

Die 4.59 g des ziemlich reinen Psoralens wurden nun in möglichst wenig siedendem Chloroform gelöst und im Eisschrank über Nacht belassen. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle wurden einer langsamen Sublimation bei 0.01 mm und 120⁰ Luftbadtemperatur unterzogen und das Sublimat wieder aus der gerade nötigen Menge siedenden Chloroforms umkrystallisiert. Dieser Prozeß wurde mehrfach wiederholt. Schließlich schmolz das Sublimat bei 166—167⁰ (korr.) konstant.

Aus den Benzolmutterlaugen wurden noch 1.45 g Psoralen gewonnen, indem mehrfach sublimiert und aus Benzol umgelöst wurde. Die Gesamtausbeute beträgt demnach $4.59 + 1.00 + 1.45 \text{ g} = 7.04 \text{ g}$, das sind 2.35% des Ausgangsmaterials. Zum Vergleich mit der Ausbeute von Okahara, der zur Darstellung des Ficusins nicht getrocknete Feigenblätter verwendet, haben wir frische Feigenblätter aus dem botanischen Garten der Wiener Universität auf Gewichtsverlust beim Trocknen untersucht und an dem verwendeten Material einen Trockengehalt von 27% festgestellt. Um die Ficusinausbeute von Okahara mit der von uns erzielten zu vergleichen, muß man daher seine Ausbeute (0.06%) etwa vervierfachen. Die von ihm erhaltene Ausbeute von 0.24% ist nur $\frac{1}{10}$ der von uns erzielten. Das Verfahren von Okahara ist daher vom Standpunkt der Isolierungstechnik gesehen sehr unvollkommen und hat den Hauptteil des Ficusins verloren. Doch wollen wir auf diese Frage, die wir in Japan nicht leicht überprüfen können, kein zu großes Gewicht legen.

Okahara hat angegeben, daß das von ihm erhaltene Dihydroficusin bei 200—201⁰ schmilzt und den von uns erhaltenen Schmp. 204⁰ seinem Ergebnis gegenüber gestellt. Wir haben das früher erhaltene Dihydroficusin neuerlich auf seinen Schmp. überprüft und unsere seinerzeitige Angabe (204⁰) vollauf bestätigt gefunden.

265. Ernst Späth und Friedrich Kuffner: Experimenteller Beitrag zur Theorie der Allyl-Umlagerung.

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

(Eingegangen am 20. Juli 1939.)

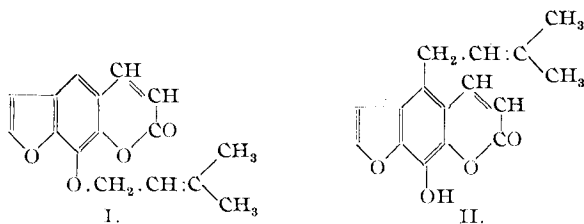
L. Claisen und E. Tietze¹⁾ haben gezeigt, daß die Umlagerung der Allyläther von Phenolen zu *o*-Allyl-phenolen führt, bei denen jedoch nicht das gleiche (α)-Kohlenstoffatom, welches früher an Sauerstoff gebunden war, die Bindung an den aromatischen Kern vermittelt, sondern das endständige, das hier als γ -Kohlenstoff bezeichnet sei. Diese Auffassung haben sie naturgemäß nicht durch das Studium von Verbindungen mit dem einfachen Allylrest beweisen können, wohl aber dadurch, daß sie kompliziertere Reste, wie Cinnamyl und Crotyl in Phenole einführten und die Umlagerung untersuchten. Als Zwischenreaktion nahmen Claisen und Tietze eine „nebenvalenzmäßige“ Bindung des freien Endes der Allylkette an den Kern unter gleichzeitiger Lösung der Bindung vom Phenol-Sauerstoffatom an. Die Umlagerung dieser Art ist bei doppelt *o*-substituierten Phenolallyläthern natur-

¹⁾ B. 58, 275 [1925]; 59, 2344 [1926].

gemäß nicht möglich, doch tritt in solchen Fällen mit annähernd gleicher Leichtigkeit eine Wanderung des Allylrestes vom Sauerstoff an die *p*-Stelle des Kernes ein. Ob auch bei der *p*-Umlagerung der umgelagerte Rest mit einem anderen C-Atom gebunden wird oder ob hier eine einfache Wanderung stattfindet, haben Claisen und Tietze nicht entschieden, doch hielten sie es für „möglich und aus verschiedenen Gründen sogar wahrscheinlich, daß sie alsdann normal verläuft“.

O. Mumm und F. Möller²⁾ haben kürzlich auf breiterer Grundlage die Befunde von Claisen und Tietze bezüglich der *p*-Umlagerung geprüft und vollkommen bestätigt. Nach ihrer Meinung harret die Frage, ob unter diesen Umständen auch ein „Umklappen“ des Allylrestes erfolgt, noch der experimentellen Prüfung und sie haben diese Lücke durch die Umlagerung des *o*-Kresotinsäuremethylester-cinnamyläthers und des entsprechenden Crotyläthers sowie durch die anschließende Konstitutionsermittlung der Umlagerungsprodukte ausgefüllt. Hierbei wurde nachgewiesen, daß die Vermutung von L. Claisen und E. Tietze zu Recht besteht, d. h., daß die anomale Umlagerung, wie sie bei der Wanderung in die *o*-Stellung eintritt, bei der Wanderung in die *p*-Stellung unterbleibt, wenigstens in den untersuchten Fällen. Der gewanderte Rest hängt hier am Benzolkern mit demselben Kohlenstoffatom, das vor der Wanderung der Kette mit dem Phenolsauerstoffatom verbunden war.

Es ist im Zusammenhang mit diesen Fragen von Interesse, daß E. Späth und H. Holzen³⁾ bei einem im Pflanzenreich auftretenden Äther des γ - γ -Dimethylallylalkohols, nämlich beim Imperatorin der Meisterwurz (I), durch kurzes Erhitzen auf 200—210° gleichfalls eine Umlagerung zu einem



phenolischen Isomeren beobachtet haben. Dieses Isomere, Alloimperatorin (II), lieferte gleich dem Imperatorin bei der Ozonisierung Aceton und bei der Oxidation des Hexahydro-alloimperatorins wurde Isocaprinsäure erhalten.

Es ist demnach von E. Späth und H. Holzen schon einige Jahre vor der Arbeit von O. Mumm und F. Möller gezeigt worden, daß der γ - γ -Dimethylallyl-Rest, der wegen der Konstitution des Imperatorins keine *o*-Stelle zur Umlagerung zur Verfügung hatte, bei der Erhitzung dieses natürlichen Coumarins in die *p*-Stellung wandert, indem dasselbe Kohlenstoffatom der Kette mit dem Kern in Verbindung tritt, mit dem ursprünglich die Bindung des Restes an das Phenolsauerstoffatom vermittelt wurde.

²⁾ B. **70**, 2214 [1937].

³⁾ B. **66**, 1137 [1933].