

Zeit im Wasserbade erwärmt, so färbt sie sich bei Zusatz von Alkali schön rot.

3.610 mg Sbst.: 9.640 mg CO₂, 2.380 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.13, H 7.37. Gef. C 72.83, H 7.38.

Monoacetat: Dargestellt durch Kochen von 5 g Tetralin-chinol mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von 5 g Natriumacetat. Farblose Prismen vom Schmp. 81° (aus Äther + Petroläther).

3.555 mg Sbst.: 9.092 mg CO₂, 2.198 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.87, H 6.84. Gef. C 69.75, H 6.91.

5.8-Dioxy-tetralin-diacetat.

5 g Tetralin-chinol werden in 25 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Es tritt zunächst unter Selbsterwärmung Lösung ein, dann Abscheidung der neuen Verbindung. Aus Alkohol umgelöst, bildet diese farblose Prismen vom Schmp. 188°.

3.881 mg Sbst.: 9.630 mg CO₂, 2.352 mg H₂O. — 9.740 mg Sbst.: 7.807 ccm 0.01-n. KOH (Acetyl-Bestimmung).

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 67.71, H 6.50, (CH₃.CO)₂ 34.68.

Gef. „ 67.68, „ 6.78, „ 34.49.

5.8-Dioxy-tetralin.

2 g Diacetat werden mit 10 ccm 10-proz. Salzsäure 1 Stde. gekocht und das Verseifungs-Produkt ausgeäthert. Farblose Prismen vom Schmp. 179—180° (aus Wasser). Eine Mischprobe mit dem aus Tetralin-chinon dargestellten 5.8-Dioxy-tetralin¹²⁾ zeigt keine Schmelzpunkts-Depression.

3.623 mg Sbst.: 9.736 mg CO₂, 2.484 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.13, H 7.37. Gef. C 73.29, H 7.67.

234. Takami Noguchi und Minoru Kawanami: Über die Bestandteile der Wurzel von *Angelica glabra* Makino (II. Mitteil.^{1) 2)}).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Pharmazeut. Fachschule Toyama, Japan.]

(Eingegangen am 28. Mai 1938.]

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir dem Byak-Angelicin, welches wir aus einem ätherischen Extrakt der Wurzel einer in Japan einheimischen Umbellifere *Angelica glabra* Makino isoliert hatten, die Formel I oder II zugeschrieben. Den sicheren Konstitutionsbeweis hat jetzt die Synthese des 5-Methoxy-8-oxy-psoralens (V) erbracht.

Als Ausgangsmaterial diente das schon vor längerer Zeit von H. Thoms und E. Baetcke³⁾ beschriebene Aminobergaptin (IV), welches durch Reduktion von Nitrobergaptin (III) dargestellt wurde. Beim Diazotieren dieses Aminobergaptins erhielten wir das erwartete 5-Methoxy-8-oxy-psoralen (V) vom Schmp. 212°, das bei der Mischprobe mit dem durch Spaltung von Byak-Angelicin mit Eisessig und Schwefelsäure erhaltenen

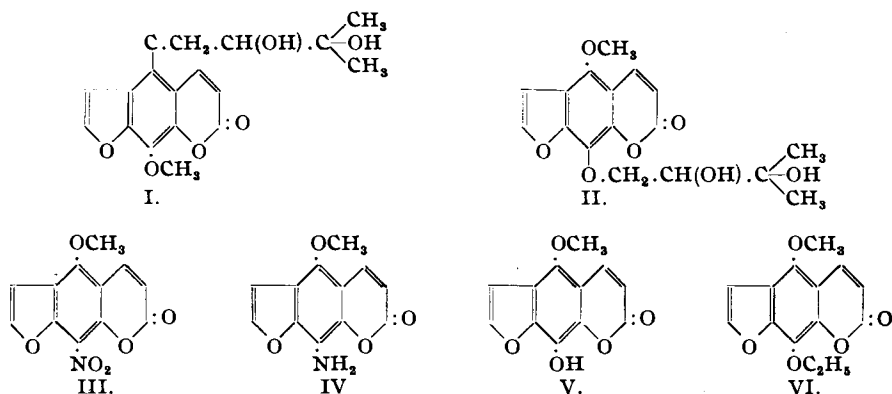
¹²⁾ B. 23, 1132, 1133 [1890].

¹⁾ I. Mitteil.: B. 71, 344 [1938].

²⁾ „Zur Kenntnis der chemischen Bestandteile der Umbelliferen“, VI. Mitteil.; V.: B. 71, 344 [1938].

³⁾ B. 45, 3705 [1912].

Phenol vom Schmp. 212⁰ 1) keine Depression zeigte. Ferner haben wir aus dem letztgenannten durch Äthyliren 5-Methoxy-8-äthoxy-psoralen (VI) vom Schmp. 140—141⁰ erhalten, das sich als identisch mit dem Äthyläther des aus dem Byak-Angelicin dargestellten Phenols erwies. Nach diesen Ergebnissen muß dem Byak-Angelicin die Formel II zukommen.



Beschreibung der Versuche.

5-Methoxy-8-oxy-psoralen (V).

Das Nitrobergapten, welches wir durch Nitrieren⁴⁾ von Bergapten aus *Ligusticum acutilobum*⁵⁾ dargestellt hatten, wurde durch Reduktion mittels Zinns und Salzsäure in das Aminobergapten³⁾ vom Schmp. 198⁰ übergeführt. 0.5 g Aminobergapten wurden dann in 30 ccm 1-n. Salzsäure in der Wärme gelöst und unter Eiskühlung und Rührung tropfenweise mit 3.8 ccm 4-proz. Natriumnitrit-Lösung versetzt. Nach 2-stdg. Stehenlassen wurde das Reaktionsgemisch in 50 ccm Wasser, die 5 ccm Eisessig und 10 ccm Schwefelsäure enthielten, gegossen und mit Essigester ausgeschüttelt. Der Auszug wurde mit Natriumcarbonat-Lösung behandelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Essigester-Rückstand wurde nochmals mit Äther behandelt. Der Äther-Rückstand lieferte eine rotbraune harzige Substanz, die aus verd. Alkohol umkrystallisiert wurde. Es wurden schwach gelbgrüne, alkalilösliche Nadeln vom Schmp. 212⁰ (unt. Zers.) erhalten, die bei der Mischprobe mit dem Phenol, das wir früher bei der Spaltung von Byak-Angelicin mit Eisessig und Schwefelsäure erhalten hatten, keine Depression zeigten.

5.024 mg Sbst.: 11.388 mg CO₂, 1.577 mg H₂O.

C₁₂H₈O₆. Ber. C 62.07, H 3.47. Gef. C 61.82, H 3.51.

5-Methoxy-8-äthoxy-psoralen (VI).

Man versetzt die ätherische Lösung von 5-Methoxy-8-oxy-psoralen mit überschüssigem Diazoäthan in Äther und verdampft nach einigem Stehenlassen. Der Äther-Rückstand bildet beim Umlösen aus verd. Alkohol hell-

⁴⁾ H. Thoms, B. **44**, 3325 [1911].

⁵⁾ T. Kariyone, M. Kanno u. R. Sugino, Journ. pharmac. Soc. Japan. **56**, 113 [1936]; T. Noguchi u. M. Kawanami, Journ. pharmac. Soc. Japan. **57**, 196 [1937].

gelbe Nadeln vom Schmp. 140—141°, die, gemischt mit dem Äthyläther des natürlichen Phenols aus Byak-Angelicin vom Schmp. 212°, keine Depression des Schmelzpunktes zeigten.

3.827 mg Subst.: 9.084 mg CO₂, 1.66 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₅. Ber. C 64.59, H 4.65. Gef. C 64.38, H 4.85.

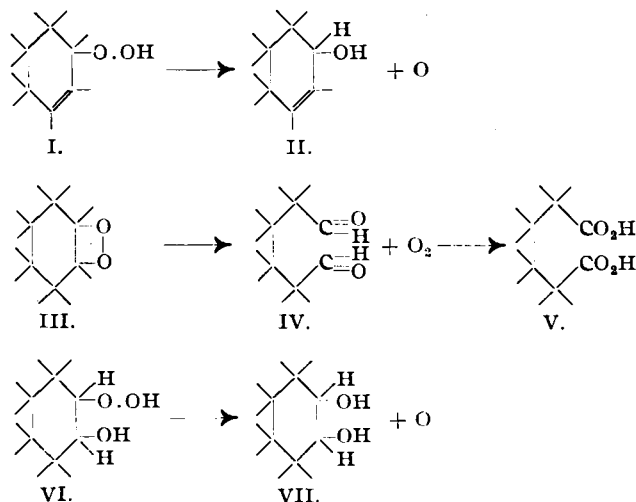
Wir sprechen der Nippon Gakuzyutu Sinkokai (Japan. Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) für finanzielle Unterstützung unseren besten Dank aus.

235. Heinrich Hock und Konrad Gänicke: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen: Über Cyclohexen-peroxyd, insbesondere seine Zersetzung durch Alkalien (II. Mittel.¹⁾).

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 1. Juni 1938.)

In jüngster Zeit ist es H. Hock und O. Schrader²⁾ gelungen, aus Cyclohexen durch Autoxydation mit molekularem Sauerstoff Cyclohexen-peroxyd in größeren Mengen in reinem Zustand herzustellen und seine Eigenschaften, sein grundsätzliches Verhalten bei der Reduktion mit Natriumsulfit sowie bei der Einwirkung von verdünnten Säuren und Alkalien aufzuklären.



Die Reduktion des Peroxyds (I) zu Cyclohexen-(1)-ol-(3) (II) ist ein Beweis für das Vorhandensein eines einseitig substituierten, zur Salzbildung befähigten Wasserstoffperoxydes³⁾, während sich der bei der Zersetzung mit

¹⁾ I. Mittel. vergl. B. 66, 61 [1933].

²⁾ Naturwiss. 24, 159 [1936]; Angew. Chem. 49, 565 [1936]; Öl und Kohle 13, 697 [1937].

³⁾ R. Criegee, A. 522, 84 [1936].