

weiße, prismatische Krystalle, die sich gegen 90° unter Kohlendioxyd-Abspaltung zersetzen. Es bildet sich dabei *trans*- β -Dekalon (X).

4.876 mg Sbst.: 12.125 mg CO₂, 3.64 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₃. Ber. C 67.30, H 8.22. Gef. C 67.4, H 8.30.

2-Oxo-hexahydro-phenanthren (XII).

10 g völlig trocknes 5-Oxo-6-[dimethylamino-methyl]-tetralin (XI), 7 g Acetessigester und 30 ccm Benzol erwärmt man in einem Dreihalskolben auf 50°, leitet unter Rühren (Hg-Verschluß) langsam trocknen Stickstoff durch und läßt im Verlauf von 2 Stdn. eine Lösung von 1.15 g Natrium in 25 ccm absol. Alkohol eintropfen. Man rührt 4 Tage bei 50° unter Durchleiten von Stickstoff, bis kaum noch Dimethylamin abgegeben wird. Man entfernt das Benzol im Vak., verrührt den zähen Rückstand mit kalter 5-proz. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion, zieht gründlich mit Äther aus und wäscht die Äther-Lösung mit Wasser. Den zähen Äther-Rückstand destilliert man im Hochvak. Man erhält 0.8 g vom Sdp.₁ 180—185°, 3.5 g vom Sdp.₁ 186°, 2.2 g vom Sdp.₁ bis 235°; der Rest zersetzt sich. Die Hauptfraktion krystallisiert im Eisschrank. Man preßt auf Ton ab und löst aus 40-proz. Alkohol um. Die Substanz schmilzt bei 80°.

0.1243 g Sbst.: 0.3861 g CO₂, 0.0800 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.80, H 7.12. Gef. C 84.7, H 7.2.

2-Oxo-3-methyl-hexahydro-phenanthren (XIIa).

Die Substanz wird, unter Verwendung von 7.5 g Methyl-acetessigester, dargestellt wie die vorige. Die Hauptfraktion destilliert bei 0.6 mm zwischen 175—183° und erstarrt schnell. Aus 65-proz. Alkohol erhält man Krystalle vom Schmp. 98—100°. Ausb. 21%.

5.100 mg Sbst.: 15.835 mg CO₂, 3.55 mg H₂O.

C₁₅H₁₆O. Ber. C 84.85, H 7.60. Gef. C 84.7, H 7.8.

67. K. Kunz und E. Wöldicke: Über die Harzbestandteile des Galbanums, I. Mitteil.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 22. Januar 1937.)

In Fortsetzung der mit den Arbeiten über die Harzbestandteile des Ammoniacums¹⁾ begonnenen Untersuchung der Umbelliferenharze wurde die Bearbeitung des Galbanums aufgenommen.

Untersuchungen über die Harzbestandteile des Galbanums sind in einer größeren Zahl älterer Arbeiten durchgeführt worden, ihre Ergebnisse sind jedoch im allgemeinen wenig aufschlußreich. Sie wurden weder mit krystallisiertem Material ausgeführt, noch wurde in den meisten Fällen nach Abtrennung des Gummis und Galbanumöls auch nur eine Zerlegung der Harzbestandteile versucht. Das gilt auch für die Arbeit von Tschirch und Conrady²⁾, die sich am eingehendsten mit dem Galbanumharz be-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **141**, 350 [1934]; B. **69**, 2174 [1936].

²⁾ Arch. Pharmaz. **1894**, 98.

schäftigt haben. Das wichtigste Ergebnis der älteren Arbeiten ist die Feststellung, daß bei der trocknen Destillation³⁾ und bei der Säurespaltung⁴⁾ des Harzes Umbelliferon entsteht. Tschirch und Conrady haben die Spaltung des Harzes mit verd. Schwefelsäure näher untersucht. Ihr „Reinharz“, das sie für einheitlich hielten, wurde gewonnen durch Ausziehen der Droge mit Alkohol, Ausschütteln der alkoholischen Lösung mit Petroläther zur Entfernung von Galbanumöl, Abdampfen des Alkohols, Umfällen des Rückstandes mit konz. Natriumsalicylat-Lösung und nochmaliges Ausziehen des trocknen Produktes mit Petroläther. Dieses „Reinharz“ wurde durch wochenlanges Erhitzen mit einem Gemisch von 3 Tln. Schwefelsäure und 5 Tln. Wasser verseift. Aus der Lösung wurde Umbelliferon isoliert, der unlösliche Verseifungsrückstand, eine tiefbraune amorphe Masse, als Galbaresinotannol bezeichnet. Bei der Oxydation dieses Produktes, dem sie die Formel $C_{18}H_{30}O_3$ zusprachen, wurden Campher- und Camphoronsäure erhalten. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde angenommen, daß der Harzanteil des Galbanums ein Äther des Umbelliferons mit Galbaresinotannol ist.

Das erste Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Gewinnung kristallisierter Harzkörper aus Galbanum. Die Droge wurde zunächst mit Äther erschöpfend extrahiert, der unlösliche Rückstand, der im wesentlichen aus Gummi besteht, betrug 35%. Die ätherische Lösung wurde darauf mit Sodalösung, dann mit verd. Natronlauge ausgezogen. Durch Ansäuern der Lösungen wurden 24% sodalöslicher und 1% NaOH-löslicher Anteil gewonnen. Der nach Verdampfen des Äthers erhaltene Rückstand wurde zur Entfernung des Galbanumöls (etwa 10%) mit Petroläther ausgezogen; es verblieben 30% neutraler Harzkörper. Der Harzanteil der Droge betrug also 55%, davon 44% sodalöslicher, 2% NaOH-löslicher Anteil und 54% Neutralkörper.

Es gelang, zunächst aus dem sodalöslichen Anteil, der ein gelbliches Pulver darstellt, durch fraktionierte Fällung der Chloroform-Lösung mit Petroläther mit einer Ausbeute von 27% eine schön kristallisierte Verbindung zu isolieren, für die wir den Namen Galbaresensäure vorschlagen. Auf Grund der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen sind zunächst die Formeln $C_{24}H_{30}O_5$ (oder $C_{24}H_{28}O_5$) und $C_{28}H_{28}O_5$ in Betracht zu ziehen. Für eine endgültige Entscheidung sind jedoch die analytischen Daten allein nicht ausreichend, um so mehr, als die Verbindung, die sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen umkristallisieren läßt, offenbar schwer zu reinigen ist. Die Verbindung hat ausgesprochen sauren Charakter, sie löst sich in Bicarbonat. Die Titration und die Zerewitinoff-Bestimmung ergeben das Vorliegen einer sauren Gruppe. Bei der Methylierung entsteht eine Monomethyl-Verbindung, die sich durch kurzes Erwärmen mit Alkali wieder zum Ausgangsprodukt verseifen läßt. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß in der Verbindung eine Carboxylgruppe vorhanden ist. Gegen das Vorliegen einer stark sauren enolischen Hydroxylgruppe spricht die Feststellung, daß der saure Charakter auch nach energischer Hydrierung erhalten bleibt. Beim Erhitzen der Galbaresensäure im Vakuum auf 280–300°, ebenso bei der Verseifung mit Eisessig-Schwefelsäure, wurde Umbelliferon erhalten. Der Lactoncharakter der Galbaresensäure wurde auch durch Titration nach alkalischer Verseifung bewiesen; die phenolische Hydroxylgruppe wird

³⁾ Sommer, Arch. Pharmaz. 1859, 1.

⁴⁾ Mößmer, A. 119, 257 [1861].

dabei bei Verwendung von Phenolphthalein erfahrungsgemäß nur zu einem kleinen Bruchteil mittitriert. Die Galbaresensäure zeigt ungesättigten Charakter. Die katalytische Hydrierung der Verbindung wurde mit Platin in Eisessig vorgenommen; die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt ziemlich langsam und ist stark von den Hydrierungsbedingungen abhängig. In 0.1-*m.* Lösung mit 50% Katalysator kam die Hydrierung nach Aufnahme von 4 Mol. Wasserstoff zum Stillstand. Das erste Mol. Wasserstoff wird dabei noch relativ rasch aufgenommen, dann geht die Hydrierung wesentlich langsamer, aber gleichmäßig weiter; erst das 4. Mol. Wasserstoff wird nochmal sehr viel langsamer aufgenommen. Es ist bekannt, daß die Cumarin-Doppelbindung besonders schwer zu hydrieren ist. In 0.025-*m.* Lösung mit 75% Katalysator werden 7 Mol. Wasserstoff aufgenommen; in diesem Fall dürfte also eine Perhydrierung erfolgt sein. Auch hier geht die Hydrierung einer Doppelbindung noch relativ leicht, die nächsten 3 Mol. werden dann aber mit vollkommen gleichmäßiger Geschwindigkeit aufgenommen; die Weiterhydrierung verläuft dann wesentlich langsamer. Diese Hydrierungsergebnisse würden am besten mit einer Formel $C_{24}H_{28}O_5$ in Einklang stehen.

Auch aus dem Neutrallharz des Galbanums gelang es bereits zwei kristallisierte Bestandteile zu gewinnen. Der Neutralkörper wurde in ätherischer Lösung durch Fällen mit Petroläther in mehrere Fraktionen zerlegt, von denen einige bei wochenlangem Stehenlassen Krystalle ausschieden. Diese bestanden aus einem Gemisch zweier Harzkörper, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden konnten. Sie sollen vorläufig als Neutralkörper I (Schmp. 175—176°) und Neutralkörper II (Schmp. 155—156°) bezeichnet werden. Neutralkörper II wurde bis jetzt nur in geringer Menge erhalten. Beide Verbindungen haben dieselbe Zusammensetzung; die Analysen stimmen am besten auf die Formel $C_{24}H_{30}O_4$, doch liegen die theoretischen Werte für diese Zusammensetzung und für $C_{23}H_{28}O_4$ so nahe zusammen, daß eine endgültige Entscheidung nicht getroffen werden kann. Beide Verbindungen zeigen Lacton-Charakter und liefern bei der Verseifung mit Eisessig-Schwefelsäure Umbelliferon. Bei Neutralkörper I wurde eine Alkalischmelze durchgeführt, die β -Resorcyssäure ergab. Auch bei der katalytischen Hydrierung mit Platin (70%) in Eisessig verhalten sich beide Verbindungen ähnlich. 2 Mol. Wasserstoff werden rasch aufgenommen, dann geht die Hydrierung langsam weiter und kommt in verdünnter Lösung nach Aufnahme von 7 Mol. zum Stillstand. Bei einem mit Neutralkörper I in konzentrierterer Lösung mit relativ der gleichen Menge Katalysator durchgeführten Versuch wurde 1 Mol. Wasserstoff sehr rasch aufgenommen, die Hydrierung kam aber bereits nach Aufnahme von 4 Mol. Wasserstoff zum Stillstand. Auch hier wurde das 4. Mol. Wasserstoff, das wohl an die Cumarin-Doppelbindung angelagert wird, nur sehr langsam aufgenommen. Bei Zugrundelegung der Formel mit 24 C-Atomen liegt es nahe, das Vorliegen von Umbelliferon-äthern mit einer Drei-Isoprenkette mit 3 Doppelbindungen zu vermuten. Zur Feststellung der Bindungsart des 4. Sauerstoffatoms wurden bei Neutralkörper I einige orientierende Versuche ausgeführt. Die Zerewitinoff-Bestimmung zeigt die Anwesenheit eines aktiven Wasserstoffatoms an. Beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid wird die Verbindung verändert, das Reaktionsprodukt, eine klare Masse, läßt sich durch Kochen mit Alkali wieder in das Ausgangsprodukt überführen. Auch Neutralkörper II wird beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid verändert. Die

analytische Untersuchung der Verbindung wurde zunächst zurückgestellt, bis ihre Krystallisation gelungen ist.

In früheren Untersuchungen war nur einmal eine krystallisierte Verbindung aus Galbanum erhalten worden, und zwar die von Hirschsohn⁵⁾ isolierte, aber nicht weiter untersuchte Galbanumsäure. Tschirch und Conrady²⁾ hatten sich vergeblich bemüht, die Säure aufzufinden. Tschirch hat später eine von Hirschsohn überlassene Probe der Säure mit Knitl⁶⁾ und mit Küylenstjerna⁷⁾ untersucht und der Verbindung, die als einbasische ungesättigte Säure erkannt wurde, die Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O_2$ zugesprochen. Es gelang uns, aus einem Galbanum des Handels die Galbanumsäure in sehr geringer Menge (75 mg aus 1 kg Galbanum) zu erhalten. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stimmen gut auf die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_2$. Mit dieser Formel steht auch das Ergebnis der Titration im Einklang; bei der Brom-Titration wurde 1 Mol. Brom addiert. Für die weitere Untersuchung reichte die zur Verfügung stehende Substanzmenge noch nicht aus.

Wir möchten darum bitten, daß die endgültige Feststellung der Zusammensetzung der von uns isolierten Harzkörper und die Aufklärung ihrer Konstitution uns vorbehalten bleiben möge.

Beschreibung der Versuche.

Aufarbeitung der Droge.

500 g der Droge wurden 3-mal mit je 1 l Äther durch Schütteln auf der Maschine erschöpfend ausgezogen. Der ungelöste Rückstand, im wesentlichen Gummi, betrug 173 g. Die ätherische Lösung wurde mehrere Male mit zusammen 2 l 5-proz. Sodalösung ausgezogen. Jeder Auszug wurde mit wenig Äther ausgeschüttelt, um u. U. emulgierten Neutralkörper nach Möglichkeit zu entfernen. Die Sodalösung wurde daraufhin angesäuert, die schmierige Fällung nach dem Waschen mit Wasser im Vak. über Schwefelsäure getrocknet. Man erhielt dabei ein gelbliches Pulver; Ausb. 120 g. Die ätherische Lösung wurde weiter bis zur Erschöpfung mit 2-proz. Natronlauge ausgezogen, nach dem Ansäuern wurden 6 g eines braunen Pulvers gewonnen. Die nach Entfernung der sauren Bestandteile verbliebene Ätherlösung wurde nach dem Trocknen eingedampft, der harzige Rückstand zur Entfernung von Galbanumöl mehrmals mit Petroläther angerieben. Der Rückstand ließ sich im Vak. zu einer lockeren, spröden Masse von gelblicher Farbe aufblähen. Auf diese Weise wurden 150 g Neutralharz erhalten.

Galbaresensäure.

Die Galbaresensäure ist im Gegensatz zum größten Teil der Beimengungen in heißem Petroläther in geringer Menge löslich; durch tagelanges Extrahieren des Soda-Auszuges mit Petroläther in der Hitze lassen sich kleine Mengen der rohen Verbindung gewinnen. Für die Isolierung größerer Mengen kommt jedoch nur die direkte frakt. Fällung einer Chloroform-Lösung des Soda-Auszuges mit Petroläther in Frage. Die Fällungsbedingungen wurden ausgewählt auf Grund der in Vorversuchen mit kryst. Galbaresensäure fest-

⁵⁾ Chem.-Ztg. **1893**, 195.

⁶⁾ Arch. Pharmaz. **237**, 269 [1899].

⁷⁾ Arch. Pharmaz. **242**, 533 [1904].

gestellten Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung in Chloroform-Petroläther-Gemischen.

10 g des Soda-Auszuges werden in 50 ccm Chloroform gelöst und unter Umschütteln langsam Petroläther (0.66) zugegeben. Es tritt bald eine milchige Fällung auf, nach Zugabe von 350 ccm Petroläther wird 2 Stdn. stehen gelassen, die klare Lösung dann von der Bodenschmiere (Frakt. I, 5.6 g), die verworfen wird, abgossen und mit weiteren 200 ccm Petroläther versetzt. Die auftretende milchige Ausfällung setzt sich ebenfalls nach etwa 2 Stdn. ab, die entstandene Bodenschmiere krystallisiert nach Abgießen der klaren Mutterlauge nach 1—2 Tagen (Frakt. II, etwas verschmiert, etwa 1 g). Aus der abgossenen Lösung krystallisiert nach 2-tägig. Stehenlassen die Hauptmenge der Galbaresensäure in großen Nadelbüscheln aus (Frakt. III, 1.9 g, Schmp. 93—95°). Nach dem Abdampfen der Mutterlauge verbleibt ein schmieriger Rückstand (Frakt. IV., 1.3 g). Aus den Fraktionen II und IV lassen sich durch Wiederholung der Fraktionierung unter Anwendung der beim Unkrystallisieren beschriebenen Mengenverhältnisse noch zusammen 0.8 g der Verbindung gewinnen. Die Ausbeute an krystallisierter Säure beträgt also 2.7 g.

Zum Unkrystallisieren wird 1 g Säure in 18 ccm Chloroform gelöst, langsam unter Umschütteln mit 200 ccm Petroläther versetzt, nach 3-stdg. Aufbewahren die klare Lösung von einer geringen Menge Bodenkörper durch ein Filter abgossen und einen Tag stehen gelassen. Dabei krystallisieren große Nadelbüschel aus; eine Änderung des Schmelzpunktes tritt auch bei wiederholter Fraktionierung nicht ein.

Die Galbaresensäure löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther spielend leicht. Beim Abdunsten der Lösungen verbleiben wasserhelle Schmierer, die nach längerem Stehenlassen wieder durchkrystallisieren. Die Verbindung löst sich in Natriumbicarbonat, mit wenig überschüss. Alkali fällt ein seifenartiges Alkalisalz aus, das in Alkohol leicht löslich ist. Wird die Galbaresensäure einige Min. mit 5-proz. alkohol. Kalilauge erwärmt, der Abdampfdruckstand in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gefällt, so entsteht zunächst eine Säure, deren Na-Salz auch durch überschüss. Alkali nicht ausgesalzen wird. Nach längerem Stehen der ausgefällten Säure wird jedoch mit Alkali wieder ein Na-Salz leicht ausgesalzen. Die soda-alkalische Lösung der Galbaresensäure entfärbt Permanganat ziemlich rasch, ebenso wird in Chloroform-Lösung Brom sofort verbraucht. Die Säure löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und violetter Fluoreszenz; auf Zusatz von wenig Bichromat entsteht eine intensiv violettrote Färbung.

Für die Analysen wurde die Substanz 2 Stdn. im Hochvak. bei 85° getrocknet.

4.668, 5.261 mg Sbst.: 12.305, 13.875 mg CO₂, 3.190, 3.560 mg H₂O.

C₂₃H₂₈O₅. Ber. C 71.83, H 7.34, Mol.-Gew. 384.

C₂₄H₃₀O₅. Ber. „ 72.32, „ 7.59, „ 398.

Gef. „ 71.90, 71.93, „ 7.65, 7.57, „ 409, 371 (Rast).

Titration der Galbaresensäure: 0.2003 g Sbst. wurden in 40 ccm 50-proz. Alkohol (neutralisiert) mit 0.1-n. NaOH titriert (Phenolphthalein). Verbr.: 4.83 ccm 0.1-n. NaOH, hieraus Mol.-Gew. 416. Bei Zusatz von mehr Alkohol oder Verdünnen mit Wasser tritt keine Änderung ein; Hydrolysen-Erscheinungen liegen also nicht vor.

Lactontitration: 198 mg Galbaresensäure wurden 5 Stdn. im Wasserstoffstrom mit 30 ccm 0.1-*n.* methylalkohol. Kalilauge erwärmt und dann mit 0.1-*n.* Salzsäure zurücktitriert (Phenolphthalein).

Verbr.: 10.74 ccm 0.1-*n.* KOH. Ber.: $C_{24}H_{30}O_5$: 2 Mol. = 9.96 ccm.

Methylierung der Galbaresensäure: 500 mg der Säure wurden in 5 ccm Methylalkohol mit 0.44 g Dimethylsulfat und 1.75 ccm 2-*n.* NaOH methyliert. Das ölige Produkt wurde in Äther aufgenommen, mit 2-proz. NaOH gewaschen und die nach Verdampfen des Äthers zurückbleibende klare Masse im Hochvak. bei 100° getrocknet.

Methoxylbestimmung: 154.6 mg verbrauchten 22.63 ccm 0.1-*n.* Thiosulfat.

$C_{25}H_{32}O_5$. Ber. OCH_3 7.52. Gef. OCH_3 7.57.

Das mit Diazomethan erhaltene Produkt lieferte folgende Werte:

40.7, 46.2 mg Sbst. verbraucht. 6.15, 6.80 ccm 0.1-*n.* Thiosulfat.

Gef. OCH_3 7.81, 7.61.

Das Methylierungsprodukt wurde $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade mit 5-proz. methylalkohol. KOH erwärmt, die nach Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure ausgefällte Säure nach 1-tägig. Stehenlassen abfiltriert und aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 93—95°.

Zerewitinoff-Bestimmung in Anisol. 61.6 mg Galbaresensäure lieferten 4.1 ccm CH_4 (0°, 760 mm); für $C_{24}H_{30}O_5$ ber.: 3.46 ccm, gef.: 1.18 Mol.

Hitzezersetzung: 200 mg Galbaresensäure wurden im Sublimationsapparat im Vak. 5 Stdn. auf 280—300° erhitzt, das Sublimat wurde durch Waschen mit wenig Äther von einem dicken Öl befreit, nochmals zwischen 170° und 190° im Vak. sublimiert und dann aus Wasser umkrystallisiert. Ausb.: 10 mg Umbelliferon, Schmp. 227°.

Spaltung durch Eisessig-Schwefelsäure: 200 mg Galbaresensäure wurden in 3 ccm Eisessig-Schwefelsäure (6 ccm Schwefelsäure auf 100 ccm Eisessig) 24 Stdn. im Wasserbade erwärmt, die dunkelbraune Lösung wurde mit Wasser verdünnt, heiß filtriert und das Filtrat mit Essigester ausgeschüttelt. Der Essigester-Rückstand wurde im Vak. zwischen 170° und 190° sublimiert. Ausb.: 30 mg Umbelliferon, Schmp. 227—228°.

Katalytische Hydrierung: 400 mg Galbaresensäure wurden in 10 ccm Eisessig mit 200 mg Platin hydriert. Nach 12 Stdn. kam die Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand.

Aufgenommen: 88.2 ccm (0°, 760 mm). Für $C_{24}H_{30}O_5$ und 4 Mol. ber.: 90.0 ccm. — Nach 1 Stde. war aufgenommen 1 Mol., nach 2 Stdn. 40 Min. 2 Mol., nach 4 Stdn. 20 Min. 3 Mol., nach 12 Stdn. 4 Mol.

100 mg Galbaresensäure wurden in 10 ccm Eisessig und 75 mg Platin hydriert. Aufnahme nach 20 Stdn.: 37.6 ccm (0°, 760 mm). Ber. 7 Mol. = 38.5 ccm. Nach 40 Min. war 1 Mol. aufgenommen, für die nächsten 3 Mol. wurde je 1 Stde. 35 Min. benötigt, dann wurde die Reaktion immer langsamer.

Neutralkörper des Galbanums.

Der weitgehend vom Galbanumöl befreite Neutralkörper wurde in Äther gelöst und durch allmählichen Zusatz von Petroläther in fünf etwa gleich große, schmierige Fraktionen zerlegt, die sich bis auf die letzte, die aus der Mutterlauge durch Abdunsten erhalten wurde und verhältnismäßig dünnflüssig ist, im Vak. zu lockeren Massen aufblähen lassen. Jede Fraktion wurde in wenig Äther aufgenommen und die noch ziemlich dickflüssige Masse stehen gelassen. Nach einigen Wochen hatten sich in der Fraktion 3 reich-

lich, in den Fraktionen 2 und 4 weniger reichlich Krystalle gebildet, die nach Verdünnen der Schmieren mit wenig Äther abgesaugt werden können und aus Gemischen der beiden Neutralkörper bestehen. Der aus Fraktion 2 und 3 gewonnene krystallisierte Anteil besteht in der Hauptsache aus Neutralkörper I, die Fraktion 4 zum größten Teil aus Neutralkörper II. Die Gewinnung der reinen Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation (der Neutralkörper II ist etwas leichter löslich) ist möglich, jedoch mit Verlusten verbunden. Angaben über den Gehalt des Neutralteils an den beiden krystallisierten Verbindungen können noch nicht gemacht werden, da aus den Mutterlaugen der einzelnen Fraktionen langsam immer noch neue Mengen auskrystallisieren und eine raschere Aufarbeitungsmethode noch ausgearbeitet werden muß.

Neutralkörper I.

1.2 g der aus den Fraktionen 2 und 3 gewonnenen Krystalle (Schmp. 150° bis 168°) wurden in 10 ccm Essigester in der Hitze gelöst und nach 2-stdg. Stehenlassen die abgeschiedenen dicken Prismen (0.68 g, Schmp. 168—172°) abgesaugt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigester wurde der Schmp. 175—176° erreicht.

Die in weißen Prismen krystallisierende Substanz ist leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Benzol, Essigester und Alkohol, noch schwerer in Äther und sehr schwer in Petroläther. Sie sublimiert im Vak. langsam über 200°. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, mit Bichromat tritt vorübergehend eine intensiv violettrote Färbung auf. Die Verbindung wird bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen mit 5-proz. alkohol. Kalilauge auf dem Wasserbade aufgespalten; der aus der wäßrigen Lösung mit Säuren gefällte Niederschlag ist zunächst bicarbonatlöslich, wird jedoch nach längerem Aufbewahren wieder alkaliunlöslich.

4.481 mg Stbst. (bei 80° im Hochvak. getrocknet): 12.340 mg CO₂, 3.130 mg H₂O.
4.919 mg Stbst.: 13.560 mg CO₂, 3.450 mg H₂O.

C ₂₄ H ₃₀ O ₄ (382).	Ber. C 75.32,	H 7.91.
C ₂₅ H ₂₈ O ₄ (368).	Ber. „ 74.96,	„ 7.66.
	Gef. „ 75.19, 75.18,	„ 7.83, 7.83.
	Mol.-Gew. (nach Rast):	379, 357.

Zerewitinoff-Bestimmung in Anisol: Gefunden 5.4 ccm (0°, 760 mm) = 1.2 Mol.

Katalytische Hydrierung: 300 mg Substanz wurden in 10 ccm Eisessig mit 200 mg Platin hydriert. Nach 40 Stdn. kam die Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand.

Aufgenommen 71.5 ccm (0°, 760 mm). Berechnet für C₂₄H₃₀O₄ und 4 Mol: 69.2 ccm H₂. Nach 7 Min. war 1 Mol. aufgenommen, nach 4 Stdn. 30 Min. 2 Mol., nach 12 Stdn. 3 Mol., nach 40 Stdn. 4 Mol.

99.2 mg Stbst. wurden in 10 ccm Eisessig mit 70 mg Platin hydriert. Aufnahme nach 5 Stdn. 45 Min. 43.5 ccm (0°, 760 mm). Berechnet für 7 Mol 40.8 ccm H₂. Das 1. Mol. wurde in 3 Min. aufgenommen, das 2. in 7 Min., das 3.—5. Mol. in je 40 Min., dann ging die Reaktion langsamer.

Alkalischmelze: 0.2 g Neutralkörper I wurden in eine Schmelze von 6 g KOH + 6 g NaOH bei 190° eingetragen und 45 Min. auf 210° erhitzt; die Schmelze wurde in Wasser gelöst, angesäuert, ausgeäthert, der Äther mit Bicarbonat ausgezogen und der saure Anteil wieder in Äther übergeführt.

Die nach dem Verdampfen des Äthers verbliebene braune Schmiere wurde mit wenig Wasser ausgekocht und die wäbr. Lösung wieder mit Äther ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung wurden mit Petroläther Schmierer ausgefällt, der Abdampfrückstand der Mutterlauge aus Wasser umkrystallisiert. Prismen vom Schmp. 204° (unt. Zers.), Mischschmelzpunkt mit β -Resorcyllsäure unverändert.

Verseifung mit Eisessig-Schwefelsäure: $\frac{1}{2}$ 20 mg Substanz wurden mit 2 ccm einer Mischung von 6 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Eisessig 20 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und das Umbelliferon wie vorher beschrieben isoliert. Ausbeute 3 mg, Schmp. 227° .

Neutralkörper II.

190 mg der aus Fraktion 4 des Neutralharzes gewonnenen Krystalle (Schmp. 149 — 152°) wurden in 2 ccm Methylalkohol in der Hitze gelöst; die nach 1-tägigem Stehenlassen im Eisschrank erhaltenen großen Prismen (60 mg) schmolzen nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 155 — 156° . Aus den Mutterlauen lassen sich durch fraktionierte Fällung mit Wasser und erneutes Umkrystallisieren aus Methylalkohol weitere Mengen der reinen Substanz gewinnen. Die Verbindung ist etwas leichter löslich als Neutralkörper I; gegenüber Schwefelsäure und Bichromat zeigt sie dasselbe Verhalten. Bei der unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Verseifung mit Eisessig-Schwefelsäure wurde ebenfalls Umbelliferon erhalten.

5.050, 5.226 mg Sbst.: 13.925, 14.425 mg CO_2 , 3.520, 3.660 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (382). Ber. C 75.32, H 7.91.
Gef. „ 75.20, 75.27. „ 7.80, 7.84.
Mol.-Gew. (nach Rast): 403, 379.

Katalytische Hydrierung: 132 mg Substanz wurden in 10 ccm Eisessig mit 70 mg Platin hydriert.

Nach 8 Stdn. waren 52.0 ccm (0° , 760 mm) aufgenommen. Ber.: 7 Mol. = 54.3 ccm H_2 . Das 1. Mol. wurde in 5 Min. aufgenommen, das 2. in 40 Min., das 3.—6. in genau je 1 Stde.

Die Galbanumsäure.

Das getrocknete und gepulverte Produkt des Soda-Auszuges von Galbanum (Merck) wurde mehrmals mit Petroläther ausgekocht, sein geringer öliger Rückstand mit wenig warmem Petroläther ausgezogen. Dabei gingen die öligen Verunreinigungen und die Galbanumsäure in Lösung und etwas Schmiere blieb zurück. Aus dem nach Abdampfen des Petroläthers verbliebenen öligen Rückstand schieden sich bei längerem Stehenlassen im Eisschrank Nadeln von Galbanumsäure aus. Zur Entfernung der öligen Verunreinigung wurde der Rückstand mit sehr wenig leichtsiedendem Petroläther rasch in der Eiskälte ausgezogen; die Krystalle blieben dabei zurück. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 155 — 156° . Ausbeute aus 1 kg Galbanum 75 mg.

Die Galbanumsäure besteht aus weißen, langen Nadeln, die leicht löslich in Benzin, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser sind. Aus der ätherischen Lösung läßt sich die Säure mit Bicarbonat ausziehen. Die Chloroform-Lösung

addiert Brom, die soda-alkalische Lösung entfärbt Permanganat augenblicklich.

4.678, 4.610 mg Sbst.: 13.140, 13.012 mg CO₂, 3.940, 3.853 mg H₂O.

C₁₅H₂₂O₂. Ber. C 76.86, H 9.47, Mol.-Gew. 234.

Gef. „ 76.61, 76.98, „ 9.42, 9.35, „ 239 (Rast).

Titration: 40 mg Sbst. wurden in verd. Methylalkohol gelöst und mit 0.02-n. NaOH titriert. Verbrauch: 8.77 ccm 0.02-n. NaOH. Gef.: Mol.-Gew. 228.

Brom-Titration: 10 mg Sbst. nahmen in Chloroform 7.99 mg Brom auf. Für 1 Doppelbindung ber.: 6.89 mg.

Wir danken auch an dieser Stelle der Gesellschaft von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt, die für die Durchführung der Arbeit Mittel aus der „Otto-Berndt-Stiftung“ zur Verfügung gestellt hat.

68. Wolfgang Langenbeck und Ulrich Ruge: Einige Versuche mit Luminol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 27. Januar 1937.)

Die besonders kräftige Chemiluminescenz, welche bei der Oxydation des 3-Amino-phthalsäure-hydrazids („Luminol“) auftritt, ist bekanntlich von W. Lommel entdeckt und von mehreren Forschern näher untersucht worden¹⁾. Meist wurde dabei als Oxydationsmittel ein Gemisch von Natriumhypochlorit und Wasserstoffperoxyd benutzt. Einen wesentlichen Fortschritt erzielten K. Gleu und K. Pfannstiel²⁾. Sie zeigten, daß man eine sehr schöne Chemiluminescenz bekommt, wenn man Luminol mit Wasserstoffperoxyd allein oxydiert und etwas Hämin als Katalysator zusetzt. Es liegt nun nahe, diese Reaktion für den Nachweis des Wasserstoffperoxyds auszunützen, und es ergab sich bei unseren Versuchen, daß die „Luminolprobe“ tatsächlich zu den empfindlichsten Reaktionen auf Wasserstoffperoxyd gehört.

Empfindlichkeit der Luminolprobe.

Als Reagens diente eine Lösung von 0.1 g reinem 3-Amino-phthalsäure-hydrazid-chlorhydrat³⁾ und 2 mg Hämin (nach der Pyridinmethode umkrystallisiert) in 100 ccm 1-proz. Sodalösung. Mit Hilfe einer Pipette wurden einige Tropfen der Lösung nebeneinander auf eine weiße glasierte Porzellanplatte gebracht und mit je einem Tropfen der stufenweise verdünnten Wasserstoffperoxyd-Lösungen versetzt. Bei der Betrachtung in der Dunkelkammer gab die Lösung mit einem Gehalt von 2×10^{-5} % Wasserstoffperoxyd noch gerade eine merkbare Chemiluminescenz. Jeder Tropfen wog etwa 0.06 g. Wir konnten also 0.012 γ H₂O₂ noch eben nachweisen.

¹⁾ vergl. H. O. Albrecht, Ztschr. physik. Chem. **136**, 321 [1928]; N. Harvey, Journ. physik. Chem. **33**, 1456 [1929]; E. H. Huntress, L. N. Stanley u. A. S. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **56**, 241 [1934]; L. Harris u. A. S. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **57**, 1939 [1935].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **146**, 137 [1936].

³⁾ K. Gleu u. K. Pfannstiel, a. a. O.