

5) Asymmetrische Synthese von *d*-Diacetyl-matteucinol (I) aus 2'.4'.6'-Triacetoxy-3'.5'-dimethyl-4-methoxy-chalkon.

0.95 g Triacetyl-chalkon (III) und 25 ccm absol. Alkohol wurden nach Zusatz von 25 mg *d*-Camphersulfonsäure im Einschlußrohr 30 Stdn. auf 110° ($\pm 3^\circ$, Ölbadtemperatur) erhitzt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden mit den aus der Mutterlauge nach Verjagen der Hauptmenge des Alkohols erhaltenen vereinigt und zeigten nach Umlösen aus absol. Alkohol einen Schmp. von 173—173.5°. Ausbeute nach einmaligem Umlösen aus absol. Alkohol: 0.31 g. Die Farbreaktion stimmt mit der des Diacetyl-derivats von *l*-Matteucinol überein. $[\alpha]_D$: +32.1° (0.0323 g Sbst. in 4 ccm Dioxan. $l = 1$, $\alpha = +0.26^\circ$).

Die Schmelzpunkte der opt. aktiven Verbindung und des Racemats waren fast gleich, doch schmolz eine Mischung von 1 Tl. *d*-Diacetat und 8 Tln. *d,l*-Diacetat bei 169—170°.

3.628 mg Sbst.: 8.865 mg CO₂, 1.723 mg H₂O. — 9.5 mg Sbst.: 4.85 ccm 0.01-*n*. NaOH. C₂₂H₂₂O₇. Ber. C 66.3, H 5.5, 2CH₃CO 21.6. Gef. C 66.64, H 5.31, 2CH₃CO 21.66.

57. Takami Noguchi und Minoru Kawanami: Über die Bestandteile der Wurzel von *Angelica glabra* Makino (I. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Pharmazeut. Fachschule Toyama, Japan.]
(Eingegangen am 30. Dezember 1937.)

Die japanische Droge „Byakusi“, die Wurzel einer in Japan einheimischen Umbellifere *Angelica glabra* Makino, findet seit alters als Volksheilmittel gegen Erkältung häufig Verwendung. Nach C. Murayama²⁾ soll sie eine der Angelicasäure ähnliche Säure, und nach W. Sakai³⁾ eine amorphe, von ihm „Angelicotoxin“ genannte, beim Frosche Krampf verursachende Substanz enthalten.

Gelegentlich der Untersuchungen über Inhaltsstoffe der Doldenblütler konnten wir aus dem ätherischen Extrakt dieser Droge zwei neue Stoffe isolieren und glauben die Konstitution des einen, den wir „Byak-Angelicin“ nennen, im wesentlichen aufgeklärt zu haben.

Das Byak-Angelicin bildet schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 117—118° und von $[\alpha]_D$: +24.62° in Pyridin. Auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung durch Titration kommt dem Byak-Angelicin die Bruttoformel C₁₇H₁₈O₇ + H₂O zu. Krystallwasserfrei schmilzt es bei 125—126°. Das Byak-Angelicin besitzt eine Methoxyl- und zwei alkoholische Hydroxylgruppen. Es liefert ein Diacetat vom Schmp. 118—119°, reagiert aber mit den üblichen Carbonyl-Reagenzien nicht.

Während das Byak-Angelicin in kalter verdünnter Kalilauge nicht merklich löslich ist, löst es sich in heißer leicht auf und scheidet sich beim Ansäuern wieder unverändert ab, was das Vorhandensein eines Lactonringes sehr wahrscheinlich macht. Die beiden restlichen Sauerstoffatome des Byak-

¹⁾ V. Mitteil.: Zur Kenntnis der chemischen Bestandteile der Umbelliferen; IV. Mitteil.: Journ. pharmac. Soc. Japan **57**, 196 [1937].

²⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan **14**, 951 [1893] (japanisch).

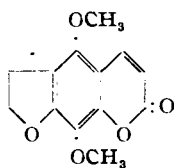
³⁾ Mitt. Medic. Ges. Tokio **31**, 224 [1917].

Angelicins dürften deshalb entweder in Ester- oder Äther-Form vorliegen. Die Bindungsart des einen dieser indifferenten Sauerstoffatome ergab sich aber aus der Tatsache, daß das Byak-Angelicin beim Oxydieren mittels Wasserstoffperoxyds in alkalischer Lösung Furan-dicarbonsäure-(2.3)⁴⁾ vom Schmp. 221° lieferte. Damit ist nicht nur der Beweis für das Vorliegen eines Furanrings, sondern auch für dessen Bindung mit einem größeren Kohlenstoffgerüst erbracht.

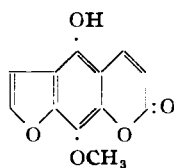
In dem Byak-Angelicin läßt sich ferner eine reaktionsfähige Doppelbindung nachweisen. Wenn man es in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam reduziert, so erhält man eine Säure $C_{17}H_{22}O_8$ vom Schmp. 141°, die sich mit Eisenchlorid grün färbt. Die Entstehung dieser Säure durch Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff und 1 Mol. Wasser erinnert an diejenige von Melilotsäure aus Cumarin. Durch Methylierung dieser Dihydro-oxysäure konnten wir aber keinen kristallisierten Methyläther-methylester bereiten, sondern erhielten ein Dihydro-lacton vom Schmp. 120—122°.

Wie bei anderen natürlichen Cumarinen⁵⁾ konnten wir unter den Oxydationsprodukten dieser Dihydro-oxysäure durch Salpetersäure Bernsteinsäure nachweisen, während dies bei der gleichen Oxydation von Byak-Angelicin nicht der Fall war — ein Beweis, daß dem Byak-Angelicin eine den anderen Furocumarinen ähnliche Konstitution zukommt. Schließlich gelang es uns, festzustellen, daß das letzte Sauerstoffatom einer Ätherbindung angehört, denn wir erhielten nach Späth und Mitarbeitern⁶⁾ bei der Einwirkung von Eisessig auf Byak-Angelicin, dem eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt worden war, ein Phenol vom Schmp. 212°, das beim Methylieren mittels Diazomethans in eine bei 150° schmelzende Verbindung überging, die durch Elementaranalyse, Schmelzpunkt und Mischprobe mit Isopimpinellin (I)⁷⁾ identifiziert wurde.

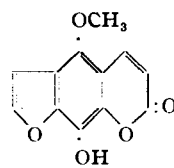
Wir sind aber noch nicht sicher, ob dem obigen Phenol die Konstitution als 5-Oxy-8-methoxy-2'.3':7.6-furo-cumarin (II) oder als 5-Methoxy-8-oxy-2'.3':7.6-furo-cumarin (III) zukommt.



I.



II.



III.

⁴⁾ Y. Asahina u. T. Kariyone, Journ. pharmac. Soc. Japan **38**, 1 [1918]. Nach brieflicher Mitteilung von Hrn. Prof. Dr. Y. Asahina, der für uns die Mischschmelzpunktbestimmung unseres Präparats mit dem reinigen durchgeführt hat, wurde keine Depression beobachtet. Dem genannten Herrn sei für sein freundliches Entgegenkommen herzlichst gedankt.

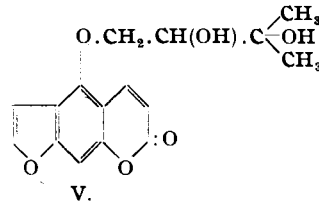
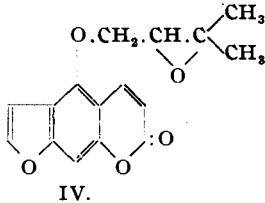
⁵⁾ E. Späth u. K. Klager, B. **66**, 916 [1933]; E. Späth u. H. Holzen, B. **66**, 1137 [1933]; E. Späth u. A. v. Christiani, B. **66**, 1150 [1933]; E. Späth u. O. Pesta, B. **66**, 754 [1933]; E. Späth u. L. Kohovec, B. **66**, 1146 [1933]; E. Späth u. O. Pesta, B. **67**, 853 [1934]; E. Späth u. K. Klager, B. **67**, 859 [1934].

⁶⁾ E. Späth u. K. Klager, B. **66**, 914 [1933]; E. Späth u. H. Holzen, B. **66**, 1137 [1933]; E. Späth u. L. Kohovec, B. **66**, 1146 [1933].

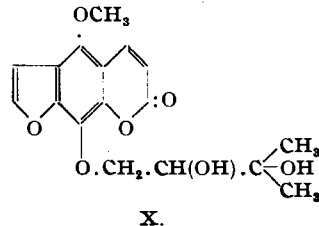
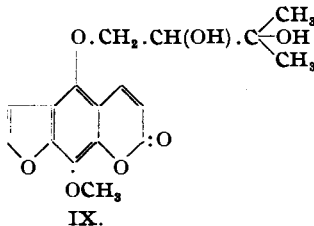
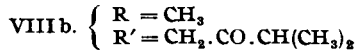
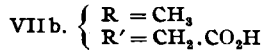
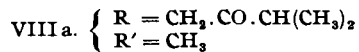
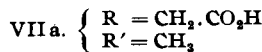
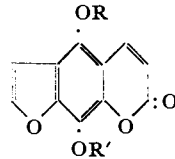
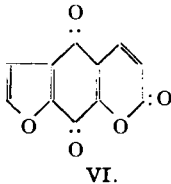
⁷⁾ F. Wessely u. F. Kallab, Monatsh. Chem. **59**, 163 [1933].

⁸⁾ Wir danken Hrn. Prof. Dr. F. Wessely verbindlichst für die gütige Überlassung des Vergleichspräparats. (T. Noguchi.)

Nachdem das Grundskelett des Byak-Angelicins im Sinne der Formel II oder III erkannt worden war, mußte weiter die Struktur des am phenolischen Hydroxyl ätherartig gebundenen Restes $C_5H_{11}O_2$ ermittelt werden. E. Späth und K. Klager⁹⁾ haben die Konstitution von Oxypeucedanin und Oxypeucedanin-hydrat schon endgültig bewiesen. Sie gaben diesem die Formel IV und jenem die Formel V.



Da die Zusammensetzung des Restes $C_5H_{11}O_2$ in Byak-Angelicin mit der des Oxypeucedanin-hydrats übereinstimmt, versuchten wir, die Frage in gleicher Weise wie Späth und Klager⁹⁾ zu entscheiden, indem wir das Byak-Angelicin durch Chromtrioxyd sowie durch Kaliumpermanganat¹⁰⁾ oxydierten. Dabei haben wir im ersteren Falle neben Aceton und Chinon¹¹⁾ (VI) eine Säure, die wir als Byak-Angelicinsäure (VIIa oder VIIb) bezeichnen wollen, und im letzteren α -Oxy-isobuttersäure gewonnen. Ferner wurde durch Erhitzen von Byak-Angelicin mit Phosphorperoxyd in Toluol Anhydro-Byak-Angelicin, $C_{17}H_{16}O_8$ (VIIIa oder VIIIb), das durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd *i*-Buttersäure liefert, gewonnen. Nach diesen Befunden steht fest, daß der ätherartig gebundene Rest ganz wie im Oxypeucedanin-hydrat gebaut ist; für das Byak-Angelicin kommt folglich zwanglos nur eine der beiden Formeln IX oder X in Betracht. Wir behalten uns die Aufgabe vor, zwischen beiden Formeln die Wahl zu treffen.



⁹⁾ B. 66, 914 [1933].

¹⁰⁾ E. Späth u. A. v. Christiani, B. 66, 1150 [1933].

¹¹⁾ H. Thoms u. E. Baetcke, B. 45, 3705 [1912].

Neben dem Byak-Angelicin konnten wir aus dem Ätherextrakt der Wurzel dieser Droge noch einen zweiten Inhaltstoff vom Schmp. 106° isolieren, den wir Byak-Angelicol nennen wollen. Dieser scheint auch ein Furocumarinderivat zu sein. Mit der Untersuchung dieser Substanz sind wir zurzeit noch beschäftigt und hoffen, bald darüber berichten zu können.

Wir möchten Hrn. M. Yosikura, der einen Teil der Elementaranalysen durchgeführt hat, sowie der Nippon Gakuzyutu Sinkokai (Japan. Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung), für finanzielle Unterstützung unsern besten Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung des Byak-Angelicins und des Byak-Angelicols.

Die zerkleinerten Wurzeln von *Angelica glabra* Makino aus der Prov. Yamato wurden mit Äther 5 Tage kalt und dann 2 Tage warm extrahiert. Der Auszug lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers eine dickflüssige Masse, woraus beim Versetzen mit etwa dem gleichen Volumen Äther eine krystallinische Abscheidung erfolgte. Diese wurde abgesaugt, zuerst mit Äther und dann mit Essigester digeriert und der unlösliche Anteil aus Alkohol umkrystallisiert, wobei Byak-Angelicol in Blättchen oder Tafeln in einer Ausbeute von 0.2% erhalten wurde.

Byak-Angelicol schmilzt bei 106° und zeigt in Pyridin die Drehung $[\alpha]_D: +34.77^\circ$. Es ist in Äther und Petroläther unlöslich, in Aceton, Benzol, Essigester und heißem Wasser schwer löslich, in Eisessig, Pyridin und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

Wenn man die ätherische Mutterlauge von Byak-Angelicol eindampft, erhält man eine eigentümlich riechende, braune, dickflüssige Masse, die durch 2-tägige Dampfdestillation in einen flüchtigen und einen nicht flüchtigen Anteil getrennt wurde. Dieser stellt ein dunkelbraunes Öl dar. Durch mehrmaliges Ausziehen mit heißem Wasser erhielten wir daraus das rohe Byak-Angelicin in einer Ausbeute von etwa 0.5%, das in der Kälte mit Äther und Essigester digeriert und aus heißem Wasser oder wäßrigem Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurde. Das so gereinigte Byak-Angelicin bildet schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 117—118°. Ausbeute an reiner Substanz 0.2%. Es ist in Äther und Petroläther unlöslich, in Essigester und Benzol schwer löslich, in Eisessig, Aceton, Chloroform, Alkohol und Pyridin löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. Es ist in Natriumcarbonat und Alkali unlöslich, geht aber beim Erhitzen mit wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge in Lösung und fällt aus dieser durch Ansäuern wieder unverändert aus. Ein Gemisch von Byak-Angelicin mit Byak-Angelicol schmilzt bei 92°. Byak-Angelicin enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 7-stdg. Erhitzen auf 110° im Vak. entfernt wird. Die getrocknete Substanz schmilzt dann bei 125—126°.

0.1624 g Subst., gelöst in Pyridin zu 5 ccm, $\frac{1}{2}$ dm bei 25°, $\alpha_D: +0.40^\circ$, $[\alpha]_D^{25}: +24.62^\circ$.

5.567 mg Subst.: 11.780 mg CO₂, 2.930 mg H₂O. — 1.823 mg Subst.: 1.309 mg AgJ. — 0.0858 g Subst. verbr. 2.47 ccm n_{10} -KOH. — 0.0932, 0.1077 g Subst. verloren 0.0044, 0.0057 g.

C₁₇H₁₈O₇ + H₂O. Ber. C 57.93, H 5.72, CH₂O 8.81, Mol.-Gew. 352.2, H₂O 5.11.

Gef. „ 57.71, „ 5.89, „ 9.49, „ 347.3, „ 4.72, 5.29.

3.203 mg Sbst. (bei 110° i. Vak. getr.): 7.152 mg CO₂, 1.635 mg H₂O. — 2.135 mg Sbst. (bei 110° i. Vak. getr.): 1.473 mg AgJ.

C₁₇H₁₈O₇. Ber. C 61.06, H 5.43, CH₃O 9.26. Gef. C 60.90, H 5.86, CH₃O 9.12.

0.0907, 0.1090 g Sbst. (bei 110° i. Vak. getr.) verbr. 7.65 ccm 7.30 ccm Wjssche Jodlösung. Jod-Zahl 71.28, 84.25; $\bar{m} = 0.99$, $\bar{m} = 1.11$.

Byak-Angelicin-diacetat.

Dargestellt durch Lösen von Byak-Angelicin in Essigsäure-anhydrid und Versetzen mit getrocknetem Natriumacetat. Aus Alkohol umgelöst, bildet es schwach gelbe, viereckige, dicke Tafeln vom Schmp. 118—119°, die mit Byak-Angelicin eine starke Schmelzpunktsdepression gaben. Das Acetat entsteht auch bei 1-stdg. Erhitzen von Byak-Angelicin mit Essigsäureanhydrid.

3.587 mg Sbst.: 7.896 mg CO₂, 1.763 mg H₂O. — 0.0700 g Sbst. verbr. 5.12 ccm n_{D}^{10} -KOH.

C₂₁H₂₂O₉. Ber. C 60.26, H 5.30, Mol.-Gew. 418.2.

Gef. „ 60.05, „ 5.49, „ 409.6.

Acetyl-Bestimmung (n. Pregl): 3.787 mg Sbst.: 1.83 ccm n_{D}^{100} -KOH.

C₁₇H₁₈O₇(OC.CH₃)₂. Ber. CH₃CO 20.57. Gef. CH₃CO 20.79.

Erhitzt man das Diacetat mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge und säuert das Reaktionsprodukt mit Salzsäure an, so scheiden sich schwach gelbe Krystalle aus, die aus heißem Wasser schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 117° bilden und bei der Mischprobe mit Byak-Angelicin keine Depression zeigen.

Reduktion des Byak-Angelicins mit Natriumamalgam.

2 g Byak-Angelicin wurden in 5-proz. Natronlauge in der Wärme gelöst, mit Salzsäure schwach alkalisch gemacht und mit 150 g 3-proz. Natriumamalgam 3 Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Schließlich wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und die schwach violette Lösung vom Quecksilber getrennt, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug hinterließ nach dem Abdampfen ein Öl, das beim Abkühlen erstarrte. Durch Umlösen aus Essigester-Petroläther erhält man farblose Nadelbüschel vom Schmp. 141°. Diese Säure löst sich in Natriumcarbonatlösung, und die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach blaugrün.

3.078 mg Sbst.: 6.525 mg CO₂, 1.865 mg H₂O.

C₁₇H₂₂O₈. Ber. C 57.59, H 6.26. Gef. C 57.82, H 6.78.

Katalytische Hydrierung des Byak-Angelicins.

2 g Byak-Angelicin wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und in Gegenwart von 0.5 g Platinmohr hydriert. In etwa 5 Stdn. wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs im Vak. wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen und die ätherische Schicht mit 5-proz. Sodalösung ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Als Äther-Rest blieb schließlich ein Harz, das aus Essigester-Petroläther Nadeln vom Schmp. 141° lieferte. Die Dihydro-oxysäure zeigte bei der Mischprobe mit der obigen Oxysäure keine Depression des Schmelzpunktes.

Dihydro-Byak-Angelicin: Durch Destillation der Dihydro-oxysäure unter 1 mm wurde ein dickflüssiges Destillat erhalten, das aus Äther-Petroläther weiße Nadeln vom Schmp. 120—122° bildet. Dieser Stoff ist in

Kaliumhydroxyd in der Kälte unlöslich, in der Wärme löslich. Die alkoholische Lösung gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

4.146 mg Sbst.: 9.196 mg CO₂, 2.173 mg H₂O.

C₁₇H₃₀O₇. Ber. C 60.68, H 6.03. Gef. C 60.49, H 5.86.

Oxydation der Dihydro-oxysäure mit Salpetersäure.

0.1 g Dihydro-oxysäure wurde mit 4 ccm Salpetersäure (*d* 1.4) versetzt und einen Tag bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der beim Abdampfen gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst, bei schwach ammoniakalischer Reaktion mit Calciumchloridlösung versetzt, das Filtrat vom Ca-Oxalat mit Salzsäure kongosauer gemacht und ausgeäthert. Der Ätherauszug liefert ein mit Krystallen durchsetztes Öl. Nach dem Trocknen auf Ton wurde mit wasserfreiem Äther digeriert und der unlösliche Anteil aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Farblose Blättchen vom Schmp. 184—185°, die bei der Mischprobe mit Bernsteinsäure vom Schmp. 184—185° keine Depression gaben. Durch Oxydation von Byak-Angelicin mit Salpetersäure konnten wir keine Bernsteinsäure gewinnen.

Oxydation von Byak-Angelicin mit Wasserstoffperoxyd:

Bildung der Furan-dicarbonensäure-(2.3).

3 g Byak-Angelicin wurden in 100 ccm 3-proz. Kalilauge gelöst und mit 50 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei sich die Lösung schwach dunkel färbte. Nach einigem Stehenlassen wurde sie auf dem Wasserbade erwärmt und solange portionsweise mit Wasserstoffperoxyd versetzt, bis das Gemisch hellgelb geworden war, was nach Zugabe von 30 ccm Peroxyd-Lösung in 4—5 Stdn. der Fall war. Dann wurde die Lösung abgekühlt, angesäuert, ausgesalzen und mehrmals mit Essigester ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der zuvor entwässerten Essigester-Lösung verblieb ein brauner Rückstand, der bald krystallinisch erstarrte und beim Umlösen aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle farblose Blättchen vom Schmp. 221° ergab, die sich als identisch mit Furan-dicarbonensäure-(2.3) erwiesen.

5.663 mg Sbst.: 9.662 mg CO₂, 1.306 mg H₂O.

C₈H₄O₆. Ber. C 46.15, H 2.60. Gef. C 46.53, H 2.58.

Dimethylester: Dargestellt durch Behandlung der Säure mit ätherischem Diazomethan. Schmp. 36°.

Spaltung von Byak-Angelicin mit Eisessig und Schwefelsäure:

Bildung von 5-Oxy-8-methoxy-2'.3':7.6-furo-cumarin oder 5-Methoxy-8-oxy-2'.3':7.6-furo-cumarin.

2 g Byak-Angelicin wurden in 40 ccm Eisessig, welche 40 Tropfen konz. Schwefelsäure enthielten, gelöst und 40 Min. erwärmt. Dann wurde das Gemisch in Wasser gegossen, mit Essigester ausgeschüttelt, der Auszug gewaschen und entwässert. Der Essigester-Rückstand liefert ein krystallinisches Pulver (1.5 g). Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bildeten sich schwach gelbe alkalilösliche Nadeln vom Schmp. 212°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

4.013 mg Sbst.: 9.088 mg CO₂, 1.143 mg H₂O. — 2.368 mg Sbst.: 2.364 mg AgJ.

C₁₁H₈O₄(OCH₃). Ber. C 62.07, H 3.47, CH₃O 13.37.

Gef. „ 61.76, „ 3.19, „ 13.19.

Monoacetat: 0.2 g des Phenols versetzte man mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure. Nach einigem Stehenlassen goß man das Gemisch in Wasser und löste die ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol um: Weiße Nadeln vom Schmp. 180°.

2.455 mg Sbst.: 5.471 mg CO₂, 0.811 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₆. Ber. C 61.29, H 3.68. Gef. C 60.78, H 3.70.

Acetyl-Bestimmung: 4.576 mg Sbst. verbr. 1.61 ccm n/100-KOH.

C₁₂H₇O₅(CH₃CO). Ber. CH₃CO 15.69. Gef. CH₃CO 15.14.

Isopimpinellin.

0.6 g des obigen Phenols wurden in 5 ccm Methanol suspendiert und unter Zusatz von ätherischem Diazomethan 30 Min. stehengelassen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 147°. Das durch Sublimieren im Hochvakuum gereinigte Produkt schmolz bei 150° und zeigte bei der Mischprobe mit einer von Hrn. Prof. Fritz Wessely uns übersandten Probe des Isopimpinellins keine Depression des Schmelzpunktes.

2.220 mg Sbst.: 5.185 mg CO₂, 0.822 mg H₂O. — 2.192 mg Sbst.: 4.124 mg AgJ.

C₁₁H₄O₃(OCH₃)₂. Ber. C 63.39, H 4.10, CH₃O 25.21.

Gef. „ 63.70, „ 4.14, „ 24.86.

Diese Substanz ist in Alkalien in der Kälte unlöslich, in der Hitze löslich und wird aus dieser Lösung durch Ansäuern wieder unverändert ausgefällt.

Anhydro-Byak-Angelicin.

1 g Byak-Angelicin wurde in 50 ccm wasserfreiem Toluol gelöst, bei Siedehitze langsam mit 4 g Phosphorpentoxyd versetzt und 10 Min. gekocht. Dann wurde mit viel Äther verdünnt, das Pentoxyd mit Wasser zersetzt, die Äther-Toluol-Lösung mit Lauge ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und das Toluol im Vak. verdampft. Der orangefelbe harzige Rückstand (0.3 g) wurde aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 107°.

2.365 mg Sbst.: 5.572 mg CO₂, 1.003 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.53, H 5.10. Gef. C 64.26, H 4.75.

Oxim: Je 0.2 g entwässertes Natriumacetat und Hydroxylaminhydrochlorid wurden mit 20 ccm absol. Äthanol kurz gekocht und vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert. Die filtrierte Lösung wurde mit 0.2 g Anhydro-Byak-Angelicin 2 Stdn. gekocht, eingengt und mit etwas Wasser heiß versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden 3-mal aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 183° bis 186°.

1.451 mg Sbst.: 0.0597 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₇H₁₇O₆N. Ber. N 4.23. Gef. N 4.76.

Semicarbazon: Eine alkoholische Lösung von 0.1 g Anhydro-Byak-Angelicin wurde mit einer wäßrigen Lösung von 0.1 g Semicarbazidhydrochlorid und 0.2 g Natriumacetat versetzt und auf dem Wasserbade 30 Min. erwärmt. Dann wurde das Gemisch mit etwas Wasser verdünnt

und die ausgeschiedenen Krystalle aus wäbr. Alkohol oder heißem Wasser umgelöst. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 182°.

1.590 mg Sbst.: 0.1548 ccm N (21.7°, 762 mm).

$C_{18}H_{19}O_8N_3$. Ber. N 11.26. Gef. N 11.31.

Die bei 5 Min. langem Erwärmen von 0.1 g Semicarbazon mit 3 ccm konz. Salzsäure erhaltenen Krystalle wurden aus wäbr. Alkohol umgelöst und bildeten schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 107°, die sich als Anhydro-Byak-Angelicin erwiesen.

Oxydation von Anhydro-Byak-Angelicin mit Wasserstoffperoxyd.

1 g Anhydro-Byak-Angelicin wurde in 30 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst, bei Zimmertemperatur mit 140 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt und 5 Tage stengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure gegen Kongorot mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgesalzen, ausgeäthert und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther-Auszug lieferte ein Öl, das mit 0.3 g Phenylhydrazin im Rohr bei 130° 3 Stdn. erhitzt wurde. Das so erhaltene Produkt wurde aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Weiße Schuppen vom Schmp. 140°, die, gemischt mit denen aus synthet. Isobuttersäure-phenylhydrazid, keine Depression des Schmelzpunktes zeigten.

2.202 mg Sbst.: 0.2969 ccm N (22°, 769 mm).

$C_{10}H_{14}ON_2$. Ber. N 15.72. Gef. N 15.79.

Oxydation von Byak-Angelicin mit Chromtrioxyd.

Eine Lösung von 1 g Byak-Angelicin in 20 ccm Eisessig wurde mit 0.5 g CrO_3 in 20 ccm verd. Essigsäure (1:1) versetzt. Nach 2-tägig. Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur waren rotbraune Krystalle ausgefallen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, orangefarbene flache Nadeln vom Zers.-Pkt. 250° bildeten. Ausb. 0.1 g. Diese Substanz ist identisch mit Bergapten-chinon, bzw. Xanthotoxin-chinon, das H. Thoms und E. Baetcke durch Oxydation von Amino-bergapten oder Amino-xanthotoxin mit verd. Schwefelsäure und Natriumdichromat dargestellt haben.

4.442, 4.300 mg Sbst.: 9.958, 9.600 mg CO_2 , 0.892, 0.670 mg H_2O .

$C_{11}H_4O_5$. Ber. C 61.11, H 1.86. Gef. C 61.14, 60.89, H 2.25, 1.74.

Bergapten-hydrochinon: Dargestellt nach der Thomsschen Methode: Hellgrüne lange Nadeln vom Schmp. 275° (Zers.). Das Bergapten-hydrochinon enthält 2 Mol. Krystallwasser, das bei 7-stdg. Erhitzen auf 120° entfernt wird.

44.815 mg Sbst. (lufttrocken), verloren 5.922 mg.

$C_{11}H_8O_5 + 2H_2O$. Ber. $2H_2O$ 14.18. Gef. $2H_2O$ 13.22.

3.956 mg Sbst. (bei 110° i. Vak. getr.): 8.837 mg CO_2 , 1.141 mg H_2O .

$C_{11}H_8O_5$. Ber. C 60.55, H 2.75. Gef. C 60.92, H 3.23.

Diacetyl-Derivat: 0.1 g Hydrochinon wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure einige Min. stengelassen. Danach wurde das gelb gefärbte Reaktionsgemisch in die etwa 10-fache Menge Wasser eingegossen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden getrocknet und aus Alkohol zu schön ausgebildeten Rhomben vom Schmp. 210° umgelöst.

4.605 mg Sbst.: 9.985 mg CO_2 , 1.488 mg H_2O .

$C_{11}H_4O_5(CO.CH_3)_2$. Ber. C 59.58, H 3.33. Gef. C 59.12, H 3.62.

Die Essigsäuremutterlauge der Oxydation mit Chromtrioxyd wurde unter Kühlung mit 50-proz. Kalilauge neutralisiert und dann destilliert. Das Destillat (10 ccm) gab mit einer heißen wäbr. Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid einen krystallinischen Niederschlag, der mit Aceton-*p*-nitrophenylhydrazon keine Schmelzpunktsdepression ergab. Schmp. 148°.

1.430, 1.798 mg Sbst.: 0.2744 ccm N (20°, 757 mm), 0.3400 ccm N (19°, 763 mm).
 $C_9H_{11}O_2N_3$. Ber. N 21.75. Gef. N 22.27, 22.19.

Byak-Angelicinsäure.

3 g Byak-Angelicin in 45 ccm Eisessig wurden mit 1.2 g Chromtrioxyd in wenig Wasser und 30 ccm Eisessig vermischt und einen Tag bei Zimmertemperatur stengelassen. Das ausgefallene Bergapten-chinon wurde abgesaugt, mit Wasser und verd. Schwefelsäure versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen Ätherlösungen wurden durch Ausschütteln mit 5-proz. Natriumcarbonatlösung in einen sauren und neutralen Teil zerlegt. Der erstere wurde angesäuert, ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherauszug lieferte eine gelbbraune Substanz, die aus Methanol in schwach gelben langen Nadeln vom Schmp. 227° kam.

3.530 mg Sbst. (bei 110° i. Vak. getr.): 7.484 mg CO₂, 1.262 mg H₂O. — 0.984 mg Sbst. (bei 110° i. Vak. getr.): 0.802 mg AgJ.

$C_{14}H_{10}O_7$. Ber. C 57.91, H 3.47, CH₃O 10.70.
 Gef. „ 57.82, „ 4.00, „ 10.77.

Methylester: Aus der Säure mit überschüss. Diazomethan in Äther bereitet: Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 167°.

4.133 mg Sbst.: 8.987 mg CO₂, 1.577 mg H₂O. — 0.989 mg Sbst.: 1.545 mg AgJ.
 $C_{13}H_8O_6(OCH_3)_2$. Ber. C 59.19, H 3.98, CH₃O 20.40.
 Gef. „ 59.30, „ 4.27, „ 20.64.

Oxydation von Byak-Angelicin mit Kaliumpermanganat.

3 g Byak-Angelicin wurden in 180 ccm 5-proz. Kalilauge in der Wärme gelöst, mit 200 ccm 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung tropfenweise versetzt und über Nacht stengelassen. Überschüss. Kaliumpermanganat und Mangandioxydhydrat wurden in SO₂-haltigem Wasser gelöst und im Vak. auf etwa 300 ccm eingedampft. Hierauf wurde mit 10-proz. Salzsäure kongosauer, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Calciumchloridlösung zur Beseitigung der Oxalsäure versetzt. Nach dem Abfiltrieren des Calciumoxalats wurde das Filtrat angesäuert, ausgesalzen und im Extraktionsapparat mit Äther 3 Tage extrahiert. Beim Verdampfen der zuvor entwässerten Ätherlösung blieb eine dickflüssige Masse, die beim Sublimieren im Hochvakuum Krystalle lieferte. Diese bildeten aus Petroläther Nadeln vom Schmp. 78°, die bei der Mischprobe mit der synthet. α -Oxy-*i*-buttersäure keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

3.5110 mg Sbst.: 5.962 mg CO₂, 2.413 mg H₂O.

$C_4H_8O_3$. Ber. C 46.20, H 7.70. Gef. C 46.31, H 7.69.