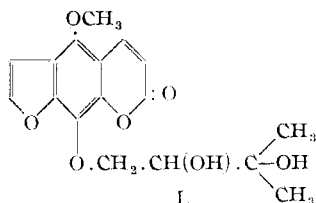


83. Takami Noguchi und Minoru Kawanami: Über die Bestandteile der Wurzel von *Angelica glabra* Makino (III. Mitteil. *)**).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Pharmazeut. Fachschule Toyama, Japan.]
(Eingegangen am 30. Januar 1939.)

Vor kurzem wurde mitgeteilt¹⁾, daß wir aus der Wurzel von *Angelica glabra* Makino (japanisch „Byakusi“), neben Byak-Angelicin, eine Substanz vom Schmp. 106⁰, die wir Byak-Angelicol nannten, isoliert hatten. Die von uns aufgeklärte Konstitution des Byak-Angelicins läßt sich durch Formel I wiedergeben.



Wir haben nun das Byak-Angelicol untersucht und glauben, auch dessen Konstitution im wesentlichen aufgeklärt zu haben.

Das Byak-Angelicol bildet schwach gelbe Tafeln von $\alpha_D + 34.77^0$ in Pyridin. Auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung durch Titration kommt ihm die Bruttoformel $C_{17}H_{16}O_6$ zu.

Das Byak-Angelicol besitzt eine Methoxygruppe, reagiert aber mit den üblichen Carbonyl-Reagenzien nicht. Durch Methylierung mit Diazomethan liefert es keinen Methyläther. Da es in Alkalicarbonaten bzw. Alkalilauge unlöslich ist, so ist es weder eine Säure noch ein Phenol. Es besitzt aber einen verseifbaren Lactonring.

Während das Byak-Angelicol in kalter verdünnter Kalilauge nicht merklich löslich ist, löst es sich leicht in heißer; beim Ansäuern scheidet sich ein Stoff vom Schmp. 220⁰ ab, den wir Iso-Byak-Angelicolsäure nennen. Dieser liefert ein Monoacetat und einen Monomethylester, die beim Verseifen wieder Iso-Byak-Angelicolsäure geben.

Bei der Oxydation mittels Wasserstoffperoxyds in alkalischer Lösung liefert das Byak-Angelicol Furan-dicarbonsäure-(2.3) vom Schmp. 221⁰. Damit ist erwiesen, daß im Molekül ein Furanring vorliegt, der in 2.3-Stellung mit einem größeren Kohlenstoffgerüst verbunden ist.

Im Byak-Angelicol läßt sich ferner eine reaktionsfähige Doppelbindung nachweisen. Die Reduktion mit Natriumamalgam liefert Dihydro-iso-Byak-Angelicolsäure, $C_{17}H_{20}O_7$, vom Schmp. 152⁰, die auch durch Reduktion der Iso-Byak-Angelicolsäure mit Natriumamalgam entsteht.

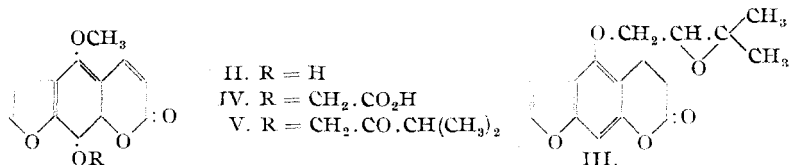
Bei der Oxydation der Dihydro-iso-Byak-Angelicolsäure mit Salpetersäure konnten wir Bernsteinsäure nachweisen, nicht dagegen bei derjenigen von Byak-Angelicol — ein Beweis, daß diesem eine den anderen Furano-cumarinen ähnliche Konstitution²⁾ zukommt. Bei der Einwirkung von etwas Schwefelsäure enthaltendem Eisessig auf Byak-Angelicol nach

*) II. Mitteil.: B. **71**, 1428 [1938].

***) „Zur Kenntnis der chemischen Bestandteile der Umbelliferen“. VII. Mitteil.: VI.: B. **71**, 1428 [1938]. ¹⁾ B. **71**, 344 [1938].

²⁾ F. Späth, B. **70** (A), 83 [1937].

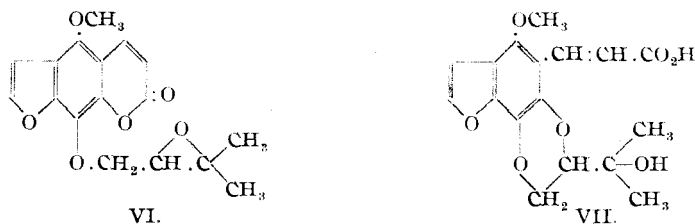
E. Späth und Mitarbeitern³⁾ erhielten wir wie bei Byak-Angelicin ein Phenol vom Schmp. 212^o, das beim Methylieren mittels Diazomethans in Isopimpinellin⁴⁾ vom Schmp. 150^o und beim Äthylieren in 5-Methoxy-8-äthoxy-psoralen vom Schmp. 140—141^o überging. Folglich ist das obige Phenol mit 5-Methoxy-8-oxy-psoralen (II) identisch, wodurch die Natur des fünften Sauerstoffatoms aufgeklärt wurde.



Nachdem das Grundskelett des Byak-Angelicols im Sinne der Formel II erkannt worden war, mußte weiter die Struktur des am phenolischen Hydroxyl ätherartig gebundenen Restes C₅H₉O ermittelt werden.

Da die Zusammensetzung des Restes C₅H₉O in Byak-Angelicol mit dem des Oxypeucedanins (III)⁵⁾ übereinstimmt, versuchten wir, die Frage in gleicher Weise wie Späth und Klager⁵⁾ zu entscheiden, indem wir das Byak-Angelicol durch Chromtrioxyd sowie durch Kaliumpermanganat oxydierten. Dabei haben wir im ersteren Falle neben Aceton und Bergapten-chinon, Byak-Angelicinsäure (IV) und im letzteren α -Oxy-isobuttersäure gewonnen. Ferner wurde durch Erhitzen von Byak-Angelicol mit Phosphor-pentoxyd in Toluol Anhydro-Byak-Angelicin (V) durch Hydratation mit 1-proz. Oxalsäurelösung Byak-Angelicin (I) und durch Einwirkung von Salzsäure auf Byak-Angelicol, Byak-Angelicol-chlorhydrat vom Schmp. 145^o, gewonnen. Byak-Angelicol liefert ein Diacetat vom Schmp. 118—119^o, das in der Mischprobe mit dem Byak-Angelicin-diacetat¹⁾ keine Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigt.

Nach diesen Befunden steht fest, daß der ätherartig gebundene Rest ganz wie im Oxypeucedanin gebaut ist; für das Byak-Angelicol kommt folglich zwanglos die Formel VI in Betracht.



Während das Byak-Angelicin beim Erhitzen mit Alkalilauge den Lactonring öffnet und dann beim Ansäuern wieder zurückerhalten wird, gewinnt man beim Byak-Angelicol durch die gleiche Behandlung Iso-Byak-Angelicolsäure, deren Konstitution noch nicht sichergestellt ist. Aber wir vermuten,

³⁾ E. Späth u. K. Klager, B. **66**, 914 [1933]; E. Späth u. H. Holzen, B. **66**, 1137 [1933]; E. Späth u. L. Kahovec, B. **66**, 1146 [1933].

⁴⁾ F. Wessely u. F. Kallab, Monatsh. Chem. **59**, 163 [1933].

⁵⁾ E. Späth u. K. Klager, B. **66**, 914 [1933].

daß die Iso-Byak-Angelicolsäure durch Umesterung mit Alkali entsteht und ihr wahrscheinlich die Konstitutionsformel VII zukommt.

Wir möchten der Nippon Gakuzyutu Sinkokai (Japan. Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) für finanzielle Unterstützung unsern besten Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

Byak-Angelicol.

3.767 mg Sbst.: 8.885 mg CO₂, 1.715 mg H₂O. — 2.388 mg Sbst.: 1.902 mg AgJ. — 0.0779 g Sbst. verbr. 2.48 ccm n₁₀-KOH.

C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.53, H 5.10, CH₃O 9.81, Mol.-Gew. 316.1.

Gef. „ 64.33, „ 5.09, „ 10.52, „ 314.1.

0.0978 g Sbst., gelöst in Pyridin zu 5 ccm, 1/2 dm bei 25°, α_D: +0.34°, [α]_D²⁵: +34.77°.

0.1000 g Sbst. verbr. 6.30 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃. Jod-Zahl 79.97. $\frac{[\alpha]_D^{25}}{c} = 0.99$.

Reduktion des Byak-Angelicols mit Natriumamalgam.

1 g Byak-Angelicol wurde in 5-proz. Natronlauge in der Wärme gelöst, mit Salzsäure schwach alkalisch gemacht und mit 100 g 3-proz. Natriumamalgam 3 Tage unter häufigem Schütteln stengelassen. Schließlich wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, die schwach violette Lösung vom Quecksilber getrennt, angesäuert und die ausgeschiedene krystallinische Substanz aus 60-proz. Alkohol umgelöst. Weiße Nadeln vom Schmp. 152°. Diese Säure löst sich in Natriumbicarbonatlösung, und die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

4.732 mg Sbst.: 10.522 mg CO₂, 2.405 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₇. Ber. C 60.75, H 5.92. Gef. C 60.64, H 5.69.

Oxydation der Dihydro-iso-Byak-Angelicolsäure mit Salpetersäure.

0.4 g obiger Dihydro-iso-Byak-Angelicolsäure wurden mit 5 ccm Salpetersäure (d 1.4) versetzt und einen Tag bei Zimmertemperatur stengelassen. Der beim Abdampfen gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst, bei schwach ammoniakalischer Reaktion mit Calciumchloridlösung versetzt, das Filtrat vom Ca-Oxalat mit Salzsäure kongosauer gemacht und mit Essigester geschüttelt. Der Essigester-Auszug lieferte ein mit Krystallen durchsetztes Öl. Nach dem Trocknen auf Ton wurde mit wasserfreiem Äther digeriert und der unlösliche Anteil aus Wasser umkrystallisiert: Farblose Blättchen vom Schmp. 184—185°, die bei der Mischprobe mit Bernsteinsäure vom Schmp. 184—185° keine Depression des Schmelzpunktes zeigen. Durch Oxydation von Byak-Angelicol mit Salpetersäure konnten wir keine Bernsteinsäure gewinnen.

Oxydation von Byak-Angelicol mit Wasserstoffperoxyd.

3 g Byak-Angelicol wurden in 100 ccm 3-proz. Kalilauge unter Erwärmen gelöst und mit 30 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Nach eintägig. Stehenlassen wurde auf dem Wasserbade erwärmt und so lange portionsweise mit Wasserstoffperoxyd versetzt, bis das Gemisch hellgelb geworden war, was nach Zugabe von 20 ccm Peroxyd-Lösung in 4—5 Stdn. der Fall war. Dann wurde die Lösung abgekühlt, angesäuert, ausgesalzen und mehrmals mit Essigester ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der zuvor

entwässerten Essigester-Lösung verblieb ein dunkelbrauner Rückstand, der bald krystallinisch erstarrte und beim Umlösen aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 221° ergab, die bei der Mischprobe mit Furan-dicarbonensäure-(2.3) keine Depression des Schmelzpunktes zeigten.

Spaltung von Byak-Angelicol mit Eisessig und Schwefelsäure.

5-Methoxy-8-oxy-psoralen: 3 g Byak-Angelicol wurden in 60 ccm Eisessig, der 60 Tropfen konz. Schwefelsäure enthielt, gelöst und 40 Min. erwärmt. Dann wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen und die ausgefallenen Krystalle aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert: Schwach gelbe alkalilösliche Nadeln vom Schmp. 212°, die bei der Mischprobe mit synthet. 5-Methoxy-8-oxy-psoralen vom Schmp. 212°*), keine Depression gaben.

4.413 mg Sbst.: 10.005 mg CO₂, 1.273 mg H₂O.

C₁₂H₈O₅. Ber. C 62.07, H 3.47. Gef. C 61.83, H 3.23.

Monoacetat: 0.1 g 5-Methoxy-8-oxy-psoralen versetzte man mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure. Nach einigem Stehenlassen goß man das Gemisch in Wasser und löste die ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol um: Weiße Nadeln vom Schmp. 180°, die mit den früher erhaltenen¹⁾ keine Schmelzpunkt-Depression gaben.

2.210 mg Sbst.: 4.941 mg CO₂, 0.741 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₆. Ber. C 61.29, H 3.68. Gef. C 60.97, H 3.74.

Isopimpinellin: 0.5 g des 5-Methoxy-8-oxy-psoralens wurden in 5 ccm Methanol suspendiert und unter Zusatz von ätherischem Diazomethan 30 Min. stehengelassen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 150°. Der Mischschmelzpunkt mit Isopimpinellin ergab keine Depression.

2.441 mg Sbst.: 5.687 mg CO₂, 0.926 mg H₂O.

C₁₃H₁₀O₅. Ber. C 63.39, H 4.10. Gef. C 63.54, H 4.25.

5-Methoxy-8-äthoxy-psoralen: Man versetzte die ätherische Lösung von 5-Methoxy-8-oxy-psoralen mit überschüss. Diazoäthan in Äther und verdampfte nach einigem Stehenlassen. Der Äther-Rückstand bildete beim Umlösen aus verd. Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 140° bis 141°, die mit dem synthetischen 5-Methoxy-8-äthoxy-psoralen vom Schmp. 140—141°*) keine Depression des Schmelzpunktes zeigten.

Anhydro-Byak-Angelicin.

1 g Byak-Angelicol wurde in 50 ccm wasserfreiem Toluol gelöst, bei Siedehitze langsam mit 4 g Phosphorpentoxyd versetzt und 10 Min. gekocht. Dann wurde mit viel Äther verdünnt, das Pentoxyd mit Wasser zersetzt, die Äther-Toluol-Lösung mit Lauge ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und das Toluol im Vak. verdampft. Der orangefelbe harzige Rückstand wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 107°, die bei der Mischprobe mit den aus Byak-Angelicin erhaltenen keine Depression des Schmelzpunktes zeigten.

2.825 mg Sbst.: 6.692 mg CO₂, 1.223 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.53, H 5.10. Gef. C 64.61, H 4.85.

Semicarbazon: Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 182°.

1.431 mg Sbst.: 0.140 ccm N (23°, 765 mm).

$C_{18}H_{19}O_6N_3$. Ber. N 11.26. Gef. N 11.36.

Oxydation von Byak-Angelicol mit Chromtrioxyd.

Eine Lösung von 1 g Byak-Angelicol in 20 ccm Eisessig wurde mit 0.5 g CrO_3 in 20 ccm verd. Essigsäure (1:1) versetzt. Nach 2-tägig. Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur waren rotbraune Krystalle ausgefallen, die aus Alkohol orangerote flache Nadeln vom Zers.-Pkt. 250° bildeten. Ausb. 0.15 g.

3.198 mg Sbst.: 7.145 mg CO_2 , 0.619 mg H_2O .

$C_{11}H_4O_5$. Ber. C 61.11, H 1.86. Gef. C 60.93, H 2.16.

Diese Substanz ist identisch mit Bergapten-chinon bzw. Xanthotoxin-chinon. Die vom Bergaptenchinon befreite Essigsäure-Mutterlauge wurde unter Kühlung mit 50-proz. Kalilauge neutralisiert und dann destilliert. Das Destillat (10 ccm) gab mit einer heißen wäbr. Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid einen krystallinischen Niederschlag, der mit Aceton-*p*-nitrophenylhydrazon vom Schmp. 148° keine Schmelzpunktsdepression ergab. Schmp. 148°.

1.593 mg Sbst.: 0.291 ccm N (20°, 758 mm).

$C_9H_{11}O_2N_3$. Ber. N 21.75. Gef. N 21.50.

Byak-Angelicinsäure.

3 g Byak-Angelicol in 45 ccm Eisessig wurden mit 1.2 g Chromtrioxyd in wenig Wasser und 30 ccm Eisessig vermischt und einen Tag bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das ausgefallene Bergaptenchinon wurde abgesaugt, mit Wasser und verd. Schwefelsäure versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen Ätherlösungen wurden durch Ausschütteln mit 5-proz. Natriumcarbonatlösung in einen sauren und neutralen Teil zerlegt. Der erstere wurde angesäuert, ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherauszug liefert eine gelbbraune Substanz, die aus Methanol in schwach gelben langen Nadeln vom Schmp. 227° kam.

3.182 mg Sbst.: 6.744 mg CO_2 , 1.070 mg H_2O .

$C_{14}H_{10}O_7$. Ber. C 57.91, H 3.47. Gef. C 57.80, H 3.76.

Synthese des Byak-Angelicinsäure-methylesters.

Eine Lösung von 1 g 5-Methoxy-8-oxy-psoralen in wenig absol. Methanol + 20 ccm wasserfreiem Äther wurde mit 2.2 ccm einer Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm absol. Methanol versetzt. Das ausgefallene Natriumsalz wurde abgesaugt und getrocknet. Diese Substanz wurde in 100 ccm wasserfreiem Äther suspendiert und unter Zusatz von 0.5 g Monochloressigsäure-methylester auf dem Wasserbad 7 Stdn. erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde mit 1-proz. Kalilauge geschüttelt, gewaschen und getrocknet. Beim Verdampfen der Äther-Lösung verblieben gelbe Nadeln, die beim Umlösen aus Methanol-Wasser schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 167° bildeten. Bei der Mischprobe mit Byak-Angelicinsäure-methylester vom Schmp. 167°¹⁾ zeigten sie keine Depression des Schmelzpunktes.

Oxydation von Byak-Angelicol mit Kaliumpermanganat.

3 g Byak-Angelicol wurden in 180 ccm 5-proz. Kalilauge in der Wärme gelöst, mit 200 ccm 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung tropfenweise versetzt und über Nacht stehengelassen. Überschüss. Kaliumpermanganat und Mangandioxyd-hydrat wurden in SO_2 -haltigem Wasser gelöst und im Vak. auf etwa 200 ccm eingedampft. Hierauf wurde mit 10-proz. Salzsäure kongosauer, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Calciumchlorid-Lösung zur Beseitigung der Oxalsäure versetzt. Die vom Ca-Oxalat befreite Lösung wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Abdestillieren eine dickflüssige Masse, die beim Sublimieren im Hochvakuum Krystalle lieferte. Diese ergaben beim Umkrystallisieren aus Petroläther Nadeln vom Schmp. 78° , die bei der Mischprobe mit der synthet. α -Oxy-isobuttersäure keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

3.161 mg Sbst.: 5.361 mg CO_2 , 2.212 mg H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 46.20, H 7.70. Gef. C 46.26, H 7.83.

Bildung von Byak-Angelicin-diacetat durch Acetylierung des Byak-Angelicols.

1 g Byak-Angelicol versetzte man mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 g Natriumacetat. Nach 3-stdg. Erhitzen goß man das Gemisch in Wasser und löste die ausgeschiedenen Krystalle aus Methanol um: Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 118 — 119° , die durch Mischprobe als Byak-Angelicindiacetat vom Schmp. 118 — 119° identifiziert wurden.

3.835 mg Sbst.: 8.418 mg CO_2 , 1.935 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_9$. Ber. C 60.26, H 5.30. Gef. C 59.87, H 5.65.

Bildung von Byak-Angelicin durch Hydratation des Byak-Angelicols.

2 g Byak-Angelicol versetzte man mit 200 ccm 1-proz. Oxalsäure-Lösung. Nach 1-stdg. Kochen wurde abgekühlt, die ausgeschiedenen schwach gelben Nadeln abgesaugt und aus heißem Wasser umgelöst. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. u. Misch-Schmp. mit Byak-Angelicin (Schmp. 117 — 118°): 117 — 118° .

4.622 mg Sbst.: 9.820 mg CO_2 , 2.352 mg H_2O . — 0.1205 g Sbst. verloren 0.0062 g.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 57.93, H 5.72, H_2O 5.11. Gef. C 57.94, H 5.69, H_2O 5.15.

Byak-Angelicol-chlorhydrat.

1 g Byak-Angelicol wurde mit einer Lösung von 5 g 30-proz. Salzsäure in 45 ccm Methanol versetzt und 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Hierauf wurde Methanol abdestilliert, viel Wasser zugegeben und die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Beim Umlösen aus verd. Methanol erhielt man gelbe Nadeln vom Schmp. 145° . Beilstein-Reaktion positiv.

3.934 mg Sbst.: 10.536 mg CO_2 , 2.222 mg H_2O . — 2.063 mg Sbst.: 0.790 mg AgCl .

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Cl}$. Ber. C 57.86, H 4.86, Cl 10.05. Gef. C 58.24, H 5.04, Cl 9.47.

Iso-Byak-Angelicolsäure.

Wenn man 3 g Byak-Angelicol mit 10-proz. alkohol. Kali auf dem Wasserbade etwa 1 Stde. erhitzt, dann den Alkohol abdestilliert, mit Wasser

verdünnt und mit 10-proz. Salzsäure kongosauer macht, so scheiden sich Krystalle ab, die aus Alkohol umgelöst, weiße rhombische Tafeln vom Schmp. 220° liefern, die in Natriumbicarbonatlösung löslich sind. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

3.052, 4.080 mg Sbst.: 6.859, 9.130 mg CO₂, 1.521, 2.055 mg H₂O. — 1.470 mg Sbst.: 1.003 mg AgJ. — 0.1426 g Sbst. verbr. 4.27 ccm n₁₀-KOH.

C₁₆H₁₆O₆(OCH₃). Ber. C 61.06, H 5.43, CH₃O 9.26, Mol.-Gew. 334.1.
Gef. „ 61.29, 61.03, „ 5.58, 5.62, „ 9.01, „ 333.9.

0.2438 g Sbst., gelöst in Pyridin zu 5 ccm, 1/2 dm bei 16°, α_D: +0.13°, [α]_D¹⁶: +5.33°. 0.1102 g Sbst. verbr. 6.5 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃. Jod-Zahl 74.87. [η] = 0.98.

Methylester: Dargestellt durch Behandlung der Säure mit ätherischem Diazomethan. Schwach gelbe Prismen vom Schmp. 125°, löslich in Natriumcarbonat und Alkalilauge. Durch Methylierung der Iso-Byak-Angelicolsäure mit Methyljodid, Dimethylsulfat, naszierendem Diazomethan oder absol. Methanol und Schwefelsäure wurde der gleiche Methylester erhalten.

4.400 mg Sbst.: 9.985 mg CO₂, 2.256 mg H₂O. — 1.744 mg Sbst.: 2.370 mg AgJ. C₁₆H₁₄O₅(OCH₃)₂. Ber. C 62.04, H 5.79, CH₃O 17.82. Gef. C 61.89, H 5.74, CH₃O 17.95.

Verseifte man den Methylester mit alkohol. Kali, so erhielt man Iso-Byak-Angelicolsäure vom Schmp. 220°.

Monoacetat: Dargestellt durch Lösen von Iso-Byak-Angelicolsäure in Essigsäure-anhydrid und Versetzen mit getrocknetem Natriumacetat. Aus Methanol umgelöst, bildet es schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 200° bis 201°; löslich in Natriumbicarbonatlösung.

3.242 mg, 3.730 mg Sbst.: 7.199 mg, 8.260 mg CO₂, 1.466 mg, 1.840 mg H₂O. — 0.0720 g Sbst.: 3.78 ccm n₁₀-KOH.

C₁₉H₂₀O₈. Ber. C 60.60, H 5.33, Mol.-Gew. 376.2.
Gef. „ 60.56, 60.39, „ 5.06, 5.52, „ 380.9.

Bei der Verseifung wurde Iso-Byak-Angelicolsäure zurückerhalten.

Reduktion der Iso-Byak-Angelicolsäure mit Natriumamalgam.

Man löste 1 g Iso-Byak-Angelicolsäure in 10 ccm 5-proz. warmer Kalilauge und verdünnte mit Wasser auf 100 ccm. Zu der Lösung fügte man 100 g 3-proz. Natriumamalgam und ließ 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Man filtrierte von Quecksilber ab, machte darauf die filtrierte Lösung mit Salzsäure kongosauer und saugte die gefällten Krystalle (0.7 g) ab. Zur Analyse wurde aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 152°. Eine Mischprobe mit der oben erhaltenen Dihydro-iso-Byak-Angelicolsäure schmolz ebenfalls bei 152°.

3.549 mg Sbst.: 8.000 mg CO₂, 2.054 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₇. Ber. C 60.75, H 5.92. Gef. C 60.48, H 6.48.

Acetat: Dargestellt durch 2-stdg. Erwärmen von 5 ccm Essigsäure-anhydrid mit 0.5 g Dihydro-iso-Byak-Angelicolsäure. Weiße Nadeln vom Schmp. 120°; in Bicarbonatlösung löslich.

3.190 mg Sbst.: 7.000 mg CO₂, 1.720 mg H₂O. — Acetyl-Bestimmung (n. Pregl). 4.487 mg Sbst.: 1.09 ccm n₁₀₀-KOH.

C₁₇H₁₉O₇(OC.CH₃). Ber. C 60.26, H 5.86, CH₃CO, 11.37. Gef. C 59.85, H 6.03, CH₃CO, 10.45