. Dieterle und Mitarbeiter²⁾, sowie auch Mangesh V. Betrabet und Gopâl Chandra Chakravarti³⁾ beschäftigt, und vor einigen Wochen erschien eine kurze Mitteilung über das Alkannin von H. Brockmann und H. Roth⁴⁾ in den „Naturwissenschaften“.

In ihrer letzten Arbeit teilen H. Raudnitz und E. Stein⁵⁾ mit, daß ihnen die Darstellung von reinem, in kupferbronzenen, feinen Nadelchen krystallisierendem Alkannin vom Schmp. 109° aus „Alkannin (Indicator pro analysi von E. Merck)“ über eine mit Hilfe von Nickelacetat bereitete dunkelblaue Nickelverbindung gelungen sei. Die als Alkannin angesprochene Verbindung vom Schmp. 109° wurde durch Zerlegen der gereinigten dunkelblauen Nickelverbindung mit methylalkohol. Salzsäure erhalten; sie enthielt nach den Beobachtungen von H. Raudnitz und E. Stein⁵⁾ eine Methoxygruppe. Nach H. Brockmann und H. Roth⁴⁾ hat Alkannin die Formel C₁₆H₁₆O₆, schmilzt bei 149° (148°), ist optisch aktiv und stellt den linksdrehenden Antipoden des rechtsdrehenden Shikonins von R. Majima und C. Kuroda⁶⁾ dar. Sowohl das von Brockmann und Roth, nach uns nicht näher bekanntem Verfahren dargestellte Alkannin, als auch das Shikonin gehen nach den Beobachtungen von Brockmann und Roth beim Behandeln mit methylalkohol. Salzsäure in die optisch inaktive Methoxyverbindung C₁₇H₁₈O₆ vom Schmp. 105° (107°) über. Demnach enthält also Alkannin keine Methoxygruppe, sie wurde ihm vielmehr beim Behandeln des Alkanna-Farbstoffs mit methylalkohol. Salzsäure zugeführt.

Wir⁷⁾ haben schon vor mehreren Jahren sowohl aus der Alkannawurzel, als auch aus Merckschem Alkannin (Indicator pro analysi) mit Hilfe von

¹⁾ B. **64**, 1835 [1931], **65**, 159 [1932], **67**, 1955 [1934].

²⁾ B. **64**, 2086 [1931].

³⁾ C. **1933**, II 3136.

⁴⁾ Naturwiss. **23**, 246 [1935]; s. a. Angew. Chem. **48**, 328 [1935].

⁵⁾ B. **67**, 1955 [1934].

⁶⁾ Acta phytochim. (Tokyo) **1**, 43 [1922]; C. **1922**, III 677.

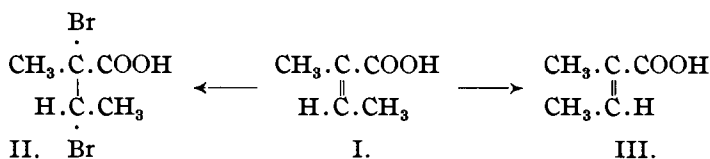
⁷⁾ Sitz.-Ber. Ges. Beförder. d. Naturwiss. Marburg **65**, 146 [1930]; A. Lohmann, Dissertat., Marburg 1932.

Kupferacetat eine Kupferverbindung des Alkanna-Farbstoffs, deren Analyse auf die Formel $C_{21}H_{20}O_6Cu$ oder $C_{20}H_{20}O_6Cu$ stimmte, als rotviolettes Pulver gewonnen, welches durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen Kupferacetat und durch Extraktion mit Benzol von fremden, wachs-artigen und anderen Verbindungen befreit wurde. Diese Kupferverbindung wurde mit Äther angeschüttelt und durch vorsichtigen Zusatz von 25-proz. Salzsäure zerlegt, wobei der in Freiheit gesetzte Farbstoff vom Äther aufgenommen wurde. Der ätherische Auszug hinterließ ein leuchtend rotes Öl, das bisher auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sowohl dieses rote Öl, als auch die Kupferverbindung erwiesen sich sowohl bei unseren früheren, als auch bei den von uns nach dem Erscheinen der Arbeit von Raudnitz und Stein⁵⁾ sofort wiederholten Versuchen als frei von Methoxyl.

Zum Vergleich haben wir auch noch sowohl aus Alkannin „Merck“ (Indicator pro analysi), als auch aus dem von uns früher über die Kupferverbindung dargestellten roten Öl die dunkelblaue Nickelverbindung nach den Angaben von Raudnitz und Stein dargestellt. Diese Nickelverbindungen gaben nach dem Zerlegen mit Äther und Salzsäure gleichfalls das schon früher erhaltene rote Öl, welches sich ebenso wie die Nickelverbindung selbst als frei von Methoxyl erwies.

Der als Kupfer- und Nickelverbindung abgeschiedene Farbstoff der Alkannawurzel enthält mithin nach unseren Befunden, die mit denen von H. Brockmann und H. Roth übereinstimmen, keine Methoxylgruppe.

Der aus der Kupferverbindung erhaltene rote, ölige Farbstoff zeigte aber noch ein anderes, bisher von keiner Seite beschriebenes Verhalten, über das kurz berichtet sei: Bereits bei unseren ersten Versuchen, als wir den aus Alkannawurzel durch Extraktion erhaltenen roten, öligen Farbstoff zur Reinigung mit Kalilauge behandelt hatten, beobachteten wir beim Ansäuern der erhaltenen blauen alkalischen Lösung das Auftreten eines unangenehmen, stechenden Geruchs. Um den Träger dieses Geruchs zu ermitteln, wurde die blaue alkalische Lösung vorsichtig angesäuert, der ausgeschiedene braunrote Farbstoff abgesaugt und das Filtrat nach dem Neutralisieren mit Soda auf dem Wasserbade eingedampft. Der Eindampfrückstand gab bei der Destillation mit 50-proz. Schwefelsäure — später wurde Phosphorsäure angewandt — ein Destillat, dem mit Äther eine bei 45° schmelzende, ungesättigte Säure entzogen werden konnte, die sich auf Grund ihrer Zusammensetzung, $C_5H_8O_2$, und ihres Verhaltens als Angelicasäure (I) erwies. Sie gab mit Brom die α,β -Dibrom- α -methyl-buttersäure (II) vom Schmp. 86° und lagerte sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300° in die bei 64.5° schmelzende Tiglinsäure (III) um.



Das aus der gereinigten Kupferverbindung erhaltene rote Öl lieferte bei gleicher Behandlung ebenfalls Angelicasäure.

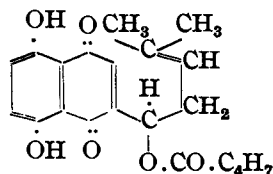
Es ist nicht anzunehmen, daß die Angelicasäure lediglich ein in der Alkannawurzel vorkommender Begleiter des roten Farbstoffs ist, der über die Kupferverbindung als Verunreinigung in das rote Öl gelangt ist. Weder die Alkannawurzel⁶⁾ selbst, noch der Roh-extrakt (auch nicht das Alkannin, Indicator pro analysi, von Merck), noch die Kupferverbindung und das aus dieser abgeschiedene rote Öl gaben bei der Destillation mit Wasserdampf Angelicasäure. Diese wurde aber sofort erhalten, wenn die Wasserdampf-Destillation in Gegenwart von Schwefelsäure (und zwar mit oder ohne vorherige Behandlung mit Kalilauge) durchgeführt wurde.

Der aus der Alkannawurzel über die Kupferverbindung erhaltene ölige Farbstoff wurde zur weiteren Reinigung mit Kupferacetat nochmals in die Kupferverbindung übergeführt und diese wiederum mit viel heißem Wasser gewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahiert. Sie gab beim Behandeln mit Äther und Salzsäure wiederum ein leuchtend rotes Öl, das sich auch in kaltem Erdnußöl sofort löste. Die Elementaranalysen und Molekulargewichts-Bestimmungen des roten Öls aus verschiedenen Arbeitsgängen ergaben gut übereinstimmende Werte, aus denen sich für das rote Öl die Formeln $C_{21}H_{22}O_6$ oder aber $C_{20}H_{22}O_6$ ableiten ließen.

Bei der „quantitativen“ Spaltung des roten Öls mit Kalilauge wurden 27.8 und 27.5% als Angelicasäure berechnete flüchtige Säure erhalten. Legt man unter Berücksichtigung der Arbeit von Brockmann und Roth für das rote Öl die Formel $C_{21}H_{22}O_6$ zugrunde, so sollte 1 Mol. dieses Öls 1 Mol. (d. s. 27.03%) Angelicasäure liefern. Der nach Abspaltung der Angelicasäure übrig bleibende Farbstoff würde die Formel $C_{21}H_{22}O_6 - C_5H_6O = C_{16}H_{16}O_5$ haben, welche mit der von H. Brockmann und H. Roth für Alkannin angegebenen Formel übereinstimmen würde. Mithin enthält die Alkannawurzel das von H. Brockmann und H. Roth⁴⁾ in krystallisiertem Zustande dargestellte Alkannin als Ester der Angelicasäure. Der Ester ist auch gegen verd. Lauge sehr unbeständig; er wurde schon durch 0.5-proz. Kalilauge zerlegt.

Wie Rikô Majima und Chika Kuroda⁶⁾ angeben, kommt auch das Shikonin als Ester, und zwar als Monoacetyl-shikonin, in der Wurzel von Lithospermum Erythrorhizon vor.

Welche der Hydroxylgruppen des Alkannins verestert ist, kann noch nicht gesagt werden, vielleicht kommt dem natürlichen Angelicasäure-ester des Alkannins folgende Formel zu:



wobei die von H. Brockmann und H. Roth aufgestellte Formel zugrunde gelegt ist.

⁶⁾ Alkannawurzel liefert bei der Wasserdampf-Destillation lediglich eine geringe Menge flüchtiger Säure; Angelicasäure konnte aus dem Destillat nicht isoliert werden.

Beschreibung der Versuche.

Extraktion der Alkannawurzel.

Die zerkleinerte Alkannawurzel wurde im Perkolator mit gereinigtem Petroläther vom Sdp. 28—40° so lange ausgezogen, bis der ablaufende Petroläther fast farblos war. Er wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand noch einige Stunden auf 100° bis zur völligen Entfernung des Petroläthers erwärmt. Die Ausbeute an Roh-extrakt, der eine salben-artige, tief dunkelrote Masse mit metallglänzender Oberfläche bildete, die bei 85—90° dünnflüssig wurde, betrug 3.7—3.8%.

Herstellung der Kupferverbindung und des öligen Farbstoffs.

Zunächst wurde der Roh-extrakt mit der gleichen Menge absol. Äther zu einem dünnen, gleichmäßigen Brei angerührt und dieser durch ein Filter gegossen. Der Filter-Rückstand wurde mit der gleichen Menge Äther ausgewaschen und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade vom Äther befreit. Das zurückgebliebene tiefrote, dickflüssige Öl, welches beim längeren Stehen in eine dickflüssige, zähe Masse überging, aus der sich nach 2-tägigem Stehen noch Flocken abschieden, wurde folgendermaßen weiterbehandelt: Die Lösung von 10 g des gereinigten Extraktes in 300 ccm Benzol wurde mit 100 ccm einer wäßrigen, heiß gesättigten Kupferacetat-Lösung und 1 ccm Eisessig gemischt und auf dem Wasserbade am Rückfluß-Kühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit schieden sich violette Flocken der Kupferverbindung ab, die nach 1-stdg. Kochen durch Absaugen von der noch heißen, braunen Benzol-Lösung und von der unverbrauchten Kupferacetat-Lösung abgetrennt wurden. Die Kupferverbindung wurde zunächst mit 200 ccm Wasser und 1 ccm Eisessig so lange auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler erhitzt, bis kein Benzol mehr überging. Die nun zu großen, violetten Brocken zusammengeballte Kupferverbindung wurde abgesaugt, mit heißem Wasser gründlich gewaschen und bei 100° getrocknet. Die spröden Krusten wurden vorsichtig, um das Stäuben zu vermeiden, gepulvert, mit 100 ccm Benzol aufgekocht und schließlich im Soxhlet-Apparat so lange (15—20 Stdn.) mit Benzol extrahiert, bis die anfänglich braune Benzol-Lösung farblos abließ.

Die bei 100° getrocknete Kupferverbindung (9 g) wurde mit 50 ccm Äther angeschüttelt und nach und nach mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt. Sofort nach Zugabe färbte sich der Äther intensiv rot, und nach spätestens 6 Stdn. war bei häufigem Umschütteln die Zerlegung der Kupferverbindung beendet. Die rote ätherische Schicht wurde von der wäßrigen Flüssigkeit abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und 24 Stdn. über Natriumsulfat getrocknet. Sie hinterließ nach dem Abdestillieren 7.2 g eines tiefroten, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssigen Öls, welches auch beim Stehen in der Kälte während des Winters 1930/31 nicht erstarrte und auch heute noch keine Ansätze zur Krystallisation zeigt. Das tiefrote Öl hatte schwach aromatischen Geruch, löste sich in fetten Ölen und den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte außerordentlich leicht und beim gelinden Erwärmen auch in Alkohol und in niedrig siedendem Petroläther.

Nach H. Raudnitz, L. Redlich und F. Fiedler¹⁾ soll in dem mit Alkali erhaltenen Farbstoff 1—2% Stickstoff nach den Methoden von

Dumas, von Kjeldahl und von Varrentrapp und Will nachweisbar sein, welche aus einer dem Farbstoff hartnäckig anhaftenden stickstoffhaltigen Verunreinigung stammen soll. In dem über die Kupferverbindung gewonnenen roten Öl konnte weder nach Lassaigue, noch nach Kjeldahl Stickstoff sicher nachgewiesen werden.

0.5579 g Sbst.: 1.81 n_{70} -HCl = 0.065 % N.

Analyse des Farbstoffs.

Für die Analyse wurde das rote Öl in der eben beschriebenen Weise wieder in die Kupferverbindung zurückverwandelt und diese sorgfältig durch Waschen mit Wasser und Extraktion mit Benzol gereinigt. Der aus dieser mit Äther und Salzsäure erhaltene ölige Farbstoff wurde zur restlosen Entfernung des Äthers und der Feuchtigkeit mehrere Tage unter vermindertem Druck über Paraffin und Phosphorpentoxyd bei 15—20° getrocknet.

a) Stickstoff-Bestimmung Nach Lassaigue: negativ, nach Kjeldahl: 0.9248 g Sbst.: 0.11 ccm n_{70} -HCl = 0.002 % N.

b) Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung: Die Analysen wurden ausgeführt von Proben aus vier verschiedenen Arbeitsgängen.

Nr.	Sbst.	CO ₂	H ₂ O	% C	% H
1	4.514 mg	11.190 mg	2.455 mg	67.61	6.09
	3.906 mg	9.675 mg	2.150 mg	67.55	6.16
2	0.2468 g	0.6116 g	0.1365 g	67.58	6.19
	0.2256 g	0.5589 g	0.1252 g	67.57	6.21
3	0.1837 g	0.4572 g	0.1019 g	67.88	6.21
	0.1743 g	0.4342 g	0.0960 g	67.94	6.16
4	0.2162 g	0.5362 g	0.1152 g	67.64	5.96
	0.2251 g	0.5597 g	0.1237 g	67.81	6.15

C₂₁H₂₂O₈ (370.18). Ber. C 68.07, H 5.99.

C₂₀H₂₂O₈ (358.18). „ „ 67.01, „ 6.19.

Mittel aus 1—4 Gef. „ 67.70, „ 6.14.

c) Molekulargewichts-Bestimmung: Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunkts-Erniedrigung fanden ebenfalls Proben verschiedener Arbeitsgänge Anwendung. 1) 0.3544 g, 0.5382 g Sbst. in 17.1 g Benzol; Δ : = 0.309°, 0.467°. Gef. Mol.-Gew. 342, 344. — 2) 0.3426 g, 0.6955 g Sbst. in 18.5 g Benzol; Δ : = 0.271°, 0.559°. Gef. Mol.-Gew. 349, 343. — 3) 0.0225 g Sbst. in 0.1023 g Menthol; Δ : = 6.9°. Gef. Mol.-Gew. 395.

C₂₁H₂₂O₈. Ber. Mol.-Gew. 370.18.

C₂₀H₂₂O₈. „ „ 358.18.

Gef. „ 345 (Mittel), 395.

d) Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff: 0.1283 g, 0.1555 g Sbst.: 15.1 (6°, 745 mm), 20.7 ccm (16°, 749 mm) Methan = 14.48 ccm, 19.27 ccm (0°, 760 mm) Methan.

C₂₁H₂₀O₄(OH)₂. Ber. 2OH 9.19.

C₂₀H₂₀O₄(OH)₂ „ „ 9.5.

Gef. „ 8.62, 9.47.

e) Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel: 0.2781 g Sbst. wurden zur Prüfung auf Methoxylgruppen 2 Stdn. mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96$) in der üblichen Weise erhitzt. Eine Abscheidung von Jodsilber in der Vorlage fand nicht statt.

Analyse der Kupferverbindung: Für die Analyse wurde die Kupferverbindung aus dem über die Kupferverbindung gereinigten roten Öl in der oben beschriebenen Weise dargestellt. Sie wurde mit Wasser so lange gewaschen, bis in diesem keine Kupfer-Ionen nachweisbar waren, und nach

dem Trocknen mit Benzol im Soxhlet-Apparat (Hülse aus gehärtetem Papier!) erschöpfend extrahiert. Die Kupferverbindung bildete ein rotviolettes Pulver, das sich in Pyridin mit blauer Farbe löste.

a) Kupferbestimmung. 1) Beim vorsichtigen Glühen der Kupferverbindung im Tiegel verflüchtigte sich zuerst eine widerlich riechende Säure, und dann trat unter Ausstoßen von rotbraunen Dämpfen Verkohlung ein. 0.3909 g, 0.2877 g Stbst.: 0.0724 g, 0.0530 g CuO. — 2) Die Kupferverbindung wurde mit Äther und Salzsäure zerlegt und das Kupfer in der wäßrigen Lösung als Kupfer(I)-sulfid bestimmt. 1.8384 g, 1.9236 g Stbst.: 0.3444 g, 0.3600 g Cu₂S.

C₂₁H₂₀O₆Cu (431.71). Ber. Cu 14.72.

C₂₀H₂₀O₆Cu (419.73). „ „ 15.14.

Gef. „ 14.8, 14.72, 14.96, 14.94.

b) Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. Die Analysen wurden von Substanzen verschiedener Arbeitsgänge ausgeführt. 0.1667 g, 0.2358 g Stbst.: 0.3467 g, 0.4900 g CO₂, 0.0697 g, 0.1002 g H₂O, 0.0317 g, 0.0454 g CuO (Glührückstand).

Gef. C 56.72, 56.68, H 4.68, 4.76, Cu 15.19, 15.38.

0.1781 g, 0.1976 g Stbst.: 0.3736 g, 0.4103 g CO₂, 0.0734 g, 0.0851 g H₂O, 0.0336 g, 0.0375 g CuO (Glührückstand).

Gef. C 57.21, 56.63, H 4.61, 4.82, Cu 15.07, 15.16.

C₂₁H₂₀O₆Cu (431.73). Ber. C 58.37, H 4.67, Cu 14.72.

C₂₀H₂₀O₆Cu (419.73). „ „ 57.18, „ 4.8, „ 15.14.

Gef. (Mittel) „ 56.81, „ 4.72, „ 15.2.

Kohlenstoff-Bestimmung mit Natriumpersulfat und Schwefelsäure: 0.1586 g Stbst.: 0.3371 g CO₂.

C₂₁H₂₀O₆Cu (431.73). Ber. C 58.37. Gef. C 57.97.

Darstellung des roten Farbstoffs aus Alkannin (Indicator pro analysi von E. Merck).

Es gelang uns nicht, eine Nickelverbindung aus wäßriger Nickelacetat-Lösung und einer Lösung von Alkannin „Merck“ in Benzol zu erhalten, wohl aber erhielten wir die Verbindung nach den Angaben von H. Raudnitz und E. Stein. In der Nickelverbindung konnte Methoxyl nicht nachgewiesen werden.

0.1903 g Nickelverbindung wurden in der üblichen Weise 2 Stdn. mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) unter Zusatz von 10 Tropfen Essigsäure-anhydrid erhitzt. In der Vorlage hatten sich 0.0038 g AgJ abgeschieden, welche 0.27 % OCH₃ entsprechen würden.

Zur Herstellung des roten Öls aus der Nickelverbindung wurden 5 g der letzteren mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt und mit 50 ccm 25-proz. Salzsäure zerlegt. Die Äther-Schicht, die sich sofort intensiv rot gefärbt hatte, wurde nach 5 Stdn. von der salzsauren Lösung abgetrennt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 4.1 g eines dunkelroten Öls, das in jeder Hinsicht dem von uns aus der Kupferverbindung erhaltenen Öl glich.

0.2083 g des Öls ergaben nach Zeisel nach 2 Stdn. überhaupt kein Silberjodid.

Spaltung des Alkanna-Farbstoffs mit Kalilauge; Gewinnung der Angelicasäure.

a) 50 g des mit Äther behandelten Alkannawurzel-Farbstoffs wurden im Mörser 5-mal mit je 300 ccm 5-proz. Kalilauge durchgeknetet, die entstandenen blauen Lösungen sofort durch ein Leinentuch koliert, dann filtriert und die vereinigten Filtrate mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Hierbei

schied sich ein Farbstoff in rotvioletten Flocken ab, und ein intensiver Geruch nach einer flüchtigen Säure trat auf. Nach dem Absaugen des Farbstoffs wurde das Filtrat mit Soda neutralisiert, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand nach dem feinen Pulvern mit der doppelten Gewichtsmenge 50-proz. Schwefelsäure versetzt. Nach einigen Stunden wurde das Gemisch destilliert, das trübe übergehende, saure Destillat nach dem Sättigen mit Kochsalz mit Äther ausgeschüttelt und der Äther-Auszug nach dem Trocknen über Natriumsulfat an einem kühlen Ort der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei ein schwach rötliches Öl von widerlich schweißartigem Geruch und brennend saurem Geschmack zurückblieb. Durch längeres Stehenlassen in der Kälte konnten aus diesem Öl 0.45 g farblose, wohl ausgebildete Krystalle von Angelicasäure isoliert werden; Schmp. nach dem Sublimieren 45°.

3.150 mg, 3.321 mg Sbst.: 6.945 mg, 7.340 mg CO₂, 2.270 mg, 2.365 mg H₂O. — 0.1862 g, 0.1766 g Sbst.: 18.88 ccm, 17.95 ccm n/10-KOH.

C₅H₈O₂. Ber. C 59.96, H 8.06, Mol.-Gew. 100.06.

Gef. „, 60.13, 60.28, „, 8.06, 7.97, „, 98.6, 98.4.

b) Umlagerung der Angelicasäure in Tiglinsäure: 0.07 g der bei der Spaltung erhaltenen Angelicasäure wurden im Rohr 2 Stdn. auf 300° erhitzt⁸⁾. Die Umlagerung der Angelicasäure in Tiglinsäure, welche sofort bei 64° schmolz, war nahezu quantitativ. Die Tiglinsäure bildet nach dem Umkrystallisieren kleine Büschel vom Schmp. 64.5°.

c) Bromierung der Angelicasäure: Die Lösung von 0.2439 g Angelicasäure in 10 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff wurde unter guter Kühlung mit 40 ccm einer 1-proz. Lösung von Brom in trockenem Schwefelkohlenstoff versetzt (d. s. 0.4 g Br statt 0.3896 g d. Th.). Nach 4 Stdn. hatte die Reaktionsflüssigkeit die Brom-Farbe verloren. Sie hinterließ beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade ein rotbraunes Öl, das beim Reiben krystallisierte. Nach 3-maligem Umlösen aus Petroläther vom Sdp. 28—40° wurden 0.54 g α,β-Dibrom-α-methyl-buttersäure in farblosen Krystallen vom Schmp. 86° erhalten.

3.034 mg Sbst.: 2.565 mg CO₂, 0.895 mg H₂O. — 0.1498 g 0.1785 g Sbst.: 0.2167 g 0.2587 g AgBr.

C₅H₈O₂Br₂ (259.9). Ber. C 23.08, H 3.10, Br 61.50.

Gef. „, 23.06, „, 3.30, „, 61.56, 61.68.

d) 25 g des über das Kupfersalz gereinigten Alkanna-Farbstoffs wurden mit 200 ccm 3-proz. Kalilauge 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die blaue Flüssigkeit mit Phosphorsäure angesäuert und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das saure Destillat wurde dann nach dem Sättigen mit Kochsalz erschöpfend ausgeäthert und der Auszug nach dem Trocknen über Natriumsulfat vom Äther befreit. Der Rückstand (5.5 g), ein schwach rötliches Öl von saurer Reaktion und widerlich schweißartigem Geruch, wurde in 200 g trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer 10-proz. Lösung von Brom in trockenem Schwefelkohlenstoff in Anteilen von je 5 ccm = 0.5 g Brom versetzt. Bis zum Bestehenbleiben der Brom-Farbe wurden 6 g Brom benötigt. Nach 2-tägigem Stehen wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Aus dem Rückstand (10.5 g), der ein rotes Öl darstellte, konnten 6.2 g der nur noch schwach gefärbten α,β-Dibrom-α-methyl-buttersäure vom Schmp. 85.5° isoliert werden.

e) 5 g über das Kupfersalz gereinigter Farbstoff wurden unter vorsichtigem, gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade mit 2500 ccm 0.5-proz. Kalilauge solange geschüttelt, bis der Farbstoff völlig in Lösung gegangen war. Nach dem Filtrieren wurde die blaue, alkalische Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade mit Soda eingedampft. Nach dem Ansäuern des Rückstandes mit Phosphorsäure wurde die Angelicasäure mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat

⁸⁾ B. 9, 1933 [1876].

wurde wie üblich mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Äthers der Rückstand bromiert. Ausbeute 1.5 g der bei 86° schmelzenden α , β -Dibrom- α -methyl-buttersäure.

f) Quantitative Bestimmung der Angelicasäure.

Die Bestimmung der Säure in dem über das Kupfersalz gereinigten öligen Farbstoff wurde ausgeführt in dem Apparat zur Acetyl-Bestimmung nach Wenzel. Der Farbstoff wurde mit 50 ccm 2-n. Kalilauge 3 Stdn. im Babo-Trichter erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm 25-proz. Phosphorsäure angesäuert und in einer Wasserstoff-Atmosphäre im Vakuum die Angelicasäure mit Wasserdämpfen in eine mit 100 ccm n_{10} -Kalilauge beschickte Vorlage destilliert, bis keine Flüssigkeit mehr überging. Dann wurden durch den Tropftrichter 2-mal 50 ccm ausgekochtes Wasser unter Vermeidung von Luft-Zutritt zugegeben und dieses ebenfalls im Vakuum abdestilliert. Die unverbrauchte Kalilauge wurde mit n_{10} -Salzsäure zurücktitriert.

2.3862 g, 2.3943 g Subst.: 66.3 ccm, 65.7 ccm n_{10} -KOH.

$C_{21}H_{22}O_6$ (370.18). Ber. $C_5H_6O_2$ 27.03,

$C_{20}N_{22}O_6$ (358.18). „ $C_5H_6O_2$ 27.93.

Gef. $C_5H_6O_2$ 27.8, 27.46.

Marburg a. d. Lahn, Pharmaceut.-chem. Institut d. Philipps-Universität.

296. A. Kusin: Über die katalytische Wirkung von Monosen auf die Formaldehyd-Kondensation (II. Mittel.).

[Aus d. Kohlenhydrat-Laborat. von Prof. A. W. Stepanow am Chem. Sektor d. Unions-Instituts für experimentelle Medizin.]

(Eingegangen am 17. Juni 1935.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Kondensation des Formaldehyds zu Zuckern in alkalischer Lösung durch die Gegenwart von Saccharaten katalytisch beschleunigt wird und bei 35° in 3 Stdn. durchgeführt werden kann. Hierbei ist die Annahme ausgesprochen worden, daß die in der alkalischen Lösung sich bildende Enol-Gruppierung des Zuckers mit zwei Hydroxylen an der Doppelbindung das katalytisch wirkende Moment ist.

Da nun in der alkalischen Lösung lediglich ein Teil der Monose enolisiert, die Hauptmasse aber in der cyclischen Form vorhanden ist, so war es nur natürlich anzunehmen, daß der Glykolaldehyd als einfachster Zucker, der keine cyclische Form bildet, wirksamer sein werde als Fructose oder Glucose. Um die Aktivität der Fructose und des Glykolaldehyds quantitativ zu vergleichen, stellten wir den letzteren unmittelbar vor den Versuchen aus der nach Fenton²⁾ erhaltenen und bei 70° in den Glykolaldehyd übergehenden³⁾ Oxy-oxo-bernsteinsäure dar. Die in Gegenwart von Calciumhydroxyd unter strenger Einhaltung der gleichen Bedingungen durchgeführten Versuche zeigten, daß bei Anwendung äquimolekularer Mengen Fructose und Glykolaldehyd der letztere die Formaldehyd-Kondensation

¹⁾ B. 68, 619 [1935].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 65, 901 [1894], 67, 775 [1898], 87, 817 [1905].

³⁾ Fenton, Jackson, Journ. chem. Soc. London 75, 575 [1899].