

Die Roh-ausbeute erreichte 90%, die erhaltenen 22 g reiner Verbindung entsprechen etwa der von Willstaedt und Scheiber angegebenen Ausbeute von 33%.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum geschmolzen, erwärmt und wieder erstarren gelassen. 4.374 mg Sbst.: 10.675 mg CO₂, 1.430 mg H₂O. — 0.1087 g Sbst.: 0.2653 g CO₂, 0.0396 g H₂O. — 0.1198 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.0405 g H₂O. — 0.1148 g Sbst.: 0.0897 g AgCl. — 0.2433 g Sbst. in 7.0083 g Benzol: $\Delta = 1.029^\circ$ (kryoskop.).

C₁₀H₈FCl. Ber. C 66.5, H 3.4, Cl 19.7, Mol. Gew. 180.5.
Gef. „ 66.6, 66.6, 67.0, „ 3.7, 4.9, 3.8, „ 19.4, „ 172.0.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. danken wir für freundliche Unterstützung sowie der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für organ. Chemie.

176. H. S. Jois und B. L. Manjunath: Über die Identität von Iso-psoralen¹⁾, einem Bestandteil der Samen von Psoralea Corylifolia L., mit Angelicin²⁾ aus den Wurzeln von Angelica Archangelica L.

[Aus d. Department of Chemistry, Central College, d. Universität Mysore.]
(Eingegangen am 11. März 1936.)

Das fette Öl aus den Samen von Psoralea Corylifolia gibt, wenn man es einige Zeit stehen läßt, einen krystallinen Niederschlag (0.25% der Samen). Dieser besteht aus zwei Furo-cumarinen von der Formel C₁₁H₆O₃. Der Hauptbestandteil, Psoralen³⁾, bildet ungefähr 80%, das isomere Iso-psoralen 20% der festen Substanz. Während wir mit der Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen beschäftigt waren, berichteten Späth und Pesta über die Isolierung von Angelicin aus den Wurzeln von Angelica Archangelica und erkannten seine Konstitution als die eines Furo-cumarins, der Muttersubstanz von Iso-bergapten und Pimpinellin. In der Folge bestätigten E. Späth und M. Pailer⁴⁾ seine Konstitution (I) durch Synthesen. Die Ähnlichkeit der Eigenschaften von Iso-psoralen und einiger seiner Derivate mit denjenigen von Angelicin führte uns zu der Anschauung, daß die beiden Substanzen identisch seien⁵⁾. Die Identität der beiden Körper ist nun durch Mischschmelzpunkts-Bestimmung sichergestellt worden.

Hrn. Prof. Späth sind wir für eine kürzlich übermittelte Probe von Angelicin zu großem Dank verpflichtet.

Wir möchten einen kurzen Bericht über unsere Untersuchungen geben, die die Ergebnisse von Prof. Späth weiter bestätigen. Iso-psoralen (I) lieferte bei der Oxydation mit alkalischem Hydroperoxyd 2.3-Furandicarbonsäure. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhielt man

¹⁾ H. S. Jois u. B. L. Manjunath, *Proceed. Indian Science Congress* **21**, 243 [1934].

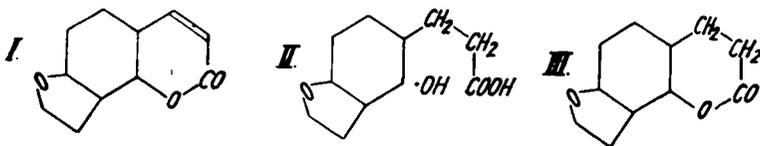
²⁾ E. Späth u. O. Pesta, *B.* **67**, 853 [1934].

³⁾ H. S. Jois, B. L. Manjunath u. S. Venkata Rao, *Journ. Indian Chem. Soc.* **10**, 45 [1933].

⁴⁾ *B.* **67**, 1212 [1934], **68**, 940 [1935].

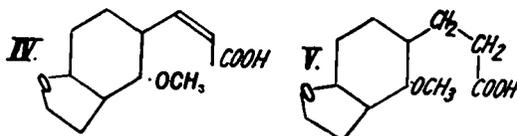
⁵⁾ H. S. Jois u. B. L. Manjunath, *Proceed. Indian Science Congress* **22**, 147 [1935].

eine Dihydro-phenolsäure (II), die nur beim Erhitzen in Dihydro-iso-psoralen (III) überging:



Beide, die Säure II und das Lacton III, dagegen nicht I, gaben bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Bernsteinsäure.

Der Lactonring im Iso-psoralen wurde durch Methylierung geöffnet. Diese Methoxy-Säure (IV) lieferte bei der Reduktion eine Säure V, die mit der durch Methylierung von II erhaltenen identisch war. Die ungesättigte Säure IV gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure von der Formel $C_9H_8O_4$, deren Konstitution noch aufzuklären ist.



Untersuchungen über den Aufbau von Psoralen, dem linearen Isomeren von Angelicin und der Muttersubstanz der Reihe der Bergapten-Verbindungen, sollen Gegenstand einer späteren Mitteilung sein. Es ist möglich, daß diese Verbindung bei der Synthese von Angelicin (Späth u. Pailer, l. c.) in kleiner Menge entsteht, und daß sie auch in *Angelica Archangelica* vorkommt.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung von Iso-psoralen (I): Der feste Körper, der sich aus dem Öl der Samen von *Psoralea Corylifolia* abscheidet, wird in kochendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen fällt rohes Psoralen aus. Konzentriert man die Mutterlauge und läßt sie abkühlen, so erhält man eine zweite Krystallisation, die hauptsächlich aus Iso-psoralen besteht. Dieses wurde durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und schließlich aus kochendem Wasser, in dem es wenig löslich ist, gereinigt. Es bildet seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 142° .

26.67, 22.03 mg Sbst.: 69.36, 57.28 mg CO_2 , 7.947, 6.792 mg H_2O . — 96.1 mg Sbst. in 34.96 g Benzol: $\Delta = 0.75^{\circ}$ (kryoskop.).

$C_{11}H_8O_2$. Ber. C 70.9, H 3.3, Mol.-Gew. 186.
Gef. „ 70.9, 70.9, „ 3.3, 3.4, „ 183.2.

Eine von Hrn. Prof. Späth freundlichst zur Verfügung gestellte Probe von Angelicin schmolz nach wiederholter Umkrystallisation aus Wasser bei 140° und gab mit Iso-psoralen keine Schmelzpunktserniedrigung.

Es mag erwähnt werden, daß die alkoholischen Mutterlauge bei weiterem Einengen ein bei 110 — 111° schmelzendes Krystallisat geben, das durch wiederholtes fraktioniertes Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol in Psoralen und Iso-psoralen gespalten werden konnte.

Die Oxydation von Iso-psoralen mit alkalischem Hydroperoxyd führte zu 2.3-Furandicarbonsäure vom Schmp. 226°.

24.56, 27.25 mg Sbst.: 41.61, 46.17 mg CO₂, 5.830, 6.900 mg H₂O.
C₈H₆O₅. Ber. C 46.1, H 2.6. Gef. C 46.2, 46.2, H 2.7, 2.8.

Der Dimethylester schmolz bei 36°.

Reduktion von Iso-psoralen, Bildung der Säure II und des Lactons III: Iso-psoralen wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Natriumamalgam reduziert. Die Säure II schied sich beim Ansäuern ab und wurde aus einer Mischung von Äther und Petroläther umkrystallisiert, Schmp. 124.5°.

19.82 mg Sbst.: 46.67 mg CO₂, 9.163 mg H₂O.
C₁₁H₁₀O₄. Ber. C 64.0, H 4.9. Gef. C 64.2, H 5.1.

Diese Säure färbte sich mit Ferrichlorid deutlich violett. Beim Erhitzen auf 155° (Bad-Temperatur) im Vakuum wird sie leicht lactonisiert und geht als farbloses Öl über, das beim Abkühlen erstarrt. Das Lacton III schmolz nach der Krystallisation aus Essigester und Petroläther bei 74.5°.

38.94 mg Sbst.: 100.1 mg CO₂, 14.92 mg H₂O.
C₁₁H₈O₃. Ber. C 70.2, H 4.3. Gef. C 70.1, H 4.3.

Bildung der Methoxy-Säure IV: Iso-psoralen wurde in Alkali gelöst und mit Dimethylsulfat methyliert. Das Reaktionsprodukt wurde verseift und die freie Säure aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 142—144°.

21.09, 25.50 mg Sbst.: 51.01, 61.76 mg CO₂, 8.862, 10.73 mg H₂O. — 12.81, 11.02 mg Sbst. verbraucht. in Alkohol 6.02, 5.13 ccm 0.00979-n. NaOH.

C₁₂H₁₀O₄. Ber. C 66.1, H 4.6, Äquiv.-Gew. 218.
Gef. „ 66.0, 66.1, „ 4.7, 4.7, „ 217.2, 219.5.

Durch wiederholte Sublimation im Hochvakuum wird die Säure in ein Isomeres mit demselben Äquiv.-Gew. umgewandelt, das bei 214° schmilzt (vergl. Späth u. Pesta, l. c.).

3.255 mg Sbst. in Alkohol verbraucht. 1.608 ccm 0.00925-n. NaOH.
C₁₂H₁₀O₄. Ber. Äquiv.-Gew. 218.0, gef. 219.1.

Diese Methoxy-Säure IV lieferte bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum bei 120—130° (Bad-Temperatur) die gesättigte Säure V vom Schmp. 77°.

25.50 mg Sbst.: 61.18 mg CO₂, 13.10 mg H₂O.
C₁₃H₁₂O₄. Ber. C 65.4, H 5.5. Gef. C 65.4, H 5.7.

Diese Säure wurde auch durch Methylierung von II erhalten.

Oxydation der Säure IV, Bildung einer Säure von der Formel C₉H₈O₄: 1 g der Säure IV, in 50 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst, wurde im Lauf einer Stunde mit 2.4 g Kaliumpermanganat (in 5-proz. Lösung) versetzt und das Ganze auf 40—50° erwärmt. Anschließend wurde 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und heiß filtriert. Den Niederschlag von Mangandioxyd extrahierte man mit verd. Alkali, konzentrierte die alkalischen Lösungen, filtrierte und säuerte an. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; es bildet farblose, seiden-glänzende Nadeln vom Schmp. 107°. Ausbeute 0.2 g.

31.50, 22.98 mg Sbst.: 68.93, 50.64 mg CO₂, 12.61, 9.86 mg H₂O.
C₉H₈O₄. Ber. C 60.0, H 4.4. Gef. C 59.7, 60.1, H 4.4, 4.8.

Der nichtoxydierte Teil der Säure IV schmolz nach der Reinigung bei 214°.

Auf die Wiedergabe verschiedener experimenteller Einzelheiten haben wir verzichtet, da wir uns ähnlicher Methoden bedienen, wie sie Späth und Mitarbeiter (B. 64, 2203 [1931] u. folgd.), sowie Wessely und Mitarbeiter (Monatsh. Chem. 59, 161 [1932] u. folgd.) bei derartigen Verbindungen verwendeten.

177. O. v. Schickh: Über Kondensationsprodukte von Glycidsäure-Derivaten mit Aminen.

(Eingegangen am 14. März 1936.)

J. R. Billeter¹⁾ hat über dieses Thema eine umfangreiche Arbeit veröffentlicht. Sie veranlaßt mich, über Versuche zu berichten, die einstweilen in mehreren Patentschriften²⁾ und in meiner Dissertation³⁾ niedergelegt sind, und denselben Gegenstand betreffen. Billeter hat in seiner Arbeit nachgewiesen, daß die Glycidsäure-ester mit Ammoniak und aliphatischen Aminen α -Oxy- β -amino-fettsäuren geben, was in guter Übereinstimmung mit den Befunden von Melikoff⁴⁾ steht. Hingegen reagieren nach seinen Feststellungen aromatische Amine mit Glycidsäure-estern in der Weise, daß sich α -Amino- β -oxy-fettsäuren bilden. Die Angaben des Dtsch. Reichs-Pat. 583243 werden also dahingehend zu berichtigen sein, daß man α -Aminoaryl- β -oxy-fettsäuren erhält.

Zuerst habe auch ich nach der von Claisen⁵⁾ angegebenen Methode durch Schütteln mit wäßrigem Ammoniak in der Kälte die für die weiteren Reaktionen als Ausgangs-Materialien dienenden Amide hergestellt. Da sich aber bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Glycidsäuren reichlich Nebenprodukte bilden, so habe ich die inzwischen auch von Billeter angewandte Methode ausgearbeitet⁶⁾, die darin besteht, daß das Halogenacylamid in überschüssigem Keton gelöst wurde, und mit Kondensationsmitteln wie Natrium, Natriumalkoholat oder Natriumamid bei 0° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen behandelt wurde. Nach der Claisenschen Methode habe ich das β , β -Dimethyl-glycidsäure-amid (I), das α -Methyl- β -phenyl-glycidsäure-amid (II), bzw. -methyramid und das β -Phenyl- β -äthyl-glycidsäure-amid (III) hergestellt. Nach meiner Methode wurde das Dimethyl-glycidsäure-amid (I), bzw. dessen Diäthylamid, mit 80-proz. Ausbeute gewonnen. Billeter, der etwas anders aufarbeitet, als im experimentellen Teil angegeben ist, erhält das Dimethyl-glycidsäure-amid nach dieser Methode als Krystalle vom Schmp. 85—87°. Das von mir nach beiden Methoden erhaltene Produkt schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 121°. Diese Schmelzpunkts-Differenz wird noch aufzuklären sein.

¹⁾ Paris, Jouve & Cie. [1935].

²⁾ Dtsch Reichs.-Pat. 583243 (C. 1933 II, 4354), 588045 (C. 1934 I, 4376), 586645 (C. 1934 I, 289).

³⁾ Wien, 1933.

⁴⁾ A. 224, 197 [1886], 239, 212 [1887]; B. 12, 2227 [1879].

⁵⁾ B. 38, 703 [1905].

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 586645.