

110. Ernst Späth, Norbert Platzer und Hans Schmid: Über die Konstitution des Oroselons (LII. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 20. Mai 1940.)

Im Jahre 1844 isolierten G. Schnedermann und F. L. Winckler¹⁾ aus den Wurzeln von Athamanta Oreoselinum L. (Peucedanum Oreoselinum Mönch) einen krystallisierten Pflanzenstoff, den sie Athamantin nannten und dessen Untersuchung sie in Göttingen durchführten. In dieser bemerkenswerten guten Arbeit erhielten diese Autoren beim Behandeln von Athamantin mit Säuren Valeriansäure und einen zweiten charakteristischen Stoff, den sie Oroselon benannten. Dieser Stoff konnte identisch sein mit dem Oreoselon, das als Spaltprodukt des Peucedanins (aus dem Wurzelstock von Peucedanum officinale L.) erhalten worden war. Wie schon H. Hlasiwetz und H. Weidel²⁾ im Jahre 1874 vermutet hatten, und wie wir in der vorliegenden Arbeit zeigen, sind die Stoffe Oroselon und Oreoselon nicht identisch. Trotzdem wollen wir die einmal gewählten Namen, obwohl sie zu Verwechslungen Anlaß geben können, aufrecht erhalten. Die Konstitution des Oreoselons haben E. Späth, K. Klager und C. Schlösser³⁾ seinerzeit aufgeklärt. Gegenstand der jetzigen Veröffentlichung ist die Ermittlung der Struktur des Oroselons aus Athamantin.

Zur Darstellung des Athamantins wurden die lufttrocknen, fein gemahlenen Wurzeln von Athamanta Oreoselinum L. mit Äther extrahiert und der Auszug aus tief siedendem Petroläther krystallisiert gelassen. Über die nähere Untersuchung des Athamantins werden wir vielleicht später berichten können. Jedenfalls stimmte die Elementaranalyse ungefähr auf die Formel $C_{24}H_{30}O_7$. Bei der Spaltung mit Methylalkohol und Salzsäure zerfiel diese Verbindung in Isovaleriansäure und Oroselon. G. Schnedermann und F. L. Winckler hatten bei dieser Reaktion das Auftreten von Valeriansäure angegeben. Das im Hochvakuum sublimierte Oroselon schmolz bei 188—189°. Die Analysenzahlen stimmten auf die Formel $C_{14}H_{10}O_8$ oder $C_{15}H_{14}O_4$. Die Unterscheidung zwischen diesen Formeln gelang durch aufspaltende Methylierung des Oroselons und des Hexahydrooroselons und Bestimmung des Methoxylgehaltes der isolierten Verbindungen. Diese Ergebnisse sprachen eindeutig für das Vorliegen der Verbindung $C_{14}H_{10}O_8$, die als Bruttoformel des Oroselons angesehen werden muß. Nun wurde auch die Verschiedenheit des Oroselons vom Oreoselon aus Peucedanum officinale L. festgestellt. Zeigen schon die Schmelzpunkte eine Differenz von etwa 14°, so ergibt der Mischschmelzpunkt eine sehr deutliche Erniedrigung; übrigens sind auch die Bruttoformeln durchaus verschieden.

Das Oroselon hat den Charakter eines Lactons. Es ist zunächst in kalter Kalilauge unlöslich, wird aber bei längerer Einwirkung oder beim Erhitzen zu dem gelben Kaliumsalz einer Oxysäure gelöst. Wird diese Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, so entsteht wahrscheinlich intermediär die freie Oxysäure, die aber leicht Wasser abspaltet unter Zurückbildung des Oroselons. Dieses Verhalten im Verein mit der Bruttoformel deutet bereits auf das Vorliegen eines Cumarins, dessen Vorhandensein im Laufe der weiteren Versuche vollkommen gesichert wurde. Durch Behandeln des Oroselons mit Na-Methylat und Dimethylsulfat wurde das Oroselon nach Art der Cumarine

¹⁾ A. 51, 315 [1844]; Bruckners Repert. Bd. 27, 169.

²⁾ A. 174, 67 [1874].

³⁾ B. 64, 2203 [1931]; B. 66, 749 [1933].

aufspaltend methyliert und hierbei die Methyläther-oroselonsäure, eine kompliziertere *o*-Methoxyzimtsäure, gewonnen.

Durch diese Ergebnisse sind 2 Sauerstoffatome des Oroselons als die einer Lactongruppe ermittelt. Das dritte kann nicht in Form einer Hydroxylgruppe vorliegen, da die Bestimmung nach Zerewitinoff negativ verlief. Es kann auch nicht in einer Aldehyd- oder Ketogruppe vorhanden sein, da durch Einwirkung von Semicarbazid-chlorhydrat auf Oroselon keine Reaktion erfolgte. Aus diesen Gründen schlossen wir, daß im Oroselon ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom enthalten sein müsse. Das Oroselon zeigt kein optisches Drehungsvermögen, während Athamantin $[\alpha]_D^{\text{D}}: +96^\circ$ aufweist.

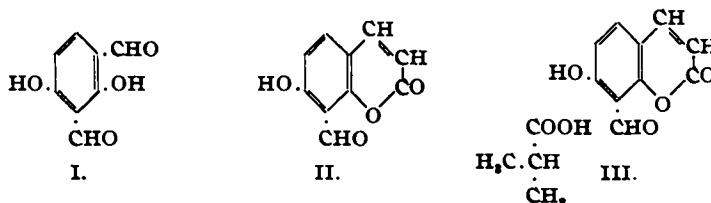
Von Interesse für die Beurteilung der Struktur des Oroselons war die stufenweise durchgeführte katalytische Hydrierung dieser Verbindung. Hierbei wurden sehr rasch 2 H-Atome aufgenommen, während die beiden nächsten H-Atome viel langsamer addiert wurden. Durch Hydrierung bei 40—50° wurden noch 2 weitere H-Atome angelagert und so nacheinander Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydrooroselon als wohldefinierte Verbindungen erhalten. Bei der Oxydation von Dihydro- und Tetrahydrooroselon wurde Isobuttersäure isoliert, die durch das charakteristische Phenylhydrazid gekennzeichnet wurde. Bei der Oxydation des Tetrahydro- und Hexahydrooroselons wurde Bernsteinsäure gebildet, ein Zeichen, daß in diesen Stoffen die Doppelbindung des Pyronringes bereits aushydriert war. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung kann man feststellen, daß die durch Behandeln des Hexahydrooroselons mit Lauge gebildete Oxysäure, die Hexahydrooroselonsäure, nicht mehr eine so stark ausgeprägte Neigung zum Ringschluß zeigt wie die Oroselonsäure. Durch kurzes Behandeln mit Diazomethan liefert sie den bei 72° schmelzenden Ester der Hexahydrooroselonsäure, bei längerer Einwirkung wird auch das Phenolhydroxyl methyliert. Die Hexahydrooroselonsäure geht ebenso wie ihr Ester bei der Destillation im Hochvakuum völlig in das Hexahydrooroselon über, was die Lactonnatur dieser Verbindung weiter kennzeichnet.

Entscheidend für die Aufklärung der Konstitution des Oroselons war schließlich die Ozonisation dieses Stoffes. Bei der Einwirkung eines Über- schusses von Ozon entstand der Resorcindialdehyd-(2.4) (Formel I), den wir schon seinerzeit bei der Ozonisierung des Seselins erhalten hatten. Liegt im Oroselon ein Cumarin vor, so konnte man auf Grund dieses Befundes erwarten, daß bei den Stellen 1 und 2 dieses Dialdehyds der Cumarinkomplex des Oroselons angegliedert ist, während die zweite Aldehydgruppe bei 3 aussagt, daß bei 8 im Cumaringerüst eine Seitenkette vorhanden sein muß. Die Hydroxylgruppe an der Stelle 4 des Dialdehyds läßt den Schluß zu, daß im Oroselon ein Derivat des Umbelliferons (7-Oxy-cumarins) vorliegt. Diese Überlegungen sind nicht ganz streng, denn es könnte auch, wie man leicht sieht, im Oroselon ein Abkömmling des 5-Oxy-cumarins vorhanden sein, der bei 6 oder 8 eine Seitenkette trägt. Denn auch Verbindungen dieser Bauart wären befähigt, bei der energischen Einwirkung von Ozon den Resorcindialdehyd-(2.4) zu liefern. Die Entscheidung in dieser Frage brachte eine milde, mit 1.5 Mol. Ozon vorgenommene Ozonisation des Oroselons, wobei der Umbelliferon-8-aldehyd (7-Oxy-cumarin-8-aldehyd) (Formel II) erhalten wurde. Diesen Stoff hatten E. Späth und M. Pailer⁴⁾ gelegentlich der Synthese des Angelicins synthetisiert. Nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt waren beide Verbindungen identisch.

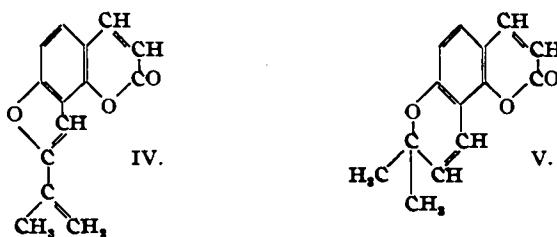
⁴⁾ B. 68, 942 [1935].

Die von uns erhaltenen Resultate erlaubten nunmehr eine Aussage über die Konstitution des Oroselons.

Im Oroselon liegt unbedingt ein Cumarin vor, wie das Auftreten des Umbelliferon-8-aldehyds bei der Ozonisation erweist. An der Stelle 7 dieses Cumarinins ist ein Phenolsauerstoff, der ätherartig mit einem bei 8 angegliederten Rest verbunden ist. Dieser Komplex muß mit Rücksicht auf die Bruttoformel des Oroselons, $C_{14}H_{10}O_3$, 5 Kohlenstoffatome enthalten. Es ist naheliegend, anzunehmen, daß dieselben die gleiche Verknüpfung wie im Prenylrest zeigen, der bekanntlich in verschiedenen natürlichen Cumarienen vorhanden ist. Ein Kohlenstoffatom dieser Gruppierung kommt bei der Bildung des Umbelliferon-8-aldehyds zum Vorschein. Die Lage der übrigen 4 Kohlenstoffatome wird erkennbar, wenn man Dihydro- oder Tetrahydro-oroselon oxydiert, wobei Isobuttersäure erhalten wird. Diese 4 Kohlenstoffatome sind an das C-Atom der Aldehydgruppe des Umbelliferon-8-aldehyds angegliedert, da nur bei dieser Annahme das Auftreten des genannten Aldehyds bei der Ozonisation des Oroselons zu erklären ist. In der Formelgruppe III sind die wichtigsten Abbauergebnisse zur Beurteilung des Aufbaues des Oroselons zusammengestellt, und es erhebt sich die Frage, in welcher Weise diese Spaltstücke zum

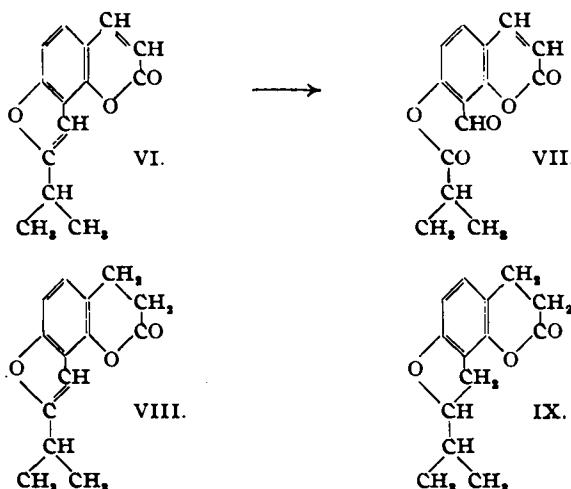


Gesamtskelett des Oroselons vereinigt werden können. Wenn man berücksichtigt, daß das Oroselon drei Doppelbindungen besitzt, die bei der katalytischen Hydrierung abgesättigt werden können, und wenn man die vorstehenden Ergebnisse und Erörterungen bei der Aufstellung der Konstitutionsformel des Oroselons verwertet, so kommt für dieses natürliche Cumarin nur mehr die Formel IV in Betracht.



Das Oroselon (IV) enthält einen substituierten Furanring, während das verwandte Seselin (V) einen Dimethylchromen-Komplex besitzt. Im Laufe unserer Untersuchung wurde bald klar, daß im Oroselon kein direkter Abkömmling des Seselins vorliegen konnte, weil die völlig hydrierten Derivate dieser beiden Cumariene nicht identisch waren und daher bei beiden Stoffen verschiedene Bauprinzipien vorliegen mußten. Auch wäre bei einer Verbindung vom Typus des Seselins das Unterbringen einer dritten Doppelbindung nicht möglich gewesen.

Nunmehr sind wir auch imstande, über die Struktur der Hydroverbindungen des Oroselons genaueres auszusagen. Bei der katalytischen Hydrierung des Oroselons wird zunächst die in der Seitenkette $\text{CH}_3\text{C}:\text{CH}_2$ befindliche Doppelbindung aushydriert, so daß dem Dihydrooroselon die Formel VI zukommt. Diese Annahme wird durch das Auftreten von Isobuttersäure und von Umbelliferon-8-aldehyd bei der Ozonisation des Dihydrooroselons bewiesen. Das Tetrahydrooroselon hat die Konstitution VIII, weil bei der Oxydation dieses Stoffes Isobuttersäure und Bernsteinsäure entstehen. Das Hexahydrooroselon schließlich kann nur noch die Struktur IX besitzen.



Die Ozonisationsergebnisse des Dihydrooroselons zeigen in schönster Weise die Richtigkeit unserer Oroselonformel IV, namentlich bestätigen sie das Vorliegen eines substituierten Furanringes. Man kann sich nämlich gut vorstellen, daß bei der Ozonisierung des Dihydrooroselons (VI) als Zwischenprodukt die Verbindung VII entsteht, die bei der Hydrolyse in Isobuttersäure und Umbelliferon-8-aldehyd gespalten wird. Die konjugierten Doppelbindungen des Oroselons lassen auch verständlich erscheinen, daß diese Verbindung bei der Einwirkung von starken Säuren oder beim Erhitzen verharzt.

Es ist zu erwarten, daß man Stoffe vom Bau des Oroselons und seiner Hydroabkömmlinge im Pflanzenreich noch öfter auffinden wird.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Oroselons und Eigenschaften dieses Stoffes.

4.0 g getrocknetes Athamantin wurden mit 50 ccm Methylalkohol und 25 ccm rauchender Salzsäure $1\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach wenigen Minuten schied sich an den Gefäßwänden eine weiße, krystalline Fällung ab, die Oroselon vorstellt. Hierauf wurde die Isovaleriansäure, bzw. ihr Methyl-ester mit Wasserdampf in eine Vorlage, die 10 g Ätzkali und 50 ccm Methylalkohol enthielt, destilliert. Nach dem Übertreiben von 300 ccm Flüssigkeit wurde die Destillation unterbrochen. Die alkalische Lösung des Destillates wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, der Methylalkohol durch Abdestillieren entfernt, unter Eiskühlung angesäuert und die freie Säure mit Wasser über-

getrieben. Das wäßrige Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, mit wenig Salzsäure versetzt und mit wenig Äther im Extraktor ausgezogen. Der Extrakt wurde bei 45° Badtemperatur im Röhrchen eingedampft und die zurückgebliebene Isovaleriansäure bei 10 mm und 90—100° Luftbadtemperatur destilliert. Ausb. 1.425 g, ber. 1.898 g, wenn Athamantin die Formel $C_{24}H_{30}O_7$ hat und bei der Spaltung desselben 2 Mol. Isovaleriansäure gebildet werden. Die Isovaleriansäure wurde als Phenylhydrazid charakterisiert. Die Säure wurde mit der doppelten der berechneten Menge frisch destillierten Phenylhydrazins im Vakuum in Xyldampf 2 Stdn. auf 140° erhitzt. Dann wurde das überschüssige Phenylhydrazin bei 1 mm und 100° Luftbadtemperatur abdestilliert und das Phenylhydrazid selbst bei 0.01 mm und 100—120° Luftbadtemperatur übertrieben. Nach 2-maligem Umlösen aus Äther-Petroläther schmolz die reine Verbindung bei 109—110° und gab mit *N'*-Isovaleryl-*N*-phenylhydrazin keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Das bei der Spaltung des Athamantins ausgeschiedene Oroselon wurde abgesaugt und getrocknet. Ausb. 2.17 g, ber. 2.10 g unter Annahme der Formel $C_{14}H_{10}O_8$. Der Schmelzpunkt des Oroselons lag nach dem Umlösen aus Alkohol und nach der Sublimation bei 0.01 mm und 140—150° Luftbadtemperatur bei 188—189° im Vakuumröhrchen.

3.593, 3.409 mg Sbst.: 9.780, 9.285 mg CO_2 , 1.485, 1.385 mg H_2O .

$C_{14}H_{10}O_8$. Ber. C 74.31, H 4.46.

$C_{10}H_{14}O_4$. Ber. C 74.48, H 4.61. Gef. C 74.24, 74.28, H 4.62, 4.55.

Das Oroselon bildet gelblich-weiße Krystalle, die in kaltem Äthylalkohol schwer, in heißem leichter löslich sind. Sublimiert man das rohe Oroselon im Hochvakuum, so verbleibt ein amorpher hoch siedender Rückstand, der vielleicht ein Polymerisationsprodukt des Oroselons vorstellt. Läßt man reines Oroselon lange Zeit liegen, so tritt bei der Sublimation gleichfalls ein hoch siedender Rückstand auf, während das vollkommen reine Produkt bei der Resublimation fast unverändert übergeht. Dieses Verhalten des Oroselons läßt auf das Vorhandensein von Doppelbindungen schließen. Das Oroselon ist optisch inaktiv, während das Athamantin optische Aktivität aufweist.

α_D^{25} : +4.00° (in Methylalkohol; c = 4.17); $[\alpha]_D^{25}$: +96°.

Das Oroselon zeigt das Verhalten eines Lactons. In kalter verd. Kalilauge ist es zunächst fast unlöslich. Bei längerer Einwirkung, rascher beim Erwärmten löst es sich mit gelber Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Versetzen mit verd. Salzsäure unverändert ausgefällt. Die hierbei gebildete Oxysäure geht wieder rasch in das Lacton über. Dieses Verhalten im Verein mit der Bruttoformel ließ auf das Vorliegen eines Cumarin schießen.

Im Einklang damit konnten wir das Oroselon aufspaltend methylieren. 2 g Oroselon wurden in 20 ccm Natriummethylatlösung (5 g Na auf 100 ccm) unter schwachem Erwärmen gelöst, erkalten gelassen und sodann 12.24 ccm der Na-Methylatlösung und 2.52 ccm frisch destilliertes Dimethylsulfat unter Umschwenken zugefügt. Nun wurde abwechselnd 27-mal je 12.24 ccm Na-Methylatlösung und 2.52 ccm Dimethylsulfat eingetragen. Zum Schluß wurden noch 18 ccm Na-Methylatlösung zugefügt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde hierauf mit Wasser verdünnt, der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert und die zurückgebliebenen Lösung nach dem Versetzen mit Salzsäure mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand wurde mit einer Lösung von 2 g KOH in 30 ccm Methylalkohol unter Erwärmen gelöst und die mit Wasser versetzte Lösung

durch teilweises Abdestillieren im Vakuum von Methylalkohol befreit. Die wäßrig-alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure 1:1 angesäuert und sodann mit Äther ausgeschüttelt. Die abgetrennte Ätherlösung wurde so oft mit kleinen Mengen 1-proz. wäßriger Kalilauge ausgeschüttelt, als noch Säure ausgezogen wurde. Die vereinigten, mit Salzsäure angesäuerten wäßrigen Flüssigkeiten wurden mit Äther ausgeschüttelt und so die rohe Methyläther-oroselon-säure erhalten. Sie krystallisierte aus Methylalkohol und schmolz bei 223° unter Blasenbildung im Vakuumröhren.

3.163, 2.836 mg Sbst.: 2.83, 2.535 mg AgJ.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. CH_3O 12.02. Gef. CH_3O 11.82, 11.81.

Ber. Mol.-Gew. 258.1. Gef. Mol.-Gew. 262.5, 262.7.

Das Oroselon zeigte keine Reduktionswirkung, als man es in alkohol. $AgNO_3$ -Lösung eintrug und mit wenig Ammoniak versetzte. Weder beim mehrstündigen Stehenlassen noch beim Erwärmen trat Abscheidung von metallischem Silber ein.

Mit Semicarbazid-chlorhydrat erfolgte keine Reaktion, wodurch die Anwesenheit einer Aldehyd- oder Ketogruppe ersichtlich wurde.

Hydroderivate des Oroselons.

Dihydrooroselon: 1.3 g Oroselon wurden mit 0.5 g 25-proz. PdTierkohle in 20 ccm Eisessig bei 18° mit Wasserstoff geschüttelt. In 15 Min. war die für die Absättigung einer Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wurde mit reichlich Äther versetzt, filtriert, zuerst mit Wasser und dann mit wäßriger $KHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt, um die Essigsäure zu entfernen. Die ätherische Lösung wurde in einem Sublimationsröhren eingedampft und der Rückstand der Hochvakuumdestillation unterzogen. Bei 150—160° Luftbadtemperatur und 0.01 mm destillierte eine farblose Flüssigkeit über, die rasch erstarnte. Durch Umlösen aus Methylalkohol-Wasser wurden Krystalle erhalten, die bei 142° schmolzen.

3.900 mg Sbst.: 10.510 mg CO_2 , 1.775 mg H_2O .

$C_{14}H_{12}O_3$. Ber. C 73.65, H 5.30. Gef. C 73.50. H 5.09.

Tetrahydrooroselon: 2.0 g Oroselon wurden bei Anwesenheit von 0.5 g 25-proz. PdTierkohle in 24 ccm Eisessig im Wasserstoff hydriert. Nachdem in kurzer Zeit die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden war, verlangsamte sich die Aufnahme beträchtlich. Es wurde jedoch bei Zimmertemperatur so lange geschüttelt, bis auch das zweite Mol. Wasserstoff addiert worden war. Nun wurde mit reichlich Äther versetzt und ähnlich wie beim vorherigen Versuch aufgearbeitet. Das Hydrierungsprodukt wurde bei 0.01 mm und 130—140° Luftbadtemperatur destilliert. Die so erhaltene Verbindung schmolz bei 53° und wog 1.13 g. Durch Umlösen aus Petroläther und neuerliche Destillation wurde der Schmp. auf 60—62° erhöht. Es lag in dieser Verbindung das Tetrahydrooroselon vor.

Bei der Oxydation des Tetrahydrooroselons entsteht Isobuttersäure. 0.87 g Tetrahydrooroselon wurden mit 50 ccm 5-proz. wäßriger Kalilauge mehrere Stunden am Rückflußkübler erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten war. Nun wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt, auf 15° abgekühlt und unter ständigem Rühren der Lösung 1-proz. $KMnO_4$ eingetragen. Nach

dem Zufügen einer Menge von KMnO_4 , die 13 Sauerstoffatome entsprach, blieb die Rotfärbung der Lösung durch einige Stunden bestehen. Hierauf wurde die Lösung erhitzt, vom Braunstein durch Absaugen getrennt und der auf der Nutsche befindliche Braunstein mit heißem Wasser nachgewaschen. Die mit 1 g Ätzkali versetzte Lösung wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt, mit Salzsäure angesäuert, sodann mit NH_3 schwach alkalisch gemacht und die vorhandene Oxalsäure durch CaCl_2 gefällt. Die klar filtrierte Lösung wurde wieder mit Salzsäure angesäuert und mit möglichst wenig Äther extrahiert. Der Rückstand wurde durch Destillation bei 10 mm in mehrere Fraktionen zerlegt. Ein Vorlauf ging bei 60—100° über und wurde durch Eiskühlung völlig kondensiert. Eine Mittelfraktion destillierte bei 0.01 mm und 80—120° Luftbad, wurde aber nicht näher untersucht. Die dritte Fraktion sublimierte im Hochvakuum bei 130° Luftbadtemperatur und wurde aus Äther umkristallisiert. Die Verbindung schmolz bei 183° und gab mit Bernsteinsäure keine Depression des Schmelzpunkts. Der Vorlauf wurde mit 0.2 ccm frisch destilliertem Phenylhydrazin 2 Std. im Vakuumröhren auf 140° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Phenylhydrazins ging bei 0.03 mm und 100—120° Luftbadtemperatur das Säure-Phenylhydrazid über, das nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther und neuerlicher Fraktionierung im Hochvakuum bei 136—137° schmolz und mit dem synthetisch dargestellten *N'-Isobutyryl-N-phenylhydrazin* (Schmp. 139°) keine Erniedrigung des Schmelzpunktes gab.

Hexahydrooroselon: 0.5 g Oroselon wurden mit 0.2 g 25-proz. Pd-Tierkohle in 10 ccm Eisessig unter zeitweiligem Erwärmen auf 40—50° hydriert. Nachdem die für die Absättigung von 3 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden war, kam die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei den früheren Versuchen. Das Hydrierungsprodukt ging bei 130—140° Luftbadtemperatur und 0.01 mm über und schmolz nach dem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser bei 98°. Ausb. 0.422 g.

3.292 mg Sbst.: 8.750 mg CO_2 , 2.070 mg H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. 72.37, H 6.95. Gef. C 72.49, H 7.03.

Das Hexahydrooroselon ist ebenso wie die übrigen Hydroverbindungen des Oroselons und wie diese Verbindung selbst in verd. wäßriger Kalilauge zunächst nicht löslich. Beim längeren Stehenlassen oder schneller beim Erhitzen tritt Lösung unter Bildung des K-Salzes der entsprechenden Oxsäure ein. Säuert man mit kalter verd. Salzsäure an, so geht die dem Oroselon entsprechende Oxsäure unter Wasserabspaltung wieder in das Ausgangslacton über. Das Hexahydrooroselon gibt aber eine weitaus beständigere Hexahydrooroselonsäure, deren Reinigung man durchführen kann, indem man sie in Äther löst und diese Lösung mit 1-proz. wäßriger Kalilauge durchschüttelt. Die Hexahydrooroselonsäure geht nahezu quantitativ in die wäßrige Schicht über und kann durch Ausschütteln der mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit Äther gewonnen werden. Destilliert man die Hexahydrooroselonsäure im Hochvakuum, so erhält man ein bei 98° schmelzendes Produkt, das wieder Hexahydrooroselon vorstellt.

Um den Ester der Hexahydrooroselonsäure zu gewinnen, wurden 0.7 g Hexahydrooroselon in 20 ccm 5-proz. wäßriger Kalilauge unter Erwärmen gelöst, die erkalte Lösung mit Wasser verdünnt, mit verd. Salz-

säure angesäuert und sogleich mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit festem NaCl getrocknet, vorsichtig auf ein Volumen von etwa 60 ccm eingeengt und mit überschüssigem Diazomethan durch 3 Min. zur Reaktion gebracht. Das nicht verbrauchte Diazomethan wurde durch verd. Salzsäure zersetzt, die Ätherlösung mit Wasser und sodann mit 1-proz. Sodalösung durchgeschüttelt, um u. U. vorhandenes Ausgangsmaterial zu entfernen. Der Äther wurde eingedampft und der Rückstand aus tiefsiedendem Petroläther 2-mal umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 72—73°.

3.015 mg Sbst.: 2.748 mg AgJ. — 3.914 mg Sbst.: 2.63 ccm n_{15}^{20} -Na₂S₂O₃ (Vieböck).
C₁₈H₂₀O₄. Ber. CH₂O 11.74. Gef. CH₂O 12.04, 11.58.

Dieser Ester ging bei der Destillation im Hochvakuum wieder in das Hexahydrooroselon über.

Durch 1- bis 2-tägig. Einwirkung von Diazomethan auf den in absolutem Methylalkohol gelösten Ester der Hexahydrooroselonsäure wurde auch die phenolische Hydroxylgruppe methyliert. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei mäßiger Temperatur abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen und diese Lösung zur Entfernung von Ausgangsmaterial mehrfach mit 10 ccm einer 1-proz. wäßrigen Kalilauge ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, im Kugelrörchen eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 0.01 mm und 120—130° Luftbadtemperatur ging eine ölige Flüssigkeit über, die keine Neigung zum Krystallisieren zeigte.

3.927 mg Sbst.: 4.91 ccm n_{15}^{20} -Na₂S₂O₃ (Vieböck).
C₁₈H₂₂O₄. Ber. CH₂O 22.30. Gef. CH₂O 21.55.

Das Hexahydrooroselon enthielt keine freie Hydroxylgruppe, wie das Ergebnis der Behandlung mit Essigsäureanhydrid erwies. 0.1 g Hexahydrooroselon wurde mit 1 ccm Essigsäureanhydrid im Kugelrörchen 3 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Nun wurde bei 10 mm das Essigsäureanhydrid durch schwaches Erwärmen entfernt und der Rückstand bei 0.01 mm und 130—140° Luftbadtemperatur überdestilliert. Das Produkt erstarrte krystallin, schmolz bei 97° und war nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Hexahydrooroselon identisch.

Die Oxydation des Hexahydrooroselons mit Salpetersäure führte zur Bildung von Bernsteinsäure, was für das Vorhandensein eines Hydrocumarins sprach. 0.1 g Hexahydrooroselon wurde mit 5 ccm Salpetersäure (d 1.4) 24 Stdn. bei 20° und hierauf 8 Stdn. auf dem Wasserbade behandelt. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, dann auf dem Wasserbad völlig zur Trockne gebracht und der erhaltene Rückstand bei 0.01 mm sublimiert. Nach einem Vorlauf ging eine weiße Verbindung bei 130—140° Luftbadtemperatur über, die nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt Bernsteinsäure vorstellte.

Oxydationsversuche an Oroselon.

Die Oxydation des Oroselons in alkalischer Lösung mit H₂O₂ ließ erkennen, daß ein nicht substituiertes Furocumarin in dieser Verbindung nicht vorliegen kann, da bei dieser Umsetzung keine Furan-dicarbonsäure-(2.3) auftrat. Bei der Oxydation des Oroselons und der Methyläther-oroselon-

säure mit Kaliumpermanganat wurden wohl geringe Mengen von Abbauprodukten gewonnen, deren Identifizierung aber (abgesehen von Oxalsäure) zunächst nicht gelang. Auch die Kalischmelze lieferte keine erfreulichen Ergebnisse. Viel besser kamen wir zum Ziel, als wir Oroselon mit Ozon behandelten, das eine Mal mit einem beträchtlichen Überschuß, das andere Mal mit 1.5 Mol. Ozon.

Ozonisierung des Oroselons zum Resorcin-dialdehyd-(2.4): 0.1564 g sublimiertes Oroselon vom richtigen Schmelzpunkt wurden in 8 ccm reinem Chloroform gelöst und unter Eiskühlung 1.8 l Ozon-Sauerstoffgemisch mit einem Gehalt von 5.5% Ozon, das sind 6.39 Mol. Ozon, durchgeleitet. Aus der Lösung schieden sich voluminöse farblose Krystalle ab. Nun wurde mit Wasserdampf destilliert, bis 800 ccm Flüssigkeit übergetrieben worden waren. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, 3-mal mit etwa 60 ccm Äther ausgezogen und die vereinigten ätherischen Lösungen mehrmals mit 2-proz. wäßriger Kalilauge ausgeschüttelt, wobei eine Gelbfärbung auftrat. Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden sofort mit Salzsäure (1:1) angesäuert, die Lösung mit Salz gesättigt und wieder mit Äther ausgezogen. Der mit NaCl getrocknete Äther wurde in einem Sublimationsröhrrchen verdampft und der erhaltene Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Bei 90° und 0.01 mm gingen 0.0244 g eines weißen Sublates über, das bei 123—124° schmolz und schon recht reiner Resorcin-dialdehyd-(2.4) war. Durch Umlösen aus wenig heißem Wasser und neuerliche Sublimation stieg der Schmelzpunkt auf 127—127.5°. Der Mischschmelzpunkt mit Resorcin-dialdehyd-(2.4) vom Schmp. 129° gab keine Erniedrigung.

Ozonisation des Oroselons zum Umbelliferon-8-aldehyd: 0.1954 g reines sublimiertes Oroselon vom Schmp. 188° wurden in 8 ccm Chloroform gelöst und mit 550 ccm eines Ozon-Sauerstoffgemisches, das 5.5% Ozon enthielt, unter Eiskühlung behandelt. Die eingesetzte Ozonmenge betrug etwas mehr als 1.5 Mol. Nun wurde durch die mit Wasser versetzte Lösung Wasserdampf geleitet, um das Chloroform und geringe Mengen von gebildetem Resorcin-dialdehyd-(2.4) überzutreiben. Die Flüssigkeit, die mit Wasserdampf behandelt worden war und die ein Volumen von etwa 150 ccm hatte, wurde heiß filtriert und der ungelöste Rückstand mehrmals mit 1-proz. wäßriger Kalilauge bei 20° behandelt, um die letzten Reste des entstandenen Umbelliferonaldehyds in Lösung zu bringen und von nicht-anegriffenem Oroselon zu trennen. Diese alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und abermals heiß filtriert. Die beiden Filtrate wurden vereinigt, mit Kochsalz versetzt und mit Äther extrahiert. Der nach dem Vertreiben des Äthers verbliebene Rückstand wurde im Hochvakuum fraktioniert. Bei 80—120° wurde ein Vorlauf aufgefangen, bei 140—160° Luftbad und 0.01 mm kamen weiße Krystalle und schließlich bei 190—220° sublimierte eine weitere krystalline Verbindung. Wir untersuchten die Fraktion 2, die wir mit einigen Tropfen Äther behandelten, um ölige Bestandteile wegzuwaschen. Nun wurde nochmals bei 140—150° und 0.01 mm sublimiert, wobei 0.0334 g dieser charakteristischen Verbindung übergingen. Sie schmolz zunächst bei 181—182° im Vakuumröhrrchen. Durch Umlösen aus heißem Wasser und neuerliche Sublimation stieg der Schmelzpunkt auf 186.5—187°. Dieser Stoff gab im Gemisch mit Umbelliferon-8-aldehyd keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Ozonisation des Dihydrooroselons.

0.30 g Dihydrooroselon wurden in 8 ccm Chloroform gelöst und unter Eiskühlung mit 830 ccm Sauerstoff, der 5.5 Vol.-% O₃ enthielt, behandelt. Für 1.5 Mol. Ozon berechnet man 804 ccm dieses Sauerstoff-Ozon-gemisches. Die Lösung wurde nach Beendigung der Einwirkung mit Wasserdampf destilliert und etwa 120 ccm übergetrieben. Nun wurde das Destillat schwach alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der beim Eindampfen der ätherischen Lösung erhaltene Rückstand wurde bei 0.01 mm und 150° (Luftbad) sublimiert und so weiße Krystalle vom Schmp. 139° gewonnen, die nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial identisch waren. Ein Teil des Dihydrooroselons wurde also bei der Behandlung mit Ozon nicht angegriffen und war mit dem Wasserdampf z. Tl. übergegangen.

Die wäßrige, alkalische Lösung wurde im Vakuum auf etwa 50 ccm eingedampft, nachdem in den Destillationskolben noch 1 g festes KOH zugefügt worden war. Nach dem Ansäuern mit 15 ccm Salzsäure (1:1) wurde in einem Extraktor mit wenig Äther ausgezogen. Der ätherische Extrakt wurde mit 2 ccm Anilin versetzt, das Ganze in ein Sublimationskölbchen eingefüllt und nach dem vorsichtigen Verdampfen des Äthers 27 Stdn. in einem Metallbad auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst und mehrfach mit 1-proz. Salzsäure ausgeschüttelt, um das überschüssige Anilin zu entfernen. Der nach dem Vertreiben des Äthers verbliebene Rückstand wurde bei 0.02 mm destilliert. Es war ein öliger Vor- und Nachlauf vorhanden. Das Hauptprodukt (0.0263 g) destillierte bei 110° und schmolz nach nochmaliger Destillation bei 106.5°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Isobutyranilid gab keine Erniedrigung.

Die wäßrige Flüssigkeit, die im Kolben nach der Behandlung mit Wasserdampf zurückgeblieben war, wurde vom ungelösten Teil abfiltriert und nach dem Sättigen mit Kochsalz mit Äther ausgeschüttelt. Die auf dem Filter befindlichen Stoffe wurden mit kalter 1-proz. KOH behandelt, wobei das meiste in Lösung ging. Nun wurde mit Salzsäure sauer gemacht und wieder mit reichlich Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden jetzt mit 1-proz. wäßriger Kalilauge so oft behandelt, bis der Äther an die wäßrige Lösung nichts mehr abgab. In der ätherischen Lösung war unverändertes Dihydrooroselon, wie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt erwiesen. Die gelbe wäßrige Lösung, welche starke blaugrüne Fluoreszenz zeigte, wurde sofort mit Salzsäure (1:1) angesäuert und nach dem Versetzen mit Kochsalz mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb ein Rückstand, der bei 0.01 mm fraktioniert wurde. Nach einem Vorlauf bei 100—130° folgten gelbliche Nadeln bei 150—160° und etwas höher eine weitere kristallinische Fraktion, die wir nicht näher untersuchten. Die Fraktion von 150—160° wurde mit sehr wenig Äther gewaschen und bei 140—150° und 0.01 mm nochmals übergetrieben. Schmp. 185—186°, im Gemisch mit Umbelliferon-8-aldehyd keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Ausb. 0.028 g.