

Eine Bemerkung über den Schmelzpunkt des Psoralens bzw. Ficusins.

Von Kunio OKAHARA.

(Eingegangen am 18. Oktober 1938.)

E. Späth und seine Mitarbeiter haben angegeben,⁽¹⁾ dass der Schmelzpunkt des synthetisierten Psoralens bei 171° liegt und so mit weit höher als der des natürlichen Produktes ist.

Das vom Verfasser aus den Blättern von *Ficus Carica* gewonnene Ficusin ist sicher von ein und derselben Struktur wie Psoralen, aber der Schmelzpunkt jenes Ficusins liegt bei 161–162°.⁽²⁾ Auf seinen Wunsch hin hat der Verfasser Herrn Prof. E. Späth ein Ficusin-Präparat vom Schmelzpunkt 161–162° zugeschickt, welches in der Weise, wie nachher erwähnt wird, rein hergestellt wurde.

Nach E. Späth und seiner Mitarbeitern⁽³⁾ zeigt aber das vom Verfasser zugeschickte Ficusin den Schmelzpunkt 165–166° (in Vakuumröhrchen 166–167°). Wenn man das Ficusin weiter reinigt, schmilzt es bei 168–169° und ergibt bei der Mischprobe mit dem synthetisierten Psoralen keine Schmelzpunktserniedrigung. Infolgedessen dürfte man von der Identität des Ficusins mit dem Psoralen sprechen.

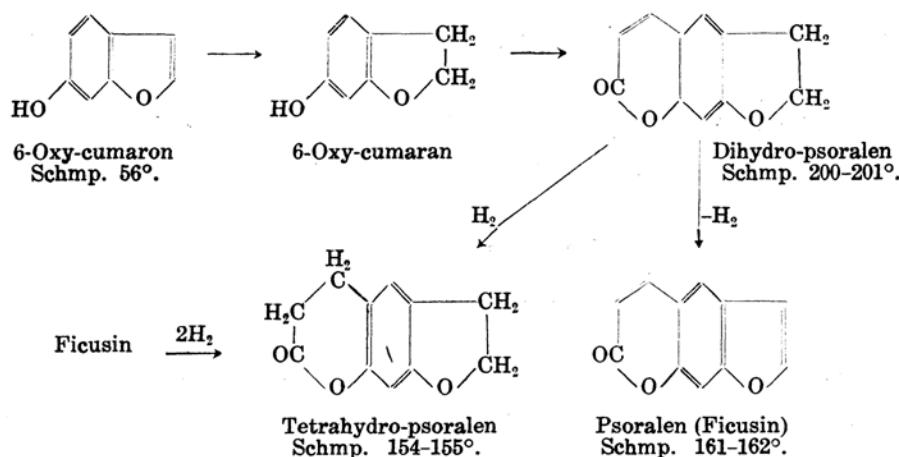
In der Mitteilung über „die Identität von Ficusin mit Psoralen“⁽³⁾ hat Prof. E. Späth meinen Namen in einer Form erwähnt, als ob ich auch sein Mitarbeiter wäre. Vor der Publikation habe ich jedoch keine darauf bezügliche Mitteilung von ihm erhalten. Ich habe ihm lediglich zum Zweck der Mischprobe mein Ficusin-Präparat zugeschickt.

Nun habe ich das frühere Ficusin-Präparat im Hochvakuum sublimiert, zweimal aus Toluol und dann weiter aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt blieb immer bei 161–162°. Infolgedessen habe ich die Experimente der Synthese des Psoralens von E. Späth und seinen Mitarbeitern⁽¹⁾ nachgeprüft. Die Versuche gingen folgenderweise.

(1) E. Späth, B. L. Manjunath, M. Pailer und H. S. Jois, *Ber.*, **69** (1936), 1087.

(2) K. Okahara, dies Bulletin, **11** (1936), 389.

(3) E. Späth, K. Okahara und F. Kuffer, *Ber.*, **70** (1937), 73.



Durch die obige Prüfung wurde es festgestellt, dass E. Späth wohl mit seiner Behauptung über die Identität von Ficusin mit Psoralen recht hat, dass aber seine Angaben über den Schmelzpunkt nicht richtig sein können. Der Schmelzpunkt des Psoralens (des Ficussins) liegt vielmehr bei 161–162°. Die von H. S. Jois und B. L. Manjunath angegebenen Schmelzpunkte von Psoralen⁽⁴⁾ und seinen Derivaten⁽⁵⁾ stimmen mit denjenigen des Verfassers überein.

Beschreibung der Versuche.

Versuch 1. 3.6 g. 6-Oxy-cumaron⁽⁶⁾ (Schmp. 56°) werden in 40 c.c. Alkohol gelöst und unter Zusatz von 1 g. Platinoxyd in Wasserstoffatmosphäre reduziert. Dann wird mit Äther verdünnt, vom Katalysator abfiltriert und zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand geht bei 105–110°/0.001–0.0005 mm. über und ergibt öliges, wohrliechendes Material in einer Menge von 3.1 g. Dieses Material lässt sich nicht krystallisieren, weshalb man es in der im folgenden beschriebenen Weise in das *p*-Nitrobenzoyl-Derivat überführt, das in schönen Krystallen erhalten wird.

Versuch 2. Werden 0.2 g. des obengenannten ölichen Materials in 5 c.c. Pyridin gelöst und mit 0.3 g. *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt, so erhält man beim Erhitzen auf 80° eine gelbe Flüssigkeit. Wird die Reaktionsflüssigkeit bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann mit Wasser versetzt, so scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche abfiltriert und mit Wasser und Natriumcarbonat-Lösung gut ausgewaschen werden.

(4) H. S. Jois, B. L. Manjunath und S. Venkata Rao, *J. Indian Chem. Soc.*, **10** (1933), 41; *Chem. Zentr.*, **104** (1933), II, 77.

(5) H. S. Jois und B. L. Manjunath, *Ber.*, **70** (1937), 434.

(6) A. Sonn und E. Patschke, *Ber.*, **58** (1925), 96; P. Karrer, A. Glattfelder und F. Widmer, *Helv. Chim. Acta*, **3** (1920), 541.

Die aus Aceton umgelösten Krystalle schmelzen bei 161–162°. Ausbeute 0.56 g. (Gefunden: C, 60.88; H, 3.82; N, 4.92. Berechnet für $C_{15}H_{11}O_5N$: C, 61.02; H, 3.76; N, 4.71%).

Die durch Reduktion des 6-Oxy-cumarons gebildete Substanz ist 6-Oxy-cumaran, welches A. Sonn und seine Mitarbeiter⁽⁴⁾ nicht zur Krystallisation bringen konnten, aber nach E. Späth⁽¹⁾ den Schmelzpunkt 61° hat.

Versuch 3. 0.6 g. 6-Oxy-cumaran werden mit 2.4 g. konz. Schwefelsäure und 0.6 g. Äpfelsäure im Ölbad auf 120° bis zum Aufhören des Schäumens erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse mit wenig Wasser versetzt, mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel bis zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Dihydro-ficusin schmilzt bei 200–201°. Ausbeute 0.2 g. (Der Schmelzpunkt des Dihydro-psoralens von E. Späth beträgt 204°⁽¹⁾).

Versuch 4. 30 mg. Dihydro-ficusin werden in 20 c.c. Alkohol gelöst und mit Wasserstoff und Platinoxydkatalysator bei Atmosphärendruck reduziert. Nach Beendigung des Reduktionsvorgangs wird die Lösung filtriert, das Produkt durch Eindampfen gewonnen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 154–155°. Ausbeute 25 mg. Die Mischprobe dieser Krystalle mit Tetrahydro-ficusin⁽²⁾ zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Versuch 5. Wird 0.1 g. Dihydro-ficusin mit 0.5 g. Palladiumschwarz gut vermengt und danach im Ölbad erhitzt, so tritt gegen 140° eine sehr lebhafte Reaktion ein. Man erhitzt das Reaktionsgemisch weiter bis auf 170°, zieht mit Aceton aus, dampft nach dem Filtrieren das Lösungsmittel ab, sublimiert im Hochvakuum, krystallisiert aus Toluol um und erhält so eine Substanz vom Schmelzpunkt 161–162° in einer Ausbeute von 50 mg. Bei der Mischprobe mit Ficusin bemerkt man keine Schmelzpunktserniedrigung.

Bei dieser Dehydrierung bleibt gelegentlich noch unverändertes Dihydro-ficusin zurück, indem die Reaktion ungenügend verläuft und dann das Produkt unscharf gegen 170° schmilzt. Auch kann der Fall einholen, dass das Dihydro-ficusin während der Reaktion sublimiert und an der oberen Wand des Gefäßes krystallisiert. In diesem Fall geht auch die Dehydrierung unvollständig vor sich. Wenn E. Späth davon spricht, dass der Schmelzpunkt des von ihm synthetisierten Psoralens bei 171° ist, so mag es wohl mit Dihydro-psoralen verunreinigt gewesen sein.

Ich schliesse diese Bemerkung, indem ich Herrn Prof. Dr. S. Akabori für seine freundliche Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank ausspreche.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen
Universität zu Osaka.*