

2.5%, nach 20 Stdn. zu 18%, nach 48 Stdn. zu über 70% vollzieht. Das Lacton siedet bei 153°/14 mm und hat einen recht starken, angenehmen Geruch.

0.2235 g Sbst.: 0.5868 g CO<sub>2</sub>, 0.2194 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.67, H 10.95. Gef. C 71.60, H 10.96.

#### α-Cyclohexyl-γ-valerolacton.

Der Sdp. des kürzlich<sup>6)</sup> für andere Zwecke benutzten Cyclohexyl-malonesters liegt bei 150—154°/14 mm, der des Allyl-Derivats bei 168°. Die Malonsäure, mit Hilfe von Petroläther leicht fest zu erhalten, schmilzt bei 127° und spaltet von 130° ab CO<sub>2</sub> ab. Die gebildete Cyclohexyl-allyl-essigsäure siedet unter 14 mm bei 152—155° und nur wenig tiefer (150—152°) destilliert das Lacton, das einen Geruch besitzt, der süßlich-angenehm, aber schwächer als der Geruch des Lactons mit offenem Hexylrest ist.

0.1278 g Sbst.: 0.3386 g CO<sub>2</sub>, 0.1165 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.47, H 9.96. Gef. C 72.26, H 10.20.

#### α-n-Amyl-γ-valerolacton.

Auch in dieser Reihe ist die aus dem bekannten Amyl-malonester über den Amyl-allyl-malonester (Sdp.<sub>10</sub> 140—143°) entstehende Malonsäure leicht fest zu erhalten (Schmp. 96—98°). Die Amyl-allyl-essigsäure, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H, siedet bei 132—135°/11 mm und geht leichter als die höheren Homologen in das Lacton über (Ausbeute 80% bei 8-stdg. Kochen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Der Sdp. des Lactons liegt bei 128°/10 mm, der Geruch ist süßlich und schwächer als der der n-Hexyl-Verbindung.

0.0281 g Sbst.: 0.0725 g CO<sub>2</sub>, 0.0270 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.59, H 10.59. Gef. C 70.38, H 10.76.

## 220. Ernst Späth und Günther Kubiczek: Synthese des Bergaptols und des Iso-bergaptens (XXX. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 13. Mai 1937.)

Iso-bergapten wurde von F. Wessely und E. Nadler<sup>1)</sup> im Wurzelstock von *Pimpinella saxifraga* L. entdeckt und von E. Späth und A. F. J. Simon<sup>2)</sup> auch im Rhizom von *Heracleum sphondylium* L. aufgefunden.

Gelegentlich unserer Arbeiten über die Synthese von natürlichen Furocumarinen haben wir auch die künstliche Darstellung des Iso-bergaptens in Angriff genommen, wobei wir das Bergaptol als Ausgangsmaterial wählten. Diese Verbindung fanden wir im Bergamottöl als natürliches Cumarin<sup>3)</sup>. Ihre Synthese erreichten wir, indem wir das Rohprodukt von der Einwirkung von Na-Formyl-essigester auf 3.4.6-Triacetoxy-cumaran<sup>4)</sup> in seine Bestandteile zerlegten. Die Hauptmenge bildete das Allo-bergaptol (I)

<sup>6)</sup> vergl. B. **70**, 1228 [1937].

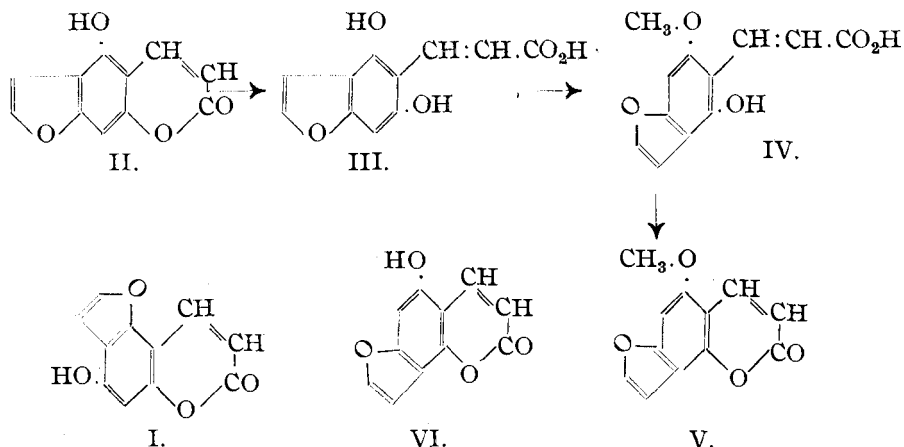
<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. **60**, 141 [1932].

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. **67**, 344 [1936].

<sup>3)</sup> E. Späth u. L. Socias, B. **67**, 59 [1934].

<sup>4)</sup> E. Späth, F. Wessely u. G. Kubiczek, B. **70**, 243, 478 [1937].

(Schmp. 299—300°), daneben wurde auch das Bergaptol (II) (Schmp. 277° bis 278°) isoliert.



Man konnte erwarten, daß das Bergaptol bei Einwirkung von Alkali seinen Lactonring zu einem Salz der Cumarinsäure III, welche eine *o, o'*-Dioxy-*cis*-zimtsäure vorstellt, öffnen wird, und daß dann beim Ansäuern der Lösung Lactonringschluß nach jeder der beiden Seiten eintritt, so daß ein Gemisch von Bergaptol (II) mit Iso-bergaptol (VI) entsteht. Wie aber der Versuch zeigte, bildet sich hierbei in der Hauptsache das Bergaptol zurück. Dies läßt die Vorstellung zu, daß der Ringschluß nach dieser Hydroxylgruppe sterisch weniger behindert ist. Wir konnten aber trotzdem die aus dem Bergaptol erhaltene Cumarinsäure (III) zum Ringschluß in der für die Synthese des Iso-bergaptens gewünschten Richtung veranlassen, indem wir partiell methylierten, wobei dieser Reaktion z. Tl. auch die Hydroxylgruppe anheimfiel, welche im Bergaptol lactonisiert ist. Hierauf wurde die erhaltene Säure IV destilliert, wodurch die Bildung von Iso-bergaptol (V) erfolgte. Die synthetische Verbindung war in jeder Hinsicht identisch mit dem Naturprodukt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Bergaptol und Allo-bergaptol.

3 g 3.4.6-Triacetoxy-cumaran wurden mit 3.52 g Na-Formyl-essigester, 10 ccm absol. Alkohol und 14.1 ccm einer Lösung von 5 g Na in 100 ccm absol. Methylalkohol versetzt und in einer evakuierten Bombe 63 Stdn. auf der Maschine geschüttelt<sup>4)</sup>. Dann wurde noch 30 Min. auf 100° erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, angesäuert und der erhaltene Niederschlag abgesaugt. Eine weitere Menge des Rohproduktes wurde durch Ausschütteln des Filtrates mit Chloroform erhalten. Nun wurde in 2 Portionen bei 200—230°/0.03 mm übergetrieben und das erhaltene Sublimat (1.27 g) in Methylalkohol gelöst und eingeengt. Die gewonnenen Krystalle (Filtrat F) wogen 0.74 g; sie wurden durch 2-maliges Auskochen mit Essigester gereinigt, 2-mal aus Methylalkohol umgelöst und bei 200—220° (Luftbad) und 0.03 mm sublimiert. Schmp. 299—300° im Vak.-Röhrchen. Eine kleine Probe dieses Allo-bergaptols (I) wurde mit überschüss. ätherischer Diazomethan-

Lösung bei Gegenwart von etwas Methylalkohol methyliert. Schmp. des gebildeten Allo-bergaptens: 205—206°.

Das Filtrat F wurde eingedampft, im Hochvakuum destilliert und mehrmals aus Methylalkohol umgelöst. Dabei wurde eine Fraktion (0.113 g) erhalten, die roh bei 268—274° schmolz. Sie wurde in Essigester gelöst und der langsamen Verdunstung überlassen. Dabei schieden sich Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus Essigester bei 276—278° (Vak.-Röhrchen) schmolzen und im Gemisch mit natürlichem BergaptoI keine Depression ergaben. Durch Methylierung mit Diazomethan entstand reines Bergapten (Mischprobe).

#### Iso-bergapten.

0.3 g BergaptoI wurden in 6.67 ccm 5-proz. wäßriger KOH gelöst, auf 40° erwärmt, mit 0.36 ccm Dimethylsulfat versetzt und 15 Min. kräftig geschüttelt. Dann wurden weitere 6.67 ccm der Lauge zugefügt und 2½ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Ansäuern wurde mit Äther extrahiert und der Rückstand zunächst bei 1 mm destilliert, dann bei 140—160° (Luftbad) und 0.03 mm redestilliert. Das Rohprodukt (47 mg) wurde 2-mal aus Methylalkohol umgelöst und schmolz bei 180—190°. Nun wurde im Hochvakuum sublimiert, aus Essigester-Äther unter Druck umgelöst und dieser Prozeß mehrmals wiederholt, bis 11 mg eines bei 224° (Vak.-Röhrchen) schmelzenden Produktes vorlagen, das in der Mischprobe mit natürlichem Iso-bergapten keine Depression ergab.

1.448 mg Sbst.: 1.21 ccm  $n_{D^{20}}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Vieböck-Brecher).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3\text{O}$ . Ber. 14.35. Gef. 14.40.

## 221. Ernst Späth und Friederike Kesztlér: Zur Konstitution des Ammoresinols (XXXI. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 13. Mai 1937.)

Vor kurzer Zeit haben wir die Struktur des Ammoresinols gemäß der Formel I aufgeklärt<sup>1)</sup>. Bald darauf hat H. Raudnitz gegen diese Konstitution Einwendungen erhoben und, ohne ausreichende Belege hierfür zu erbringen, erklärt, daß seine Ergebnisse in teilweisem Widerspruch zu unserer Formel stehen<sup>2)</sup>. Diese Ausführungen von Raudnitz haben wir in allen Punkten ablehnen müssen<sup>3)</sup>. Unser Standpunkt wurde umso überzeugender, als K. Kunz und L. Hoops auf anderem Wege zu einer Formel des Ammoresinols gelangt waren, die mit der von uns aufgestellten identisch ist<sup>4)</sup>.

Dennoch hat Raudnitz neuerlich zur Frage des Ammoresinols Stellung genommen<sup>5)</sup>. Während er früher unsere Ammoresinolformel ablehnte, nimmt er sie jetzt, ohne neues Versuchsmaterial hierfür zu erbringen, als richtig

<sup>1)</sup> E. Späth, A. F. J. Simon u. J. Lintner, B. **69**, 1656 [1936].

<sup>2)</sup> H. Raudnitz, F. Petrú, E. Diamant, K. Neurad u. K. Lanner, B. **69**, 1956 [1936].

<sup>3)</sup> E. Späth u. E. Zajic, B. **69**, 2448 [1936].

<sup>4)</sup> K. Kunz u. L. Hoops, B. **69**, 2174 [1936].

<sup>5)</sup> H. Raudnitz, K. Lanner u. E. Deutschberger, B. **70**, 463 [1937].