

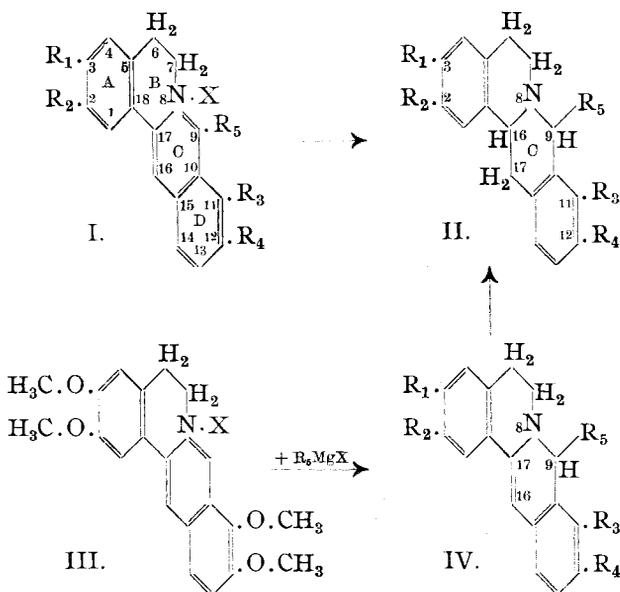
94. Walther Awe und Hans Unger: Hydrierungsversuche mit amalgamiertem Zink und einem Zusatz von amalgamiertem Cadmium. (Zugleich IV. Mitteil. über Derivate des Berberins¹⁾.)

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. Februar 1937.)

Vor einiger Zeit¹⁾ konnte der eine von uns (Awe) gemeinsam mit H. Etzrodt zeigen, daß es zweckmäßig ist, bei der Hydrierung bestimmter Stoffe, die katalytisch nur langsam verlief²⁾ und daher mit Zink und Säure durchgeführt wurde, das Zink zu amalgamieren, wie es Clemmensen³⁾ vorgeschlagen hat. Der bei der Clemmensen-Reduktion übliche Gebrauch hochprozentiger Salzsäure erwies sich jedoch bei Stoffen, die leicht spaltbare Methyläther enthalten, als unvorteilhaft. Deshalb wurde verdünnte Essigsäure verwendet. Wir erprobten die Methode am Beispiel der Überführung von gelbbraunen Tetradehydro-berberiniumsalzen (I) in farblose Berbin-Derivate (II). Dabei sind eine C:C-Bindung (I:16.17) und eine C:N-Bindung (I:8 = 9), beide im Pyridinring (C) gelegen, mit Wasserstoff abzusättigen.

Nach den Summenformeln des Berberins, $C_{20}H_{19}O_5N$, und des 16.17-Dihydro-desoxy-berberins, $C_{20}H_{21}O_4N$, ist dieser Übergang teils eine Hydrierung, teils eine Reduktion; in saurer Lösung dagegen stellt er eine Hydrierung zweier Doppelbindungen dar.



Berberin: R₁, R₂ = O₂CH₂; R₃, R₄ = OCH₃; R₅ = H. Palmatin: R₁, R₂, R₃, R₄ = OCH₃; R₅ = H. R₅ entspricht dem angewendeten Grignard-Reagens oder H.

¹⁾ III. Mitteil. B. **67**, 836 [1934].

²⁾ vergl. E. Späth u. R. Duschinsky, B. **58**, 1942 [1925], ferner die Ausführungen im 2. Absatz der III. Mitteil. und in der Dissertat. H. Unger, Göttingen 1936; vergl. ferner: M. Freund u. K. Fleischer, A. **409**, 235 [1915]. Bei Auffindung eines geeigneten Katalysators wird auch die katalytische Hydrierung in kurzer Zeit durchführbar sein.

³⁾ B. **46**, 1837 [1913].

Der besondere Vorteil der Methode besteht in der vereinfachten Aufarbeitung und der leichten Isolierung der Hydrierungsprodukte. Der entwickelte Wasserstoff wird gut ausgenutzt; es geht also nur wenig Zink in Lösung. Daher erhält man keine großen Flüssigkeitsmengen, wenn man mit Ammoniak oder Lauge die Zinkkomplexsalze löst und die organische Base abscheidet, und kann recht geringe Mengen der quartären Alkaloide mit fast quantitativer Ausbeute reduzieren. Bei Anwendung von gewöhnlichem Zink dagegen muß man große Flüssigkeitsmengen verarbeiten. Außerdem entstehen dann durch nutzlos entwickelten Wasserstoff so große Mengen Zinksalze, daß kleine Alkaloidsalzmengen nur schwierig abgetrennt werden können.

Ein Nachteil der Methode war die verhältnismäßig lange Reaktionsdauer. Falls beide Doppelbindungen abgesättigt werden sollten, mußte etwa 2 bis 3 Stdn. erhitzt werden. Handelte es sich dagegen, wie bei den Desoxy-berberin-Derivaten (IV) nur um die Beseitigung der $C_{16}:C_{17}$ -Bindung, so ging die Reaktion etwas schneller vor sich.

Auf der Suche nach einer geeigneten Möglichkeit, die Reaktionsdauer abzukürzen, war daran zu denken, andere Säuren zu verwenden. Es empfiehlt sich, der Essigsäure verdünnte Schwefelsäure oder besser Ameisensäure zuzusetzen. Ein wesentlicher Vorteil wird dadurch aber nicht erreicht. Bei Zusatz von Ameisensäure sind die Reaktionsprodukte jedoch von vornherein reiner.

Weiter lag es nahe, statt des Zinks ein ihm verwandtes Element, das sich ebenfalls amalgamieren läßt, zu verwenden. So führten wir einige Versuche mit amalgamiertem Cadmium durch, die aber keinen Erfolg hatten.

Die Reaktionsdauer konnten wir jedoch wesentlich herabsetzen, als wir dem amalgamierten Zink amalgamiertes Cadmiumpulver zusetzten oder Zinkspäne und Cadmiumpulver gemeinsam amalgamierten. Gleichzeitig ausgeführte Versuche zeigten, daß es möglich war, die Lösung von 1 g Berberiniumbisulfat mit dieser amalgamierten Metallkombination und 30-proz. Essigsäure, die einen Zusatz von 2-n. Schwefelsäure enthielt, in etwa 45 Min. zu entfärben, während mit amalgamiertem Zink und dem gleichen Säuregemisch 3 Stdn. notwendig waren.

Besonders schnell verläuft die Reaktion, wenn nur an die $C_{16}:C_{17}$ -Bindung Wasserstoff anzulagern ist. Wir hatten im Laufe einer größeren Arbeit Gelegenheit, mehrere 16.17-Didehydro-berbine, wie sie der Formel IV entsprechen, in Berbine (II) überzuführen. In besonders geeigneten Fällen verlief die Wasserstoff-Anlagerung mit der Schnelligkeit einer katalytischen Hydrierung (s. Versuchsteil).

Von bekannten, durch eine Grignardsche Reaktion zugänglichen 16.17-Didehydro-berbinen⁴⁾ (IV) wurden 9-Benzyl-, 9-*o*-Tolyl- und 9-[2'-Methoxy-phenyl]-desoxy-berberin in die zugehörigen 9-R-Berbine (IV→II) übergeführt. Neu dargestellt haben wir, ausgehend von dem Berberin nahe verwandten Palmatin (III) und Phenylmagnesiumbromid, 9-Phenyl-desoxy-palmatin-hydrobromid (III→IV) und daraus 9-Phenyl-2.3.11.12-tetramethoxy-berbin gewonnen (IV→II).

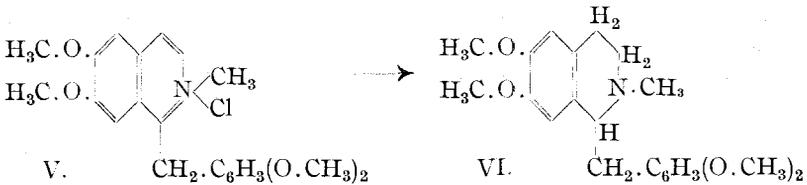
⁴⁾ M. Freund u. H. Beck, B. **37**, 3336, 4675 [1904]; K. Feist u. W. Awe, Arch. Pharmaz. **271**, 36 [1931]; W. Awe, B. **67**, 838 [1934]. Beim 9-Benzyl-16.17-dihydro-desoxy-berberin konnten die beiden stereoisomeren Formen isoliert werden (s. Versuchsteil), was bisher nur durch elektrolytische Hydrierung möglich war. M. Freund, A. **397**, 32 [1913]; K. Feist u. W. Awe, Arch. Pharmaz. **271**, 46 [1933].

Zunächst verwendeten wir gleiche Teile der Metalle, später etwa 1 Tl. Cadmium auf 3 Tle. Zink. Man kann jedoch den Cadmiumzusatz noch weiter vermindern. Auf Vorschlag von Hrn. Prof. K. Feist haben wir auch Versuche mit amalgamiertem Blei bzw. Bleizusatz zu den Zinkspänen durchgeführt. Die Reaktion verlief dann jedoch wesentlich langsamer.

In Tab. 1 (Versuchsteil) sind einige Ergebnisse zusammengestellt. Wir gingen von je 1 g Berberiniumbisulfat aus. Bei den Hydrierungen mit amalgamiertem Zink bzw. Zink-Cadmium-Gemisch wurden mehr als 90% der theoret. Ausbeute erhalten. Wie die Umrechnung der in Lösung gegangenen Zinkmengen ergibt, wird der entwickelte Wasserstoff zu etwa 23—33% für die Hydrierung ausgenutzt. Bei einer Nacharbeitung der Versuche durch Frl. D. Gravemann haben wir eine noch bessere Ausnutzung des Wasserstoffs festgestellt. Bei Anwendung gewöhnlichen Zinks dürften mehr als 90% des Wasserstoffs ungenutzt bleiben.

Die Hydrierung mit amalgamiertem Zink-Cadmium bewährte sich bei allen Berberin- und Palmatin-Derivaten, die im Laufe einer größeren Arbeit⁵⁾ zu den verschiedensten Zwecken dargestellt wurden. Die Reaktion mit Zink-Cadmium-Gemisch verlief stets viel schneller als mit amalgamiertem Zink allein. Auch von Tetrahydro-berberinium-Derivaten, deren Doppelbindungen, wie Absorptionsmessungen ergaben, an anderen Stellen des Ringsystems liegen als beim natürlichen Berberin, waren die Hydroprodukte leicht darstellbar. Über solche Stoffe soll demnächst in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Wir haben dann versucht, diese Methode auf weitere Isochinolin-Alkaloide anzuwenden. Papaverin-methylchlorid läßt sich leicht und mit fast quantitativer Ausbeute in *racem.* Laudanosin überführen (V → VI).



Durch Versuche von C. Mannich und E. Löwenheim⁶⁾, die Dihydro-codein nach Clemmensen reduziert und dabei neben einem Tetrahydro-desoxy-Derivat wenig Dihydro-codein erhalten haben, wurden wir zu Reduktionsversuchen am Codein mit amalgamiertem Zink-Cadmium und verdünnten Säuren veranlaßt. Wir hofften, bei Anwendung milderer Bedingungen (Ersatz der Salzsäure durch Essigsäure und Ameisensäure) zum Dihydro-codein zu gelangen. Das nach mehrstündigem Erhitzen erhaltene Reaktionsprodukt verhielt sich zwar vor dem Krystallisieren ähnlich, wie Mannich und Löwenheim sowie S. Takagi u. T. Ueda⁷⁾ angeben; es zeigte dann jedoch fast denselben Schmelzpunkt wie Codein, war also zum größten Teil unverändertes Ausgangsmaterial. Es ist jedoch möglich, daß man auf diese Weise zum Dihydro-codein gelangt, wenn man länger erhitzt oder eine andere Säure anwendet.

⁵⁾ Dissertat. Unger, Göttingen 1936.

⁶⁾ Arch. Pharmaz. **258**, 295 [1920].

⁷⁾ Journ. pharm. Soc. Japan **1936**, Nr. 1; C. **1936** I, 4914; vergl. auch M. Freund u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. **101**, 1 [1921], ferner A. Skita u. H. H. Franck, B. **44**, 2865 [1911].

Nach unseren bisherigen Erfahrungen eignet sich die Methode besonders zur Überführung von Isochinolinbasen in Tetrahydro-isochinolin-Derivate und verläuft hier fast quantitativ.

Bei Stoffen, deren Ketogruppen nach Clemmensen leicht zu reduzieren sind, haben wir diese Reduktion nicht nur mit amalgamiertem Zink, sondern mit amalgamiertem Zink-Cadmiumgemisch und konz. Salzsäure durchgeführt. Es ergibt sich eine Abkürzung der Reaktionsdauer, so daß es vielleicht vorteilhaft ist, derartige Reaktionen allgemein mit einer solchen Metallkombination durchzuführen. Über diese Versuche soll nach ihrem Abschluß berichtet werden.

Wir möchten jedoch allgemein anregen, amalgamiertes Zink öfter als bisher an Stelle des gewöhnlichen Zinks zu verwenden und von der Amalgamierung nicht nur bei der Clemmensen-Reduktion Gebrauch zu machen. Manche präparative Schwierigkeiten lassen sich vielleicht vermeiden, wenn der entwickelte Wasserstoff besser ausgenutzt wird und keine größeren Zinksalzmengen die Aufarbeitung stören. Wir sind weiter überzeugt, daß ein Cadmiumzusatz die Reaktionsdauer verkürzen kann.

Hrn. Prof. Feist danken wir bestens für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse und seine Beratung.

Für die liebenswürdige Überlassung des Codeins danken wir der Fa. C. H. Boehringer Sohn A.-G., Niederingelheim.

Beschreibung der Versuche.

Zur Hydrierung mit Zink und Zink-Cadmium-Gemisch wurden gewöhnliche käufliche Zinkspäne und grobes Cadmium-Pulver verwendet. Das Zink bzw. Zink-Cadmium-Gemisch ließ man, mit 5-proz. Sublimatlösung übergossen, unter häufigem Umschütteln 1 Stde. stehen. Dann wurde die Lösung abgossen und einige Male mit Wasser nachgespült. Mit den so vorbereiteten Metallen erhitzte man die Alkaloidsalz-Lösung nach Zugabe des jeweils verwendeten Säuregemisches bis zur Farblosigkeit.

Aufarbeitung: Die meist farblose Lösung wurde warm in einen Scheidetrichter filtriert, in dem sich 50 ccm Wasser befanden, und das Metall noch 2-mal mit verd. Essigsäure und Wasser ausgekocht. Die vereinigten Lösungen versetzte man nach dem Erkalten vorsichtig mit Ammoniak (Eiskühlung), bis das Zinkhydroxyd in Lösung gegangen war. Die ausgefallene tertiäre Base wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat⁸⁾ destillierte man das Methylenchlorid fast vollständig ab, den Rückstand nahm man mit Alkohol auf und erwärmte kurze Zeit bis zur vollständigen Vertreibung des Methylenchlorids auf dem Wasserbade. Die alkohol. Lösung wurde zur Krystallisation beiseite gestellt.

Nach dieser Vorschrift wurden zunächst Berberiniumbisulfat (s. Tabelle) und Palmatiniumjodid reduziert. Erhalten wurden: 16.17-Dihydro-desoxy-berberin, Schmp. 168—169⁰; 16.17-Dihydro-desoxy-palmatin, Schmp. 148—149⁰. Die Schmelzpunkte stimmen mit den Angaben des Schrifttums überein.

⁸⁾ Kaliumhydroxyd ist weniger zu empfehlen.

Tabelle 1.

Überführung von Berberiniumbisulfat in 16.17-Dihydro-desoxy-berberin.

(Angewendet wurde je 1 g Berberiniumbisulfat, gelöst in 20 ccm 50-proz. Essigsäure.)

	Unter Zusatz von:	Notwendige Erhitzungsdauer (Min.)	Ausbeute %	Schmp. des 1. Kry-stallisats °	In Lösung gegangenes	
					Zink g	Cadmium
a)	10 g 2-n. H ₂ SO ₄					
b)	10 g 12.5-proz. Ameisensäure					
a)	1) 10 g Zn	120	92	166	1.2 (1)	—
	2) 10 g Zn + Cd-Gemisch (1 + 1) (2)	45	93	168	1.2 (1)	0
	3) 10 g Zn + Cd-Gemisch (1 + 1) (3)	45	90	167	0.91 (1)	0
	4) 10 g Cd	nach 6 Stdn. abgebrochen	0 (4)	—	—	0
	5) 10 g Zn-Pb-Gemisch (1 + 1)	330	70	167	0.49	—
	6) 10 g Zn (arsenfrei) (5) ..	180	90	166	—	—
b)	7) 10 g Zn + Cd-Gemisch (1 + 1)	45	85	169	1.3 (1)	0
	8) 10 g Zn + Cd-Gemisch (4 + 1)	45	83	168	—	—
	9) 10 g Zn + Cd-Gemisch (4 + 1) (6)	50	80	168	—	—

Anmerkungen zur Tabelle.

(1) Berechnung der Ausnutzung des Wasserstoffes:

In Lösung gegangenes Zink: 0.9—1.3 g. Entwickelter Wasserstoff: $x_1 = 1.3 \times 2.0156/65.38 = 0.040$ g; $x_2 = 0.9 \times 2.0156/65.38 = 0.02775$ g. Für die Hydrierung von 1 g Berberiniumbisulfat (Mol.-Gew. 433.22) verbraucht. Wasserstoff: $y = 4.0312 \times 1/433.22 = 0.00935$ g. Ausnutzung: $100 y/x_1 = 0.935/0.04 = 23.2\%$; $100 y/x_2 = 0.935/0.02775 = 33.5\%$.

Bei weiteren Versuchen, die fortgesetzt werden, wurde eine noch bessere Ausnutzung erhalten.

(2) Zink und Cadmium wurden gemeinsam amalgamiert.

(3) Zink und Cadmium wurden getrennt amalgamiert.

(4) Das Ausgangsmaterial wurde fast vollständig zurückgewonnen.

(5) Die Oberfläche der Zink-Teile war kleiner (Granula).

(6) Auf dem Wasserbade erhitzt.

9-Benzyl-desoxy-berberin: Die Darstellung erfolgte aus 2 g Magnesium, 10 g Benzylchlorid (bei 20 mm destilliert), 50 ccm Äther und 5 g Berberiniumbisulfat (mit 50 ccm Äther angeschüttelt). Hellgelbe Prismen, die in Alkohol ziemlich schwer löslich waren. Schmp. 163° (M. Freund und H. Beck⁹⁾: 161—162°).

K. Feist und Mitarbeiter¹⁰⁾ fanden bei wiederholten Darstellungen von 9-Benzyl-desoxy-berberin den Schmp. 136°, der sich nicht erhöhen ließ. An-

⁹⁾ B. 37, 4676 [1904].

¹⁰⁾ Arch. Pharmaz. 271, 44 [1933]; Dissertat. H. Etzrodt, Göttingen 1934.

scheinend treten die 9-R-Desoxy-berberine in zwei polymorphen Formen auf. Auch beim 9-*o*-Tolyl-desoxy-berberin wurden 2 Formen beobachtet¹¹⁾.

9-Benzyl-2.3-methylenedioxy-11.12-dimethoxy-berbin: 0.3 g 9-Benzyl-desoxy-berberin (Schmp. 163⁰) wurden in 5 g Eisessig, 10 g Wasser und 5 g 2-*n*. Schwefelsäure gelöst und mit 10 g amalgamiertem Zink erhitzt. Die Lösung war nach 3 Stdn. farblos und wurde, wie oben angegeben, aufgearbeitet.

Aus Alkohol krystallisierten zunächst grünlich-weiße Prismen vom Schmp. 165—166⁰ (M. Freund u. K. Fleischer¹²⁾; 163—165⁰). Ausb. 0.25 g.

ψ-9-Benzyl-2.3-methylenedioxy-11.12-dimethoxy-berbin: Die Mutterlauge lieferte nach einigem Stehenlassen leichter lösliche, weiße Nadeln vom Schmp. 146⁰ (K. Feist u. W. Awe¹³⁾; 146⁰). Ausb. 0.05 g.

Die Hydrierung mit Zink und Cadmium wurde ebenfalls mit 0.3 g 9-Benzyl-desoxy-berberin (Schmp. 163⁰) durchgeführt. Die Wasserstoff-Entwicklung war aber sehr viel lebhafter und die Lösung schon nach 20 Min. farblos. Ergebnis wie oben.

9-*o*-Tolyl-desoxy-berberin und 9-[*o*-Methoxy-phenyl]-desoxy-berberin¹⁴⁾ konnten ebenso wie mit amalgamiertem Zink allein mit amalgamiertem Zink-Cadmium-Gemisch in ihre 16.17-Dihydro-Produkte übergeführt werden. Die Entfärbung der Lösungen trat jedoch mit Zink-Cadmium-Gemisch viel schneller ein. 9-*o*-Tolyl-2.3-methylenedioxy-11.12-dimethoxy-berbin: Schmp. 204⁰ ¹⁵⁾; 9-[*o*-Methoxy-phenyl]-2.3-methylenedioxy-11.12-dimethoxy-berbin: Schmp. 202⁰.

9-Phenyl-2.3.11.12-tetramethoxy-berbin (9-Phenyl-16.17-dihydro-desoxy-palmatin): 3 g Palmatinumjodid, gemischt mit 20 g Sand und angeschüttelt mit 40 ccm Äther, wurden mit dem aus 3 g Brombenzol, 0.5 g Magnesium und 30 ccm Äther bereiteten Reagens zur Reaktion gebracht. Nach 20-stdg. Erhitzen wurde das Gemisch auf konz. Salzsäure und Eis gegossen. Lösung und Niederschlag arbeitete man getrennt auf.

Der Niederschlag wurde kalt mit Wasser ausgezogen. Beim Ansäuern dieses Auszuges fiel ein gelber, in Alkohol leicht löslicher Niederschlag aus, wahrscheinlich das Bromhydrat des 9-Phenyl-desoxy-palmatins.

Die Lösung wurde mit Ammoniak vorsichtig alkalisiert und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther färbte sich gelb und zeigte die bei diesen Basen anscheinend häufig auftretende grüne Fluoreszenz. Er wurde über Natriumsulfat getrocknet und die Lösung im Dunkeln offen stehen gelassen. Nachdem der Äther verdunstet war, blieben gelbe Nadeln, die sich am Lichte dunkel¹⁶⁾ färbten. Daher ist die Reindarstellung der freien 9-Phenyl-desoxy-palmatin-Base bisher nicht gelungen.

0.05 g 9-Phenyl-desoxy-palmatin-bromhydrat wurden in 5 ccm Eisessig, 3 ccm 25-proz. Ameisensäure und 7 ccm Wasser gelöst und mit 5 g Zink-Cadmium-Gemisch (8+2) hydriert. In 8 Min. war die Lösung

¹¹⁾ Dissertat. H. Unger, Göttingen 1936.

¹²⁾ A. **397**, 30 [1913].

¹³⁾ Arch. Pharmaz. **271**, 46 [1933]; M. Freund u. K. Fleischer, A. **409**, 191 [1916]. Schmp. 141—142⁰.

¹⁴⁾ B. **67**, 839 [1934].

¹⁵⁾ Auf die Gewinnung der stereoisomeren Formen kommen wir in einer weiteren Mitteil. zurück.

¹⁶⁾ Über die Lichtempfindlichkeit ähnlicher Verbindungen vergl. M. Freund u. K. Fleischer, A. **397**, 42 [1913] und Dissertat. Unger, Göttingen 1936.

farblos. 9-Phenyl-2.3.11.12-tetramethoxy-berbin krystallisierte in weißen Prismen vom Schmp. 172°.

3.708 mg Sbst.: 10.225 mg CO₂, 2.24 mg H₂O.

C₂₇H₂₉O₄N (431.23). Ber. C 75.14, H 6.78. Gef. C 75.21, H 6.76.

In den Mutterlaugen wurde noch ein Stoff vom Schmp. 139—140° gefunden, der wahrscheinlich ein isomeres 9-Phenyl-16.17-dihydro-desoxy-palmatin darstellte. Da er in zu geringer Menge vorlag, konnte er nicht analysiert werden. Der Misch-Schmp. mit dem bei 148° schmelzenden 16.17-Dihydro-desoxy-palmatin war stark erniedrigt und wurde bei 132° gefunden, so daß es sich nicht um hydriertes Palmatin handeln kann.

Darstellung von *d, l*-Laudanosin aus Papaverin: 5 g Papaverin wurden mit 2.5 ccm Methyljodid 5 Stdn. in methylalkohol. Lösung gekocht. Methyljodid und Methylalkohol wurden abdestilliert und der krystallinische Rückstand aus Wasser umgelöst. Weiße Prismen. Schmp. 67—70° (Pictet u. Athanasescu¹⁷): 60—65°. Ausb. 6.5 g.

1 g des so gewonnenen Papaverin-methyljodids wurde in 10 ccm Eisessig, 10 ccm Wasser und 10 ccm 2-*n*. Schwefelsäure gelöst und mit 10 g Zink-Cadmium-Gemisch (7+3) 7 Stdn.¹⁸ erhitzt. Nach 5 Stdn. wurden noch einmal 10 g amalgamiertes Metallgemisch hinzugegeben. Nachdem die Lösung wie oben angegeben aufgearbeitet worden war, krystallisierten die farblosen Nadeln des *d, l*-Laudanosins vom Schmp. 118° (Pictet u. Athanasescu¹⁷): 115°. Ausb. 0.9 g.

Hydrierungsversuch am Codein: 0.5 g Codein wurden in 10 ccm Eisessig, 20 ccm Wasser und 5 ccm 25-proz. Ameisensäure gelöst und mit Zink-Cadmium-Gemisch (1 + 1) 6 Stdn. erhitzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten entstand ein dunkler Leim, der, auf Ton gestrichen, farblose Krystalle lieferte. Schmp. 155°. Mischschmelzp. mit Codein (Schmp. 155°): 155°. Es handelt sich also, mindestens zum größten Teil, um unverändertes Codein.

95. Ernst Späth, Fritz Wessely und Günther Kubiczek: Synthese des Bergaptens (XXIV. Mittell. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 12. Februar 1937.)

Wir haben kürzlich durch Kondensation von 3.4.6-Triacetoxy-cumaran mit Na-Formylessigester neben Allo-bergapten ein Nebenprodukt erhalten, das bei der Hydrierung u. a. Tetrahydro-bergapten ergab¹⁾. Die Aufarbeitung gestaltete sich damals schwierig, weil wir von rohem 3.4.6-Triacetoxy-cumaran ausgehen mußten. Aus diesem Grunde konnten wir auch keine sichere Aussage darüber machen, aus welchem Bestandteil des Roh-cumarans sich das Tetrahydro-bergapten gebildet hatte, und ob es im rohen Reaktionsprodukt in hydrierter oder nichthydrierter Form vorlag.

¹⁷⁾ B. **33**, 2347 [1900]; **42**, 1988 [1909].

¹⁸⁾ Die Reaktion wird wahrscheinlich in kürzerer Zeit beendet sein. Weitere Versuche müssen dies zeigen. Vorläufig haben wir mehrere Stunden erhitzt, um den Erfolg zu sichern. Da das Ausgangsmaterial ungefärbt ist, kann man den Verlauf der Hydrierung nicht wie beim Berberin verfolgen.

¹⁾ E. Späth, F. Wessely u. G. Kubiczek, B. **70**, 243 [1937].