

braungelb geworden ist und sich nicht weiter aufhellt, fällt man nach Abkühlung mit verd. Jodkaliumlösung und reinigt die amorphen, hellgelben Flocken durch Lösen in Eisessig und erneutes Ausfällen mit jodkaliumhaltigem, darauf durch Auswaschen mit dest. Wasser. Ein Umkrystallisieren gelang nicht. Schmp. gegen 140° (unscharf).

4.413, 4.526 mg Sbst.: 0.171, 0.181 ccm N (24.5°, 750 mm). — 0.1349 g Sbst.: 0.0570 g AgJ.

$C_{30}H_{23}O_3N_2J$ (586). Ber. N 4.78, J 21.66. Gef. N 4.39, 4.52, J 22.84.

Übersättigt man die wie früher reduzierte Eisessiglösung des nitrierten Jodids mit Alkali, so erhält man die Aminbase (von VIII) in nicht krystallisierbaren rosafarbenen Flocken, die jedoch von Chloroform nur mit einer rein gelben Farbe aufgenommen werden.

285. Fritz Wetter und Karl Dimroth: Über die Darstellung eines Homologen des Epi-koprosterins in der Ergosterinreihe.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 23. Juni 1937.)

In der Ergosterinreihe ist bisher ein Homologes des Koprosterins oder des Epi-koprosterins nicht bekannt. Als diese Arbeit in Angriff genommen wurde, bestand noch die Möglichkeit, daß das perhydrierte Lumisterin, das Lumistanol, ein solches Epikoprosterin-Homologes sei. Diese Frage ist inzwischen durch die Arbeiten von Windaus und Dimroth¹⁾ gelöst worden. Außerdem wurde von Laucht²⁾ angenommen, daß das *u*-Ergostanol, das man aus den Umlagerungsprodukten des Ergosterins mit Nickel³⁾ gewinnen kann, ein solches Derivat sei.

Reindel⁴⁾ und Fernholz⁵⁾ versuchten, auf halbsynthetischem Wege ein Homologes des Koprostanins in der Ergosterinreihe aufzubauen. Hierbei entsteht aber an C₂₄ ein neues Asymmetriezentrum, über dessen Konfiguration keine Aussage gemacht werden kann.

Ein anderes Verfahren ist von Grasshof⁶⁾ und von Ruzicka⁷⁾ in der Cholesterinreihe zur Darstellung von Koprosterin und Epi-koprosterin angewandt worden. Es führt über das α, β -ungesättigte Keton des Cholesterins, das Cholestenon. Bei der Hydrierung mit Palladium in neutralem Medium entsteht fast ausschließlich Koprostanon. Die Hydrierung der Ketogruppe in neutralen Lösungsmitteln mit Platin liefert in sehr guter Ausbeute das Epi-koprosterin.

Dieses Verfahren konnte von uns auf die Ergosterinreihe übertragen werden, da wir vor einiger Zeit ein Keton des Ergosterins aufgefunden haben, das in seinem Bau ganz dem Cholestenon entspricht⁸⁾. Es entsteht bei der thermischen Zersetzung des Ergosteron-maleinsäure-anhydrids; wir haben

1) B. **70**, 376 [1937].

2) Ztschr. physiol. Chem. **246**, 171 [1937].

3) Windaus u. Auhagen, A. **472**, 185 [1929].

4) A. **522**, 218 [1936].

5) B. **69**, 1792 [1936].

6) Ztschr. physiol. Chem. **223**, 249 [1934]; **225**, 197 [1934].

7) Helv. chim. Acta **17**, 1407 [1934].

8) Dimroth, Dissertat. Göttingen 1936.

es Ergosteron genannt. Aus dem Spektrum ergibt sich, daß nur eine Doppelbindung in Konjugation zur Ketogruppe steht, die zweite Doppelbindung liegt wahrscheinlich noch an derselben Stelle wie im Ergosterin zwischen C_7 und C_8 . Es ist zu erwarten, daß sich dieses Ergosteron bei der Hydrierung genau so verhält wie das Cholestenon. Man sollte auf diesem Wege das gesuchte Homologe des Epi-koprosterins erhalten.

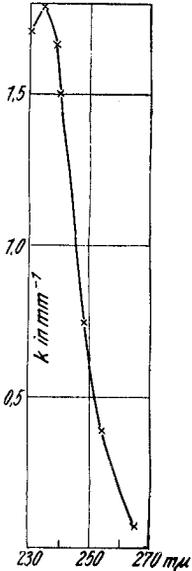


Fig. 1. Ergosteron.

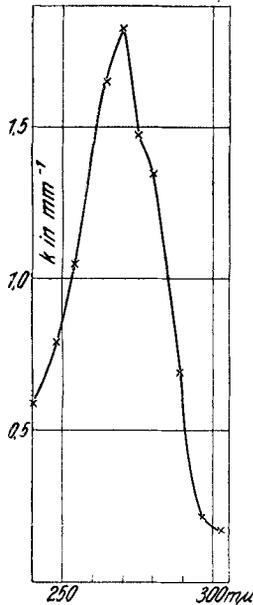
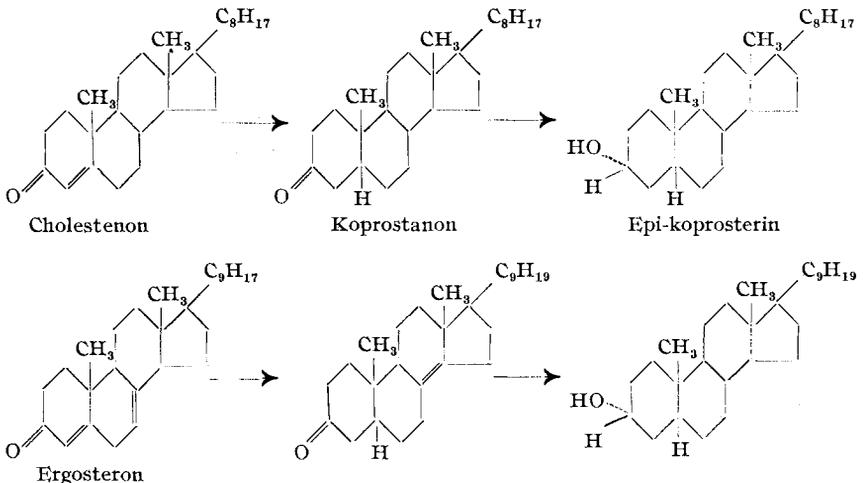


Fig. 2.
Ergosteron-semicarbazon.

Wir haben die Hydrierung des Ergosterons unter den gleichen Bedingungen wie beim Cholestenon durchgeführt und die analogen Zwischenstufen erhalten. Wie beim Cholestenon, so entstehen auch hier nebenbei kleine Mengen des normalen (*trans*)-Hydrierungsproduktes, die aus den perhydrierten Stoffen durch Fällung mit Digitonin entfernt wurden. Wir erhielten so ein vollständig hydriertes Ergosterin, das bei 139—140° schmilzt und nicht mit Digitonin fällbar ist.

Wir glauben, daß es das höhere Homologe des Epi-koprosterins ist.

Dieser Alkohol kann durch Umlagerung der Hydroxylgruppe mit Natriumäthylat zu etwa 9% in einen fällbaren Alkohol vom Schmp. 105°



umgewandelt werden. Das Gleichgewicht bei der Natriumäthylat-Umlagerung liegt hier ebenso wie beim Koprosterin sehr zu Gunsten des Epi-Derivates verschoben. Durch die geringe zur Verfügung stehende Materialmenge war aber eine eindeutige Charakterisierung des Umlagerungsproduktes, des höheren Homologen des Koprosterins, nicht möglich.

In Übereinstimmung mit den Befunden von Lettre⁹⁾ in der Reihe der hydrierten Cholesterinderivate gibt das oben beschriebene Epi-koprosterin-Homologe mit dem normalen (*trans*)-Ergostanol eine starke Schmelzpunkts-Erhöhung. Mit Lumistanol tritt eine Erhöhung, mit Perhydro-pyro-calciferol eine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen des Ergosterons konnte ein Stoff vom Schmp. 110° isoliert werden. Auf Grund des Absorptions-Spektrums glauben wir, daß in diesem Stoff, den wir Iso-ergosteron nennen wollen, zwei Doppelbindungen in Konjugation zur Ketogruppe stehen, daß er daher als ein Homologes des Cholesta-dien-ons von Dane und Mitarbeitern¹⁰⁾ anzusehen ist. Dieses Iso-ergosteron entsteht auch durch Umlagerung des Ergosterons mit methylalkohol. Salzsäure.

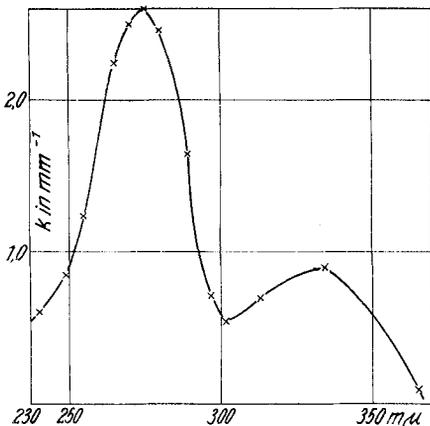
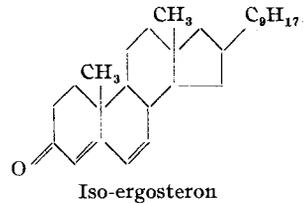


Fig. 3. Iso-ergosteron.

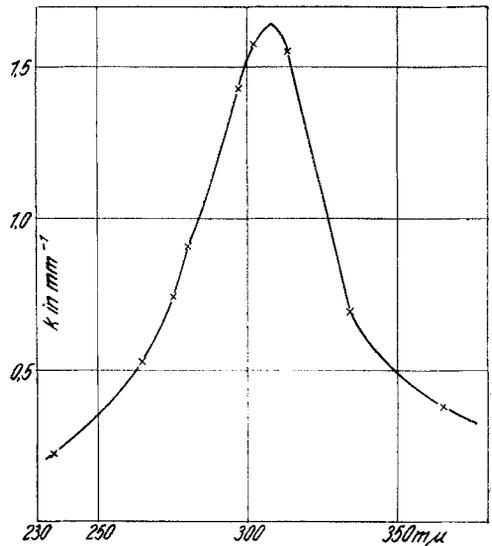


Fig. 4. Iso-ergosteron-semicarbazon.

Das Iso-ergosteron zeigt zwei Absorptionsmaxima bei 275 und bei 334 μm, von denen das letztere bedeutend niedriger ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Methanol steigt das Maximum bei 334 μm jedoch an. Das Semicarbazon des Iso-ergosterons besitzt nur ein einziges Maximum bei 308 μm. Ein durch Spaltung mit Oxalsäure aus dem Semicarbazon dargestelltes Iso-ergosteron hat ein Absorptionsspektrum, in dem

⁹⁾ A. 495, 41 [1932].

¹⁰⁾ Ztschr. physiol. Chem. 245, 80 [1936].

die Bande bei 334 μ nur noch schwach gegenüber der bei 275 μ ausgeprägt ist. In dem durch Umlagerung aus dem Ergosteron dargestellten Iso-ergosteron ist dieses Maximum gleichfalls nur angedeutet. Diese Erscheinung der wechselnden Höhe der Absorptionsbande bei 334 μ ist vielleicht durch das mehr oder minder starke Auftreten der Enolform des Iso-ergosterons bedingt. Der reinen Ketoform, wie sie nach der Reinigung über das Semicarbazon vorzuliegen scheint, würde nur das Maximum bei 275 μ entsprechen. Die Lage des Maximums der Ketoform sowie des Semicarbazons entspricht genau den Maxima des Cholesta-dienons und des Cholesta-dienon-semicarbazons.

Daß das Iso-ergosteron sehr zur Enolisierung neigt, zeigt die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff an, die 0.9 Mol. aktiven Wasserstoffs ergibt.

Gegen Schluß dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer Veröffentlichung von Oppenauer¹¹⁾, worin die Darstellung des Ergosterons nach einer Methode beschrieben wird, die auf der Umkehrung der Meerwein-Ponndorfschen Reaktion beruht. Abgesehen von der spezifischen Drehung stimmte der von ihm beschriebene Stoff in seinen Konstanten und Eigenschaften mit dem von uns schon früher erhaltenen Ergosteron überein. Wir stellten nach der von Oppenauer angegebenen Methode Ergosteron dar, das sich durch Mischschmelzpunkt und Absorptionsspektrum mit dem unsrigen als identisch erwies. Im Gegensatz zu Oppenauer wurde aber ein niedrigerer Wert für die spezifische Drehung gefunden, der mit der spezifischen Drehung des von uns durch thermische Zersetzung des Ergosteron-maleinsäure-anhydrides dargestellten Ergosterons übereinstimmte.

Durch das Verfahren von Oppenauer ist das Ergosteron verhältnismäßig leicht zugänglich geworden. Die genaue Charakterisierung einiger Zwischenprodukte der Hydrierung und des Stoffes, der bei der Umlagerung des homologen Epi-koprosterins entsteht, die wir infolge Materialmangels nicht vorgenommen haben, dürfte dadurch ermöglicht werden.

Hrn. Prof. Windaus sind wir für die Leitung und Unterstützung unserer Versuche zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Verbesserung der Darstellung des Ergosterin-maleinsäure-anhydrids.

Da die von Inhoffen¹²⁾ angegebene Methode der sauren Verseifung geringe Ausbeuten liefert, wird ein milderes Verfahren angewandt, das in sehr guter Ausbeute zu einer bisher nicht bekannten Ergosterin-maleinsäure führt.

10 g Ergosterinacetat-maleinsäure-anhydrid (Schmp. 216⁰), das nach der Vorschrift von Inhoffen dargestellt wird, werden mit 200 ccm einer etwa 15-proz. Natriumäthylat-Lösung 2 Stdn. auf dem Wasserbade auf 50—60⁰ erwärmt und danach über Nacht stehengelassen. Der entstandene dicke Brei wird in 500 ccm 10-proz. Essigsäure gegossen. Das amorph ausgefallene Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit verd. Essigsäure ge-

¹¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 137 [1937].

¹²⁾ A. **508**, 81 [1933].

waschen und aus Methanol-Wasser umkrystallisiert. Es schmilzt unter Aufschäumen bei 120°. Ausb. 80%.

2.860 mg Sbst.: 7.78 mg CO₂, 2.48 mg H₂O.

C₃₂H₄₈O₆. Ber. C 74.95, H 9.44. Gef. C 74.19, H 9.70.

Da die Säure in Chloroform sehr schwer löslich ist, wird die Drehung in Methanol bestimmt.

28.1 mg Sbst. in 2 ccm Methanol (l = 1 dm): α: -0.65°. [α]_D²⁰: -46.3°.

Mittels Diazomethans wird aus der Säure ein Dimethylester dargestellt, der aus Methanol-Wasser in feinen Nadeln krystallisiert und bei 72° schmilzt.

2.657 mg Sbst.: 7.37 mg CO₂, 2.35 mg H₂O.

C₃₄H₅₂O₅. Ber. C 75.50, H 9.70. Gef. C 75.65, H 9.89.

Ergosterin-maleinsäure-anhydrid.

8 g der Ergosterin-maleinsäure werden in dünner Schicht auf dem Boden eines Erlenmeyerkolbens ausgebreitet und in einem Ölbad rasch auf 120° erhitzt, dann langsam auf 180°. Bei 130° beginnt unter Aufschäumen die Wasser-Abspaltung. Es wird so lange (etwa 30 Min.) erhitzt, bis in der Schmelze keine Blasen mehr erscheinen. Nach dem Erkalten wird aus Methanol umkrystallisiert. Man erhält Nadeln, die bei 202° schmelzen und mit dem durch saure Verseifung des Ergosterin-acetat-maleinsäure-anhydrids erhaltenen Stoff identisch sind. Ausb. 80%.

Das Ergosteron-(3)-maleinsäure-anhydrid wird hieraus nach der Vorschrift von Dimroth¹³⁾ durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt. Zur Entfernung saurer Bestandteile wird die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. Durch Ansäuern und Ausäthern kann aus dem Bicarbonat-Auszug eine Ergosteron-maleinsäure isoliert werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester-Aceton bei 188° schmilzt.

4.504 mg Sbst.: 12.420 mg CO₂, 3.712 mg H₂O.

C₃₂H₄₆O₅. Ber. C 75.24, H 9.09. Gef. C 75.21, H 9.22.

Durch Erhitzen auf 210° geht sie unter Wasser-Abspaltung in das oben beschriebene Ergosteron-(3)-maleinsäure-anhydrid über.

Ergosteron⁸⁾.

1 g Ergosteron-(3)-maleinsäure-anhydrid wird zur Abspaltung des Maleinsäure-anhydrids 1¼ Stdn. bei 12 mm auf 220° erhitzt. Nach Entfernung des übergegangenen Anhydrids wird der Rückstand 2 Stdn. bei 0.0005 mm und 220° destilliert. Das durch ein gelbliches Öl verunreinigte Destillat krystallisiert in feinen Nadeln, die aus Aceton-Methanol umkrystallisiert werden und bei 132° schmelzen. Aus 19 g Addukt können auf diese Weise 2.6 g Ergosteron dargestellt werden. Ausb. 18%.

4.330 mg Sbst.: 13.521 mg CO₂, 4.165 mg H₂O.

C₂₈H₄₂O. Ber. C 85.21, H 10.74. Gef. C 85.16, H 10.76.

Die Drehung des Ergosterons, die nach Oppenauer [α]_D: -15.7° beträgt, wird von uns niedriger gefunden.

23.0 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform (l = 1 dm): α: -0.06°. [α]_D²⁰: -0.52° (dargestellt durch thermische Zersetzung).

38.1 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform (l = 1 dm): α: -0.16°. [α]_D²²: -0.84° (dargestellt nach der Methode von Oppenauer).

¹³⁾ B. 69, 669 [1936].

An der Luft färbt sich das Ergosteron langsam gelb.

Durch Adsorption an Aluminiumoxyd kann ein sauerstoffreicheres Produkt gefaßt werden, das bei 183° schmilzt und noch das typische Spektrum eines α,β -ungesättigten Ketons besitzt. Die Analyse zeigt die Aufnahme von etwa 3 Atomen Sauerstoff an.

Beim Erwärmen mit einer methylalkohol. Lösung von Semicarbazid-acetat liefert das Ergosteron ein in feinen Nadeln krystallisierendes Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bei 251° schmilzt.

2.807 mg Sbst.: 7.95 mg CO₂, 2.48 mg H₂O. — 3.224 mg Sbst.: 0.270 ccm N₂ (21°, 742 mm).

C₂₉H₄₅ON₃. Ber. C 77.10, H 10.05, N 9.31. Gef. C 77.24, H 9.88, N 9.49.

Iso-ergosteron.

Die Mutterlaugen des Ergosterons werden im Vak. zur Trockne gedampft. Der Rückstand (7.5 g) wird in 100 ccm hochsiedendem Petroläther (wasserfrei) gelöst und an eine Säule von Aluminiumoxyd (standard. nach Brockmann), deren Länge 21 cm und deren Durchmesser 1.65 cm beträgt, adsorbiert. Das Nachwaschen geschieht mit hochsiedendem Petroläther. Aus den ersten 70 ccm des Filtrats werden 700 mg eines in Nadeln krystallisierenden Stoffes isoliert, der nach dem Umlösen aus Aceton-Methanol bei 110° schmilzt.

2.935, 2.793 mg Sbst.: 9.20, 8.69 mg CO₂, 2.81, 2.69 mg H₂O.

C₂₈H₄₂O. Ber. C 85.21, H 10.74. Gef. C 85.49, 84.86, H 10.71, 10.78.

Zerewitinoff-Bestimmung: 2.152 mg Sbst.: Gef. 0.11 ccm CH₄ (red. Vol. v₀) in Pyridin. Gef. 89% d. Th. für 1 Mol CH₄.

Mittels Semicarbazidacetats wird aus dem Iso-ergosteron ein in Nadeln krystallisierendes Semicarbazon dargestellt. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bei 236°.

2.765 mg Sbst.: 7.80 mg CO₂, 2.42 mg H₂O. — 3.345 mg Sbst.: 0.274 ccm N₂ (22°, 743 mm).

C₂₈H₄₅ON₃. Ber. C 77.10, H 10.05, N 9.31. Gef. C 76.93, H 9.79, N 9.27.

Spaltung des Semicarbazons: 100 mg Iso-ergosteron-semicarbazon werden in 10 ccm Eisessig mit 1 g Oxalsäure 4¹/₄ Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Versetzen mit Wasser wird ausgeäthert. Man erhält aus Aceton-Äther derbe Nadeln, die bei 104° schmelzen. Das Absorptions-Spektrum zeigt ein hohes Maximum bei 275 μ , ein weiteres, jedoch schwaches Maximum befindet sich bei 334 μ .

Umlagerung des Ergosterons in das Iso-ergosteron: 100 mg Ergosteron werden mit 30 ccm 3-proz. absol. methylalkohol. Salzsäure 1¹/₄ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Versetzen mit Wasser wird mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Eindampfen des Äthers erhält man aus Methanol Krystalle, die bei 105° schmelzen und mit dem über das Semicarbazon gereinigten Iso-ergosteron keine Depression ergeben. Das Absorptionsmaximum bei 334 μ ist hier noch viel weniger ausgebildet.

Hydrierung des Ergosterons.

2.4 g Ergosteron werden in Essigester gelöst und in Gegenwart von Palladiumschwarz mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme von 2 Mol.

Wasserstoff geschieht sehr rasch. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloses Öl, das, da es nicht krystallisiert, durch das Semicarbazon charakterisiert wird.

100 mg des Hydrierungsproduktes werden mit einer Lösung von Semicarbazidacetat in Methanol umgesetzt. Das Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bei 238—239°. Es zeigt keine charakteristische Absorption mehr.

4.347 mg Sbst.: 12.172 mg CO₂, 4.188 mg H₂O. — 4.745 mg Sbst.: 0.394 ccm N₂ (20°, 737 mm).

C₂₉H₄₉ON₃. Ber. C 76.42, H 10.85, N 9.22. Gef. C 76.37, H 10.78, N 9.38.

2.3 g des nicht weiter gereinigten Hydrierungsproduktes werden in Essigester mit Platinschwarz als Katalysator hydriert. Es wird ein Mol. Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Essigesters hinterbleibt ein krystalliner Rückstand, der aus Aceton umkrystallisiert wird. Man erhält kleine Rosetten, die bei 162° schmelzen.

4.871 mg Sbst.: 14.968 mg CO₂, 5.084 mg H₂O.

C₂₈H₄₈O. Ber. C 83.92, H 12.09. Gef. C 83.81, H 11.68.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird aus dem Alkohol ein bei 80° schmelzendes Acetat dargestellt.

3.927 mg Sbst.: 11.768 mg CO₂, 3.962 mg H₂O.

C₃₀H₅₀O₂. Ber. C 81.37, H 11.39. Gef. C 81.73, H 11.29.

Das Hydrierungsprodukt gibt eine starke Farbreaktion nach Liebermann. Der Alkohol enthält in geringer Menge mit Digitonin fällbare Anteile.

Das in der vorhergehenden Stufe entstehende Gemisch (2.1 g), das noch fällbare Anteile enthält, wird, ohne einer weiteren Reinigung unterzogen zu werden, in Eisessig gelöst und unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure 3 Tage bei 70° in Gegenwart eines sehr aktiven Katalysators aus Platinoxyd mit Wasserstoff geschüttelt. Danach wird der Eisessig abgedampft. Der ölige Rückstand wird zur Verseifung etwa entstandener acetylierter Produkte 2 Stdn. mit 50 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge gekocht. Der so erhaltene Alkohol schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Methanol bei 161—162°. Er zeigt keine Reaktion nach Liebermann mehr. Die Abtrennung der mit Digitonin fällbaren Bestandteile erfolgt durch Auflösen des Hydrierungsproduktes in möglichst wenig heißem 90-proz. Alkohol und Fällung mit einer heißen 1-proz. alkohol. Lösung von Digitonin. Das Gewicht des Digitonids beträgt 1.22 g; hieraus berechnet sich für die fällbaren Anteile ein Gewicht von etwa 300 mg. Das Digitonid wird nach Schönheimer¹⁴⁾ in heißem Pyridin mit Äther zerlegt. Der durch Spaltung des Digitonids erhaltene Alkohol schmilzt bei 142—143°. Er ist mit dem gewöhnlichen (*trans*-)Ergostanol identisch. Das Filtrat der Digitoninfällung wird im Vak. eingedampft und mit Äther extrahiert. Nach dem Eindampfen des Äthers werden Nadeln erhalten, die aus Äther-Aceton umkrystallisiert werden und bei 139—140° schmelzen. Auch dieser Stoff erweist sich durch den negativen Ausfall der Liebermann-Reaktion als völlig gesättigt.

4.010 mg Sbst.: 12.243 mg CO₂, 4.443 mg H₂O.

C₂₈H₅₀O. Ber. C 83.50, H 12.53. Gef. C 83.27, H 12.40.

25.0 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform (*l* = 1 dm): α: +0.31°. [α]_D²⁰: +24.8°.

¹⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **215**, 59 [1933].

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird aus dem Alkohol ein Acetat dargestellt, das aus Methanol in Blättchen kristallisiert und bei 99° schmilzt.

Das Acetat lieferte schwankende Analysenwerte.

2.632, 3.237, 1.085 mg Sbst.: 7.928, 9.525, 3.225 mg CO₂, 2.781, 3.340, 0.970 mg H₂O.

C₃₀H₅₂O₂. Ber. C 81.00, H 11.79.

Gef. „ 82.15, 80.25, 81.06, „ 11.82, 11.55, 10.00.

Umlagerungsversuch mit Natriumäthylat.

300 mg des Homologen des Epi-koprosterins werden mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol in einem Bombenrohr 5 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Bombeninhalt wird mit Wasser und Äther ausgespült und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Eindampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird in 90-proz. Alkohol gelöst und in der Hitze mit einer 1-proz. Digitoninlösung versetzt. Das ausgefallene Digitonid wiegt 109 mg. Hieraus berechnet sich für die fällbaren Anteile ein Gewicht von etwa 27 mg, was einer Umlagerung von ungefähr 9% des Ausgangsmaterials entspricht. Bei der Spaltung des Digitonids nach Schönheimer wird eine geringe Menge eines Krystallisates erhalten, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 105° schmilzt. Die Acetylierung liefert ein Produkt, das nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 90° schmilzt. Die Aufarbeitung des Filtrats der Digitoninfällung ergibt unverändertes Ausgangsmaterial, das bei 139—140° schmilzt.

286. Ernst Späth und Zofia Jerzmanowska-Sienkiewiczowa: Partialsynthese von Fraxidin und Isofraxidin sowie Synthese eines anderen Abkömmlings des 6.7.8-Trioxy-cumarins (XXXII. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 7. Juli 1937.)

Die Eschenrinde (von *Fraxinus excelsior* L.) hat sich durch unsere Untersuchungen als ein an Cumarinen reiches Pflanzenmaterial erwiesen. Neben dem schon lange bekannten Fraxin (I), welches ein Glucosid des Fraxetins (II) ist¹⁾, haben wir darin kürzlich das Fraxinol (III)²⁾, das Fraxidin (IV)³⁾ und das Isofraxidin (V)³⁾ entdeckt und die Konstitution der drei letztgenannten Naturstoffe aufgeklärt. Sie dürften in der Rinde gleichfalls als Glykoside vorkommen. Während das Fraxinol²⁾ ein Derivat des 5.6.7-Trioxy-cumarins vorstellt und von uns auch synthetisch erhalten worden ist, konnten Fraxetin, Fraxidin und Isofraxidin, die sämtlich Methylierungsprodukte des 6.7.8-Trioxy-cumarins sind, bisher nicht synthetisch gewonnen werden.

¹⁾ Die Konstitution des Fraxetins und des Fraxins wurde von F. Wessely u. E. Demmer (B. **61**, 1279 [1928]; **62**, 120 [1929]) ermittelt.

²⁾ E. Späth u. Z. Jerzmanowska-Sienkiewiczowa, B. **70**, 698 [1937].

³⁾ E. Späth u. Z. Jerzmanowska-Sienkiewiczowa, B. **70**, 1019 [1937].