

Äther des Handels ist ungereinigt nicht brauchbar. Die ätherische Lösung wird sorgfältig von der wäßrigen getrennt und filtriert. Proben der ätherischen Lösung (jeweils einige ccm) werden dann mit gleichen Raumteilen der nachfolgend beschriebenen Aufschlammungen versetzt und durchgeschüttelt. Tritt nicht sofort Dunkelrotfärbung (konjugiertes System zweier Äthylenbindungen) ein, so wird das Durchschütteln von Zeit zu Zeit wiederholt.

Aufschlammung 1: 20 ccm methylalkohol. n_{10} -Ammoniumrhodanid werden mit 2—3 ccm konz. Salpetersäure und mit 2 ccm einer gesättigten Lösung von Eisenammoniumalaun in Wasser versetzt. Zu dieser Lösung wird n_{10} -methylalkohol. Silbernitrat gerade bis zur Entfärbung zugegeben. Ein Überschuß von Silbernitrat ist sorgfältig zu vermeiden (Ergebnisse mit dieser Aufschlammung s. Tab. 1).

Aufschlammung 2: Zu 10 ccm einer 10-proz. Lösung von Calciumbromid in Methylalkohol werden 20 ccm n_{10} -methylalkohol. Ammoniumrhodanid, 2—3 ccm konz. Salpetersäure und 4 ccm einer gesättigten Lösung von Eisenammoniumalaun in Wasser zugegeben. Die Lösung wird mit n_{10} -methylalkohol. Silbernitrat gerade bis zur Entfärbung versetzt. Ein noch so geringer Überschuß von Silbernitrat muß peinlich vermieden werden (Ergebnisse mit dieser Aufschlammung s. Tab. 2).

Zur Bereitung von Aufschlammung 1 und 2 darf nur analysenreines Ammoniumrhodanid verwendet werden, da bereits geringe Mengen von Verunreinigungen (z. B. von Cyanid) die Ausführung der Reaktion stören können. Die Aufschlammungen 1 und 2, bei denen die alkoholische Flüssigkeit hellgelb gefärbt ist, sind unbegrenzt haltbar.

Wenn das Reaktionsprodukt von alkohol. Bromlösung mit der ungesättigten Verbindung in Methylalkohol schwer löslich ist, so wird es abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und mit Aufschlammung 1 und 2 zusammengebracht.

83. H. S. Jois und B. L. Manjunath: Über einige Derivate des Psoralens.

[Aus d. Department of Chemistry, Central College Bangalore, Indien.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1936.)

Auf Grund der Arbeiten von K. Okahara sowie von E. Späth, K. Okahara und F. Kuffner¹⁾ über die Konstitution des Ficusins aus den Blättern von *Ficus Carica* ist diese Verbindung mit Psoralen²⁾ identisch, dessen chemischer Bau kürzlich aufgeklärt worden ist³⁾. Vorliegende Abhandlung bringt die Ergebnisse unserer Versuche über einige Derivate des Psoralens.

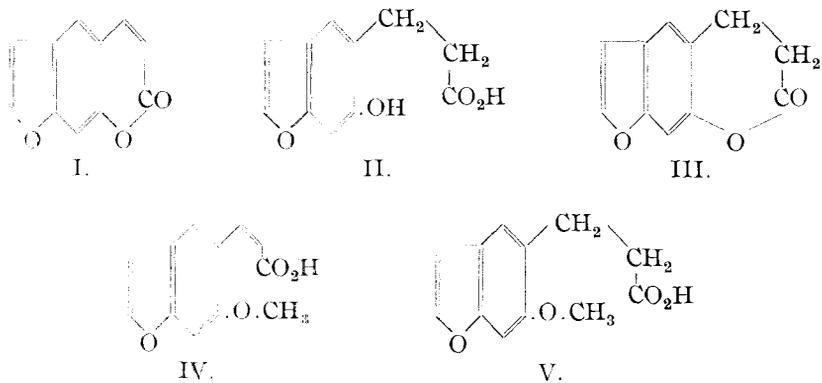
Psoralen (I) gibt bei der Nitrierung ein Mononitro-Derivat. In alkalischer Lösung reduziert, liefert es eine Dihydro-phenolsäure (II), die zum Dihydro-psoralen (III) lactonisiert werden kann. Die Säure II gibt beim Oxydieren mit rauchender Salpetersäure Bernsteinsäure.

¹⁾ Bull. chem. Soc. Japan **11**, 389 [1936]; B. **70**, 73 [1937].

²⁾ H. S. Jois, B. L. Manjunath u. S. Venkata Rao, Journ. Indian. chem. Soc. **10**, 41 [1933].

³⁾ E. Späth, B. L. Manjunath, M. Pailer u. H. S. Jois, B. **69**, 1087 [1936].

Bei der Methylierung von Psoralen erhält man die Methoxy-säure IV, die in 2 isomeren Formen auftritt. Reduziert man diese Säure, so entsteht dieselbe Dihydro-säure (V) wie bei der Methylierung von II.



Die Säure IV läßt sich mit Kaliumpermanganat zu einer Säure $C_9H_8O_4$ oxydieren, die der durch Oxydation der entsprechenden Säure aus Iso-psoralen erhaltenen gleicht⁴⁾.

Die Figuren zeigen die Ergebnisse der Untersuchung der Absorptionsspektren von Psoralen, Iso-psoralen oder Angelicin⁵⁾, Pimpinellin, Iso-

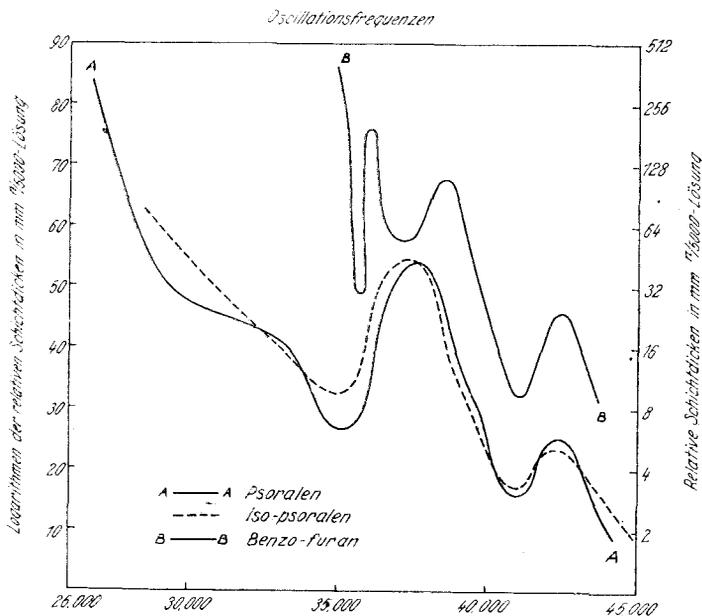
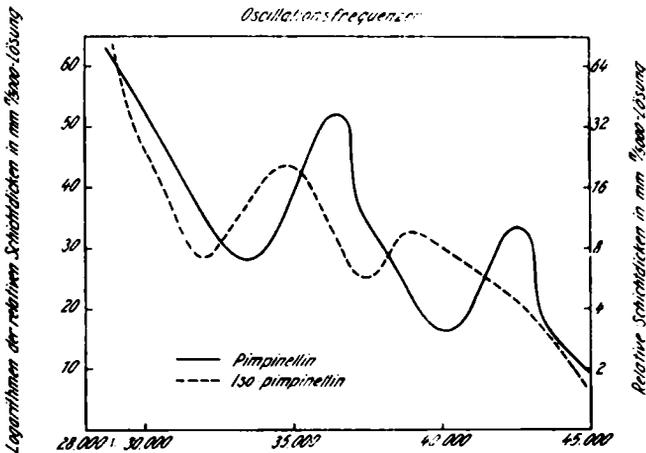
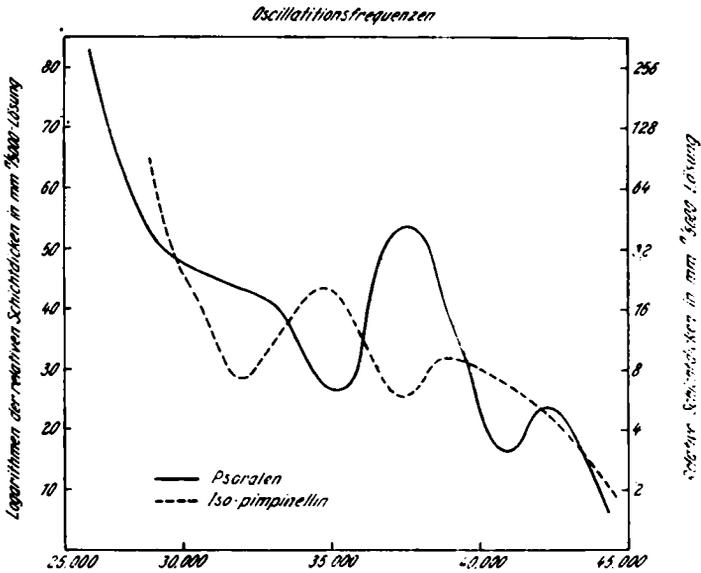


Fig. 1.

⁴⁾ H. S. Jois u. B. J. Manjunath, B. **69**, 964 [1936].

⁵⁾ E. Späth u. O. Pesta, B. **67**, 853 [1934].



pimpinellin⁶⁾ und Iso-bergapten⁷⁾. Wir danken Hrn. Dr. Wesseley für die Übersendung von Proben der drei letztgenannten Verbindungen, Hrn. L. Sibaiya für seine Mithilfe bei den spektroskopischen Arbeiten.

⁶⁾ F. Wesseley u. K. Kallab, Monatsh. Chem. 59, 161 [1932].

⁷⁾ F. Wesseley u. E. Nadler, Monatsh. Chem. 60, 141 [1932].

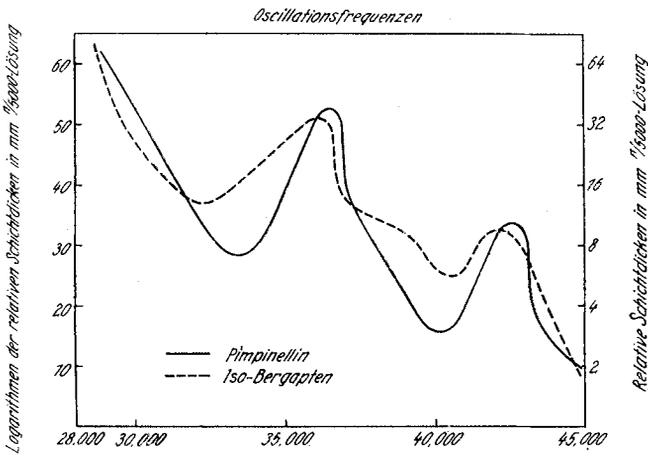


Fig. 4.

Beschreibung der Versuche.

Nitro-psoralen: Die Nitrierung des Psoralens erfolgte durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure (*d* 1.52) in der Kälte auf die Lösung der Substanz in Eisessig. Die Ausbeute an reinem Produkt war sehr gering; es wurde nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol in Form von bräunlich-gelben Kristallen erhalten, die bei 278—279° unt. Zers. schmolzen (vergl. Okahara¹⁾).

3.051, 2.275 mg Sbst.: 0.180 (26°, 683 mm), 0.134 (25.5°, 683 mm) ccm N₂.
 C₁₁H₅O₃.NO₂. Ber. N 6.06. Gef. N 6.06, 6.05.

Reduktion von Psoralen, Bildung der Säure II und des Dihydro-psoralens (III): Psoralen wurde in verd. Natronlauge gelöst und mit Natriumamalgam behandelt. Beim Ansäuern der Lösung schieden sich die Säure II und etwas nicht reduziertes Material ab. Die Säure wurde durch Natriumbicarbonat extrahiert und durch Fällung mit Petroläther aus ätherischer Lösung gereinigt; Schmp. 133—134°.

21.79 mg Sbst.: 51.10 mg CO₂, 9.4 mg H₂O.
 C₁₁H₁₀O₄. Ber. C 64.04, H 4.89. Gef. C 63.95, H 4.79.

Die Säure gab mit Ferrichlorid Violettfärbung. Beim Erhitzen auf 155° im Vak. wurde sie leicht lactonisiert, und Dihydro-psoralen ging als farbloses, bald fest werdendes Öl über. Die Substanz wurde aus einer Mischung von Essigester und Petroläther umkristallisiert; Schmp. 105—106°.

28.02 mg Sbst.: 72.25 mg CO₂, 10.57 mg H₂O.
 C₁₁H₈O₃. Ber. C 70.20, H 4.28. Gef. C 70.31, H 4.29.

Die Dihydro-säure II lieferte bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Bernsteinsäure.

Bildung der Methoxy-säure IV: Psoralen, in Aceton gelöst, wurde mit Dimethylsulfat und alkohol. Kalilauge methyliert. Das Reaktionsprodukt wurde verseift und die freie Säure aus verd. Alkohol um-

krystallisiert; Schmp. 163—166° (vergl. Okahara¹) über Methyl-ficusin-säure).

2.89 mg Sbst.: 7.249 mg CO₂, 1.245 mg H₂O. — 0.3917, 0.3740 g Sbst. verbraucht. 19.30, 18.60 ccm 0.0925-n. NaOH. — 0.1979 g Sbst.: 0.2108 g AgJ (Zeisel).

C₁₂H₁₀O₄. Ber. C 66.1, H 4.6, Äquiv.-Gew. 218.1. OCH₃ 14.22.
Gef. „ 66.13, „ 4.63, „ 219.5, 218.5, „ 14.05.

Diese Säure konnte durch wiederholtes Sublimieren im Hochvak. in ein Isomeres vom Schmp. 234—235° verwandelt werden.

10.46 mg Sbst. verbraucht. 4.81 ccm 0.01-n. NaOH.

C₁₂H₁₀O₄. Ber. Äquiv.-Gew. 218.1, gef. 217.1.

Reduktion von IV mit Natriumamalgam führte zu der Dihydro-säure V vom Schmp. 116° (aus verd. Alkohol umkrystallisiert), die mit der durch Methylierung von II erhaltenen identisch war.

27.94 mg Sbst.: 67.15 mg CO₂, 13.43 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 65.43, H 5.50. Gef. C 65.52, H 5.34.

Oxydation von IV zu einer Säure C₉H₈O₄: 1 g der Säure IV wurde in 50 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst und mit 2.4 g Kaliumpermanganat (5-proz. Lösung) im Laufe einer Stde. unter mehrmaligem Wiedererwärmen der Lösung auf 40—50° versetzt. Darauf wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und heiß filtriert. Der Mangandioxyd-hydrat-Niederschlag wurde mit verdünnter Lauge extrahiert, die alkalischen Lösungen wurden eingengt und angesäuert. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt lieferte, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, farblose, seidige Nadeln vom Schmp. 182°.

23.36, 21.87 mg Sbst.: 51.33, 48.16 mg CO₂, 9.69, 9.176 mg H₂O. — 0.772 mg Sbst. in 9.056 mg Campher: Δ = 18.7°. — 17.97, 7.927 mg Sbst. verbraucht. 10.13, 4.43 ccm 0.0099-n. NaOH. — 25.21 mg Sbst.: 7.85 ccm 0.1054-n. Na₂S₂O₃ (Vieböck).

C₉H₈O₄.

Ber. C 60.00, H 4.44, Mol.-Gew. 180, Äquiv.-Gew. 180, OCH₃ 17.2
Gef. „ 59.90, 60.03, „ 4.61, 4.66, „ 182.3, „ 177.6, 179.1, „ 16.97.

Die Konstitution dieser Säure wird noch untersucht.

Eine kleine Menge der Säure wurde vom Permanganat nicht angegriffen und schmolz nach Reinigung bei 234—235°: es handelte sich um das Isomere von IV.