

Verseift man den oben erhaltenen Methyl-laurinoyl-bernsteinsäure-methyl-äthyl-ester mit Alkali, so erfolgt vorwiegend Säurespaltung, und man erhält verschwindend geringe Mengen Nephrosterylsäure.

Neutrale Substanz B (Caperin?).

Aus Alkohol-Benzol-Gemisch umgelöst, bildet die neutrale Substanz B farblose, glänzende Prismen vom Schmp. 248°. Sie ist leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform. Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig lösen sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer. In Kalilauge ist sie unlöslich. Die alkohol. Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalk.

0,1034 g Sbst., in Chloroform zu 15 ccm gelöst, α : -0.65° (18.5°, 1-dm-Rohr). $[\alpha]_D^{25}$: -100.2° .

Heiße konz. Schwefelsäure löst die Substanz mit rotbrauner, später schmutzig grün werdender Farbe. Die Chloroform-Lösung färbt sich bei Zusatz einiger Tropfen Essigsäure-anhydrid und eines Tropfens konz. Schwefelsäure zunächst blauviolett, später grün.

3.685 mg Sbst.: 10.785 mg CO₂, 3.525 mg H₂O.

(C₁₂H₂₀O₃)_n. Ber. C 80.00, H 11.11, Gef. C 79.82, H 10.72.

47. Ernst Späth und Friedrich Galinovsky: Über die Dehydrierung von Dihydro-cumarinen (X. Mitteil. über katalytische Dehydrierungsvorgänge).

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

(Eingegangen am 29. Dezember 1936.)

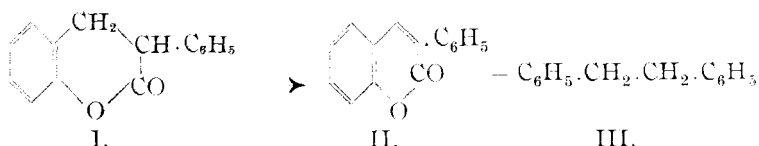
In unserer letzten Mitteilung¹⁾ konnten wir zeigen, daß sich hydrierte Abkömmlinge des α -Pyridons mit Pd-Mohr schon bei relativ mäßigen Temperaturen glatt zu den entsprechenden Derivaten des α -Pyridons dehydrieren lassen. Es wurde also damit gezeigt, daß sogar unter milden Bedingungen Dehydrierungen auch dann erfolgen können, wenn die Möglichkeit zur Bildung eines rein aromatischen Systems nicht gegeben ist. Ebenso wie das α -Pyridon und seine Abkömmlinge verhalten sich nun das Cumarin und seine Derivate. Die Cumarine lassen sich leicht auf katalytischem Wege in die im Lactonring hydrierten Dihydro-cumarine überführen, und diese Dihydroprodukte geben, wie wir in dieser Mitteilung zeigen, bei der Dehydrierung mit Pd-Mohr zwei Wasserstoffatome ab unter Bildung der entsprechenden Cumarine.

Die Dehydrierung der Dihydro-cumarine verläuft in den von uns untersuchten Fällen bei 4—8-stdg. Erhitzen auf Temperaturen von 200—250° bei den einzelnen Cumarin-Derivaten mit wechselnden, meist aber guten Ausbeuten. Bei Verbindungen, welche gegen höhere Temperaturen empfindlicher sind, ist es zur Erzielung guter Ausbeuten besser, eine Temperatur von 200—210° einzuhalten, dafür aber länger zu erhitzen. Die Abtrennung der Dehydrierungsprodukte läßt sich manchmal durch Destillation oder Sublimation bewerkstelligen. Wenn dieser Weg nicht gangbar ist, kommt man in der Weise zum Ziel, daß man das Reaktionsprodukt, welches

¹⁾ E. Späth u. F. Galinovsky, B. 69, 2059 [1936].

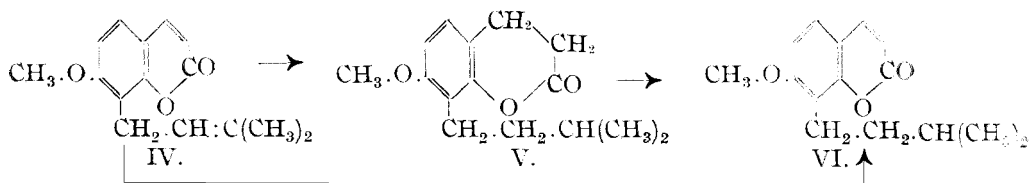
Cumarine und Hydro-cumarine enthält, mit Lauge an der Lactongruppe aufspaltet und dann bei Zimmertemperatur wieder sauer macht. Die aus den Cumarinen gebildeten Cumarinsäuren gehen hierbei rasch in die Ausgangsstoffe über, während die aus den Dihydro-cumarinen gebildeten Oxysäuren stabiler sind und durch Ausschütteln der ätherischen Lösung des Gemisches mit wäßrigem Na_2CO_3 leicht abgetrennt werden können.

Das Dihydro-cumarin liefert bei 8-stdg. Erhitzen mit Pd-Mohr auf 220° in 40-proz. Ausbeute Cumarin. Das Dihydro-umbelliferon (3,4-Dihydro-7-oxy-cumarin) gibt bei einer Temperatur von $200\text{--}210^\circ$ in 60—65-proz. Ausbeute Umbelliferon. Mit noch besserer Ausbeute (80—90%) lassen sich 3,4-Dihydro-daphnetin und 3-Phenyl-3,4-dihydro-cumarin dehydrieren. Von Interesse bei diesen Dehydrierungen sind in allerdings sehr geringem Maße vor sich gehende Nebenreaktionen, wobei Verbindungen entstehen, die durch Abspaltung der Lactongruppe gebildet werden. So gibt das Dihydro-umbelliferon *p*-Äthyl-phenol und das 3-Phenyl-dihydro-cumarin (I) Dibenzyl (III) neben dem als Hauptprodukt entstehenden 3-Phenyl-cumarin (II).



Die Dehydrierung des einfachen Dihydro-cumarins durch Brom bei höherer Temperatur ist bereits von R. Fittig und H. Hochstetter²⁾, namentlich aber von H. Meyer, R. Beer und G. Lasch³⁾ mittels Broms, Chlors, Sauerstoffs oder Schwefels bei 300° in guter Ausbeute durchgeführt worden. Bei substituierten Hydro-cumarinen werden diese Methoden häufig Schwierigkeiten bereiten, da bei der genannten Reaktionstemperatur zumeist Zersetzung eintreten wird, in anderen Fällen wieder ist Substitution durch Halogen im Kern zu erwarten. Wir glauben, daß unser Dehydrierungsverfahren den genannten Methoden überlegen sein wird.

Wir waren imstande, auch einige Abkömmlinge von komplizierteren natürlichen Cumarinen zu dehydrieren. So gab das Tetrahydro-osthol (V) bei der Dehydrierung in 35-proz. Ausbeute Dihydro-osthol (VI), das durch partielle Hydrierung des Osthols⁴⁾ (IV), eines Bestandteils der Meisterwurz, erhalten wurde und auch synthetisch aus einem Abbauprodukt des Rotenons dargestellt werden konnte.



²⁾ A. **226**, 360 [1884].

³⁾ Monatsh. Chem. **34**, 1665 [1913].

⁴⁾ F. Späth u. O. Pesta, B. **66**, 754 [1933]; E. Späth, Sankichi Takei u. Shikuro Miyajima, B. **67**, 262 [1934]; A. Butenandt u. A. Marten, A. **495**, 187 [1932].

0.10 g Dihydro-umbelliferon wurden mit 0.05 g Pd-Mohr 6 Stdn. auf 200—210° erhitzt. Es trat bald Phenolgeruch auf. Bei 100—120°/10 mm (Luftbad) ging ein Vorlauf von 4 mg über, welcher erstarrte und bei 45° schmolz. Da im Gemisch mit *p*-Oxy-äthylbenzol keine Depression des Schmelzpunktes eintrat, lag dieses Phenol vor. Bei der weiter durchgeführten Destillation bei 0.01 mm ging bei 150—160° etwas Ausgangsmaterial über, bei 170—190° sublimierte fast reines Umbelliferon. Schmp. und Mischschmp. 230—231° im Vak.-Röhrchen. Ausbeute 60—65% d. Th. Ein Teil des Ausgangsmaterials war verharzt.

0.12 g Dihydro-daphnetin (Schmp. 150°) wurden mit 0.07 g Pd-Mohr 6 Stdn. auf 200—210° erhitzt. Bei 0.01 mm ging bei 100° ein geringer Vorlauf über, bei 150—160° etwas Ausgangsmaterial und bei 180° sublimierte schließlich reines Daphnetin (0.09 g), wie Schmp. und Mischschmp. (262—263°) eindeutig erwiesen.

Dehydrierung von Tetrahydro-osthol, Dihydro- und Tetrahydro-isopropyl-psoralen.

0.21 g Tetrahydro-osthol wurden mit 0.1 g Pd-Mohr zuerst 2 Stdn. auf 210° und dann weitere 3 Stdn. auf 240° erhitzt. Die Hauptmenge ging bei 130—140°/0.1 mm (Luftbad-Temperatur) über und ließ sich durch fraktionierte Destillation nicht gut zerlegen. Daher wurde das Destillat (0.20 g) mit 5 ccm 10-proz. wäßr. Kalilauge bei etwa 20° behandelt, wobei ein Teil des öligen Reaktionsproduktes in Lösung ging und der ungelöste Rest kristallisierte. Nach einiger Zeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand im Hochvak. destilliert. Das Destillat erstarrte und schmolz bereits bei 82°. Durch Umlösen aus Äther-Petroläther stieg der Schmp. auf 84°. Der Mischschmp. mit dem aus Osthol durch partielle Hydrierung erhaltenen Dihydro-osthol lag bei der gleichen Temperatur. Ausbeute 35% d. Th.

0.05 g Dihydro-isopropyl-psoralen (Schmp. 126°) wurden mit 0.03 g Pd-Mohr 5 Stdn. auf 200—210° erhitzt. Bei der Destillation im Hochvak. ging bis 100° ein geringer Vorlauf über, die Hauptmenge (0.023 g) destillierte bei 140°, erstarrte wohl, zeigte aber einen unscharfen Schmelzpunkt. Nun wurde mit 5 ccm 10-proz. Kalilauge versetzt, einige Stunden stehen gelassen und zum Schluß kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Ein Teil der Verbindung blieb hierbei ungelöst. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert. Der Äther-Rückstand ging bei 140°/0.01 mm über, schmolz nach dem Umlösen bei 137—138° und war nach dem Mischschmp. identisch mit Anhydro-nodakenetin. Die Ausbeute an dem reinen Dehydrierungsprodukt war 0.016 g.

0.05 g Tetrahydro-isopropyl-psoralen (Schmp. 117.5°) wurden mit 0.03 g Pd-Mohr 5 Stdn. auf 200—210° erhitzt. Bei der Hochvakuumdestillation kam bei 80—100° ein reichlicher Vorlauf, der ölig blieb, die Hauptmenge (0.016 g) ging bei 140—150° über, und ein Teil blieb verharzt zurück. Die Hauptfraktion wurde nun, wie oben angegeben, mit Lauge behandelt und analog weiter verarbeitet. Es wurden so 0.006 g fast reines Anhydro-nodakenetin erhalten, das durch Schmp. und Mischschmp. (138°) identifiziert wurde.