

Rückstand 2-mal im Hochvakuum bei 180—190° (Luftbad) sublimiert. Nach dem Schmelz- und Misch-Schmp. lag Peganin vor. Ausbeute 0.075 g, d. s. 85.8% d. Th.

Darstellung von *N*-Acetyl-pegadien.

0.50 g Peganin wurden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid auf dem Drahtnetz 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. im gelinden Sieden erhalten, die dunkel gefärbte Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand bei 0.03 mm 2-mal fraktioniert. Die bei 180—190° (Luftbad) übergehenden Anteile (0.376 g) wurden aus Äther bei 100° unter Druck umgelöst und dann aus Methylalkohol. Schmp. im Vak.-Röhrchen: 163—164.5°. Ausbeute 0.158 g = 28.0% d. Th.

4.124 mg Sbst.: 11.145 mg CO₂, 2.050 mg H₂O.

C₁₃H₁₂ON₂. Ber. C 73.55, H 5.70. Gef. C 73.70, H 5.56.

Verseifung von *N*-Acetyl-pegadien und Acetylierung von Pegadien: 0.7 g *N*-Acetyl-pegadien wurden mit 500 ccm 2-proz. wäßriger Kalilauge $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Verbindung ging bald in Lösung, und nach 10 Min. schieden sich Krystalle von Pegadien (XII) aus. Sie wurden abgesaugt und die Mutterlauge mit Äther extrahiert. Nach der Hochvakuum-Sublimation bei 180° (Luftbad) lag der Vak.-Schmp. bei 210—211°. Depression mit Peganin. Ausbeute 0.51 g, d. s. 90.9% d. Th.

4.765 mg Sbst.: 13.575 mg CO₂, 2.635 mg H₂O. — 3.557 mg Sbst.: 10.125 mg CO₂, 1.770 mg H₂O.

C₁₁H₁₀N₂. Ber. C 77.61, H 5.92.

Gef. „ 77.70, 77.63, „ 6.19, 5.57.

0.05 g Pegadien wurden mit 1 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Min. zum Sieden erhitzt, im Vakuum eingedampft und der Rückstand bei 0.03 mm sublimiert. Schmp. 165° im Vak.-Röhrchen; keine Depression mit *N*-Acetyl-pegadien.

183. Ernst Späth und Matthias Pailer: Über eine neue Synthese des Angelicins (aus *Angelica Archangelica* L.) (XIV. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 13. April 1935.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung haben wir gezeigt, daß das von Späth und Pesta¹⁾ aus der Wurzel von *Angelica Archangelica* L. isolierte Angelicin auch auf synthetischem Wege erhalten werden kann²⁾. Wir kondensierten damals Umbelliferon-Natrium mit Brom-acetal und erhielten, allerdings nur in geringer Ausbeute, den gesuchten Naturstoff. Diese Synthese stützte die von Späth und Pesta auf analytischem Wege bewiesene Konstitutionsformel des Angelicins (IV), das als Furo-2'.3':7.8-cumarin aufzufassen war.

Unter den Bedingungen dieser Synthese scheint das Brom-acetal als Äthylierungsmittel wirken zu können, wodurch ein größerer Teil des Umbelliferons der gewünschten Umsetzung entzogen wird und in verhältnismäßig reichlicher Ausbeute in Umbelliferon-äthyläther übergeht. Daher waren unsere Bestrebungen darauf gerichtet, eine Methode zur Synthese

¹⁾ E. Späth u. O. Pesta, B. **67**, 853 [1934].

²⁾ E. Späth u. M. Pailer, B. **67**, 1212 [1934].

Wir hoffen, diese Reaktion zur Synthese der übrigen bekannten Furo-cumarine verwenden zu können, und werden demnächst darüber berichten.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Umbelliferon-8-aldehyds.

20 g Umbelliferon wurden mit 40 g Hexamethylentetramin in 150 ccm Eisessig 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Zu der noch heißen Lösung wurde sodann ein siedendes Gemisch von 100 ccm rauchender Salzsäure und 200 ccm Wasser hinzugefügt und nach 10 Min. langem Stehen im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 100 ccm Wasser und 300 ccm Äther auf der Maschine geschüttelt, die ätherische Lösung abgetrennt und zur Trockne gebracht. Diese Behandlung wurde so oft wiederholt, bis ein ätherischer Auszug beim Eindampfen nur noch einen geringen Rückstand gab. Die Abdampfrückstände der ätherischen Lösungen wurden im Hochvakuum sublimiert, wobei bei 160—170° Luftbad-Temperatur und 0.02 mm eine Verbindung übergang, die nach 2-maligem Umlösen aus heißem Wasser im Vak.-Röhrchen bei 189—191° schmolz und gelblichweiße Kryställchen vorstellte. Ausbeute 2.0 g. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung.

3.602 mg Sbst.: 8.345 mg CO₂, 1.095 mg H₂O.

C₁₀H₆O₄. Ber. C 63.14, H 3.18. Gef. C 63.19, H 3.40.

Phenyl-hydrizon des Umbelliferon-8-aldehyds: 0.02 g des Aldehyds wurden in wenig kaltem Eisessig gelöst, mit Wasser bis zur geringen Trübung versetzt und mit 0.04 g Phenyl-hydrazin, das in wenig verd. Essigsäure gelöst war, zur Reaktion gebracht. Sogleich schieden sich gelbliche Krystalle aus, die aus Methylalkohol umgelöst wurden. Schmp. im Vak.-Röhrchen bei 231° unt. Zers.

2.421 mg Sbst.: 0.22 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₆H₁₂O₈N₂. Ber. N 9.97. Gef. N 10.52.

[8-Aldehyd-7-oxy-cumarin]-äther-glykolsäure-äthylester (II).

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Natriumsalz des Umbelliferon-8-aldehyds mit Jod-essigsäure-äthylester umgesetzt. 0.8 g Aldehyd wurden in möglichst wenig heißem Methylalkohol gelöst und mit 2.5 ccm Na-Methylat-Lösung (4 g Na auf 100 ccm Methylalkohol) versetzt. Der Hauptteil des gebildeten Na-Salzes kam sogleich zur Ausfällung, während der Rest durch Hinzufügen von absol. Äther abgeschieden wurde. Nun wurde rasch abgesaugt, das gelbe Natriumsalz mit absol. Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Salz wurde mit 6 ccm Jod-essigester in ein Einschlußrohr gefüllt und nach dem Evakuieren zugeschmolzen. Nun wurde 42 Stdn. in einem Schüttel-Bombenofen auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Evakuieren und gelindes Erhitzen vom Jod-essigester befreit, der Rückstand durch Schütteln mit Wasser und Chloroform in Lösung gebracht, die freies Jod enthaltende Chloroform-Lösung durch verd. wäßrige Natriumthiosulfat-Lösung entfärbt und dann durch Schütteln mit verd. Natriumcarbonat-Lösung unveränderter Umbelliferon-8-aldehyd abgetrennt. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde zur Entfernung leichter flüchtiger Bestandteile einige Zeit bei 10 mm auf 100° erhitzt. Nun wurde aus wenig Methylalkohol und Wasser umgelöst und so fast farblose, bei 157° im Vak.-Röhrchen schmelzende Kry-

stalle erhalten. Im Hochvakuum ist die Verbindung nicht ohne Zersetzung destillierbar.

3.914 mg Sbst.: 8.715 mg CO₂, 1.600 mg H₂O. — 2.736 mg Sbst.: 1.822 ccm n_{D}^{30} -Na₂S₂O₃ (Zeisel-Pregl-Vieböck).

C₁₄H₁₂O₆. Ber. C 60.85, H 4.38, C₂H₅O 16.31.
Gef. „ 60.73, „ 4.57, „ 16.66.

[8-Aldehyd-7-oxy-cumarin]-äther-glykolsäure (III).

Zur Darstellung dieser Säure wurden 0.20 g des Esters II mit 10 ccm 5-proz. wäßrig-methylalkohol. Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde schwach angesäuert, der Methylalkohol im Vakuum vertrieben und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die erhaltene Rohsäure (0.16 g) wurde mit 150 ccm heißem Benzol längere Zeit behandelt und die klar filtrierte Lösung auf ein kleines Volumen eingengt. Hierbei krystallisierte die Säure bereits recht rein aus. Sie wurde aber noch einmal aus wenig Methylalkohol + Wasser umgelöst. Ausbeute gut. Der Schmelzpunkt lag im Vak.-Röhrchen bei 178—181° unter Bläschen-Bildung.

4.267 mg Sbst.: 9.145 mg CO₂, 1.490 mg H₂O.
C₁₂H₈O₆. Ber. C 58.05, H 3.25. Gef. C 58.44, H 3.90.

Ringschluß zum Angelicin.

0.12 g der Säure III wurden mit 0.5 g Natriumacetat (wasser-frei) und 5 ccm Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Nun wurde das Anhydrid im Vakuum vertrieben, der Rückstand mit wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung und Äther gut durchgeschüttelt und das nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Produkt im Hochvakuum destilliert. Bei der Resublimation wurde bei 110—120° gesondert aufgefangen und so 0.028 g Angelicin vom Schmp. 133—135° erhalten. Umlösen aus Methylalkohol + Wasser gab ein vollkommen reines, bei 138—139.5° schmelzendes Angelicin; der Misch-Schmp. mit dem natürlichen Angelicin lag bei der gleichen Temperatur.

4.435 mg Sbst.: 11.460 mg CO₂, 1.430 mg H₂O.
C₁₁H₆O₃. Ber. C 70.95, H 3.25. Gef. C 70.49, H 3.61.