

**206. Ernst Späth und Hans Schmid: Über die Konstitution des Athamantins (LIII. Mitteil. über natürliche Cumarine).**

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1940.)

In einer früheren Arbeit haben wir<sup>1)</sup> über die Konstitution des Oroselons berichtet, das durch Spaltung des Athamantins, eines Inhaltsstoffes von Athamanta Oreoselinum L. (Peucedanum Oreoselinum Mönch), gebildet wird. In der vorliegenden Untersuchung gehen wir auf die Struktur des Athamantins selbst ein.

Dieser Pflanzenstoff lässt sich aus der getrockneten Wurzel der genannten Umbellifere durch Extraktion mit Äther, Entfernen der sauren Bestandteile und Krystallisieren des indifferenten Rückstandes aus Petroläther in einer Ausbeute von etwa 1.7% gewinnen. Der Gehalt des Pflanzenmaterials an Athamantin dürfte etwas höher sein, gegen 3.8%, da bei der Spaltung der Mutterlaugen noch etwas Oroselon isoliert werden konnte. Durch öfteres Umlösen aus Petroläther wird der Schmelzpunkt des Athamantins auf 58—60° gebracht, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von G. Schnedermann und F. L. Winckler<sup>2)</sup>, die diesen Stoff zuerst aufgefunden und untersucht haben. Die geringere Schärfe des Schmelzpunktes ist eine bei niedrig schmelzenden, hochmolekularen Verbindungen nicht selten auftretende Erscheinung. G. Schnedermann und F. L. Winckler erhielten beim Umlösen des Athamantins aus Alkohol manchmal, aber nicht immer, Krystalle, die bei 79° schmolzen. Da die hierfür gefundenen Analysenzahlen für das Athamantin gut stimmten, handelt es sich wahrscheinlich um eine dimorphe Form dieses Naturstoffes. Wir konnten bei unseren Präparaten, die stets durch Umlösen aus Petroläther erhalten worden waren, den höheren Schmelzpunkt nicht beobachten. Ebenso lag der Schmelzpunkt von einem auf Calciumcarbonat chromatographierten Athamantin nicht wesentlich höher.

Bei der Analyse des Athamantins fanden G. Schnedermann und F. L. Winckler für ihr bei 79° schmelzendes Präparat die Werte C 66.8 und H 7.0% und stellten die Bruttoformel  $C_{24}H_{30}O_7$  auf. Auch die Spaltung des Athamantins beim Erhitzen mit Methylalkohol und Salzsäure in Oroselon,  $C_{14}H_{10}O_3$ , und Valeriansäure haben die genannten Chemiker genauer untersucht. Sie nennen ihre Abbausäure wohl Valeriansäure, doch darf man annehmen, daß sie darunter die Isovaleriansäure verstanden haben.

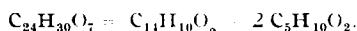
Wir haben die Frage der Bruttoformel des Athamantins genau geprüft. Zur Analyse zogen wir verschiedene Fraktionen heran, die wir sorgfältig im Hochvakuum getrocknet hatten. Im Durchschnitt von 5 Analysen erhielten wir C 67.08 und H 7.13%, in guter Übereinstimmung mit den für  $C_{24}H_{30}O_7$  berechneten Werten C 66.94, H 7.03%. Dieselben Analysenzahlen geben G. Schnedermann und F. L. Winckler für ihr bei 79° schmelzendes Athamantin an, während sie für das bei 58—60° schmelzende Produkt, das sie irrtümlicherweise als nicht völlig rein ansehen, einen etwas höheren C-Gehalt finden. Wir können die Angaben von G. Schnedermann und F. L. Winckler hinsichtlich der C- und H-Werte des Athamantins und der Bruttoformel dieses Naturstoffes vollinhaltlich bestätigen. Es ist übrigens

<sup>1)</sup> E. Späth, N. Platzer u. H. Schmid, B. **73**, 709 [1940].

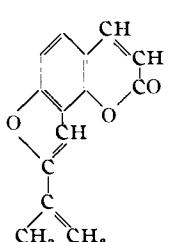
<sup>2)</sup> A. **51**, 315 [1844]; Buchners Repert. Bd. **27**, 169.

erstaunlich, daß in dieser Frühzeit der chemischen Erforschung der organischen Naturstoffe eine recht kompliziert aufgebaute Verbindung wie das Athamantin in ihrer Summenformel richtig bestimmt worden ist.

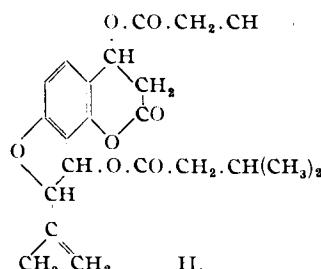
Wenn man Athamantin mit Methylalkohol und Salzsäure erhitzt, so zerfällt es in 1 Mol. Oroselon und 2 Mol. Isovaleriansäure. Da das Oroselon die empirische Formel  $C_{14}H_{10}O_3$  besitzt, so ergibt sich die folgende Reaktionsgleichung:



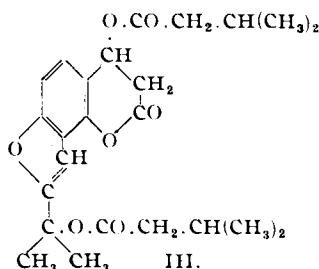
Die Richtigkeit dieser Umsetzung wurde von E. Späth, N. Platzer und H. Schmid<sup>1)</sup> durch die präparative Abscheidung der Isovaleriansäure und Identifizierung derselben als *N'*-Isovaleryl-*N*-phenylhydrazin bewiesen. Übrigens wurde auch die bei der alkalischen Spaltung gebildete Isovaleriansäure titrimetrisch bestimmt. Das Athamantin läßt sich demnach als Anlagerungsprodukt von 2 Mol. Isovaleriansäure an 1 Mol. Oroselon auffassen. Das Oroselon haben wir<sup>1)</sup> als Cumarin erkannt und ihm die Strukturformel I zuweisen können. Es ist nun die Frage, in welcher Weise diese beiden Säuremoleköl in den Aufbau des Oroselons eingefügt sind, um die Konstitutionsformel des Athamantins zu geben. Die uns allein möglich erscheinende Annahme ist die, daß die beiden Moleköl Isovaleriansäure an zwei der drei Doppelbindungen des Oroselons addiert sind. Unter Zugrundelegung dieser Auffassung sind unter anderen die folgenden 3 Konstitutionsformeln (II—IV) für das Athamantin in die engere Wahl zu ziehen:



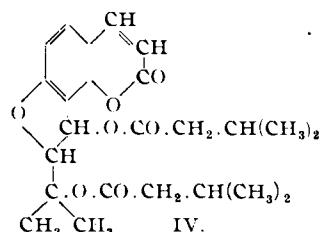
I.



II.



III.



IV.

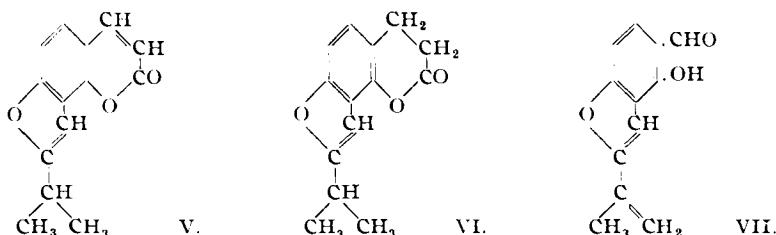
Da die Addition der beiden Mol. Isovaleriansäure auch in anderer Weise an die drei Doppelbindungen des Oroselons erfolgen kann, ist die Gesamtzahl der denkbaren Formeln weitaus größer. Wir wollen aber auf die Wiedergabe aller möglichen Strukturbilder verzichten, da sich im Laufe der Ableitung der Konstitution einige Vereinfachungen ergeben werden. In allen diesen Formeln liegen Di-isovaleriansäureester von zweiseitigen Alkoholen vor, die durch Verseifung und Wasserabspaltung in Oroselon übergehen können.

Um eine Auswahl unter den angegebenen Formeln treffen zu können wurde zuerst die Aufspaltung des Lactonringes mit alkoholischer Kalilauge geprüft. Während nämlich bei dieser Reaktion die Cumarine Bildung eines gelben Alkalosalzes der Cumarsäure zeigen, werden die im Pyronring hydrierten einfacheren Dihydro-cumarine durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge unter Entstehung von farblosen Salzen gelöst. Wenn man nun Athamantin in 5-proz. methylalkoholische Kalilauge einträgt, so tritt so gleich eine deutliche Gelbfärbung auf, die eine ähnliche Intensität besitzt wie eine äquimolekulare Lösung von Oroselon in demselben Reagens. Das Tetrahydrooroselon (VI), das die eine Doppelbindung des Pyronringes aus-hydriert hat, löst sich hingegen in methylalkoholischer Kalilauge farblos auf. Dieser Befund macht wahrscheinlich, daß im Athamantin ein echtes, im Pyronring nichthydriertes Cumarin vorliegt. Dieser Annahme entsprechend sind Formeln II und III für das Athamantin abzulehnen, hingegen erscheint die Konstitution IV möglich.

Als weiteres Hilfsmittel für die Auswahl unter den möglichen Verbindungen nahmen wir die katalytische Hydrierung in Anspruch. Schon bei der Hydrierung des Oroselons mit Pd-Mohr in Eisessig haben wir<sup>1)</sup> beobachtet, daß zunächst unter rascher Aufnahme von einer Molekel H<sub>2</sub> die Bildung von Dihydro-oroselon erfolgt, für das die Formel V sichergestellt wurde. Beim weiteren Hydrieren tritt eine sehr wesentliche Verlangsamung der Hydriergeschwindigkeit ein, da die Absättigung der Doppelbindung des Cumarinringes im vorliegenden Fall sehr verzögert stattfindet. Das gebildete Tetrahydro-oroselon hat die Konstitution VI. Noch langsamer erfolgt die Hydrierung der dritten Doppelbindung des Oroselons, die erst beim Erwärmen mit mäßiger Geschwindigkeit vor sich geht. Es war zu hoffen, daß durch diese Abstufung ermittelt werden konnte, welche Doppelbindung im Athamantin frei vorhanden ist. Bei der Hydrierung des Athamantins mit Pd-Mohr in Eisessig bei 20°, also bei Bedingungen, unter welchen wir die Hydrierung des Oroselons vornahmen, trat keine rasche Aufnahme von Wasserstoff ein, wie sie hätte stattfinden müssen, wenn dem Athamantin die Konstitution II zukommen würde. Aus diesem Grunde lehnen wir alle Formeln des Athamantins ab, welche in der Isopropylgruppe eine Doppelbindung besitzen.

Durch diese Schlüsse hatte von den angeführten Formeln II—IV die Struktur IV, also eine Verbindung mit einem nichthydrierten Pyronring, die größte Wahrscheinlichkeit. Eine wichtige Ergänzung zu diesem Befund war das Ergebnis der Ozonisation des Athamantins. Bei diesem Vorgang war zu erwarten, daß die Ozoneinwirkung nur an der im Naturstoff vorhandenen Doppelbindung stattfinden und daß keine vorzeitige Abspaltung von Säure erfolgen werde. Wir ließen einen Überschuß von Ozon auf das in Chloroform gelöste Athamantin bei 0° einwirken und destillierten sodann mit Wasserdampf. Hierbei ging eine Verbindung über, die in Wasser schwer löslich war, gut krystallisierte und bei 96° schmolz. Die Analyse stimmte auf die Formel C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Sie löste sich in verd. wäßrigen NaHCO<sub>3</sub> nicht auf, hingegen sofort mit gelber Farbe in wäßriger Kalilauge. Mit Eisenchlorid gab die Verbindung die charakteristische Farbreaktion der o-Oxyaldehyde. Durch Methylieren mit Diazomethan wurde der ölige Monomethyläther C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> erhalten. Ebenso wie, im Gegensatz zu sonstigen Siederegelmäßigkeiten, der Salicylaldehyd wesentlich tiefer siedet als sein

Methyläther ( $197^{\circ}$  bzw.  $244^{\circ}$ ), geht die Verbindung  $C_{12}H_{10}O_3$  im Hochvakuum tiefer über als ihr Methyläther. Im Hinblick auf die gesicherte Konstitution des Oroselons (I), die mit der des Abbaualdehyds des Athamantins in direkter

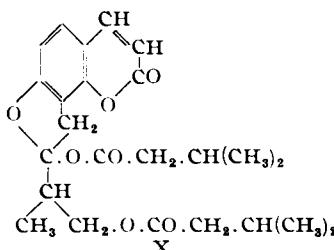
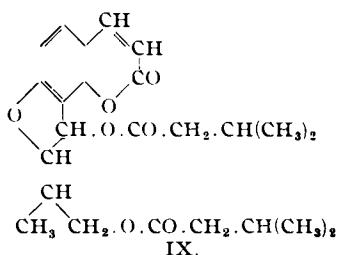
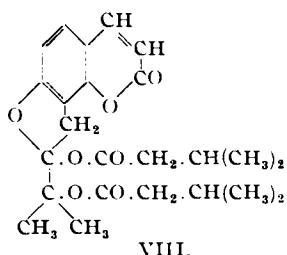


Beziehung stehen muß, und mit Rücksicht auf die Formel  $C_{12}H_{10}O_3$  und die angegebenen Eigenschaften dieses Aldehyds muß wohl dieser Verbindung die Konstitution VII zukommen. Das Athamantin stellt daher in Übereinstimmung mit unseren früheren Schlüssen ein echtes nichthydriertes Cumarin vor und die Formel IV kann als mögliche Struktur dieses Pflanzenstoffes angesehen werden. Bei der Ozonisation desselben wird der Pyronring aufgesprengt unter Bildung eines *o*-Oxyaldehyds und der an den Cumarinring angegliederte Komplex erleidet bei der nachherigen Wasserdampfdestillation unter Abspaltung der beiden Fettsäurereste dieselbe Umwandlung wie sie bei der Behandlung des Athamantins mit Methylalkohol und Salzsäure erfolgt: Es wird ein echter Furanring ausgebildet, der an der Stelle 2 eine Isopropenylgruppe angegliedert hat. Für die angegebene Konstitution des Aldehyds spricht auch, daß die ermittelten Analysenzahlen nur auf die Summenformel  $C_{12}H_{10}O_3$  stimmen, daß sie aber weit abweichen von der Zusammensetzung der Stoffe, die bei der Ozonisation zu erwarten sind, wenn die freie Doppelbindung des Athamantins an einer der beiden anderen möglichen Stellen sich befinden würde. Es wurde auch versucht, die Konstitution des Abbaualdehyds durch Überführung desselben mit Hilfe der Perkinschen Reaktion in das dazugehörige Cumarin, das mit dem Oroselon identisch sein müßte, zu bestätigen. Leider ließ sich diese Umsetzung nicht durchführen. Beim Arbeiten unter milden Bedingungen trat keine Cumarinbildung ein, unter energischen Verhältnissen wurden neben geringeren Mengen des Ausgangsstoffes nur harzige, im Hochvakuum nicht übergehende Produkte erhalten. Dieser Befund erscheint verständlich, wenn man bedenkt, daß beide Verbindungen bei höherer Temperatur nicht sehr beständige Butadien-derivate vorstellen.

Das Athamantin ist demnach ein nichthydriertes 7-Oxy-cumarin, das an den Stellen 7.8 mit einem Oxy-dihydro-furanring kondensiert ist; an der Stelle 2 des Furandringes ist der Komplex  $-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  oder der Rest  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ -\text{CH} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$  angegliedert; die beiden freien alkoholischen Hydroxylgruppen sind durch Isovaleriansäure verestert. Demgemäß sind für das Athamantin nur mehr die Formeln IV, VIII, IX und X in Betracht zu ziehen.

Die durch die Isovaleriansäure veresterte Hydroxylgruppe des Isopropylrestes kann an zwei Stellen stehen; entweder befindet sie sich an der Ver-

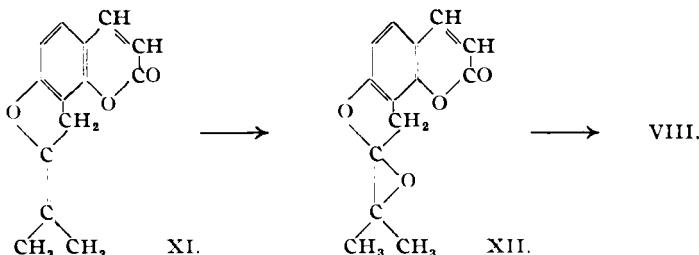
zweigung dieses Komplexes in Form des Restes  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  oder in einer Methylgruppe als  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , wie dies durch die Formeln IV und VIII bzw. IX und X zum Ausdruck kommt.



Zur Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten haben wir Athamantin durch methylalkoholische Kalilauge unter milden Bedingungen verseift und das hierbei gebildete Produkt mit den freigelegten Hydroxylgruppen bei Zimmertemperatur mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert. Dabei wurde, wenn auch in sehr geringer Menge, Aceton gebildet, das durch die Gewinnung seines *p*-Nitrophenylhydrazons nachgewiesen wurde. Dieser Versuch wurde mit den erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt und durch Kontrollversuche bestätigt. Damit ergibt sich, daß im verseiften Athamantin der Rest  $-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  und im Athamantin selbst die Gruppierung  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  vorhanden ist. Demnach scheiden für das Athamantin die Formeln IX und X aus, und es sind nur noch die Konstitutionen IV und VIII möglich. IV ist ein Derivat eines  $\beta$ -Oxy-cumarans, während VIII einen Abkömmling eines  $\alpha$ -Oxy-cumarans vorstellt.  $\beta$ -Oxy-cumaran<sup>3)</sup> ist bekannt und hat die bemerkenswerte Eigenschaft, schon beim Erwärmen in wäßriger Lösung durch Abspaltung von Wasser die Bildung von Cumaron zu erleiden, ein Verhalten, das auch dem verseiften Athamantin zukommt.  $\alpha$ -Oxy-cumarane sind noch nicht bekannt, sie dürften, wenn sie überhaupt darstellbar sind, sehr instabil sein und, da sie Halbacetale vorstellen, eine Neigung zur Ringöffnung zeigen; vielleicht gehen sie auch durch Wasserabspaltung in Cumaron über. Die Bildung einer Verbindung von der Formel VIII in der Pflanze könnte man sich in der folgenden Weise vorstellen: Liegt zunächst ein Naturstoff von der Struktur XI vor, so ist es denkbar, daß derselbe Sauerstoff unter Bildung des Oxyds XII addiert, das dann unter Ringöffnung und Veresterung durch Isovaleriansäure Athamantin liefern könnte. Solche Oxyde, die auch optische Aktivität aufweisen können, sind im Pflanzenreich mehrfach aufgefunden worden, so im Oxypeucedanin und im Aurapten. Es

<sup>3)</sup> R. Stoermer u. W. König, B. 39, 498 [1906].

ist übrigens bemerkenswert, daß die bisher bekannten natürlichen Cumarine, welche zwei freie oder acyierte alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, aus dem eben besprochenen Grund diese Hydroxylreste stets an zwei be-



nachbarten C-Atomen angeordnet haben. Wenn daher beim Vergleich der Formeln IV und VIII vieles dafür spricht, daß dem Athamantin die Konstitution VIII zukommt, können wir vorläufig trotzdem eine strenge Entscheidung nicht treffen. Immerhin ist es uns in der vorliegenden Arbeit gelungen, von den 12 möglichen Formeln des Athamantins 10 auszuschließen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Isolierung des Athamantins.

Die für unsere Untersuchung erforderliche Wurzel von Athamanta Oreoselinum L. wurde von Hrn. Dr. W. Kriechbaum (Wien) bei Müllendorf im Leithagebirge (Burgenland) gesammelt und botanisch bestimmt. 651 g der frischen, lufttrocknen, gemahlenen Wurzeln dieser Umbellifere wurden 5 Tage im flott laufenden Extraktor mit Äther ausgezogen. Durch diese ätherische Lösung ließen wir  $\frac{1}{2}$  proz. wäßr. Kalilauge tropfen, bis die im Extrakt befindlichen freien Säuren entfernt worden waren. Nun wurde der ätherische Auszug mit NaCl getrocknet, filtriert und eingedampft. Der flüssige Rückstand wurde mit tief siedendem Petroläther versetzt und die Lösung wieder eingedampft, um die letzten Reste des Äthers zu entfernen. Hierauf wurde das gelbbraune Öl in tief siedendem Petroläther gelöst, wobei sich das Athamantin in weißen, feinfaserigen Krystallen abschied. Durch mehrtägiges Stehenlassen bei 0° wurde die Fällung soweit als möglich vervollständigt. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Petroläther gewaschen und nochmals aus Petroläther umgelöst. Der Schmelzpunkt lag bei 58—60°, die Ausbeute betrug 11.06 g, das sind 1.7% des Pflanzenmaterials. In den Mutterlaugen waren indes noch beträchtliche Mengen von Athamantin vorhanden. Wenn man die vom Lösungsmittel befreiten Mutterlaugen mit Methylalkohol und Salzsäure verkocht, so erhält man noch 7.2 g Oroselon, die 13.7 g Athamantin entsprechen, unter der Voraussetzung, daß nur die letztere Verbindung Oroselon liefert. Die Gesamtmenge des Athamantins in der trocknen Wurzel von Athamanta Oreoselinum L. beträgt demnach 3.8%. Voraussichtlich wird diese Menge gewissen Schwankungen unterworfen sein.

Zur Analyse wurde das vorliegende Athamantin einmal aus Petroläther umkrystallisiert und die gewonnenen Krystalle 3 Stdn. bei 0.02 mm und 40° getrocknet.

4.904 mg Sbst.: 12.075 mg CO<sub>2</sub>, 3.100 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 66.94, H 7.03. Gef. C 67.15, H 7.07.

Dasselbe Präparat wurde bei 80° im Hochvakuum kurz geschmolzen, mit Impfkristallen versetzt und bei 40° und 0.02 mm mehrere Stdn. erwärmt, wobei Krystallisation eintrat.

5.287 mg Sbst.: 12.950 mg CO<sub>2</sub>, 3.390 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 66.94, H 7.03. Gef. C 66.80, H 7.17.

Die Mutterlaugen des analysierten Präparates wurden bei —40° stehen gelassen, wodurch eine neuerliche Menge von Athamantin zur Abscheidung gebracht wurde. Die erhaltenen Krystalle wurden bei 40° und 0.02 mm getrocknet.

4.992 mg Sbst.: 12.330 mg CO<sub>2</sub>, 3.230 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 66.94, H 7.03. Gef. C 67.36, H 7.24.

Das zuerst analysierte Athamantin wurde noch 3-mal aus Petroläther umgelöst und wieder bei 40° und 0.02 mm getrocknet.

4.898 mg Sbst.: 11.985 mg CO<sub>2</sub>, 3.090 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 66.94, H 7.03. Gef. C 66.73, H 7.06.

Um das Athamantin von einer möglicherweise vorhandenen Begleitsubstanz zu trennen, wurden 0.30 g Athamantin in 30 ccm Petroläther gelöst und durch eine Säule von vorher bei 140—150° getrocknetem Calciumcarbonat (praec. puriss. Merck) gegossen. Durch Waschen mit Petroläther wurde das Athamantin eluiert. Es krystallisierte nun aus Petroläther besonders leicht in schönen Nadelchen. Sie wurden bei 45° und 0.02 mm getrocknet und sodann analysiert.

5.039 mg Sbst.: 12.450 mg CO<sub>2</sub>, 3.200 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 66.94, H 7.03. Gef. C 67.38, H 7.11.

Der Durchschnitt aller 5 Analysen ergibt C 67.08, H 7.13, was mit der geforderten Bruttoformel in bestem Einklang steht.

Über die Spaltung des Athamantins in Oroselon und Isovaleriansäure durch Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure haben wir bereits in unserer Arbeit über die Konstitution des Oroselons berichtet. Dort wurde auch die Isovaleriansäure in Substanz isoliert und identifiziert.

In der vorliegenden Arbeit haben wir das Athamantin alkalisch gespalten, die hierbei gebildete Isovaleriansäure mit Wasserdampf übergetrieben und titrimetrisch ermittelt. Zuerst überzeugten wir uns, daß durch eine Wasserdampfdestillation und anschließende Titration mit *n*/<sub>10</sub>-Kalilauge eine gewogene Menge von Isovaleriansäure recht gut bestimmt werden kann. In einer geeigneten Schliffapparatur mit Einleitcapillare, Tropftrichter und absteigendem Kühler wurden 0.5081 g reines Athamantin und 2.2 g KOH eingetragen. Nun wurde der Apparat mit N<sub>2</sub> gefüllt und während des Versuches ein langsamer N<sub>2</sub>-Strom durchgeleitet. Knapp vor Beginn der Verseifung wurde reiner Methylalkohol mit festem Ätzkali versetzt, kurze Zeit erwärmt und nun abdestilliert. In den Reaktionskolben, in dem sich das Athamantin befand, wurden durch den Tropftrichter 10 ccm des gereinigten Methylalkohols zufüßen gelassen und umgeschwenkt, bis Lösung eingetreten war. Die gelbe Flüssigkeit wurde 2 Stdn. stehen gelassen, 100 ccm Wasser zugefügt und hierauf 50 ccm abdestilliert. Nach Zufügen von weiteren 150 ccm Wasser wurden 100 ccm abdestilliert, so daß auch die letzten Reste des Methylalkohols entfernt waren. Die Destillation wurde langsam durchgeführt (3 Stdn.), so daß das gesamte Athamantin verseift war. Nach dem Erkalten wurde der N<sub>2</sub>-Strom unterbrochen, 2 ccm

sirupöser reinster Phosphorsäure (*d* 1.7) und 100 ccm Wasser zugefügt und sodann durch langsame Destillation die gebildete Isovaleriansäure übergetrieben. Die ersten 100 ccm des Destillates verbrauchten 22.85 ccm  $n_{10}$ -Kalilauge, die nächsten 50 ccm 0.55 ccm der Lauge, und die letzten 50 ccm des Destillates benötigten 0.15 ccm. Insgesamt wurden 23.55 ccm  $n_{10}$ -KOH zur Titration der gebildeten Isovaleriansäure gebraucht, die demnach in einer Menge von 0.2404 g vorlag. Aus 0.5081 g Athamantin berechnen sich, falls man die Bildung von 2 Mol. Isovaleriansäure bei der Verseifung von 1 Mol. des natürlichen Cumarins annimmt, 0.2411 g Isovaleriansäure, was mit dem gefundenen Wert in bestem Einklang steht. Bei der Wasserdampfdestillation geht etwas Oroselon über, das aber die Titration der Lösung mit wäßriger Lauge nicht stört.

#### Ozonisierung des Athamantins.

0.30 g Athamantin wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und unter Eiskühlung mit 800 ccm (ber. für 1 Mol.  $O_3$  284 ccm) 5.5% Ozon enthaltenden Sauerstoff behandelt. Die ozonisierte Lösung wurde mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei eine gut krystallisierende Verbindung überging. Insgesamt wurden etwa 1200 ccm Wasser übergetrieben. Das Destillat wurde nach dem Versetzen mit Kochsalz mit Äther extrahiert. Der Äther wurde verdampft und der Rückstand bei 1 mm und 120° (Luftbad) destilliert. Hierbei wurden 0.034 g leicht gelblich gefärbter Krystalle erhalten, die durch Behandeln mit heißem Wasser gereinigt wurden. Nun wurden sie aus wenig Methylalkohol umgelöst, durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt und neuerlich destilliert. Schmp. 96°.

5.180 mg Sbst.: 13.515 mg  $CO_2$ , 2.330 mg  $H_2O$ .

$C_{12}H_{10}O_3$ . Ber. C 71.26, H 4.99. Gef. C 71.16, H 5.03.

1 mg der Verbindung wurde in möglichst wenig Äethylalkohol gelöst, bis zur eben auftretenden Trübung mit Wasser versetzt und die Trübung mit 1 Tropfen Äethylalkohol wieder gelöst. Auf Zusatz eines Tropfens einer verd. Lösung von  $FeCl_3$  trat eine violettblaue Färbung auf.

Methylierung dieser Verbindung: 0.01 g Sbst. wurde mit 0.5 ccm absol. Methylalkohol und überschüssigem, absol. ätherischem Diazomethan 1 Stde. stehen gelassen, dann mit etwas Äther verdünnt und mit 1-proz. wäßr. Kalilauge ausgeschüttelt. Da sich hierbei die Lauge nicht gelb färbte, war kein Ausgangsaldehyd mehr vorhanden. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde bei 0.02 mm und 140—145° (Luftbad) destilliert. Schwach gelb gefärbtes Öl, das in fast quantitativer Ausbeute gebildet worden war.

2.215 mg Sbst.: 1.83 ccm  $n_{30}$ - $Na_2S_2O_3$  (Vieböck).

$C_{13}H_{12}O_3 = C_{12}H_9O_2 \cdot OCH_3$ . Ber.  $CH_3O$  14.35. Gef.  $CH_3O$  14.24.

#### Oxydation des verseiften Athamantins mit $KMnO_4$ .

0.292 g Athamantin wurden in 10 ccm 5-proz. methylalkoholischer Natronlauge gelöst, wobei sofort eine starke Gelbfärbung auftrat. Nach 2 Stdn. wurde mit 20 ccm 5-proz. wäßr. Natronlauge versetzt und das Reaktionsgemisch 48 Stdn. im Vak. über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei der Methylalkohol und auch ein Teil des Wassers verdampfte. Nun wurden Wasser und 21 ccm 5-proz. wäßr. Salzsäure hinzugefügt und die in Freiheit gesetzte Isovaleriansäure durch Wasserdampfdestillation im Vak.

bei möglichst milder Temperatur übergetrieben, bis diese Säure durch den Geruch des Destillationsrückstandes nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Das Destillat betrug etwa 2 l. Die im Kolben verbliebene ungefähr 80 ccm betragende Lösung wurde nun schwach alkalisch gemacht und mit 100 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, die 0.715% dieses Salzes enthielt, in Portionen zu 10 ccm bei  $18^\circ$  versetzt. Gegen Schluß trat eine deutliche Verlangsamung des Verbrauches an  $\text{KMnO}_4$  ein. 10 ccm der Lösung wurden nun abdestilliert und mit 10 ccm einer 1-proz. Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin in 25-proz. Essigsäure versetzt. Der gebildete Niederschlag wog 4 mg und wurde bei 0.02 mm und  $130^\circ$  (Luftbadtemperatur) sublimiert. Schmp.  $151^\circ$ , im Gemisch mit dem *p*-Nitrophenylhydrazon des Acetons  $151\text{--}152^\circ$ .

Bei einem zweiten Versuch, der in gleicher Weise angesetzt worden war, wurde wohl der Methylalkohol entfernt, jedoch von der Vertreibung der Isovaleriansäure abgesehen. Die Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  wurde portionsweise durchgeführt; jedesmal wurde die 2 O-Atomen entsprechende Menge  $\text{KMnO}_4$  zugefügt und 10 ccm Flüssigkeit abdestilliert. Nach der zweiten Zugabe von  $\text{KMnO}_4$  trat in der vorgelegten *p*-Nitrophenylhydrazin-Lösung eine Fällung auf, die das *p*-Nitrophenylhydrazon des Acetons vorstellte. Beim weiteren Eintragen von  $\text{KMnO}_4$  konnte die Bildung von Aceton nicht mehr festgestellt werden.

## 207. Kurt Hess und Erwin Steurer: Berichtigung zu unserer Mitteil.\*): Vergleich von Endgruppengehalt, Viscosität und osmotischem Druck bei Stärke und ihren Komponenten (XII. Mitteil. über Stärke).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 16. Oktober 1940.)

In die in unserer Mitteilung wiedergegebene Tafel über den Vergleich von Endgruppengehalt, Polymerisationsgrad aus osmotischem Druck und Viscosität  $[\eta]$  bei Kartoffelstärke und Maisstärke sind in der Spalte für die Konzentrationsangaben ( $c$  in g/100 ccm) und in der Spalte für  $\gamma_{\text{rel}}$  bzw.  $\gamma_{\text{spec}}/c$ , die aus Vergleichsgründen mit den von K. H. Meyer angegebenen Werten mit aufgenommen waren, beim Redigieren der Arbeit bedauerlicherweise einige falsche Zahlen hineingeraten, worauf uns Herr K. H. Meyer aufmerksam machte und die in folgendem berichtet seien:

| Nr. | $c$ in g/100 ccm   | $\gamma_{\text{rel}}$ | $\gamma_{\text{spec}}/c$ |
|-----|--------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1   | 1.008 statt 0.8648 | 2.733 statt 2.385     | 1.719 statt 1.602        |
| 2   | 2.035 statt 1.009  | 11.70 statt 3.721     | 5.26 statt 2.697         |
| 5   | 1.488 statt 0.672  | 7.71                  | 4.51 statt 1.00          |
| 6   | 1.562              | 1.128                 | 0.082 statt 0.820        |

Die von uns diskutierten Werte für  $[\eta]$  und die daraus ermittelten Polymerisationsgrade werden von dieser Berichtigung nicht berührt.

In der Überschrift der vorletzten Spalte der angegebenen Tafel muß es heißen:  $K_m \cdot 10^4$  statt  $K_m \cdot 10^{-4}$ .

\*) B. 73, 1076 [1940].