

Über das Laserpitin

von

Otto Morgenstern.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1912.)

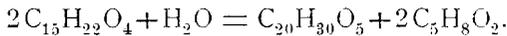
Das Laserpitin wurde um die Mitte des vorigen Jahrhunderts von Feldmann¹ in der weißen Enzianwurzel aufgefunden und einer näheren Untersuchung unterzogen. Aus drei Verbrennungen wurde für den Körper die Bruttoformel $C_{24}H_{36}O_7$ abgeleitet und dem Laserpitin, entsprechend seinem allerdings nicht quantitativ verfolgten Verhalten gegen Alkali die Struktur des Angelikasäureesters eines zweiwertigen Alkohols, des Laserols, zugeschrieben. Die weiteren umfangreichen Versuche, einen näheren Einblick in den Aufbau des Moleküls zu gewinnen und namentlich eine Analogie mit dem von verwandten Pflanzen produzierten Athamanthin und Peucedanin aufzudecken, blieben aber erfolglos. An Derivaten wird lediglich das Laserol als amorphe Masse, die nach längerer Zeit in den krystallinischen Zustand übergeht, beschrieben und analysiert.

Später beschäftigte sich dann Külz² mit dem Laserpitin und gelangt zu wesentlich anderen Ergebnissen als Feldmann. Durch eine große Anzahl von Verbrennungen stellt er die

¹ Ann. der Chemie und Pharm., 135, 236 (1865).

² Arch. der Pharm., 221, 161 (1883).

Bruttoformel mit $C_{15}H_{22}O_4$ fest und beschreibt ein krystallisiertes Acetat, ein Acetylprodukt und einen Salpetersäureäther, deren Analysenzahlen sämtlich mit den aus der Formel $C_{15}H_{22}O_4$ abgeleiteten in ausgezeichneter Übereinstimmung stehen. Bei der Verseifung mit Kaliumhydroxyd erhält er Angelikasäure neben amorphem Laserol und formuliert, gestützt auf dessen Analyse, die Kalispaltung mit



Es enthielte demnach das Laserpitin eine freie und eine mit Angelikasäure veresterte Hydroxylgruppe und bei der Verseifung würden zwei Moleküle des frei werdenden Laserols unter Entstehung einer ätherartigen Bindung zusammentreten.

Damit stimmen nun die Resultate meiner Untersuchungen nicht überein. Aus den Verbrennungen und Molekulargewichtsbestimmungen leitet sich für das Laserpitin zwanglos die Formel $C_{26}H_{40}O_7$ ab und die Zahlen der Elementaranalysen des krystallisierten Laserpitinacetats, Laserpitinhydrochlorids, Tetrabrom- und Tetrahydrolaserpitins stehen im Einklang mit den aus obiger Formel berechneten. Es gelang mir ferner nachzuweisen, daß im Laserpitin keine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist, und den Fehler aufzudecken, der Kütz veranlaßte, Laserpitin irrtümlich für Acetyllaserpitin anzusehen.

Der weiteren Untersuchung stellte sich die große Schwierigkeit entgegen, daß durchwegs amorphe Produkte erhalten wurden. Um nun der Unsicherheit zu begegnen, die dem Arbeiten mit amorphen Substanzen anhaftet, wurde auf Elementaranalysen überhaupt verzichtet und nur Gruppenbestimmungen ausgeführt; außerdem wurden tunlichst solche Reaktionen ausgewählt, deren Verlauf sich, von krystallisierten Produkten ausgehend, quantitativ verfolgen ließ. So wurde durch quantitative Verseifung ermittelt, daß das Laserpitinmolekül zwei Angelikasäurereste enthält und daß bei der Einwirkung von Alkali das Laserol zu einer Säure aufgespalten wird. Der Säurecharakter des Laserols wurde noch durch eine quantitative Kohlensäureabspaltung sichergestellt. Da das Laserpitin selbst aber neutral ist, muß in demselben die Laktongruppierung angenommen werden. Die Leichtigkeit, mit der

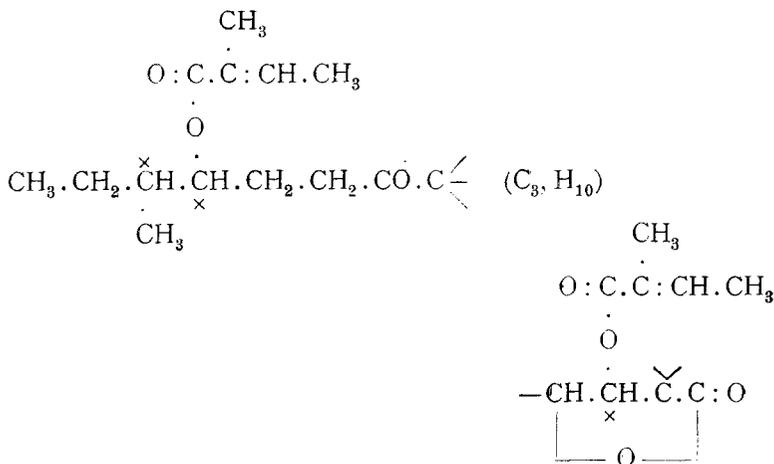
sich der einmal aufgespaltene Lactonring wieder schließt, läßt vermuten, daß der Brückensauerstoff die Kohlenstoffatome 1, 4 verbindet.

Die beiden Hydroxylgruppen des Laserols, die durch Abspaltung der Angelikasäurereste frei werden, wurden nach der Methode von Zerewitinoff und durch Darstellung des Diacetylaserols nachgewiesen. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Laserol gelang es, eine Ketogruppe zu ermitteln, die überdies noch durch Reduktion und Bestimmung des aktiven Wasserstoffes im Dihydrolaserol sichergestellt wurde. Durch diese Reaktionen ist die Natur sämtlicher Sauerstoffatome im Laserpitinmolekül aufgeklärt und außerdem festgestellt, daß in demselben nur eine offene Kohlenstoffkette vorhanden sein kann.

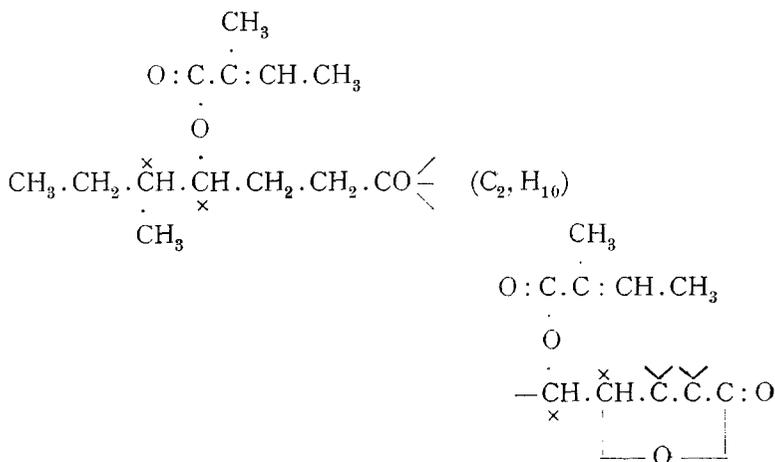
Zur Ermittlung des Kohlenstoffskelettes wurde zunächst versucht, den Stammkohlenwasserstoff darzustellen, doch erwies sich dieser Weg infolge der schlechten Ausbeuten als ungangbar. Die Oxydation des Laserols, die dann versucht wurde, lieferte Ameisensäure neben einer Säure $C_8H_{16}O_3$, welche aus ihren Oxydationsprodukten, der Methyläthylelessigsäure, Bernsteinsäure und Malonsäure, als 5-Methyl-heptanol-4, säure-1 erkannt wurde. Dadurch ist die Struktur der einen Hälfte des Laserolmoleküls und die Lage der Ketogruppe festgestellt.

In dem Reste des Moleküls, dessen Oxydationsprodukte nicht gefaßt wurden und für dessen Struktur auch aus den Oxydationen des Laserpitins keine Anhaltspunkte gewonnen werden konnten, befinden sich dann die Laktongruppe und eine freie Hydroxylgruppe. Da die Methylheptanolsäure bei der Oxydation keine Ameisensäure liefert, muß diese ebenfalls aus der anderen Hälfte des Laserolmoleküls stammen. Im Vereine mit der phenolartigen Eisenreaktion des Laserols würde dies für die vicinale Stellung der Hydroxylgruppe zu einem Kohlenstoffatome sprechen, an das seinerseits Sauerstoff gebunden ist. Nun erscheint die Stellung der Hydroxylgruppe neben der Ketogruppe weniger wahrscheinlich, da man in diesem Falle bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Laserol eher die Bildung eines Osazons an Stelle des erhaltenen Hydrazons erwarten sollte. Es verbleiben dann nur die Stellungen neben

dem Hydroxyl- oder Carboxylkohlenstoffe der Lactongruppe. Die erstere Stellung erscheint mir als die wahrscheinlichere, da auch noch das Kohlensäureabspaltungsprodukt des Laserols die phenolartige Eisenreaktion gibt. Das Laserpitin wäre dann



oder



zu formulieren. Die Valenzen, die durch Striche angedeutet sind, dienen zur Bindung der in Klammer gesetzten Kohlenstoff-, respektive Wasserstoffatome und zur Verkettung der beiden Formelteile. Für die Art ihrer Absättigung konnten Anhaltspunkte bisher nicht gewonnen werden.

Die asymmetrischen Kohlenstoffatome sind in den Formeln durch Kreuzchen bezeichnet.

Ich möchte diese Überlegungen nur mit allem Vorbehalte wiedergeben, da die bei einem terpenartigen Körper leicht möglichen Umlagerungen nicht berücksichtigt sind, und ausdrücklich betonen, daß ich die Struktur des Laserolmoleküls nur soweit als bewiesen betrachte, als sie durch die Auffindung der 5-Methyl-heptanol-4-säure 1 festgelegt ist.

Experimenteller Teil.

Darstellung und Eigenschaften des Laserpitins.

Das zur Darstellung des Laserpitins verwendete Material bestand aus Wurzelstücken von 1 bis 3 *cm* Stärke und 20 bis 30 *cm* Länge. Es wurde am botanischen Institute der hiesigen Universität nach einem vom k. k. Hofmuseum in Wien freundlichst zur Verfügung gestellten Vergleichspräparat als Wurzel von *Laserpitium latifolium* bestimmt. Herrn Dr. Pascher möchte ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für die Ausführung der Bestimmung aussprechen.

Vor der Aufarbeitung wurden die Stücke im Dampftrockenschranke durch mehrere Tage bei 95° getrocknet, um flüchtige Bestandteile möglichst zu verjagen, und dann zerklopft und mit dem Wiegemesser zerkleinert. Partien von 400 g des so vorbereiteten Materiales wurden dreimal mit je 2 l Petroläther vom Siedepunkte 45 bis 75° durch eine Stunde am Rückflußkühler im Sieden erhalten und der Petroläther jedesmal noch heiß durch ein Faltenfilter abgegossen. Nach dreimaligem Auskochen ist das Gut erschöpft. Die vereinigten Extrakte wurden auf ein Zehntel ihres Volumens eingengt; sie stellen dann eine rotbraune, klare Flüssigkeit dar, aus der nach dem Impfen reichliche Mengen von Laserpitin auskrystallisieren. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit eisgekühltem Petroläther gut gewaschen; sie sind schon ziemlich reines Laserpitin vom Schmelzpunkt 111 bis 113°. Die Ausbeute beträgt 1·2%. Aus den eingengten Mutterlaugen läßt sich noch weiteres, weniger reines Laserpitin erhalten. Die Reinigung erfolgte durch wieder-

holtes Umkrystallisieren aus Petroläther. Die Gesamtausbeute an völlig reinem Produkte betrug $1 \cdot 8\%$.

Die Herstellung des ersten Impfmateriales bereitete beträchtliche Schwierigkeiten, denn selbst weitgehend eingeeengte Extrakte konnten auf keinerlei Weise zur Krystallisation gebracht werden. Es wurde daher der Petroläther vollständig verjagt, der sirupöse Rückstand in Alkohol gelöst und mit Bleiessiglösung versetzt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff reißt das ausfallende Bleisulfid die färbenden harzigen Bestandteile mit und es wird eine farblose Lösung erhalten. Nach dem Verjagen des Alkohols blieb ein nur schwach gelblich gefärbter Sirup zurück, der nach mehrwöchentlichem Stehen in der Winterkälte völlig zu einem Krystallkuchen erstarrte. Sobald einmal Impfmateriale zur Verfügung stand, gelang es ohne weiteres selbst höchst verunreinigte Laserpitinlösungen zur Krystallisation zu bringen.

Zur völligen Reinigung wurde das Laserpitin aus Petroläther vom Siedepunkte 80 bis 100° wiederholt umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Es schmilzt dann bei 117 bis $117 \cdot 5^\circ$ zu einer klaren, farblosen Schmelze. Feldmann¹ gibt den Schmelzpunkt mit 114° , Kütz² mit 118° an.

Mit zunehmender Reinheit nimmt die Löslichkeit des Bitterstoffes in Petroläther beträchtlich ab.

Bei 10 mm Druck und 240° siedet das Laserpitin unter leichter Zersetzung; das Destillat erstarrt zu einer farblosen, glasigen Masse, in der sich eine geringe Menge von Angeliksäure nachweisen läßt. Trotzdem dieser amorphe Körper fast ausschließlich aus Laserpitin besteht, zeigt er kein Krystallisationsvermögen; einen Monat nach dem Impfen mit Laserpitinkrystallen war in der festen Masse noch kein Fortschreiten der Krystallisation zu beobachten und keimfrei aufbewahrte übersättigte Lösungen in Petroläther halten sich anscheinend unbegrenzt.

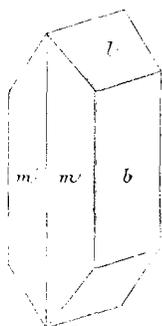
¹ Ann. der Chemie und Pharm., 135, 238 (1865).

² Arch. der Pharm., 221, 163 (1883).

Mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure gibt das Laserpitin eine intensive Rotfärbung (Harzreaktion).

Über die Krystallform des Laserpitins findet sich in der Arbeit von Kütz¹ folgende Angabe des Herrn Dr. O. Lüdecke: »Die Krystalle gehören dem monoklinen System an, Kombinationen von ∞P mit OP und \bar{P}_∞ und ∞P_∞ «.

Die von mir erhaltenen Krystalle wurden im mineralogisch-petrographischen Institute des Herrn Prof. Dr. Pelikan von Herrn stud. phil. Liebers untersucht und gehören sicher nicht dem monoklinen, sondern dem rhombischen System an. Den Habitus und die beobachteten Formen gibt die Figur wieder.



$$\begin{aligned} m &= 110, \\ l &= 011, \\ b &= 010. \end{aligned}$$

Aus den Winkeln $m : m' = 50^\circ 57'$ und $l : l' = 106^\circ 4'$ (Mittel) wurde das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0.47644 : 1 : 1.32865$$

bestimmt.

Eine immer wiederkehrende Eigentümlichkeit der Krystalle war ihre Neigung, gewölbte Flächen zu bilden, mochte dem Krystallisationsprozeß auch noch so große Sorgfalt gewidmet werden. Die Krystalle sind weiters durch eine minder vollkommene Spaltbarkeit nach dem Prisma (110) charakterisiert.

Zur Analyse wurde reinstes, zur Gewichtskonstanz getrocknetes Laserpitin vom Schmelzpunkt 117.5° verwendet. Kütz macht ausdrücklich darauf aufmerksam, daß die Elementaranalyse des Laserpitins Schwierigkeiten bereitet. Er

¹ L. c., 162.

führt die unbefriedigenden Resultate darauf zurück, daß unverbrannter Graphit im Schiffchen zurückbleibt, während nach meinen Beobachtungen das Laserpitin leicht flüchtige Destillationsprodukte liefert, deren vollständige Verbrennung nur dann gelingt, wenn ein großer Überschuß von Sauerstoff bei hoher Temperatur im Rohre vorhanden ist. Solche Verbrennungen dauern 6 bis 7 Stunden und nur so gelang es mir, richtige Analysenzahlen zu erhalten.

- I. 0·1883 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·4639 g Kohlen-
säure und 0·1436 g Wasser.
- II. 0·2178 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·5363 g Kohlen-
säure und 0·1714 g Wasser.
- III. 0·2288 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·5637 g Kohlen-
säure und 0·1802 g Wasser.
- IV. 0·2155 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·5310 g Kohlen-
säure und 0·1686 g Wasser.
- V. 0·2277 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·5606 g Kohlen-
säure und 0·1775 g Wasser.
- VI. 0·2176 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·5355 g Kohlen-
säure und 0·1688 g Wasser.
- VII. 0·2214 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·5455 g Kohlen-
säure und 0·1722 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden							Berechnet für
	I	II	III	IV	V	VI	VII	$C_{26}H_{40}O_7$
C ...	67·19	67·15	67·19	67·20	67·15	67·12	67·20	67·20
H ...	8·58	8·81	8·81	8·75	8·72	8·68	8·70	8·68

Diesen Analysen stehen 17 Verbrennungen gegenüber, bei denen Werte für Kohlenstoff zwischen 66·40 und 66·66%, für Wasserstoff zwischen 8·40 und 8·60% erhalten wurden. Für $C_{25}H_{38}O_7$ berechnet sich $C = 66·66\%$ und $H = 8·44\%$.

Für stickstoffhaltige Körper, die ähnliche Schwierigkeiten wie das Laserpitin bereiten, empfiehlt Haas,¹ die Verbrennung bei Gegenwart von Kupferchlorür auszuführen und bringt auch für einen stickstofffreien Körper eine Beleganalyse, bemerkt

¹ Journ. of the chem. Soc., 89, 571 (1906).

allerdings, daß sich derselbe auch ohne Kupferchlorür mit Bleichromat richtig verbrennen lasse. Ich versuchte daher, Laserpitin bei Gegenwart von Cu_2Cl_2 zu verbrennen, erhielt aber bei normaler Dauer der Analyse kein wesentlich besseres Resultat als bei den oben erwähnten 17 Analysen.

0·2293 g Substanz, mit Cu_2Cl_2 gemischt, lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·5614 g Kohlensäure und 0·1741 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_7$
C	66·78	67·20
H	8·49	8·68

Nach Dennstedt sehr langsam im rückwärts geschlossenen Einsatzrohre verbrannt, lieferte das Laserpitin folgende Zahlen:

- I. 0·2014 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4963 g Kohlensäure und 0·1585 g Wasser.
- II. 0·1977 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4879 g Kohlensäure und 0·1600 g Wasser.
- III. 0·2046 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5053 g Kohlensäure und 0·1630 g Wasser.
- IV. 0·2012 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4958 g Kohlensäure und 0·1588 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_7$
	I	II	III	IV	
C	67·21	67·30	67·36	67·21	67·20
H	8·85	9·05	8·91	8·83	8·68

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach den Methoden von Beckmann ausgeführt.

- I. 0·1435 g Substanz, in 19·15 g Benzol gelöst, gaben eine Siedepunkterhöhung von 0·039°.
- II. 0·3066 g Substanz, in 19·15 g Benzol gelöst, gaben eine Siedepunkterhöhung von 0·088°.

- III. 0·6103 g Substanz, in 19·15 g Benzol gelöst, gaben eine Siedepunktserhöhung von 0·173°.
- IV. 0·2720 g Substanz, in 19·73 g absolutem Alkohol gelöst, gaben eine Siedepunktserhöhung von 0·038°.
- V. 0·5876 g Substanz, in 19·73 g absolutem Alkohol gelöst, gaben eine Siedepunktserhöhung von 0·081°.
- VI. 0·8296 g Substanz, in 19·73 g absolutem Alkohol gelöst, gaben eine Siedepunktserhöhung von 0·115°.
- VII. 0·3387 g Substanz, in 16·4 g Eisessig gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·170°.
- VIII. 0·8080 g Substanz, in 16·4 g Eisessig gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·402°.
- IX. 1·2132 g Substanz, in 16·4 g Eisessig gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·595°.

Molekulargewicht:

Gefunden									Berechnet für
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	$C_{26}H_{40}O_7$
501	475	481	417	423	420	474	478	485	464·2

Molekularrotation.

Eine 8·110prozentige alkoholische Laserpitinlösung hatte die Dichte $0·8132_{40}^{18·5°}$ und zeigte bei einer Temperatur von 18·5°:

Im 100 mm-Rohr eine Ablenkung des Na-Lichtes um 7·837° (Mittel).

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{18·5°} = +118·83°.$$

Im 200 mm-Rohr eine Ablenkung des Na-Lichtes um 15·723° (Mittel).

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{18·5°} = +118·93°.$$

Im 220 mm-Rohr eine Ablenkung des Na-Lichtes um 17·228° (Mittel).

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{18·5°} = +118·75°.$$

Eine 5·321prozentige alkoholische Laserpitinlösung hatte die Dichte $0·8052_{40}^{18·5°}$ und zeigte bei einer Temperatur von 18·5°:

Im 100 mm-Rohr eine Ablenkung des Na-Lichtes um 5·086° (Mittel).

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{18·5°} = +118·70°.$$

Im 200 *mm*-Rohr eine Ablenkung des Na-Lichtes um $10 \cdot 160^\circ$ (Mittel).

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{18.5^\circ} = +118 \cdot 60^\circ.$$

Im 220 *mm*-Rohr eine Ablenkung des Na-Lichtes um $11 \cdot 173^\circ$ (Mittel).

Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{18.5^\circ} = +118 \cdot 64^\circ.$$

Molekularrefraktion.

Die Messungen wurden in benzolischer Lösung ausgeführt. Das verwendete Benzol hatte die Dichte $0 \cdot 88374$ und den Brechungsindex $1 \cdot 50369$; daraus berechnet sich die spezifische Refraktion nach der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\rho}$ mit $0 \cdot 33487$.

- I. Eine $9 \cdot 0985$ prozentige Laserpitolösung hatte die Dichte $0 \cdot 90157$ und einen Brechungsindex von $1 \cdot 50526$; daraus berechnet sich die spezifische Refraktion der Lösung mit $0 \cdot 32913$.
- II. Eine $15 \cdot 9774$ prozentige Laserpitolösung hatte die Dichte $0 \cdot 91623$ und einen Brechungsindex von $1 \cdot 50613$; daraus berechnet sich die spezifische Refraktion der Lösung mit $0 \cdot 32433$.
- III. Eine $22 \cdot 1448$ prozentige Laserpitolösung hatte die Dichte $0 \cdot 93005$ und einen Brechungsindex von $1 \cdot 50673$; daraus berechnet sich die spezifische Refraktion der Lösung mit $0 \cdot 31982$.

Aus den spezifischen Refraktionen der Lösungen wurde die spezifische Refraktion des Laserpitins nach der Mischungsregel auf Grund der Formel

$$R = \frac{100 R_1 + R_2 (100 - p)}{p}$$

berechnet, wobei R die spezifische Refraktion des Laserpitins, R_1 jene der Lösung und R_2 jene des Benzols bedeutet; p ist der Prozentgehalt der Lösungen. Es ergibt sich dann aus den Messungen

- I. die spezifische Refraktion des Laserpitins mit $0 \cdot 27177$ und seine Molekularrefraktion mit $125 \cdot 1$;
- II. die spezifische Refraktion des Laserpitins mit $0 \cdot 26887$ und seine Molekularrefraktion mit $124 \cdot 7$;
- III. die spezifische Refraktion des Laserpitins mit $0 \cdot 26664$ und seine Molekularrefraktion mit $123 \cdot 3$.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{26}H_{40}O_7$
Molekularrefraktion	124·5	126·57 ¹

Die Übereinstimmung der gefundenen Molekularrefraktion mit der berechneten ist für einen hochmolekularen festen Körper recht befriedigend.

Die wichtigsten Löslichkeitskonstanten des Laserpitins wurden schon von Feldmann bestimmt.

Laserpitinhydrochlorid.

Sowohl Feldmann² als auch Külz³ bemühten sich mehrfach, auf verschiedenen Wegen zu einer Verbindung des Laserpitins mit Salzsäure zu gelangen, in der Hoffnung, derart einen Zusammenhang zwischen Laserpitin und Peucedanin oder Oreoselon aufzufinden. Sie geben übereinstimmend an, daß bei gelinder Einwirkung von Salzsäure das Laserpitin unverändert bleibt, bei energischerer Einwirkung aber zersetzt wird. Dennoch gelang es mir, ein Hydrochlorid darzustellen.

Es wurden 5 g Laserpitin in 150 cm^3 bei 0° mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Äthers aufgelöst und in der Kälte durch 3 Tage stehen gelassen. Dann wurde der Äther im Vakuumexsikkator über Kalk abgedunstet. Der Rückstand besteht aus großen, strahlig durchsetzten Krystalltafeln vom Schmelzpunkt 132 bis 135°; sie wurden aus Petroläther umkrystallisiert und zeigten dann den Schmelzpunkt 135 bis 136°, der sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr erhöhen ließ. Aus Petroläther wird das Hydrochlorid in Oktaedern erhalten, die bei ungestörter Krystallisation oft mehr als 1 cm Kantenlänge haben.

Zur Analyse wurde vakuumtrockenes Produkt vom Schmelzpunkt 135 bis 136° verwendet.

¹ Die Berechnung erfolgte mit den Zahlen von Conrady, Zeitschr. für phys. Chemie, 3, 210 (1889) unter Annahme von 3 Äther- und 4 Karbonsauerstoffen sowie von 2 Doppelbindungen.

² Ann. der Chemie, 135, 239 (1865).

³ Arch. der Pharm., 221, 169 (1883).

0·2129 g Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0·4862 g Kohlensäure und 0·1520 g Wasser.

0·3418 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius 0·0975 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{41}ClO_7$
C	62·28	62·31
H	7·93	8·25
Cl	7·05	7·08

Ein Additionsprodukt von 2 Molekülen Salzsäure an das Laserpitin ließ sich nicht erhalten. Wird die Einwirkungsdauer der ätherischen Salzsäure verlängert, so färbt sich die Lösung gelb und es wird neben geringen Mengen des oben beschriebenen Hydrochlorids hauptsächlich ein gelbes Harz, wahrscheinlich Laserol, erhalten.

Die Addition des Chlorwasserstoffes findet an die Doppelbindung der Angelikasäure statt und es waren demnach zwei isomere Hydrochloride zu erwarten. Ein zweites Produkt, welches als dieses strukturisomere Hydrochlorid aufgefaßt werden könnte, wurde jedoch nicht beobachtet.

Bei dieser Gelegenheit wurde die Einwirkung von Salzsäure auf die Angelikasäure untersucht. 15 g Angelikasäure wurden in 300 cm^3 bei 0° mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Äthers gelöst und durch eine Woche in der Kälte stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine gelbe, ölige Flüssigkeit zurück, deren Geruch an Dichlorhydrin erinnert. Sie wurde mit kaltem Wasser so lange ausgeschüttelt, bis das Waschwasser keine Angelikasäure mehr enthielt, und dann mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Diese Reinigungsart ist mit beträchtlichen Substanzverlusten verbunden. Die 3-Chlor-2-Methylbutansäure-1 siedet bei 9 mm zwischen 95 bis 96°, bei 36 mm zwischen 123 bis 125° und ist eine farblose, ölige Flüssigkeit. Unter Atmosphärendruck siedet sie zwischen 198 bis 202° unter leichter Zersetzung.

0·2557 g Substanz gaben nach der Methode von Carius 0·2670 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9ClO_2$
Cl.....	25·81	25·96

In den Siedepunkten zeigt sich eine auffällige Übereinstimmung mit der 2-Methyl-2-Chlorbutansäure-1, die von Leon Servais¹ durch Einwirkung von PCl_5 auf das Cyanhydrin des Isobutyraldehyds und nachfolgende Verseifung dargestellt wurde. Über die 3-Chlor-2-Methylbutansäure-1 fand ich in der Literatur keine Angabe.

Einwirkung von Brom auf das Laserpitin.

In einer Stöpselflasche wurden 15 g Laserpitin in 100 g Chloroform aufgelöst und mit einer Lösung von 13 g Brom in 50 g Chloroform vermischt; dabei erwärmt sich das Gemisch auf ungefähr 30°. Es wurde nun bei 0° durch 48 Stunden vor direktem Sonnenlicht geschützt stehen gelassen und entfärbt sich in dieser Zeit bis zum lichten Rotgelb. Beim Öffnen des Gefäßes wurde eine nennenswerte Bromwasserstoffentwicklung nicht beobachtet. Das Chloroform wird nun im Vakuumexsikkator über Paraffin verdunsten gelassen. Nach einiger Zeit entstanden fächerförmige Krystallgruppen; sie wurden abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und dann im Vakuumexsikkator getrocknet. Die sirupösen Mutterlaugen, die beim Einengen keine weiteren Krystalle ausschieden, wurden mit Alkohol verrieben; nach mehrstündigem Stehen schied sie ein feines Krystallpulver ab, das bei 135 bis 138° schmolz. Die aus Chloroform erhaltenen Krystalle schmelzen zwischen 90 und 106°, wobei sie unter starkem Aufschäumen Chloroform abgeben. Dieses wird von der Verbindung so hartnäckig festgehalten, daß selbst nach siebenstündigem Trocknen im Vakuum bei 80° eine Gewichtsabnahme nicht festgestellt werden konnte.

¹ Bull. Acad. roy. Belgique (1900), 695; Zentralblatt (1901), I, 95.

Die Krystalle wurden daher geschmolzen und erstarren dann zu einer amorphen Masse, die unscharf zwischen 90 und 120° schmilzt. Aus Petroläther umkrystallisiert, zeigte dieses Bromid den Schmelzpunkt 135 bis 138° und gab mit dem durch Alkohol aus den Mutterlaugen gefällten keine Schmelzpunktsdepression. Durch eine große Anzahl fraktionierter Krystallisationen gelang es, den Schmelzpunkt auf 163 bis 165° zu erhöhen. Diese Fraktion wurde zur Analyse verwendet. Das Bromid macht bei der Verbrennung die gleichen Schwierigkeiten wie das Laserpitin.

- i. 0·2498 g Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0·3528 g Kohlen-
säure und 0·1098 g Wasser.
- ii. 0·2334 g Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0·3307 g Kohlen-
säure und 0·1080 g Wasser.
- iii. 0·2388 g Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0·3460 g Kohlen-
säure und 0·1123 g Wasser.
- iv. 0·1700 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius 0·1665 g
Bromsilber.
- v. 0·1537 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius 0·1515 g
Bromsilber.
- vi. 0·1455 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius 0·1425 g
Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden						Berechnet für $C_{26}H_{40}O_7Br_4$
	I	II	III	IV	V	VI	
C	38·52	38·64	39·51	—	—	—	39·78
H	4·92	5·18	5·26	—	—	—	5·14
Br	—	—	—	41·68	41·94	41·68	40·79

Külz¹ glaubte bei der gleichen Reaktion ein Gemenge der Bromide $C_{15}H_{20}Br_2O_4$ und $C_{15}H_{19}Br_3O_4$ zu erhalten; er dürfte aber nur sehr unreine Produkte in Händen gehabt haben, wenigstens würde dafür der mit 90° angegebene Schmelzpunkt sprechen.

Im direkten Sonnenlicht ist in etwas mehr als einer Stunde alles Brom in Reaktion getreten, doch wirkt dann ein großer

¹ Arch. der Pharm., 221, 167 (1883).

Teil desselben substituierend und es wird nur wenig krystallisiertes Bromid neben viel klebrigem, sirupösem Öl erhalten. Die Isolierung eines einheitlichen Produktes aus dem Öl ist nicht gelungen.

Verhalten des Laserpitins gegen Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Eine Lösung von 3 g Laserpitin in 10 g Eisessig wurde rasch abgekühlt, wobei sich das Laserpitin mit einem Mol Eisessig in feinen Nadelchen ausschied. Diese wurden scharf abgesaugt und auf Ton solange verrieben, bis der Geruch nach Essigsäure nicht mehr wahrnehmbar war. Bei Zimmertemperatur geben sie nur sehr langsam ihre Krystallessigsäure ab; nach 15 Stunden betrug der Gewichtsverlust erst 0·18%. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmelzen sie unscharf bei 95 bis 97°.

Zur Analyse wurden die auf Ton abgepreßten Krystalle im Vakuum bei 80° zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Gewichtsverlust als Essigsäure bestimmt. Der Rückstand ist reines Laserpitin vom Schmelzpunkte 117·5°.

- I. 1·1606 g Substanz gaben, zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0·1326 g Essigsäure ab.
 II. 1·3216 g Substanz gaben, zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0·1484 g Essigsäure ab.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	(C ₂₆ H ₄₀ O ₇ +1 C ₂ H ₄ O ₂)
Krystallessigsäure . . .	11·43	11·31	11·49

Külz beschreibt diese Verbindung als Laserpitinacetat; er gibt ganz richtig an, daß dieses Acetat beim Trocknen 11·4% Essigsäure verliert, bemerkt aber, daß derart nicht alle Essigsäure nachweisbar ist. Nach der Methode von Schiff gelingt es ihm aber, die für seine Formel (C₁₅H₂₂O₇+1 C₂H₄O₂) berechnete Zahl von 18·5% zu erhalten. Für zur Gewichtskonstanz getrocknetes Acetat werden Zwischenwerte erhalten, d. h. für reines Laserpitin, denn dieses ist getrocknetes Acetat,

werden nach der Schiff'schen Methode ebenfalls Acetylzahlen gefunden. Ich ging darauf etwas ausführlicher ein, weil der gleiche Analysenfehler Kütz veranlaßte, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid reines Laserpitin für Acetyllaserpitin anzusprechen und eine freie Hydroxylgruppe dadurch im Laserpitin nachzuweisen, die tatsächlich nicht vorhanden ist.

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Laserpitin macht Kütz keine zahlenmäßigen Angaben. Er läßt einen Überschuß von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat bei Siedehitze auf den Bitterstoff einwirken, gießt das Reaktionsgemisch in heißes Wasser und erhält schließlich aus dem ursprünglich ausfallenden Harze durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig ein farbloses, bei 113° schmelzendes Produkt. Verbrennung und Acetylbestimmung liefern scharf auf die Formel $C_{15}H_{21}O \cdot CH_3CO$ stimmende Werte.

Bei der Wiederholung des Versuches erhitze ich 5 g Laserpitin in 30 cm^3 Essigsäureanhydrid mit 3 g entwässertem Natriumacetat durch eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden. Die Aufarbeitung erfolgte nach den Angaben von Kütz, jedoch mußte, um das hartnäckig anhaftende Essigsäureanhydrid zu entfernen, mehrere Stunden im Vakuum bei 80° getrocknet werden. Es wurden dann aus Eisessig farblose Krystallnadeln erhalten, die nach dem Trocknen bei 111 bis 113° schmolzen. Mit Laserpitin gaben sie keine Schmelzpunktdepression und es gelang schließlich, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt auf $116 \cdot 5^{\circ}$ zu erhöhen.

Da die Verbrennung des Laserpitins leicht zu niedrige, also den für das Acetyllaserpitin verlangten nahekommende Zahlen liefert, wurde auf eine Kohlenstoff—Wasserstoffbestimmung verzichtet und nur die quantitative Verseifung des sogenannten Acetylproduktes vorgenommen. Ein Parallelversuch wurde mit reinem Laserpitin ausgeführt.

- I. $0 \cdot 2166\text{ g}$ des fraglichen Acetylproduktes, in $19 \cdot 6\text{ cm}^3$ Alkohol gelöst, wurden mit $49 \cdot 71\text{ cm}^3$ zehntelnormaler Lauge durch 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht und die unverbrauchte Lauge nach dem Erkalten mit Lackmus als Indikator zurücktitriert. Es wurden $14 \cdot 11\text{ cm}^3$ zehntelnormale Lauge verbraucht.

- II. 0·4166 g Laserpitin, in 19·80 cm^3 Alkohol gelöst, wurden mit 50·13 cm^3 zehntelnormaler Lauge durch 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht und die unverbrauchte Lauge nach dem Erkalten mit Lackmus als Indikator zurücktitriert. Es wurden 27·55 cm^3 zehntelnormale Lauge verbraucht.

	Verbrauchte Kubikzentimeter Lauge	berechnet für	
		Laserpitin	Acetyllaserpitin
I	14·11	14·00	18·66 cm^3
II	27·55	26·91	35·89

Die Acetylierung des Laserpitins wurde noch unter vielfach geänderten Bedingungen versucht, immer jedoch mit negativem Erfolge, so daß die Existenz des Acetyllaserpitins und damit das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe im Laserpitin als ausgeschlossen gelten kann.

Dies wird auch durch das Verhalten des Laserpitins gegen Diazomethan bestätigt. 1 g Laserpitin wurde in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan durch 72 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Eine Stickstoffentwicklung war nicht wahrnehmbar. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb eine amorphe Masse zurück, in der sich eine Methoxylgruppe nicht nachweisen ließ.

Ebensowenig konnte nach der Methode von Zerewitinoff im Laserpitin aktiver Wasserstoff nachgewiesen werden. Die Bestimmung wurde mit Amyläther als Lösungsmittel ausgeführt, in dem allerdings das Laserpitin nicht gut löslich ist.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

7 g Laserpitin wurden mit 17 g reinem Phenylhydrazin im mit Kohlensäure gefüllten Bombenrohr durch 5 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann mit Äther aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, um das unverbrauchte Phenylhydrazin zu entfernen und hierauf bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt ein gelber Sirup zurück, der nach mehreren Tagen völlig zu einem Krystallkuchen erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther

lassen sich die Krystalle farblos erhalten und zeigen dann den Schmelzpunkt 113 bis 115°. Sie sind stickstofffrei und geben mit Laserpitin keine Schmelzpunktsdepression.

Ebenso erfolglos blieben die Versuche, den Carbonylsauerstoff durch Hydroxylamin- und durch Semicarbazidchlorhydrat nachzuweisen.

Reduzierende Acetylierung.

10 g Laserpitin wurden in 75 g Essigsäureanhydrid mit 20 g entwässertem Natriumacetat und 30 g Zinkstaub durch 7 Stunden auf 165° erwärmt und zu dem Gemisch allmählich 100 g Eisessig zugefügt. Nach dem Erkalten wurde in heißes Wasser gegossen, wobei sich ein weißes Harz ausschied. Dieses wurde im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; es bleibt ein amorpher, rotgelber Körper zurück, der aus Petroläther wiederum als amorphe Masse erhalten wird. Er ist das Acetylderivat des dem Laserpitin entsprechenden Alkohols. Zur Analyse wurde über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknetes Material verwendet.

0.2719 g Substanz wurden mit 49.87 cm³ zehntelnormaler alkoholischer Lauge durch fünfständiges Kochen am Rückflußkühler verseift und die unverbrauchte Lauge nach dem Erkalten mit Lackmus als Indikator zurücktitriert. Es wurden 20.47 cm³ zehntelnormale Lauge verbraucht.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₆ H ₃₉ O ₇ · CH ₃ CO
CH ₃ CO	6.90	8.46

Die Berechnung von CH₃CO = 6.90% erfolgte derart, daß zunächst die zur Verseifung des Laserpitinrestes nötige Kalimenge subtrahiert und aus der Differenz der Acetylgehalt gerechnet wurde. Nimmt man ein Viertel der verbrauchten Kalimenge als zur Verseifung der Acetylgruppe verwendet an, so berechnet sich daraus der Acetylgehalt mit 8.08%.

Reduktion des Laserpitins nach der Methode von Skita.

In eine Lösung von 19 g Laserpitin in 300 cm³ Alkohol, der 0.6 g Gummi arabicum in 20 cm³ Wasser und 100 cm³ einer halbprozentigen Palladiumchlorürlösung zugefügt waren, wurde

Wasserstoff unter einem Überdruck von 110 *cm* Quecksilber eingepreßt. Der Überdruck wurde durch Einfließenlassen von Wasserleitungswasser in eine Wasserstoffvorratsflasche erzeugt. Nach einiger Zeit erfolgte Außflockung des kolloidalen Palladiums. Es wurde nunmehr abfiltriert und der Alkohol nach Zusatz von 200 *cm*³ Wasser auf dem Wasserbade verjagt. Derart wurde eine farblose, in Wasser unlösliche, amorphe Masse erhalten, die den Schmelzpunkt 45 bis 50° zeigte; sie wurde in Petroläther aufgenommen, in dem sie leicht löslich ist. Nach einigen Tagen scheiden sich Krystalle aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther den konstanten Schmelzpunkt von 92 bis 96° hatten. Eine Mischprobe mit Laserpitin begann bei 82° zu schmelzen. Die Mutterlaugen blieben sirupös und konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0·2802 *g* Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0·6844 *g* Kohlensäure und 0·2387 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{44}O_7$
C	66·61	66·62
H	9·53	9·47

Nach Angaben von Skita¹ war bei dem angewandten Überdruck eigentlich auch die Überführung der Ketogruppe in die Hydroxylgruppe zu erwarten, doch wurde diese Reaktion wahrscheinlich durch die vorzeitige Ausflockung des Palladiums verhindert. Jedenfalls wurde noch mittels der Methode von Zerewitinoff die Abwesenheit aktiven Wasserstoffes nachgewiesen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure sollte aus dem Laserpitin der Stammkohlenwasserstoff hergestellt werden.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 42, 1633 (1909).

Je 10 g des Bitterstoffes wurden mit 5 g roten Phosphors und 22 cm^3 Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° im Bombenrohr durch 12 Stunden auf 200° erhitzt. Im ganzen wurden 60 g Laserpitin derart verarbeitet. Nach beendeter Einwirkung hatte sich das Reaktionsprodukt als farbloses, manchmal rotes Öl an der Flüssigkeitsoberfläche abgeschieden. Es wurde nach dem Waschen mit Wasser in Äther aufgenommen und mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Die Sodalösung (A) enthält dann das Natriumsalz der aus der Angelikasäure entstandenen Methyläthylelessigsäure. Hierauf wurde die ätherische Lösung mit wässriger schwefliger Säure vom Jod befreit und zur Entfernung gelösten Schwefeldioxyds nochmals mit einer Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt eine gelbliche, dicke Flüssigkeit zurück, die der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Das Destillat enthält ein gelbliches Öl, während im Kolben ein gelber, klebriger Rückstand, das Hauptprodukt der Reaktion, zurückbleibt.

Das Destillat wird ausgeäthert und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers bei 8 mm Druck rektifiziert; dabei wurden ungefähr 3 cm^3 eines gelblichen Öles vom Siedepunkt 107 bis 117° erhalten. Im Kolben blieb etwas Harz zurück. Das Öl wurde neuerlich der Wasserdampfdestillation unterworfen, in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers mit metallischem Natrium völlig entwässert. Bei der Vakuumdestillation ging es nun unter einem Druck von 8 mm bei 107 bis 115° ohne Rückstand über.

Das Destillat ist farblos und hat einen dem feinen Terpentinöl ähnlichen Geruch. Mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine intensive Rotfärbung, mit Brom, mit Bromwasserstoff- und mit Chlorwasserstoffsäure gibt es rote, ölige Additionsprodukte. Eisgekühlte Kaliumpermanganat-Sodalösung wird augenblicklich entfärbt.

Zur Analyse wurde ein frisch destilliertes Präparat verwendet.

0·2043 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0·6635 g Kohlensäure und 0·2095 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{15}H_{22}$	$C_{15}H_{21}$
C	88·57	89·03	88·16
H	11·47	10·97	11·84

Eine nähere Untersuchung des Körpers war bei den minimalen Ausbeuten unmöglich. Das Skelett von 15 Kohlenstoffatomen ist durch Verseifung des Laserpitins und durch die Kohlensäureabspaltung, die bei dem Laserol beobachtet wurde, zu erklären. Jedenfalls ist es merkwürdig, daß nach zwölfstündiger Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor noch ein ungesättigter Körper bestehen bleibt. Er ist wohl als Zwischenprodukt der Reaktion aufzufassen, deren Endprodukt das in größerer Menge erhaltene Harz darstellt. Bei weiterer Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor verwandelt sich der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ vollständig in obiges Harz.

Bei den Oxydationen dieses Harzes wurde regelmäßig ein Teil desselben unverändert zurückgewonnen und es gelang nicht, Oxydationsprodukte zu fassen. Ein einziges Mal wurde Oxalsäure erhalten. Auch sonst erwies sich eine nähere Untersuchung des Harzes als unmöglich, da es nicht gelang, durchsichtige Reaktionen damit auszuführen.

Aus der Sodalösung (A) wurde die Methyläthyllessigsäure isoliert. Die Natriumcarbonatlösung wurde mit Phosphorsäure angesäuert und unter Ersatz des verdampfenden Wassers solange destilliert, als die übergehenden Anteile noch sauer reagierten. Die Valeriansäure wurde in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdestillieren desselben rektifiziert. Sie zeigte den in der Literatur für Methyläthyllessigsäure angegebenen Siedepunkt von 175 bis 176°.

0·3164 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6785 g Kohlensäure und 0·2820 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_5H_{10}O_2$
C	58·49	58·77
H	9·97	9·87

Einwirkung von Kaliumhydroxyd.

Die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf das Laserpitin wurde bereits von Feldmann¹ untersucht; er erhielt als Spaltungsprodukte Angelikasäure und einen braunen, allmählich krystallisierenden Körper, den er Laserol nannte. Külz² wiederholte dann die Versuche Feldmann's und fand übereinstimmend Angelikasäure und den braunen Körper, das Laserol, das er jedoch nicht zur Krystallisation bringen konnte. Auch mir gelang es nicht, bei den nachstehend beschriebenen Versuchen krystallisiertes Laserol zu erhalten.

30 g Laserpitin wurden in 800 cm^3 Alkohol gelöst und mit 100 g wässriger 30prozentiger Kalilauge durch 3 Stunden am Rückflußkühler im gelinden Sieden erhalten. Dann wurde der Alkohol nach Zusatz von 500 cm^3 Wasser am Wasserbade verdunstet. Es bleibt eine rotbraune, klare, alkalische Lösung zurück, aus der man durch Einleiten von Kohlensäure das Laserol in dem Maß ausfällen kann, als es sich in das Lacton zurückverwandelt. Nach kurzer Einwirkung von Alkali scheidet sich das Laserol, soweit sein Lactonring nicht gesprengt wurde, schon beim Verjagen des Alkohols am Wasserbad als alkalilösliches Harz aus.

Zur völligen Abscheidung der Verseifungsprodukte wurde die wässrig-alkalische Lösung derselben mit Phosphorsäure angesäuert und das ausgeschiedene rote Harz der Wasserdampfdestillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen geht reichlich Angelikasäure über, die anfangs direkt im Kühler auskrystallisiert. Sie wurde in Äther aufgenommen und schied sich daraus in großen, tafelförmigen Krystallen ab. Aus Äther mehrmals umkrystallisiert, zeigt sie den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 45 bis 46°.

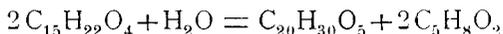
Das Laserol ist ein amorpher, je nach der Verseifungsart rotgelb bis braun gefärbter Körper. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich und bleibt nach deren Verdunsten amorph zurück. Mit Eisessig und

¹ Ann. der Chemie, 135, 240 (1865).

² Arch. der Pharm., 231, 171 (1883).

konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine intensive Rotfärbung, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine violette, phenolartige Reaktion. Die Legal'sche Probe mit Nitroprussidnatrium auf Karbonsäure fällt positiv aus, mit Phenylendiamin zeigen Lösungen nach kurzer Zeit intensive grüne Fluoreszenz.

Auf eine Analyse wurde verzichtet, da eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung des amorphen Körpers angesichts der großen Differenzen zwischen den Analysenzahlen von Feldmann und Külz kaum irgendwelche Beweiskraft hätte. Feldmann findet bei der Verbrennung für C = 65·85%, für H = 8·76% und leitet daraus die Formel $C_{14}H_{22}O_4$ ab, Külz gelangt zu C = 68·51% und H = 8·85% und leitet die Gleichung



für die Verseifung des Laserpitins ab. Um nun das Verhältnis von Angelikasäure und Laserol im Laserpitinmoleküle doch klarzustellen, versuchte ich die Mengen der einzelnen Spaltungsprodukte quantitativ zu bestimmen.

- I. 2·8875 g Laserpitin wurden in 50 cm^3 Alkohol mit 11·92 cm^3 wässriger Kalilauge vom Titer 11·846 durch 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser auf 1000 cm^3 verdünnt. Die überschüssige Lauge wurde mit Lackmus als Indikator zurücktitriert. Ein Parallelversuch wurde mit Angelikasäure ausgeführt und dabei festgestellt, daß diese Säure das Kochen mit dieser konzentrierten Lauge ohne Veränderung aushält. Die Titeränderung der alkoholischen Lauge, die in einem analogen Versuch bestimmt wurde, war gering und wurde bei der Berechnung berücksichtigt (Korrektur 3·6 cm^3 $\frac{1}{1}$ normale Lauge). Verbraucht wurden 186·6 cm^3 $\frac{1}{1}$ normale Lauge.
- II. 0·2663 g Laserpitin wurden analog mit 0·5 normaler alkoholischer Lauge verseift, doch wurde nur 15 Minuten lang gekocht. Es wurden 12·74 cm^3 $\frac{1}{1}$ normale Kalilauge verbraucht.

	Verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{1}{1}$ normale Lauge	Berechnet für $C_{10}H_{24}O_5 \cdot (C_5H_8O)_2$	
		unter Spaltung des Lactonringes	ohne Spaltung des Lactonringes
I.	186·6	186·59	—
II.	12·74	—	11·47

20·21 g Laserpitin wurden durch halbstündiges Kochen mit Lauge verseift und dann mit Phosphorsäure angesäuert.

Die Angelikasäure wurde mit Wasserdämpfen übergejagt, wobei das Destillat in Fraktionen von ungefähr 100 cm^3 aufgefangen wurde. Nachdem fast 500 cm^3 übergegangen waren, reagierte das Destillat nicht mehr sauer und die Destillation konnte unterbrochen werden; das Destillat wurde genau auf 500 cm^3 aufgefüllt. Der Kolbenrückstand wurde ausgeäthert und der Äther auf dem Wasserbad in einer tarierten Schale verjagt. Das zurückbleibende Laserol wurde zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann gewogen.

Zur Neutralisation des sauern Destillates wurden $94\cdot02\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge vom Faktor $0\cdot9905$ verbraucht.

Daraus berechnen sich für Angelikasäure $9\cdot408\text{ g}$
An trockenem Laserol wurden erhalten $10\cdot55$

Die Summe beträgt $19\cdot958\text{ g}$

Bei der Verseifung des Laserpitins durch 2 Moleküle Wasser sollen an Spaltungsprodukten erhalten werden $21\cdot78\text{ g}$

Das Minus von $1\cdot82\text{ g}$ ist größer, als die Versuchsfehler bedingen könnten. Es wurden daher die einzelnen Fraktionen der Angelikasäure auf ihre Reinheit geprüft, indem aliquote Teile derselben mit zehntelnormaler Kalilauge neutralisiert und das Gewicht des als Trockenrückstand gewogenen Kaliumsalzes mit dem aus der Kubikzentimeteranzahl berechneten verglichen wurde. Das angelikasaure Kalium wurde bei 85° mit einem Molekül Krystallwasser erhalten; dieses Salz ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

Zur Neutralisation eines aliquoten Teiles der ersten Angelikasäurefraktion wurden $16\cdot47\text{ cm}^3$ zehntelnormale Kalilauge (Faktor $0\cdot9905$) verbraucht. Daraus:

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{K} + 1\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$0\cdot2565\text{ g}$	$0\cdot2555\text{ g}$

Das Salz wurde bei 120° getrocknet und neuerlich gewogen.

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{K}$	Gefunden
$0\cdot2287\text{ g}$	$0\cdot2273\text{ g}$

Das Kalisalz ist hygroskopisch und zerfließt beim Stehen an der Luft.

Die späteren Angelikasäurefraktionen der Wasserdampfdestillation gaben für das Kaliumsalz der Angelikasäure zu hohe Gewichte; es mußte ihm also das Salz einer Säure von höherem Molekulargewichte beigelegt sein. Es ist dies die durch Sprengung des Lactonringes aus dem Laserol entstehende Säure $C_{16}H_{30}O_6$, welche im Gegensatz zu dem Laserol (Lacton) mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist. Die bei der Verseifung des Laserpitins erhaltenen Daten müssen daher anders gedeutet werden.

20·21 g Laserpitin enthalten 8·744 g Angelikasäure, die zu ihrer Neutralisation $87·38 \text{ cm}^3 \frac{1}{1}$ normale Lauge benötigen. Die zur Neutralisation des Destillates mehr verbrauchten $6·64 \text{ cm}^3 \frac{1}{1}$ normale Lauge entsprechen $2·113 \text{ g}$ der Säure $C_{16}H_{30}O_6$. Daraus ergibt sich:

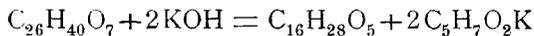
Gewogenes Laserol	10·55 g
Angelikasäure	8·744
Säure $C_{16}H_{30}O_6$	2·113

Die Summe beträgt 21·407 g

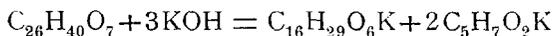
Bei der Verseifung sollen an Spaltungsprodukten erhalten werden.. 21·78 g.

Das Minus von 0·37 g ist durch die Versuchsfehler zu erklären.

Durch diese Versuche erscheint es sichergestellt, daß die Spaltung des Laserpitins durch Kali, wenn der Lactonring nicht gesprengt wird, nach der Gleichung



oder bei Sprengung des Lactonringes nach der Gleichung



erfolgt.

Um das Laserol krystallisiert zu erhalten, wurde die Verseifung des Laserpitins noch unter verschiedenen Bedingungen versucht; mit K_2CO_3 , MgO und mit Magnesiumacetat wurde fast ausschließlich Laserpitin neben sehr wenig amorphem Laserol erhalten, während Bariumhydroxyd, Natriumhydroxyd

und Ammoniak eben solche Reaktionsprodukte liefern wie das Kaliumhydroxyd.

Ebenso erfolglos waren die Versuche, Laserol durch Einwirkung von Dimethylsulfat in ein kristallisiertes Derivat überzuführen.

Nachweis der Hydroxylgruppen im Laserol.

10 g Laserol (Lacton) wurden mit 10 g entwässertem Natriumacetat und 50 g Essigsäureanhydrid durch 6 Stunden am Rückflußkühler auf 165° erwärmt und hierauf in heißes Wasser gegossen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich dabei als zähes, harziges Öl aus; es wurde in Eisessig aufgenommen und das Lösungsmittel im Vakuumexsikkator über Kalk verdunstet. Das Acetylaserol bleibt als amorpher, rotgelber Körper zurück; aus Petroläther, in dem es schwer löslich ist, wird es ebenfalls amorph erhalten.

Um die letzten Spuren von Essigsäureanhydrid und Eisessig zu verjagen, wurde im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dieses Produkt zur Acetylbestimmung verwendet.

0·2319 g Substanz, mit alkoholischer Lauge verseift, verbrauchten 20·08 cm³ zehntelnormale Kalilauge.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₂₆ O ₅ (C ₂ H ₃ O) ₂
CH ₃ CO.....	26·07	22·41

Außerdem wurde noch nach der Methode von Zerewitinoff der Gehalt des Laserols an aktivem Wasserstoff bestimmt.

0·2432 g Laserol entwickelten 41·3 cm³ Methan bei 730 mm Barometerstand und einer Temperatur von 18°.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₂₆ O ₃ (OH) ₂
OH.....	11·70	11·34

Die Bestimmung wurde mit Amyläther als Lösungsmittel ausgeführt.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

4·5 g Laserol wurden in 10 cm^3 aldehydfreiem Alkohol gelöst und mit 13 g frisch destilliertem Phenylhydrazin durch 5 Stunden im mit Kohlensäure gefüllten Bombenrohr auf 100° erhitzt. Dann wurde der Röhreninhalt in Äther aufgenommen, durch wiederholtes Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure vom überschüssigen Phenylhydrazin befreit und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauern Reaktion gewaschen. Der Äther wurde dann im Vakuumexsikkator verdunstet; dabei bleibt das Phenylhydrazon als feines, rotbraunes Pulver zurück, das unter dem Mikroskop keinerlei krystallinische Struktur erkennen läßt. Es zeigte den Schmelzpunkt 78 bis 85°. In Petroläther ist es schwer löslich und wurde durch Erwärmen mit zur Lösung nicht ausreichenden Mengen in Fraktionen zerlegt. Nach dem Verdunsten des Petroläthers bleibt eine rotbraune, amorphe Masse zurück, die sich leicht zu einem feinen Pulver zerdrücken läßt. Die schwerstlösliche Fraktion schmolz bei 92°, doch sintert sie schon früher; bei 105 bis 107° erfolgt unter Aufschäumen Zersetzung.

Diese Fraktion wurde zur Stickstoffbestimmung verwendet.

0·2443 g Substanz gaben 16·4 cm^3 feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 19° und einem Barometerstand von 743 mm .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{28}O_4 \cdot C_6H_6N_2$
N	7·51	7·18

Da bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf ein Lacton die Bildung eines Hydrazids leicht möglich ist, wurde das Laserolphenylhydrazon nach der Methode von Strache mit Fehling'scher Lösung auf Hydrazidstickstoff geprüft und erwies sich als frei von diesem.

Reduktion des Laserols.

5 g Laserol wurden in 150 cm^3 bei 0° mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Äther gelöst und in diese Lösung bei einer Temperatur von ungefähr 5° allmählich 25 g fein granuliertes Zink eingetragen. Es bildet sich dabei eine wässrige Zinkchloridschichte, die zeitweilig entfernt wurde. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde durch Durchblasen von Luft die Hauptmenge des Chlorwasserstoffes vertrieben, dann zur Lösung etwas Äther zugefügt und nunmehr mit Wasser und verdünnter Natriumcarbonatlösung gewaschen, um saure Bestandteile völlig zu entfernen. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers bleibt das Reduktionsprodukt als zähes, klebriges Harz zurück. In demselben wurde nach der Methode von Zerewitinoff der aktive Wasserstoff unter Benützung von Amyläther als Lösungsmittel bestimmt.

0·1003 g Substanz lieferten 23·9 cm^3 Methan bei einer Temperatur von 18° und einem Barometerstand von 730 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{27}O_2(OH)_3$
OH	16·42	16·90

Kohlensäureabspaltungsprodukt des Laserols.

60 g Laserpitin wurden in der früher beschriebenen Weise verseift und das Laserol durch längeres Stehenlassen über Schwefelsäure in die Lactonform zurückverwandelt. Dieses wurde in Äther gelöst und mit verdünnter Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, um so die geringe Menge der noch vorhandenen Säureform des Laserols zu entfernen. Der nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wurde dann an der Quecksilberpumpe destilliert. Als Vorlage war an den Fraktionierkolben ein U-Rohr angeschmolzen, das an seiner tiefsten Stelle einen ungefähr 10 cm^3 fassenden sackförmigen Ansatz trug; es wurde ständig mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Die Pumpe gestattete, abgespaltenes Gas in

Meßgefäßen aufzufangen. Nachdem die Apparatur evakuiert war und sich als völlig dicht schließend erwiesen hatte, wurde zunächst auf 140° erwärmt. Es beginnt sich Kohlensäure abzuspalten und ein gelbes Öl destilliert über. Allmählich mußte die Temperatur auf 180° gesteigert werden. Als auch bei dieser Temperatur eine Kohlensäureentwicklung nicht mehr stattfand, wurde die Destillation abgebrochen und der Apparat mit CO_2 gefüllt. Der Versuch dauerte 6 Tage. Es wurden 371.6 cm^3 Kohlensäure, reduziert auf 0° und 760 mm , gemessen; das Destillat wog 4.44 g . Für $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (Laserol- CO_2) berechnen sich aus der gemessenen Kohlensäure 4.28 g .

Das Kohlendioxyd wurde nach der Messung mit Kalilauge absorbiert, um eine Probe auf seine Reinheit zu haben. Außer der Kohlensäure wurden noch 3 cm^3 eines brennbaren Gases abgespalten.

Im Fraktionierkolben blieb eine große Menge eines asphaltartigen Körpers zurück, der sich nicht reinigen ließ und mit dem Reaktionen nicht ausgeführt werden konnten.

Es wurde versucht, die Kohlendioxydabspaltung dadurch zu beschleunigen, daß das Laserol, mit Natronkalk gemischt, an der Quecksilberpumpe erhitzt wurde, doch destillierte unter diesen Bedingungen überhaupt nichts über.

Das bei der Vakuumdestillation gewonnene Öl wurde mit verdünnter Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, doch enthielt es keine sauren Bestandteile. Es wurde hierauf in einer Kohlendioxydatmosphäre im Wasserdampfstrom destilliert und läßt sich derart in zwei Teile zerlegen, einen rotgelben, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Bestandteil (I) und in einen nur wenig flüchtigen Rückstand (II). Beide wurden in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers unter vermindertem Druck in einer Wasserstoffatmosphäre rektifiziert. Der Anteil (I) ging bei 8 mm Druck zwischen 128 bis 135° über; im Kolben blieb etwas Harz zurück. Anteil (II) lieferte bei 8 mm Druck nur einige Tropfen des zwischen 128 und 135° siedenden Bestandteiles; der harzige Rest war nicht flüchtig.

Das zwischen 128 bis 135° bei 8 mm Druck übergehende Öl wurde mit metallischem Natrium getrocknet und sein Mole-

kulargewicht dann nach der Methode von Bleier-Kohn bestimmt.

- I. 0·0089 g Substanz gaben, im Anilindampf vergast, eine Druckdifferenz von 51 mm Paraffinöl.
 II. 0·0266 g Substanz gaben, im Anilindampf vergast, eine Druckdifferenz von 150 mm Paraffinöl.
 Die Konstante des Apparates war 1373.

Gefundenes Molekulargewicht		Berechnet für
I	II	$C_{15}H_{28}O_3$
240	243·5	256·3

Das Kohlensäureabspaltungsprodukt des Laserols ist rötlich gefärbt; es gibt mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung, mit Eisenchlorid eine violette, phenolartige Reaktion, mit Nitroprussidnatrium eine Rotfärbung und mit Phenylendiamin eine gelbe Lösung, die bald intensive grüne Fluoreszenz zeigt. Kaliumpermanganat-Sodalösung wird augenblicklich entfärbt. Brom wird lebhaft addiert; das Bromid ist ein braunes, klebriges Harz. Das Semicarbazon ist ölig.

Bei längerem Aufbewahren in mit Kohlendioxyd gefülltem Einschmelzgefäß verharzt das Kohlensäureabspaltungsprodukt des Laserols, doch läßt es sich durch eine Wasserdampfdestillation oder durch eine Destillation unter vermindertem Drucke leicht reinigen. Der verharzte Anteil bleibt dann als Destillationsrückstand.

3·5 g des Kohlensäureabspaltungsproduktes wurden mit einer Lösung von 8·5 g Kaliumpermanganat (das entspricht 4 Atomen Sauerstoff) und 3 g Natriumcarbonat in 350 cm³ Wasser bei ungefähr 60° oxydiert. Der ausgeschiedene Braunstein wurde abgesaugt und mehrmals mit Wasser ausgekocht. Nachdem die vereinigten Filtrate auf ein kleines Volumen eingeeengt waren, wurde mit Phosphorsäure angesäuert. Dabei scheidet sich eine geringe Menge eines braunen Harzes ab; dieses wird durch Filtrieren entfernt und das Filtrat mit Äther im Schacherl'schen Extraktionsapparat extrahiert. Nach einigen Tagen beginnen sich in dem Extrakte farblose Krystallplatten auszuscheiden, deren Zahl nach dem Abdestillieren der Haupt-

menge des Äthers noch zunimmt; sie wurden abgesaugt, aus viel Äther umkrystallisiert und als Oxalsäure identifiziert. Ihr Schmelzpunkt war 98 bis 99°; das in Essigsäure unlösliche, in Mineralsäuren lösliche Calciumsalz zeigte unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen des Calciumoxalats.

Im Filtrate wurde der Äther vollständig verjagt; es blieb ein stechend riechender Sirup zurück, der mit Sublimatlösung die Kalomelreaktion auf Ameisensäure gab.¹ Durch Kochen mit einer Quecksilberchloridlösung wurde nun die Ameisensäure zerstört, der Rückstand in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers fraktioniert; es wurden einige Tropfen eines zwischen 150 bis 170° übergehenden Destillats erhalten, während im Kolben ein braunes Harz zurückblieb. Das Destillat wurde mit geglühtem Natriumsulfat neuerlich getrocknet und sein Siedepunkt nach Pawlewsky² mit 170 bis 174° bestimmt.

0·3594 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 35·92 cm³ einer zehntelnormalen Lauge.

Daraus das Molekulargewicht:

Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₂
100·0	102·1

Durch Vergleichen der Zinksalze wurde die normale Valeriansäure ausgeschlossen. Wahrscheinlich lag die Methyläthylelessigsäure vor, die später auch bei der Oxydation des Laserols erhalten wurde. Auch die Ameisensäure wurde regelmäßig bei den anderen Oxydationen erhalten, dagegen gelang es mir nur hier, Oxalsäure unter den Oxydationsprodukten zu fassen.

Die Oxydation des Kohlensäureabspaltungsproduktes des Laserols mit Bromlauge lieferte harzige Öle, deren Reinigung mir nicht gelang; Bromoform wurde dabei nicht erhalten.

¹ Der Äther, der verwendet wurde, war vorher mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, so daß er keine sauren Bestandteile enthalten konnte.

² Berichte der Deutschen chem. Ges., 14, 38 (1881).

Oxydation der Lactonform des Laserols.

15 g Laserpitin wurden in der normalen Weise verseift und nach dem Entfernen der Angelikasäure einige Zeit auf 100° erwärmt, um das Laserol in die Lactonform überzuführen. Dieses wurde dann in Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit verdünnter Natriumcarbonatlösung von den sauren Bestandteilen völlig befreit. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers blieben 10 g der Lactonform des Laserols zurück; sie wurden in 500 cm³ reinem Aceton gelöst, mit 100 cm³ Wasser versetzt und auf dem Wasserbad auf 40 bis 50° erwärmt. In diese Lösung wurden 18 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat (das entspricht 9 Atomen Sauerstoff) in kleinen Partien langsam eingetragen. Nach beendeter Oxydation wird der Braunstein abgesaugt und das abfiltrierte, rotbraun gefärbte Aceton abdestilliert. Es bleibt eine gelbe, wässrige Lösung (A) zurück, in der Harztröpfchen suspendiert sind; sie wurde mit 1 g Natriumcarbonat versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein rotes Harz zurück, dessen Reinigung und Identifizierung nicht gelang.

Der scharf abgesaugte Braunstein wurde solange mit Wasser ausgekocht, bis die Filtrate nicht mehr alkalisch reagierten. Diese wurden dann mit der ausgeätherten Sodalösung (A) vereinigt und unter Durchleiten von Kohlensäure am Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeeengt. Auf Zusatz von Phosphorsäure scheidet sich etwas braunes Harz aus, das nach kurzer Zeit zu einem festen, amorphen Körper erstarrt. Diese Substanz wurde durch den Schmelzpunkt von 94 bis 98° und den Zersetzungspunkt 142 bis 145°, sowie durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser mit der Säure C₈H₁₆O₃ identifiziert, die bei der Oxydation der Säureform des Laserols erhalten wird.

Die mit Phosphorsäure angesäuerte Flüssigkeit wurde solange im Wasserdampfstrom destilliert, als die übergehenden Anteile noch sauer reagierten. Das Destillat wurde dann im Schacherl'schen Extraktionsapparat ausgeäthert, der Extrakt mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Nachdem der Äther abdestilliert war, ging bei 100° eine gelbliche

Flüssigkeit von intensiv stechendem Geruch über. Sie gibt mit Sublimatlösung die Kalomelreaktion und wurde dadurch als Ameisensäure identifiziert.¹ Im Kolben bleibt kein Rückstand.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, auf ein kleines Volumen eingengt und dann mit Salzsäure zur Trockne eingedunstet. Hierauf wurde die braune Salzmasse mit Alkohol ausgekocht, bis sie frei von organischen Bestandteilen war. Die alkoholischen Extrakte lieferten beim Verdunsten einen braunschwarzen Sirup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Oxydation der Säureform des Laserols.

50 g Laserpitin wurden in der früher beschriebenen Weise mit Kaliumhydroxyd verseift und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure solange im Wasserdampfströme destilliert, bis die Angelikasäure vollständig übergegangen war. Das Laserol wurde dann durch Erwärmen in einer wässrigen Lösung von 60 g Natriumcarbonat aufgenommen, auf 6 l verdünnt und mit einer Lösung von 32 g Kaliumpermanganat in der Kälte in einer Stöpselflasche vorsichtig oxydiert. Die Flüssigkeit schäumt beim Schütteln sehr stark.

Der ausgeschiedene Braunstein wurde über Nacht absitzen gelassen und dann scharf abgesaugt. Das Filtrat sowie der Braunstein wurden partienweise einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei wiederum das starke Schäumen störte. Die ersten Anteile des Destillats riechen angenehm ketonartig, doch konnten aus denselben mit Äther nur einige Tropfen einer gelben Flüssigkeit extrahiert werden, deren Menge zu einer Untersuchung nicht ausreichte.

Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Anteil wurde mit Äther ausgeschüttelt, um nicht saure Bestandteile zu isolieren; es wurde dadurch eine geringe Menge eines rotbraunen Harzes

¹ Der verwendete Äther war auch hier durch Ausschütteln mit Natriumcarbonatlösung von eventuell vorhandenen sauren Verunreinigungen befreit worden.

entfernt. Hierauf wurde unter Durchleiten von Kohlendioxyd auf ein kleines Volumen eingengt und mit Phosphorsäure angesäuert. Es scheidet sich ein braunes Harz aus, das nach einiger Zeit fest wird; die Ausbeute betrug 12 g.

Das Harz ist in Benzol, Toluol, Xylol, Äther und Petroläther fast unlöslich, löslich in Alkohol und in Eisessig. Aus den Lösungsmitteln wird es amorph erhalten. In sehr viel Wasser löst es sich bei Siedehitze auf und fällt beim Erkalten als hellgelbes, feines Pulver aus, das unter dem Mikroskop keinerlei krystallinische Struktur erkennen läßt. Es schmilzt unscharf bei 95 bis 100° und zersetzt sich bei 142 bis 145°. Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz ist in Wasser leicht, das Barium-, Calcium- und Bleisalz schwer löslich.

2 g Säure wurden mit 5 g trockenem Kaliumcarbonat in 100 cm³ absolutem Alkohol bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung am Rückflußkühler gekocht und vom überschüssigen Kaliumcarbonat abfiltriert. Die rote alkoholische Lösung des Kaliumsalzes wurde dann mit Tierkohle gekocht, filtriert, zur Trockene gedampft, in Wasser aufgenommen und neuerlich mit Tierkohle gekocht, ohne daß es gelang, eine farblose Lösung zu erhalten. In die klare Lösung des Kaliumsalzes wurden 0·2 g Bariumchlorid eingetragen, das ausgeschiedene Bariumsalz abgesaugt und hierauf durch neuerlichen Zusatz von 0·2 g Bariumchlorid eine zweite Fraktion gefällt. Beide sind feine, hellbraune Pulver, die bei 100° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert wurden.

- I. 0·2728 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·1176 g Bariumcarbonat, 0·3949 g Kohlensäure und 0·1643 g Wasser.
 II. 0·4950 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·2138 g Bariumcarbonat, 0·7166 g Kohlensäure und 0·2999 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (C ₈ H ₁₅ O ₈) ₂ Ba
	I	II	
C	42·11	42·11	42·14
H	6·74	6·77	6·63
Ba	30·01	30·06	30·17

Die aus dem Bariumsalze zurückgewonnene Säure ist amorph, ebenso der durch Einwirkung von Dimethylsulfat hergestellte Ester.

Die nach dem Entfernen der Säure $C_8H_{16}O_3$ verbleibende phosphorsaure Lösung wurde solange im Wasserdampfstrom destilliert, als der übergehende Anteil noch sauer reagierte. Aus dem nicht flüchtigen Anteil wurde noch eine geringe Menge der Säure $C_8H_{16}O_3$ mit Äther extrahiert. Das saure Destillat wurde mit gereinigtem Äther ausgeschüttelt und lieferte nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers ungefähr 1 cm^3 einer bei 100° siedenden farblosen Flüssigkeit von intensiv stechendem Geruch. Sie wurde durch die Kalomelreaktion als Ameisensäure identifiziert.

Oxydation der Säure $C_8H_{16}O_3$.

8 g der Säure wurden in einer wässrigen Lösung von 16 g Natriumcarbonat aufgenommen und auf 2 l verdünnt. Dann wurde eine Lösung von 32 g Kaliumpermanganat in 1500 cm^3 Wasser zugefügt und unter zeitweiligem Schütteln durch 12 Stunden bei einer Temperatur von 5° stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird das überschüssige Permanganat mit SO_2 zerstört, der Braunstein abgesaugt und wiederholt ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ein ketonartig riechendes Destillat überging. Durch Extraktion mit Äther wurden daraus einige Tropfen einer gelben Flüssigkeit erhalten, die nicht näher untersucht werden konnte. Unter Durchleiten von Kohlendioxyd wurden dann die Salzlösungen am Wasserbad eingeeengt und mit Phosphorsäure angesäuert. Dabei scheidet sich unveränderte Säure $C_8H_{16}O_3$ aus; sie wurde abfiltriert und das Filtrat der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das saure Destillat wurde im Schacherl'schen Extraktionsapparat ausgeäthert und der Extrakt nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert.

Es wurden einige Tropfen einer Fraktion zwischen 110 und 150° und 1.5 g einer zwischen 165 bis 180° siedenden Fraktion erhalten, deren Hauptmenge zwischen 173 bis 175°

übergang. Im Fraktionierkolben bleibt etwas Harz zurück. Der Siedepunkt der zwischen 165 bis 180° aufgefangenen Fraktion wurde nach Pawlewsky¹ mit 174 bis 176° bestimmt.

0·2954 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 23·25 cm³ einer zehntelnormalen Lauge.

Daraus das Molekulargewicht:

Gefunden	Berechnet für C ₃ H ₁₀ O ₂
104·6	102·1

Zur Unterscheidung der isomeren Valeriansäuren sind die Bariumsalze am besten geeignet. Es wurden daher 0·3 g Säure in 30 cm³ Wasser mit 1 g Bariumcarbonat zuerst in der Kälte, dann am Wasserbade digeriert und vom überschüssigen Bariumcarbonat abfiltriert. Das Filtrat ist neutral und hat einen eigentümlichen, pfefferminzartigen Geruch, der wahrscheinlich von einer nicht sauren Verunreinigung herrührt. Die Salzlösung wurde im Vakuumexsikkator zur Trockene gedunstet; es bleibt dann das für die Methyläthyllessigsäure charakteristische amorphe Bariumsalz aus.

Zur weiteren Charakterisierung der Methyläthyllessigsäure wurde noch eine Löslichkeitsbestimmung des Silbersalzes ausgeführt. 0·8 g Säure wurden mit wässrigem Ammoniak neutralisiert und auf dem Wasserbad auf ungefähr 15 cm³ eingedunstet. Auch hier trat der eigentümliche pfefferminzartige Geruch auf. Zur neutralen Lösung wurden 3 g Silbernitrat in konzentrierter Lösung zugefügt. Es fallen sofort voluminöse Flocken des methyläthyllessigsäuren Silbers aus; sie wurden abgesaugt, gut gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Das reine Salz besteht aus Nadelchen, die sich häufig federförmig gruppieren; es wurde über Schwefelsäure getrocknet. Zur Löslichkeitsbestimmung wurde es in Wasser bei 16° durch 6 Stunden auf der Schüttelmaschine in einer Stöpselflasche geschüttelt. Das unaufgelöste Salz wurde durch ein Filter zurückgehalten.

¹ Berichte der Deutschen chem. Ges., 14, 88 (1881).

- I. 36·3873 g Lösung ließen beim Eindampfen 0·3509 g Silbersalz zurück.
 II. 38·8022 g Lösung gaben, mit Salzsäure gefällt. 0·2572 g Chlorsilber.

100 Teile Wasser lösen demnach bei 16°:

- I 0·9737 Teile methyläthylelessigsäures Silber.
 II 0·8982

Conrad und Bischoff¹ geben an, daß 100 Teile Wasser bei 20° 1·128 Teile methyläthylelessigsäures und 0·1915 Teile isopropylelessigsäures Silber lösen.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteile der Destillation wurden mit Natriumcarbonat neutralisiert, eingeengt und mit Salzsäure zur Trockene gedunstet. Die braune Salzmasse wird dann erschöpfend mit absolutem Alkohol extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols bleibt ein schwarzbrauner Sirup zurück, in dem sich nach mehrwöchentlichem Stehen Krystalle ausschieden. Sie wurden, so gut es ging, abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser, dem etwas Salpetersäure beigelegt war, wurden nur schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten.

0·2319 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 35·75 cm³ zehntelnormale Lauge.

Daraus das Molekulargewicht:

Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₆ O ₄
116·9	118·1

Der Schmelzpunkt von 186° stimmt mit dem der Bernsteinsäure überein und eine Mischprobe mit reiner Bernsteinsäure gab keine Schmelzpunktsdepression.

Neben Methyläthylelessigsäure und Bernsteinsäure müssen aus der 5-Methyl, heptanol-4, säure-1 als Oxydationsprodukte noch Methyläthylketon und Malonsäure entstehen. Es gelang mir jedoch nicht, das Keton oder dessen weitere Abbauprodukte zu fassen.

¹ Ann. der Chemie und Pharm., 204, 156 (1880).

Die Malonsäure war in den sirupösen Mutterlaugen nach dem Auskrystallisieren der Bernsteinsäure zu suchen. Diese wurden daher durch Kochen mit Salzsäure weitgehend verharzt, filtriert und das gelbe Filtrat mit wenig Äther ausgeschüttelt, um nur die Malonsäure in Lösung zu bekommen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben gelbe Krystalle zurück, die auf Ton abgepreßt und aus Wasser umkrystallisiert wurden. Das umkrystallisierte Produkt zeigte den Schmelzpunkt von 123 bis 131°; eine Mischprobe mit Malonsäure schmolz zwischen 126 bis 132°. Es kann also angenommen werden, daß Malonsäure vorlag. Deren Menge reichte gerade für die Schmelzpunktsbestimmungen.

Oxydation des Laserpitins.

Das Laserpitin erwies sich gegen Perhydrol sowie gegen Hypobromitlösung infolge seiner Wasserunlöslichkeit auch bei 100° resistent. Von Salpetersäure wird es, wie schon Kütz¹ angibt, zu Oxalsäure oxydiert. Auch von alkalischer sowie saurer wässriger Kaliumpermanganatlösung wird es erst beim Erwärmen angegriffen, dann aber völlig verbrannt. Ich versuchte daher, die Oxydation mit Aceton als Lösungsmittel vorzunehmen.

Zu einer Lösung von 23 g Laserpitin in 500 *cm*³ Aceton wurden vorsichtig 35 g feingepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Partien zugefügt. Nach beendeter Oxydation wurde der Braunstein abgesaugt und das abfiltrierte Aceton abdestilliert; es bleibt ein gelber, nach Mesityloxyd riechender Sirup zurück, der sauer reagiert. Er wurde dann mit Wasser versetzt; dabei scheidet sich harziges Öl aus, das abfiltriert wurde. Die Versuche, es zu reinigen und zu identifizieren, blieben jedoch erfolglos.

Die saure wässrige Lösung wurde mit den alkalischen, vom Auskochen des Braunsteins stammenden Filtraten vereinigt, auf dem Wasserbad unter Durchleiten von Kohlendioxyd eingeengt und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das sauer reagierende

¹ Arch. der Pharm., 221, 170 (1883).

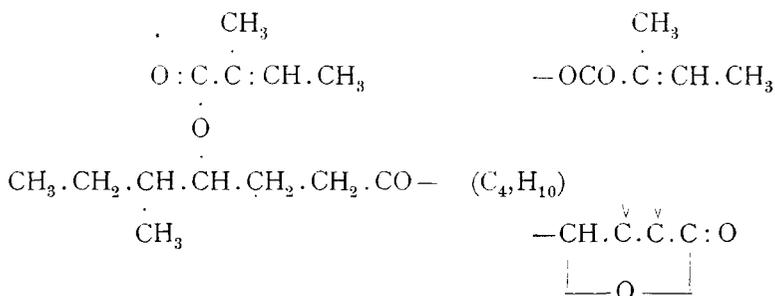
Destillat wurde ausgeäthert und der Extrakt nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers fraktioniert. Es wurde eine stechend riechende Fraktion zwischen 100 bis 105° und eine zweite zwischen 105 bis 130° aufgefangen, deren Hauptmenge zwischen 116 bis 120° übergig; im Kolben blieb etwas Harz. Fraktion I wurde durch die Kalomelreaktion als Ameisensäure erkannt, Fraktion II durch Darstellung des Essigesters als Essigsäure identifiziert.

Aus dem mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Anteile wurde mit Äther eine leimartige Substanz isoliert, die sich nicht reinigen und identifizieren ließ.

Auch die Oxydation des Laserpitins mit Permanganat in Pyridinlösung, eine Methode, mit der John E. Bucher¹ beim Reten so gute Erfolge erzielte, lieferte ähnlich undefinierbare Produkte.

Struktur des Laserpitins.

Durch die Versuche, über die im vorstehenden berichtet wurde, erscheint der Beweis erbracht, daß im Laserpitin zwei mit Angelikasäure veresterte Hydroxylgruppen, ein Laktonring, eine Ketogruppe und ausschließlich offene Kohlenstoffketten vorhanden sind. Die gegenseitige Lage der Ketogruppe und der einen Hydroxylgruppe ist durch das Auffinden der 5-Methylheptanol-4, säure-1 sichergestellt. Aus diesen Tatsachen ergibt sich für das Laserpitin die noch unvollständige Strukturformel



In dem Formelbilde sind die freien Valenzen durch Striche angedeutet. Auf dieselben verteilen sich die in Klammern

¹ Journ. Am. chem. Soc., 32, 394 (1910); Zentralblatt 1910 (1), 1530.

gesetzten 4 Kohlenstoff- und 11 Wasserstoffatome, doch konnten Beweise für die Art der Verteilung bisher nicht erbracht werden. Ebenso bleibt noch aufzuklären, wie sich die drei Formelteile verketten.

Einige weitere Anhaltspunkte für die Konstitution des Laserpitins sind in der Einleitung erörtert und es sollen gelegentlich die Versuche fortgesetzt werden, durch Oxydation des Laserpitins oder seiner Reduktionsprodukte einen Einblick in die Struktur des noch unaufgeklärten Restes zu gewinnen.
