

Bei der Diazotierung und Zersetzung mittels Naturkupfer C entstanden aus 1.28 g der Verbindung XXb zwei isomere Phenanthren-carbonsäuren. Ihre ätherische Lösung wurde auf 60 ccm eingengt. Wir erhielten 0.47 g der schwerer löslichen Fraktion, die nach dem Umlösen aus Benzol und gutem Trocknen bei 165–166° schmolz.

2.185 mg Sbst.: 5.556 mg AgJ. —  $C_{21}H_{22}O_6$ . Ber. 5.544 mg AgJ.

In der Mutterlauge verblieb die leichter lösliche Säure; 0.10 g, Schmp. nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther 188–190°.

3.503 mg Sbst.: 8.825 mg  $CO_2$ , 1.985 mg  $H_2O$ .

$C_{21}H_{22}O_6$ . Ber. C 68.09, H 5.93. Gef. C 68.71, H 6.34.

Die Säure vom Schmp. 165–166° ergab bei der Decarboxylierung eine Verbindung, der wir, wie im allgemeinen Teil ausgeführt, die Formel des 4.6-Diäthoxy-3.7-dimethoxy-phenanthrens (XXI) zuerteilen wollen. Schmp. aus Äther-Petroläther 96–98°.

Das Decarboxylierungs-Produkt der Säure vom Schmp. 188–190° schmolz nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 79–83°; es ist das zweite mögliche Isomere, vermutlich das 4.6-Diäthoxy-3.5-dimethoxy-phenanthren (XXII).

1.840 mg Sbst.: 5.315 mg AgJ. —  $C_{20}H_{22}O_4$ . Ber. 5.296 mg AgJ.

## 190. Ernst Späth und Karl Klager: Über pflanzliche Fischgifte, IV. Mittel.: Die Konstitution des Oxy-peucedanins (aus *Imperatoria Ostruthium*).

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

(Eingegangen am 19. Mai 1933.)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über pflanzliche Fischgifte<sup>1)</sup> haben wir uns auch mit der Konstitution des Oxy-peucedanins beschäftigt. Es ist als Bestandteil der seinerzeit vielfach als Arzneimittel verwendeten Meisterwurz (*Radix Imperatoriae*, in der Schweiz heute noch officinell) interessant und wegen seiner leichten Isolierbarkeit und seiner charakteristischen Eigenschaften früh aufgefunden und untersucht worden<sup>2)</sup>. Für Fische ist das Oxy-peucedanin giftig<sup>3)</sup>. Da die älteren Untersuchungen in einer vor mehr als Jahresfrist erschienenen Arbeit von Butenandt und Marten<sup>4)</sup> recht ausführlich besprochen wurden, beschränken wir uns hier nur auf die für die Konstitution wichtigsten Ergebnisse der früheren Autoren.

Herzog und Krohn<sup>5)</sup> haben dem Oxy-peucedanin die durch Molekulargewichts-Bestimmungen gestützte Formel  $C_{13}H_{12}O_4$  zugeschrieben. Sie fanden, daß dieser Naturstoff unter dem Einfluß von verd. Schwefelsäure in ein Isomeres (Iso-oxypeucedanin) umgelagert wird, daß er ferner durch 1-proz. Oxalsäure Wasser addiert unter Bildung von Oxypeucedanin-

<sup>1)</sup> E. Späth u. O. Pesta, B. **66**, 754 [1933].

<sup>2)</sup> O. L. Erdmann, Journ. prakt. Chem. **16**, 42 [1839]; F. Bothe, Journ. prakt. Chem. **46**, 371 [1849]; G. Heut, A. **176**, 70 [1875]; A. Jassoy u. P. Haensel, Arch. Pharmaz. **236**, 690 [1898].

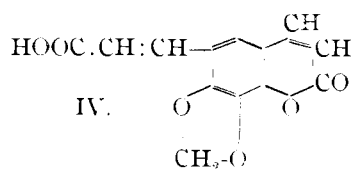
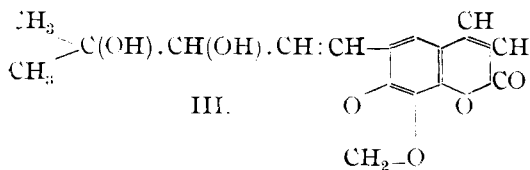
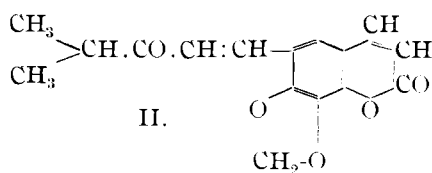
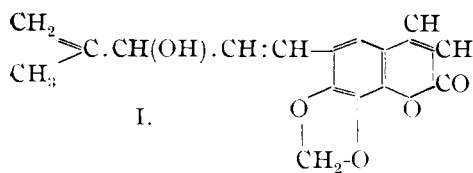
<sup>3)</sup> L. Prieß, C. **1911**, II 95.

<sup>4)</sup> A. Butenandt u. A. Marten, A. **495**, 187 [1932].

<sup>5)</sup> J. Herzog u. D. Krohn, Arch. Pharmaz. **246**, 414 [1908], **247**, 553 [1909].

Hydrat, das mit starken Säuren unter Wasser-Abspaltung Iso-oxypeucedanin liefert; schließlich stellten sie aus Oxy-peucedanin durch Addition von HCl Oxypeucedanin-Chlorhydrat dar. Das Verhalten des Pflanzenstoffes bei der Titration entsprach dem eines Lactons.

Butenandt und Marten<sup>4)</sup> haben die von den älteren Autoren aufgestellten Bruttoformeln abgelehnt und die Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}O_5$  sehr wahrscheinlich gemacht. Eine Zerewitinoff-Bestimmung bewies ihnen das Vorhandensein eines alkoholischen Hydroxyls. Sie nahmen an, daß eine reaktionsfähige Doppelbindung, die sie auch für die Wasser- und HCl-Anlagerung verantwortlich machten, in Nachbarschaft zum Hydroxyl stehe. Bei der Isomerisierung wandert diese Doppelbindung gegen die Hydroxylgruppe, und unter Ketisierung bildet sich das Iso-oxypeucedanin, welches in Bestätigung dieser Erklärung tatsächlich ein Keton ist (Formelreihe l. c., S. 198). Unter den Produkten der Chromsäure-Oxydation fanden sie, wie erwartet, Aceton, und daneben eine Verbindung  $C_{13}H_8O_6$ , die sie als Oxy-peucedaninsäure bezeichneten. Da Oxy-peucedanin, Oxy-peucedaninsäure und Oxy-peucedanin-Hydrat mit Phloroglucin und Schwefelsäure einen charakteristischen Niederschlag lieferten, nahmen Butenandt und Marten das Vorhandensein einer Methylendioxy-Gruppe an. Ohne daß alle Einzelheiten der Konstitutions-Ermittlung in Angriff genommen wurden, schlugen Butenandt und Marten auf Grund ihrer Versuche, die informativen Zwecken dienten, für das Oxy-peucedanin die vorläufige Formel I vor; Iso-oxypeucedanin erhielt Formel II, Oxy-peucedanin-Hydrat und Oxy-peucedaninsäure III bzw. IV.



Wie wir kürzlich erwähnt haben<sup>1)</sup>, waren unsere Untersuchungen über Inhaltsstoffe der Meisterwurz schon in vollem Gange, als die Arbeit von Butenandt und Marten erschien. Unsere analytischen Ergebnisse standen in guter Übereinstimmung mit denen der genannten Forscher, so daß dem Oxy-peucedanin mit Sicherheit die Formel  $C_{16}H_{14}O_5$  zugeschrieben werden muß. Den ersten Einblick in die Konstitution der Verbindung erlaubte uns eine vorsichtig durchgeführte Alkali-Schmelze; da wir dabei Phloroglucin in befriedigender Ausbeute isolieren konnten, war das Vorhandensein eines Benzolkernes bewiesen, der drei zueinander *m*-ständige Sauerstoffatome trägt. Wir vermuteten nun, daß dieser Kern mit der Lactongruppe

in Form eines Cumarin-Ringsystems verknüpft sei. Wie in anderen Fällen<sup>1)6)</sup> wurde daher zunächst die katalytische Hydrierung mit anschließender Oxydation untersucht. Wir oxydierten das rohe Hydro-oxy-peucedanin mit Salpetersäure und erhielten dabei Bernsteinsäure; wir haben uns davon überzeugt, daß Oxy-peucedanin selbst mit rauchender Salpetersäure diesen Stoff nicht gibt. Dies führte uns zu dem Schlusse, daß dem Oxy-peucedanin Cumarin-Struktur zukommt.

Wir konnten die Angabe von Herzog und Krohn bestätigen, daß im Oxy-peucedanin keine Methoxylgruppe enthalten ist. Da es mit Keton-Reagenzien nicht reagierte, war auch eine Aldehyd- oder Keton-Carbonylgruppe wenig wahrscheinlich. Um so überraschender war es daher, daß eine Reihe von sorgfältig ausgeführten Zerewitinoff-Bestimmungen eindeutig die Abwesenheit von aktiven Wasserstoff-Atomen, somit auch von Hydroxylgruppen, erwies. Für die drei restlichen Sauerstoff-Atome mußte also äther-artige Bindung in Betracht gezogen werden. Phytochemische Überlegungen machten es wahrscheinlich, daß eines davon in einem Furan-Ring enthalten ist, wie er in den kristallisierten Inhaltsstoffen des Bergamottöles<sup>7)</sup> oder der Radix Pimpinellae<sup>8)9)</sup>, in komplizierterer Form im Peucedanin und Oreoselon<sup>6)10)</sup> nachgewiesen wurde. Wessely und Kallab<sup>8)</sup> haben kürzlich ein Verfahren angegeben, welches gestattet, den Furan-Ring in solchen Naturstoffen in Form der Furan-2,3-dicarbon-säure zu fassen, indem sie zeigten, daß die von Herzog und Hâncu<sup>11)</sup> bei der Wasserstoffsperoxyd-Oxydation von Pimpinellin gewonnene Verbindung mit dieser Säure identisch ist; Bergapten, Xanthotoxin, Iso-pimpinellin und Iso-bergapten<sup>9)</sup> lieferten dasselbe Abbauprodukt. Wir erhielten nun in gleicher Weise bei der Oxydation von Oxy-peucedanin mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung Furan-2,3-dicarbon-säure, die wir durch den Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt der Säure und ihres Dimethylesters<sup>12)</sup> identifizierten. Wir haben uns davon überzeugt, daß die Furan-2,3-dicarbon-säure nicht etwa aus Cumarin-Derivaten durch eine durchaus denkbare oxydative Ring-Verengerung gebildet wird, indem wir Umbelliferon (7-Oxy-cumarin) unter den von uns beim Abbau des Oxy-peucedanins eingehaltenen Versuchs-Bedingungen oxydierten.

Die bisher genannten Abbauprodukte führten zu der Erkenntnis, daß das Oxy-peucedanin in seinem Aufbau mit dem Bergapten (V) große Ähnlichkeit besitzt. Die Aneinanderfügung der Spaltprodukte zwingt dazu, eine der 3 Formeln VI, VII oder VIII anzunehmen, von denen sich VI vom Bergapten selbst, VII von dem kürzlich entdeckten Iso-bergapten<sup>9)</sup> ableiten würde. Die Entscheidung brachte die Einwirkung von Eisessig-Schwefel-säure bei Siedehitze; bei dieser Reaktion entstand ein Phenol, welches nach der Methylierung einen Methyläther lieferte, der sich mit Bergapten (V) identisch erwies. Damit scheint eindeutig festgestellt, daß dem Oxy-

<sup>6)</sup> E. Späth, K. Klager u. C. Schlösser, B. **64**, 2203 [1931].

<sup>7)</sup> H. Thoms u. Baetke, B. **45**, 3705 [1912].

<sup>8)</sup> F. Wessely u. F. Kallab, Monatsh. Chem. **59**, 161 [1932].

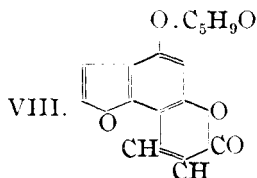
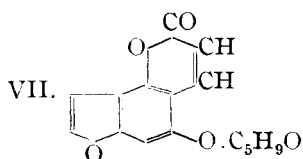
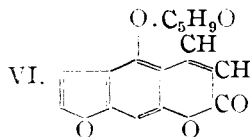
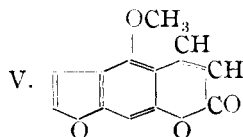
<sup>9)</sup> F. Wessely u. E. Nadler, Monatsh. Chem. **60**, 141 [1932].

<sup>10)</sup> E. Späth u. K. Klager, B. **66**, 749 [1933].

<sup>11)</sup> J. Herzog u. V. Hâncu, Arch. Pharmaz. **246**, 402 [1908].

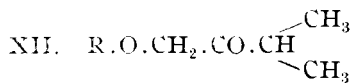
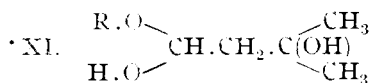
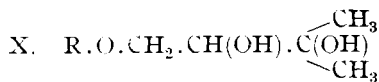
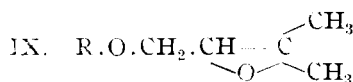
<sup>12)</sup> Wir danken Hrn. Priv.-Doz. Dr. Fritz Wessely (Wien) für die Überlassung von Vergleichs-Präparaten bestens.

peucedanin lineare Struktur (VI) zukommt, und daß die Partialformeln VII und VIII zu verwerfen sind.



Es blieb nun noch die Gruppe  $C_5H_9O$  zu formulieren, die zweifellos mittels des im Bergapten als Methoxygruppe vorhandenen Sauerstoffatoms äther-artig an den Molekelrumpf gebunden ist, wie wir schon in Formel VI vorweggenommen haben. Es sind also von den drei Äther-Sauerstoffatomen zwei geklärt, von denen das eine, wie schon gesagt, im Furanring enthalten ist, während das zweite die Äther-Bindung des Restes  $C_5H_9O$  an das Bergapten-Skelett vermittelt. Das Oxy-peucedanin ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Zerewitinoff-Bestimmung mit Essigsäure-anhydrid allein bei kurzer Einwirkung nicht acetylierbar, während das Oxy-peucedanin-Hydrat ein Diacetylderivat liefert, welches auch schon von Butenandt und Marten erhalten worden ist. Da bei der Wasser-Addition an eine reaktionsfähige Doppelbindung nur eine Hydroxylgruppe entstehen kann, im Hydrat aber nachweislich zwei vorhanden sind, muß das letzte Sauerstoffatom einem inneren Äther angehören, der nach der Anlagerung von Wasser ein Diol bildet. Das erste Spaltprodukt zur Aufklärung der Seitenkette und der Lage des Äther-Ringes bildet das schon von Butenandt und Marten erhaltene Aceton, das auch wir bei der Oxydation von Oxy-peucedanin-Hydrat mit Chromsäure erhielten und als Dibenzal-aceton<sup>13)</sup> identifizierten. Es muß also das Ende der Seitenkette verzweigt sein und der Äther-Ring an diese Gruppierung anschließen.

Unter der Annahme eines 3-gliedrigen Äthylenoxyd-Ringes im Oxy-peucedanin IX ist das Oxy-peucedanin-Hydrat nach X zu formulieren,

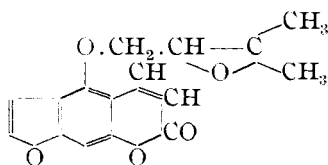


während im Falle eines 4-gliedrigen Ringes die Formel XI dafür angenommen werden müßte; ein derartiges Halbacetal müßte aber bei der Behandlung

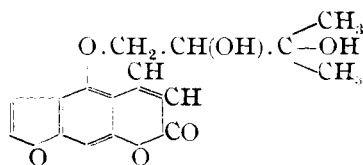
<sup>13)</sup> J. Claisen u. A. C. Ponder, A. 223, 137 [1884].

mit Säuren leicht verseift werden, während das Oxy-peucedanin-Hydrat unter dem Einfluß von Säuren Wasser abspaltet und ein Keton  $C_{16}H_{14}O_5$  liefert, das schon von Herzog und Krohn sowie später von Butenandt und Marten beschriebene Iso-oxypeucedanin; diesem kann aber nur die Formel XII zukommen.

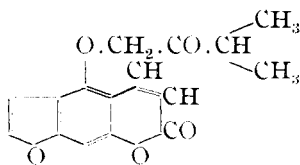
Wir konnten auch einen direkten Beweis für die Stellung der Ketogruppe des Iso-oxypeucedanins erbringen: Bei der Oxydation von Iso-oxypeucedanin mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung erhielten wir Iso-buttersäure, die in Form ihres Phenyl-hydrazides identifiziert wurde. Damit kommt dem Iso-oxypeucedanin tatsächlich die in Formel XII angegebene Stellung der Carbonylgruppe zu. Wegen der genetischen Beziehungen zwischen Iso-oxypeucedanin, Oxy-peucedanin-Hydrat und Oxy-peucedanin ist für das Diol die Formel X und für das Äthylenoxyd die Formel IX, die einen 3-Ring aufweist, sichergestellt. Neben Aceton tritt bei der Chromsäure-Oxydation des Oxy-peucedanin-Hydrates die schon von Butenandt aufgefundene Oxy-peucedaninsäure,  $C_{13}H_8O_6$ , auf. Da die beiden Oxydationsprodukte zusammen alle 16 Kohlenstoff-Atome des Ausgangsmaterials enthalten, ist auch die Formel der Oxy-peucedaninsäure festgelegt. Die beschriebenen Abbau-Resultate führten somit zur Aufstellung folgender, in allen Einzelheiten geprüfter Formeln für das Oxy-peucedanin und seine wichtigsten Umwandlungsprodukte:



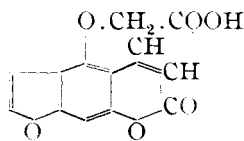
Oxy-peucedanin



Oxy-peucedanin-Hydrat



Iso-oxypeucedanin



Oxy-peucedaninsäure

Diese Formeln erklären in einfacher Weise die Umwandlung des Oxy-peucedanins in Bergapten, den Befund unserer Zerewitinoff-Bestimmungen und die Isomerie zwischen Oxy-peucedanin und Iso-oxypeucedanin. Auch mit unseren übrigen Abbau-Resultaten stehen sie in bestem Einklang. Obwohl Oxy-peucedanin nach unserer Formel ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom enthält, erweist es sich als optisch inaktiv.

Leider trafen die Spekulationen von Butenandt und Marten in den meisten Punkten nicht zu. Von ihren experimentellen Ergebnissen konnten wir die Zerewitinoff-Bestimmung nicht bestätigen; auch die durch eine Farbreaktion angenommene Methylendioxy-Gruppe ließ sich durch die genaue Untersuchung der Konstitution nicht beweisen.

**Beschreibung der Versuche.**

## Oxy-peucedanin.

Unser Präparat wurde durch mehrmaliges Umlösen aus Chloroform-Äther gereinigt und schmolz bei 142—143°. Eine 10-proz. Lösung in Chloroform zeigte im 2-dm-Rohr eine Drehung von  $-0.03^{\circ}$ .

3.536 mg Sbst.: 8.700 mg CO<sub>2</sub>, 1.695 mg H<sub>2</sub>O. — 3.588 mg Sbst.: 8.825 mg CO<sub>2</sub>, 1.635 mg H<sub>2</sub>O. — 0.276 g Sbst.: 4.2 ccm Methan (25°, 737 mm). — 0.265 g Sbst.: 3.2 ccm Methan (25°, 737 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 67.11, H 4.93.  
Gef. „ 67.10, 67.08, „ 5.36, 5.10, akt. H 0.17, 0.14.

## Kalischmelze von Oxy-peucedanin.

In eine Schmelze von 15 g Ätznatron und 15 g Ätzkali wurden bei 150° 0.50 g Oxy-peucedanin in kleinen Portionen eingetragen, langsam auf 230° erhitzt und bis zur Klärung der Schmelze bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Erkalten wurde der Schmelzkuchen in Wasser gelöst, mit verd. HCl angesäuert und die Lösung mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wurde bei einem Druck von 0.01 mm und 100—120° Luftbad-Temperatur von Oxalsäure befreit und schließlich bei 180—195° als schwach gelb gefärbtes Sublimat übergetrieben. Nach dem Umlösen aus wenig Wasser und erneuter Hochvakuum-Sublimation schmolzen die Krystalle bei 207° und gaben im Gemisch mit synthet. Phloroglucin (Schmp. 209°) keine Schmelzpunkts-Depression.

## Oxydation des hydrierten Oxy-peucedanins mit Salpetersäure.

0.50 g Oxy-peucedanin wurden bei Gegenwart von 0.2 g 17-proz. Palladium-Tierkohle in Eisessig hydriert. Nach Aufnahme von 105 ccm Wasserstoff wurde vom Katalysator filtriert, der Eisessig im Vakuum abgedampft und der Rückstand bei 0.004 mm Druck und einer Luftbad-Temperatur von 190—200° destilliert. Ausbeute 0.37 g. 0.37 g Hydro-oxy-peucedanin wurden mit 5 ccm eisgekühlter Salpetersäure ( $d = 1.52$ ) übergossen, nach 24 Stdn. mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde in Ammoniak gelöst, mit CaCl<sub>2</sub> die Oxalsäure gefällt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wurde bei 0.004 mm Druck und 100—120° Luftbad-Temperatur von dem Rest der Oxalsäure befreit und schließlich die Bernsteinsäure bei 130—150° übergetrieben. Nach dem Umlösen aus Äther schmolz die Abbausäure bei 182—184°; die Mischprobe mit synthet. Bernsteinsäure (Schmp. 183—185°) lag bei 182—184°.

## Oxydation von Oxy-peucedanin mit Wasserstoffsperoxyd.

1 g Oxy-peucedanin wurde unter Erwärmen in methylalkohol. Kalilauge gelöst, der Alkohol durch mehrmaliges Abdestillieren im Vakuum mit Wasser vertrieben, neuerlich 5 g NaOH in 150 g Wasser hinzugefügt und mit 50 ccm 5-proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt. Am nächsten Morgen wurde der Überschuß des Wasserstoffsperoxyds auf dem Wasserbade zerstört, die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand wurde mit überschüssigem Diazo-methan methyliert und nach 3-stdg. Reaktion bei 1 mm Druck und 100—110° Luftbad-Temperatur

destilliert. Nun wurde die Estergruppe mit 5-proz. methylalkohol. Kalilauge verseift, der Alkohol abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand ging bei 0.01 mm Druck und 180–200° Luftbad-Temperatur über und schmolz nach Resublimation im offenen Röhrchen bei 223°. Das Gemisch mit Furan-2.3-dicarbonsäure verflüssigte sich bei der gleichen Temperatur. Nun wurde mit überschüssigem Diazomethan versetzt, der entstandene Ester bei 1 mm Druck und 100–110° Luftbad-Temperatur destilliert und das Öl mit Eis-Kochsalz-Gemisch zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle schmolzen bei 33–36°; die Mischprobe mit Furan-2.3-dicarbonsäure-dimethylester (Schmp. 38°) lag bei 33–36°.

2.795 mg Sbst.: 7.040 mg AgJ.

$C_8H_8O_5$ . Ber.  $CH_3O$  33.71. Gef.  $CH_3O$  33.28.

#### Spaltung von Oxy-peucedanin mit Eisessig und Schwefelsäure (Isolierung von Bergapten).

5.00 g Oxy-peucedanin wurden mit einem Gemisch aus 100 ccm Eisessig und 100 Tropfen konz. Schwefelsäure 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, die noch warme, braun gefärbte Lösung mit 400 ccm Essigester verdünnt, rasch mit Wasser und Kaliumbicarbonat-Lösung gewaschen und nach dem Trocknen und Filtrieren im Vakuum vom Essigester befreit. Der Abdampf-Rückstand wurde mit ätherischer Diazo-methan-Lösung methyliert, nach 30 Min. der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Aceton in ein Röhrchen gespült und bei 0.01 mm Druck und 170–180° Luftbad-Temperatur sublimiert. Nach Resublimation bei 160–170° wog das rohe Bergapten 1.565 g, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol und erneuter Hochvakuum-Sublimation bei 190–191° schmolz. Die Mischprobe mit Bergapten (Schmp. 190°–191°) lag bei der gleichen Temperatur.

3.826 mg Sbst.: 9.380 mg  $CO_2$ , 1.405 mg  $H_2O$ . — 2.678 mg Sbst.: 2.900 mg AgJ. — 2.132 mg Sbst.: 2.290 mg AgJ.

$C_{12}H_8O_4$ . Ber. C 66.65, H 3.73,  $CH_3O$  14.35.

Gef. „ 66.86, „ 4.11, „ 14.31, 14.19.

#### Darstellung und Acetylierung des Oxy-peucedanin-Hydrates.

2 g Oxalsäure wurden in 133 ccm Wasser gelöst und bei Siedehitze unter Rückflußkühlung 4 g Oxy-peucedanin in kleinen Portionen zugesetzt. Nach 45 Min. langem Kochen wurde abgekühlt, die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, das im Kolben zurückgebliebene, gelbe Harz in wenig Alkohol gelöst und nach dem Versetzen mit Wasser zur Krystallisation gebracht. Nach dem Umlösen aus Essigester oder aus Methylalkohol-Wasser lag der Schmp. bei 134°. Ausbeute: 3.95 g.

3.240 mg Sbst.: 7.555 mg  $CO_2$ , 1.520 mg  $H_2O$ .

$C_{16}H_{18}O_6$ . Ber. C 63.14, H 5.29. Gef. C 63.59, H 5.25.

0.3 g Oxy-peucedanin-Hydrat wurden im Schliffkölbchen mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit Wasser verdünnt, durch Reiben zur Krystallisation gebracht, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach 2-maligem Umlösen aus Chloroform-Petroläther schmolzen die Krystalle bei 132–133° und gaben im Gemisch mit dem Ausgangsmaterial starke Schmelzpunkts-Depression.

4.228 mg Sbst.: 9.585 mg  $CO_2$ , 2.010 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{20}O_8$ . Ber. C 61.82, H 5.20. Gef. C 61.83, H 5.32.

## Darstellung von Iso-oxypeucedanin.

0.50 g Oxy-peucedanin wurden in 25 ccm wasser-freiem Toluol gelöst, bei Siedehitze langsam 2 g Phosphorpenoxyd zugesetzt und 10 Min. gekocht. Dann wurde mit viel Äther verdünnt, das Penoxyd mit Wasser zersetzt, die Äther-Toluol-Lösung mit Lauge ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und im Vakuum vom Toluol befreit. Der amorphe Rückstand wurde in Äther gelöst und in kleinem Volumen zur Krystallisation gebracht. Schmp. 146<sup>0</sup>.

3.734 mg Sbst.: 9.175 mg CO<sub>2</sub>, 1.710 mg H<sub>2</sub>O. — 0.242 g Sbst.: 2.6 ccm CH<sub>4</sub> (23<sup>0</sup>, 740 mm Hg).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 67.11, H 4.93. Gef. C 67.01, H 5.13, akt. H o. r.

Iso-oxypeucedanin-Oxim, nach den Angaben von Butenandt und Marten<sup>4</sup>), Schmp. 184<sup>0</sup>.

## Oxydation von Oxy-peucedanin-Hydrat mit Chromsäure (Nachweis des Acetons).

1.00 g Oxy-peucedanin-Hydrat wurde nach den Angaben von Butenandt und Marten<sup>4</sup>) mit CrO<sub>3</sub> oxydiert. Die Aufarbeitung erfolgte jedoch auf folgendem Wege: Die Oxydationsflüssigkeit wurde unter starker Kühlung mit Natronlauge neutralisiert und sofort mit Wasserdämpfen destilliert. Das Wasserdampf-Destillat wurde noch 1-mal destilliert, wobei 5 ccm abgenommen wurden. Diese wurden mit 0.2 g Benzaldehyd versetzt, mit Alkohol in Lösung gebracht und mit 10-proz. Natronlauge bis zur Trübung versetzt. Nach 24 Stdn. wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und 2-mal aus Methylalkohol ungelöst. Der Schmp. lag bei 113<sup>0</sup>, und das Gemisch mit synthet. Dibenzal-aceton verflüssigte sich bei der gleichen Temperatur.

## Oxydation von Iso-oxypeucedanin mit Wasserstoffsuperoxyd (Isolierung der Isobuttersäure).

0.715 g Iso-oxypeucedanin wurden unter Erwärmen in verd. Natronlauge gelöst und nach dem Abkühlen mit 25 ccm 10-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Überschuß des Wasserstoffsuperoxyds auf dem Wasserbade zerstört, die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert. Das Dampf-Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt wurde bei 12 mm Druck und 40–60<sup>0</sup> Luftbad-Temperatur destilliert, das übergegangene Öl mit sehr wenig Äther in ein Röhrchen gespült, 0.2 g Phenyl-hydrazin zugesetzt und 3 Stdn. auf 130–135<sup>0</sup> erhitzt. Nach dem Abfraktionieren des überschüssigen Phenyl-hydrazins ging das Isobuttersäure-phenylhydrazid bei 1 mm Druck und 150–160<sup>0</sup> über. Die Krystalle wurden mit einem Äther-Petroläther-Gemisch gewaschen und neuerdings bei 0.01 mm Druck und 130–135<sup>0</sup> Luftbad-Temperatur sublimiert. Das Sublimat wurde mit Äther gewaschen und schmolz bei 138–140<sup>0</sup>. Die Mischprobe mit synthet. Isobuttersäure-phenylhydrazid (Schmp. 141–142<sup>0</sup>) lag bei 139–142<sup>0</sup>.

## Darstellung der Oxy-peucedaninsäure und ihres Esters.

Nach den Angaben von Butenandt und Marten<sup>4</sup>) wurde das Oxy-peucedanin-Hydrat mit Chromsäure oxydiert, die Aufarbeitung erfolgte jedoch in der Weise, daß die Oxydationsflüssigkeit mit Wasser verdünnt und



sofort mit Äther extrahiert wurde. Der Extrakt wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Äther gewaschen und die Krystalle abgesaugt. Diese wurden bei 0.01 mm Druck und 220—230° Luftbad-Temperatur gereinigt. Schmp. 265°.

3.349 mg Sbst.: 7.370 mg CO<sub>2</sub>, 1.035 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 59.99, H 3.10. Gef. C 60.02, H 3.45.

0.26 g Oxy-peucedaninsäure wurden mit überschüssiger ätherischer Diazo-methan-Lösung bei Gegenwart von absol. Methylalkohol methyliert. Nach 2-stdg. Stehen wurde der Äther verdampft und der Rückstand bei 0.02 mm Druck und 190—200° Luftbad-Temperatur destilliert. Nach dem Umlösen aus Methylalkohol schmolz der Ester bei 185—185.5° (Butenandt und Marten<sup>4</sup>).

4.113 mg Sbst.: 2.63 ccm *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung (Pregl-Vieböck).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 11.30. Gef. CH<sub>3</sub>O 11.02.

### 191. Otto Behaghel und Heinrich Seibert: Über Zusammenhänge zwischen Schmelzpunkt und Molekulargewicht. (Zugleich III. Mittel. über Aryl-selenhalogenide<sup>1</sup>.)

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

(Eingegangen am 17. Mai 1933.)

Bei einem Vergleich von Aryl-selenhalogeniden bestimmter Bauart ergibt sich die Tatsache, daß zwischen deren Schmelzpunkten und Molekulargewichten gewisse Zusammenhänge bestehen. Wir haben die Angaben über die Schmelzpunkte der nicht von uns selbst hergestellten<sup>2</sup>) Selenverbindungen mit Ausnahme derjenigen für das Triphenyl-selenchlorid und -bromid nachgeprüft und dabei feststellen können, daß es sich auch da, wo manche Autoren von Zersetzungspunkt sprechen, um Schmelzpunkte handelt, die sich — allerdings meist nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen — ein zweites und auch ein drittes Mal reproduzieren lassen.

Zeichnet man in ein Koordinatensystem, in dem auf der Abszissen-Achse die Molekulargewichte und auf der Ordinaten-Achse die Schmelzpunkte eingetragen sind, die entsprechenden Punkte für Monophenyl-selentrichlorid<sup>3</sup>), Diphenyl-selendichlorid<sup>4</sup>) und Triphenyl-selenmonochlorid<sup>5</sup>) und ebenso für die Bromverbindungen<sup>6</sup>) ein, so ergibt

<sup>1</sup>) II. Mittel.: B. **66**, 708ff. [1933].      <sup>2</sup>) siehe <sup>1</sup>) und B. **65**, 816ff. [1932].

<sup>3</sup>) Behaghel u. Seibert, B. **66**, 708ff. [1933].

<sup>4</sup>) Krafft u. Vorster, B. **26**, 2820 [1893]: Schmp. 179—180°; R. E. Lyons u. W. L. Bradt, B. **60**, 60—63 [1927]: Schmp. 183—183.5°; D. G. Foster u. St. Brown, Journ. chem. Soc. London **50**, 1182 [1928]: Schmp. 142°. Von uns gefunden: Schmp. 181—182°.

<sup>5</sup>) H. Leicester u. Bergstrom, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3587 [1929]: Schmp. 230° (korr., unt. Zers.).

<sup>6</sup>) Phenyl-selentribromid: Behaghel u. Seibert, B. **65**, 816 [1932]: Schmp. 105°. — Diphenyl-selendibromid: Krafft u. Vorster, B. **26**, 2818 [1932]: Schmp. 152°. — Gaithwaithe u. a., Journ. chem. Soc. London: Schmp. 154°. — Von uns gefunden: Aus Schwefelkohlenstoff Schmp. 152° (aus Alkohol Schmp. 146°). — Triphenyl-selenmonobromid: H. Leicester u. Bergstrom, Journ. chem. Soc. London **51**, 3587 [1929]: Schmp. 236° (korr., unt. Zers.).