

### 131. Horst Böhme und Gerda Pietsch: Zur Kenntnis des Auraptens.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 20. Februar 1939.)

Vor kurzem konnten wir über die Isolierung eines bisher nicht beschriebenen, krystallinen Bestandteils des bitteren Pomeranzenschalenöls berichten<sup>1)</sup>, den wir bei der Untersuchung des Stearoptens dieses Öls erhielten und für den wir in Analogie zum Citropten<sup>2)</sup> des Citronenöls und zum Bergapten<sup>3)</sup> des Bergamottöls den Namen Aurapten vorschlugen. Die Annahme, daß diese Verbindung, deren Analysendaten auf die Formel  $C_{15}H_{16}O_4$  stimmten, zu den natürlichen Cumarinen gehört, lag nahe und wurde durch ihr chemisches Verhalten bestätigt. Die Verseifung mit alkohol. Kalilauge deutete auf die Anwesenheit einer Carboxylgruppe; die katalytische Hydrierung in Eisessig führte unter Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff zu Dihydro-aurapten, während in alkalischer Lösung außerdem der Lactonring aufgespalten wurde und Dihydro-auraptensäure erhalten wurde, die sich mit konz. Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydieren ließ<sup>4)</sup>. Schließlich legte auch das physiologische Verhalten des Auraptens, das ein starkes Fischgift ist, die Zugehörigkeit zu den natürlichen Cumarinen nahe.

Absolut beweisend waren diese Tatsachen aber noch nicht. Wir beabsichtigten infolgedessen, Aurapten außerdem aufspaltend zu methylieren, um zu der entsprechenden *o*-Methoxy-zimtsäure zu gelangen. Diese Methode ist recht eindeutig und hätte im Verein mit den bisherigen Ergebnissen wohl als endgültiger Beweis angesehen werden können. Zunächst arbeiteten wir nach der Methode von Robertson<sup>5)</sup> und schüttelten eine in der Kälte hergestellte Lösung von Aurapten in überschüssiger Natriummethylatlösung etwa dreißigmal abwechselnd mit kleinen Anteilen von Dimethylsulfat und Natriummethylatlösung. Nach dem Abtrennen, Aufarbeiten und Verseifen erhielten wir eine bei 150° schmelzende Säure, die aber bei der Bestimmung nach Zeisel nur die Anwesenheit einer Methoxylgruppe zeigte, während die gesuchte *o*-Methoxy-zimtsäure neben der bereits im Aurapten vorhandenen Methoxylgruppe eine zweite hätte enthalten müssen. Die Verbrennungsdaten stimmten auf die Formel  $C_{15}H_{18}O_5$ , und da die Säure auch eine deutliche Eisenchloridreaktion gab, hielten wir sie zunächst für die sich vom Aurapten ableitende *o*-Cumarsäure, da die entsprechende Cumarinsäure unter den gewählten Bedingungen den Ring zum Aurapten hätte zurückschließen müssen.

Die gesuchte *o*-Methoxy-zimtsäure sollte nach diesem negativen Ergebnis durch Methylierung mittels Jodmethyls dargestellt werden. Die Lösung von Aurapten in Natriummethylatlösung wurde mit überschüssigem Methyljodid 24 Stdn. stehen gelassen und anschließend noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Aufarbeiten und Verseifen erhielten wir jetzt eine bei 204° schmelzende Säure, die aber bei der Zeisel-Bestimmung auch nur eine Methoxylgruppe zeigte und gleichfalls eine deutliche Eisenchloridreaktion gab. Die Verbrennungsdaten stimmten auch hier auf die Summenformel  $C_{15}H_{18}O_5$ . Die beiden Säuren sind also isomer.

<sup>1)</sup> H. Böhme u. G. Pietsch, Arch. Pharmaz. **1938**, 482.

<sup>2)</sup> E. Schmidt, Arch. Pharmaz. **242**, 288 [1904].

<sup>3)</sup> H. Thoms, B. **45**, 3705 [1912].      <sup>4)</sup> vergl. E. Späth, B. (A) **70**, 87 [1937]

<sup>5)</sup> F. W. Canter u. A. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1931**, 1875.

Wir haben nun zunächst versucht, die Entstehungsbedingungen beider Säuren aus dem Aurapten zu klären. Wir konnten feststellen, daß man die Säure vom Schmp. 150° erhält, wenn man die methylalkohol. Lösung des Auraptens mit der berechneten Menge Natriummethylat versetzt, mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehenläßt und anschließend nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure ohne Anwendung von Wärme aufarbeitet. Die isomere Säure vom Schmp. 204° erhält man hingegen, wenn man die Lösung von Aurapten und Natriummethylat einige Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und dann genau wie oben beschrieben aufarbeitet. Die Annahme lag nach diesen Versuchen nahe, daß beide Säuren im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie stehen, und daß wir es hier mit den der Cumarinsäure bzw. Cumarsäure entsprechenden Stereoisomeren zu tun haben.

Hierfür sprach besonders die Tatsache, daß beide Säuren bei der katalytischen Hydrierung in Eisessig dasselbe Hydrierungsprodukt gaben, das sich durch den Mischschmelzpunkt identisch erwies mit der durch Hydrierung von Aurapten in alkalischer Lösung erhaltenen Dihydro-auraptensäure. Weiter gelang es, die beiden Säuren ineinander umzuwandeln. Die Säure vom Schmp. 150° ging durch Erhitzen mit Natriummethylatlösung auf dem Wasserbad in die isomere Säure vom Schmp. 204° über; dieselbe Umlagerung gelang, wenn die ätherische Lösung der Säure vom Schmp. 150° mehrere Stunden mit Hilfe eines Quecksilberbogens bestrahlt wurde und schließlich auch, wenn man die feste Säure im Ölbad auf ihren Schmp. erhitzte. Alle Befunde stützen somit die Hypothese, daß diese beiden Säuren zueinander im Verhältnis der Cumarin-Cumarsäure stehen. Sie sollen daher im folgenden als *cis*- und *trans*-Auraptensäure bezeichnet werden, wobei wir ihrem Verhalten nach die Säure vom Schmp. 150° als die *cis*-Form, die vom Schmp. 204° als die *trans*-Form ansehen möchten.

Verwunderlich und wohl zum erstenmal beobachtet ist dabei die Tatsache, daß die *cis*-Form keinerlei Tendenz zeigt, den Ring zum Aurapten zurückzuschließen. Normalerweise sind die Cumarinsäuren im freien Zustand ja überhaupt nicht beständig, und es ist sehr erstaunlich, daß die *cis*-Auraptensäure auch bei längerem Stehenlassen in salzsaurer Lösung kein Wasser abspaltet. Ja nicht einmal beim Erhitzen über den Schmp. findet Wasserabspaltung statt: wenn man den Ringschluß durch Destillation der *cis*-Auraptensäure im Hochvakuum zu erzwingen sucht, so erhält man lediglich *trans*-Auraptensäure, die zwischen 160 und 180°/0.007 mm sublimiert.

Auch die durch Hydrierung der beiden isomeren Auraptensäuren oder durch Hydrierung von Aurapten in alkalischer Lösung gewonnene Dihydroauraptensäure zeigt keine Tendenz, in Dihydroaurapten überzugehen. Solche Hydrocumarinsäuren haben allerdings im allgemeinen überhaupt wenig Neigung zur Lactonisierung und schließen gewöhnlich erst bei höherer Temperatur, z. B. bei der Destillation im Vakuum, zu den entsprechenden Dihydrocumarinen zurück<sup>4)</sup>. Die Dihydroauraptensäure hingegen läßt sich im Hochvakuum glatt destillieren und geht nicht unter Wasserabspaltung in Dihydroaurapten über, das wir, wie schon erwähnt, durch Hydrierung von Aurapten in Eisessig erhalten hatten.

Es scheint also, als ob auf Grund sterischer Wirkungen der Ringschluß hier nicht stattfinden kann. Auch die negativen Versuche, durch aufspaltende Methylierung die gesuchte *o*-Methoxy-zimtsäure zu erhalten, dürften den-

selben Grund haben, nämlich die starke Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit des phenolischen Hydroxyls. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir versucht, die isomeren Säuren selbst mit Hilfe von Diazomethan zu methylieren. Aber auch hier erhielten wir nach dem Verseifen des Reaktionsproduktes stets nur die unveränderten Auraptensäuren zurück. Schließlich haben wir noch versucht, die bei der Methylierung gebildeten Ester zu isolieren und erhielten auch von der bei 204° schmelzenden *trans*-Auraptensäure den bei 99° schmelzenden Methylester, dessen Analyse deutlich ergab, daß die phenolische Hydroxylgruppe nicht methyliert worden war<sup>6)</sup>. Bei der *cis*-Auraptensäure vom Schmp. 150° konnten wir den Ester leider nicht analysenrein isolieren — selbst die Destillation im Hochvakuum gab kein kristallines Produkt —, so daß hier von einer Analyse abgesehen wurde.

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich also durch die Annahme einer Cumarinstruktur des Auraptens gut deuten. Da ferner eine Methoxylgruppe nachgewiesen war, so sind bereits die Funktionen von drei der im Aurapten enthaltenen vier Sauerstoffatome festgelegt. Wir haben nun zunächst versucht, die Bindungsart des letzten aufzuklären.

Aliphatische oder aromatische Hydroxylgruppen konnten nicht vorhanden sein, weil bei der Acetylierung des Auraptens stets nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde; auch nach Tschugaeff-Zerevitinoff konnte kein aktiver Wasserstoff nachgewiesen werden.

Dagegen schien die Anwesenheit einer Carbonylgruppe sehr gut möglich, die in 8-Stellung, also in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl, nach den Erfahrungen von Herzig<sup>6)</sup> vielleicht auch für das bemerkenswerte sterische Verhalten verantwortlich gemacht werden konnte. Wir erhielten mit Phenylhydrazin auch ein kristallines Reaktionsprodukt, das aber sehr zersetzlich war und dessen Analysendaten keine Entscheidung darüber ermöglichten, ob die Reaktion unter Wasserabspaltung zum Phenylhydrazon geführt hatte oder ob das erhaltene Produkt eine Anlagerungsverbindung war<sup>7)</sup>. Versuche, ein Oxim zu erhalten, verliefen ergebnislos, desgleichen Versuche, mit Hilfe von Aluminiumisopropylat die u. U. vorhandene Carbonylgruppe zum Alkohol zu reduzieren. Diese von Meerwein<sup>8)</sup> stammende und von H. Lund<sup>9)</sup> ausgearbeitete Methode wäre in unserem Falle ein gutes Reagens auf eine Carbonylgruppe gewesen, da das im Verlauf der Reduktion gebildete Aceton leicht im Destillat nachgewiesen werden kann.

Negativ verliefen auch Versuche, durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung die Anwesenheit eines Furanringes nachzuweisen<sup>10)</sup>, wobei wir lediglich *cis*-Auraptensäure isolieren konnten. Ferner versuchten wir eine u. U. vorhandene ätherartige Bindung des vierten Sauerstoffatoms durch Aufspaltung mit Eisessig, dem eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt war, nachzuweisen<sup>11)</sup>. Wir erhielten dabei eine

<sup>6)</sup> Sterische Hinderungen bei der Methylierung phenol. Hydroxylgruppen sind übrigens schon mehrfach beschrieben worden (z. B. von J. Herzig, B. **27**, 2119 [1894]); sie sind meist durch den Einfluß *ortho*-ständiger Carboxyl- oder Carbonylgruppen bedingt.

<sup>7)</sup> Übrigens kann zuweilen auch das Carbonyl der Lactongruppierung mit Phenylhydrazin reagieren, so daß diese Reaktion auf keinen Fall eindeutig ist. Vergl. z. B. F. v. Hemmelmayr, Monatsh. Chem. **13**, 667 [1892] u. a. m.

<sup>8)</sup> H. Meerwein u. R. Schmidt, A. **444**, 221 [1925].

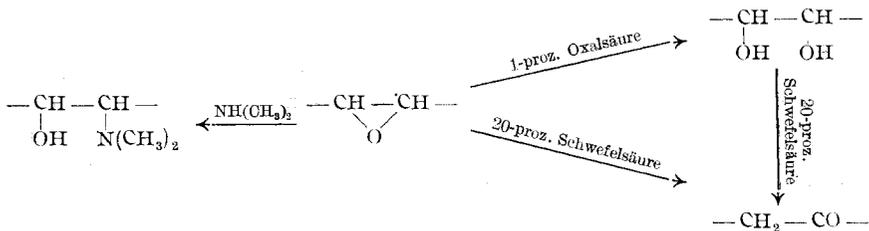
<sup>9)</sup> B. **70**, 1520 [1937]. <sup>10)</sup> F. Wessely, Monatsh. Chem. **59**, 161 [1932].

<sup>11)</sup> F. Späth u. H. Holzen, B. **66**, 1137 [1933].

krystallisierende Substanz, die bei 66° schmolz. Die Verbrennungsdaten zeigten aber, daß bei dieser Reaktion keine Spaltung eingetreten war, sondern daß sich eine Verbindung der Formel  $C_{15}H_{16}O_4$ , also ein Isomeres des Auraptens gebildet hatte.

Diese Verbindung — sie möge im folgenden Iso-aurapten genannt sein — erwies sich nun bei näherer Untersuchung als ein Keton. Insbesondere erhielten wir ein schön krystallisierendes Oxim vom Schmp. 166° bis 167°. Der Gedanke lag infolgedessen nahe, daß das vierte Sauerstoffatom des Auraptens äthylenoxyd-artig gebunden ist, da Äthylenoxyde bekanntlich unter dem Einfluß von Säuren zu Ketonen isomerisiert werden. Um diese Vermutung zu prüfen, haben wir zunächst Aurapten 4 Stdn. mit 20-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht. Auch hierbei konnten wir eine Umlagerung zum Iso-aurapten feststellen. Endgültig beweisend waren aber erst die folgenden Versuche. Es gelang durch Kochen mit 1-proz. Oxalsäurelösung<sup>12)</sup>, die Äthylenoxydbrücke unter Wasseranlagerung zum Glykol aufzuspalten. Wir erhielten Aurapten-hydrat, eine bei 129° schmelzende, optisch aktive Substanz, die bei der Bestimmung nach Tschugaeff-Zerewitinoff die Anwesenheit von zwei aktiven Wasserstoffatomen zeigte. Dieses Auraptenhydrat konnte durch Erhitzen mit Schwefelsäure unter Verlust der optischen Aktivität in Iso-aurapten überführt werden, das bei der Bestimmung nach Tschugaeff-Zerewitinoff keinen aktiven Wasserstoff zeigte.

Ein weiterer Beweis für das Vorliegen einer Äthylenoxydgruppe war schließlich noch die Reaktion des Auraptens mit Dimethylamin<sup>13)</sup> in Benzollösung. Beim Erhitzen auf 150° im Bombenrohr entstand durch Ringöffnung und Anlagerung des Dimethylamins der zugehörige Aminoalkohol, der bei 170° schmolz und optisch aktiv war.



Diese Reaktionen beweisen also eindeutig, daß das vierte Sauerstoffatom im Aurapten äthylenoxydartig gebunden ist<sup>14)</sup>. Gleichzeitig geben sie einen Hinweis auf die für die optische Aktivität verantwortlich zu machenden Atome. Es sind ja sowohl Aurapten, wie Aurapten-hydrat, wie der durch Anlagerung von Dimethylamin erhaltene Aminoalkohol optisch aktiv, während Iso-aurapten inaktiv ist. Bei der Betrachtung der obigen Formulierung des Äthylenoxyds erkennt man sofort, daß dies auch der Fall sein muß, wenn eines oder auch beide Kohlenstoffatome des Äthylenoxyd-ringes Träger der optischen Aktivität sind.

<sup>12)</sup> J. Herzog u. D. Krohn, Arch. Pharmaz. **247**, 570 [1909].

<sup>13)</sup> Fournéau u. Tiffeneau, Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 699 [1908].

<sup>14)</sup> Neuartig und ohne Analogie sind dabei zunächst noch die beschriebenen sterischen Wirkungen, denn es ist bisher noch nie etwas über eine durch Äthylenoxydgruppen bewirkte sterische Hinderung bekannt geworden. Dieses Verhalten soll infolgedessen noch eingehender untersucht werden.

**Beschreibung der Versuche<sup>15)</sup>.****Aurapten.**

Das nach der bereits beschriebenen Methode<sup>1)</sup> aus dem schmierig braunen Pomeranzenöl-Stearopten gewonnene, bei 91° schmelzende Aurapten wurde anschließend mehrmals bei 0.02 mm aus einem Luftbad von 140—150° destilliert, wobei feinste, bei 98° schmelzende Nadeln erhalten wurden.

4.634 mg Sbst.: 11.790 mg CO<sub>2</sub>, 2.600 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.20, H 6.20. Gef. C 69.44, H 6.28.

**cis-Auraptensäure.**

0.5 g Aurapten wurden in 6.2 g 5-proz. Natriummethylat-Lösung gelöst und mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde die gelbe Lösung mit etwas Wasser verdünnt, der Alkohol im Vak. abdestilliert, mit Salzsäure kongosauer gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand bestand aus einer gelben, festen Masse, die sich aus verd. Alkohol oder Benzol umkrystallisieren ließ.

Farblose, rhombische Krystalle, Schmp. 150°,  $[\alpha]_D^{15}$ : +2° (in Alkohol)<sup>15)</sup>. Die Lösung in verd. Alkohol färbte sich bei Zusatz von Eisenchloridlösung rot.

3.165 mg Sbst.: 7.550 mg CO<sub>2</sub>, 1.910 mg H<sub>2</sub>O. — 3.560 mg Sbst.: 3.000 g AgJ.  
C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 64.76, H 6.48, OCH<sub>3</sub> 11.2. Gef. C 65.05, H 6.70, OCH<sub>3</sub> 11.2.

Bestimmung der Carboxylgruppe: 0.1170 g Sbst. verbr. 4.12 ccm *n*/<sub>10</sub>-alkohol. KOH. Ber. 4.21 ccm.

**trans-Auraptensäure.**

0.5 g Aurapten wurden in 6.2 g 5-proz. Natriummethylat-Lösung gelöst und die gelbe Lösung 2—3 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde der Alkohol im Vak. entfernt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure kongosauer gemacht. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei sich ein Teil der Säure aber nicht löste und abfiltriert wurde. Auch der Ätherrückstand krystallisierte beim Reiben durch.

Aus verd. Alkohol farblose Krystalle, die bei 0.007 mm zwischen 160° und 180° sublimierten. Schmp. 204°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +90.4° (in Alkohol)<sup>15)</sup>.

4.045 mg Sbst.: 9.615 mg CO<sub>2</sub>, 2.300 mg H<sub>2</sub>O. — 3.129 mg Sbst.: 2.815 mg AgJ.  
C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 64.76, H 6.48, OCH<sub>3</sub> 11.2. Gef. C 64.83, H 6.36, OCH<sub>3</sub> 11.9.

Bestimmung der Carboxylgruppe: 0.1220 g Sbst. verbr. 4.30 ccm *n*/<sub>10</sub>-alkohol. KOH. Ber. 4.39 ccm.

Methylester: 0.2 g *trans*-Auraptensäure wurden in Essigester gelöst und mit überschüss. Diazomethan versetzt. Nach eintägigem Stehenlassen wurde die Lösung mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrmals aus verd. Methylalkohol und Benzol-Petroläther unkrystallisiert. Weiße Krystalle, Schmp. 99°.

4.490 mg Sbst.: 10.835 mg CO<sub>2</sub>, 2.740 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 65.75, H 6.85. Gef. C 65.84, H 6.83.

<sup>15)</sup> Nähere Angaben s. Dissertat. G. Pietsch, Berlin 1939.

## Dihydro-auraptensäure.

0.07 g *cis*-Auraptensäure wurden in wenigen ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von Palladium-Tierkohle-Katalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Innerhalb weniger Min. war die Wasserstoffaufnahme beendet und 5 ccm aufgenommen (theoret. 5.6 ccm). Es wurde vom Katalysator abfiltriert und im Vak. eingedunstet. Der ölige Rückstand wurde über das Natriumsalz gereinigt; er krystallisierte dann im Verlauf von einigen Tagen durch. Nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin wurden die weißen Krystalle aus einem Luftbad von 160—180° bei 0.007 mm destilliert. Schmp. 99—100°.

0.1 g *trans*-Auraptensäure wurden der gleichen Behandlung unterworfen. Innerhalb weniger Min. waren 9 ccm Wasserstoff aufgenommen (theoret. 8 ccm). Schmp. der aus Benzol-Ligroin erhaltenen weißen Krystalle 99°.

Die Identität der beiden Hydrierungsprodukte miteinander sowie mit der durch Hydrierung von Aurapten in alkalischer Lösung erhaltenen Dihydro-auraptensäure wurde durch Mischschmelzpunkt erwiesen.

3.825 mg Sbst.: 9.045 mg CO<sub>2</sub>, 2.420 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 64.28, H 7.14. Gef. C 64.50, H 7.08.

## Aurapten-Phenylhydrazin-Verbindung.

0.13 g Aurapten wurden in 4 ccm Alkohol gelöst und eine Mischung aus gleichen R.-Tln. Phenylhydrazin und 50-proz. Essigsäure, verdünnt mit der 3-fachen Menge Wasser, zugesetzt. Bald setzte Krystallabscheidung ein. Nach eintägigem Stehenlassen wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und mehrmals aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert.

Schwachgelbe Nadeln, Schmp. 136°. Die nach kurzem Trocknen im Vakuumexsiccator sofort ausgeführten Analysen der sehr zersetzlichen Substanz gaben folgende Werte:

5.482, 4.399, 4.964 mg Sbst.: 14.330, 11.570, 13.080 mg CO<sub>2</sub>, 3.145, 2.515, 2.775 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (Phenylhydrazon). Ber. C 72.00, H 6.34. Gef. C 71.29, H 6.42,

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (Addit. Produkt). Ber. „ 70.40, „ 6.52. Gef. „ 71.73, „ 6.40.

„ „ 71.86, „ 6.26.

## Iso-aurapten.

0.5 g Aurapten wurden unter Rückflußkühlung 4 Stdn. mit 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure gekocht. Es wurde noch heiß vom oben schwimmenden Öl abfiltriert. Nach dem Abkühlen schieden sich aus der Lösung feine, weiße Nadelchen aus, die mit Wasser gewaschen, einen Schmp. 62° zeigten.

Das abgetrennte gelbliche Öl wurde in Chloroform aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgedunstet. Der beim Reiben erstarrende gelbliche Rückstand wurde mehrere Male mit Benzin ausgekocht, wobei sich weiße Krystalle ausschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 66° schmolzen. Das aus der wäßrigen Lösung erhaltene Produkt erwies sich damit identisch.

Feine, weiße Nadeln, Schmp. 66°, leichtlöslich in Pyridin, Chloroform, Eisessig, Äther, Essigester, Benzol und Alkoholen. Die Lösung von 0.9344 g in 20 ccm Alkohol drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nicht.

5.169 mg Sbst.: 13.110 mg CO<sub>2</sub>, 2.820 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.20, H 6.20. Gef. C 69.20, H 6.11.

Oxim: Je 0.2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und entwässertes Natriumacetat wurden mit 20 ccm absol. Alkohol kurz aufgeköcht. Vom ausgeschiedenen Kochsalz wurde abfiltriert und die Lösung mit 0.1 g Isoaurapten 2 Stdn. unter Rückfluß geköcht. Der größte Teil des Alkohols wurde im Vak. abdestilliert und die Flüssigkeit noch heiß mit etwas Wasser versetzt, woraufhin bald Krystallabscheidung eintrat.

Weißer Krystalle (aus verd. Alkohol), Schmp. 166—167°.

4.965 mg Sbst.: 11.915 mg CO<sub>2</sub>, 2.750 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 65.45, H 6.18. Gef. C 65.46, H 6.20.

#### Aurapten-hydrat.

100 ccm 1-proz. wäßr. Oxalsäure-Lösung wurden in der Siedehitze allmählich mit 0.26 g Aurapten versetzt und das Ganze noch ½ Stde. im Sieden belassen, wobei der größte Teil in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde zur trüben Lösung die berechnete Menge Natriumbicarbonat gegeben und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über frisch gegülhtem Natriumsulfat und Verdunsten hinterblieb ein mit wenigen Krystallen durchsetztes Öl, das bald krystallisierte.

Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther weißer Drusen vom Schmp. 128—129°,  $[\alpha]_D^{15}$ : —43.8° in Alkohol<sup>15</sup>).

5.005 mg Sbst.: 11.860 mg CO<sub>2</sub>, 2.930 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 64.76, H 6.48. Gef. C 64.65, H 6.55.

Aktiv. Wasserstoff nach Tschugaeff-Zerewitinoff: 0.1515 g Sbst.: 29.6 ccm CH<sub>4</sub> (22°, 744 mm).

Ber. 24.4 ccm (für 2 akt. H). Gef. 26.8 ccm (reduz.).

Umwandlung in Isoaurapten: 0.1 g Aurapten-hydrat wurde mit 20 ccm 20-proz. Schwefelsäure 5 Stdn. unter Rückfluß geköcht. Nach dem Erkalten wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und über Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbliebene krystalline Rückstand wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 66°, mit Isoaurapten gemischt keine Depression.

#### Anlagerung von Dimethylamin an Aurapten zum Aminoalkohol.

Die Lösungen von 1 g Aurapten in 10 ccm Benzol und 1.5 g Dimethylamin in 3 ccm Benzol wurden vermischt und 5 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Darauf wurden Benzol und überschüss. Dimethylamin abdestilliert. Es hinterblieb ein gelber Krystallbrei, der mit Äther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wurde.

Weißer Krystalle, Schmp. 170°,  $[\alpha]_D^{15}$ : +78.8° (in Alkohol<sup>15</sup>).

5.370 mg Sbst.: 13.215 mg CO<sub>2</sub>, 3.700 mg H<sub>2</sub>O. — 3.359 mg Sbst.: 0.131 ccm N (21°, 766 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.89, H 7.60, N 4.63. Gef. C 67.14, H 7.71, N 4.56.