

Communications to the Editor

U.D.C. 547.913:582.893

Über den Bestandteil von *Heracleum lanatum* Michx.*

Heracleum lanatum Michx., eine wild wachsende Umbelliferae Pflanze, trägt dol-denformige Früchte im Juni. Da das ätherische Öl derselben Früchte nach dem Öl der okzidentalischen *Pastinaca sativa* L. riecht, wurde diese Pflanze der Provinz Kumamoto, Japan, zum Studium aufgenommen. Es wurde nachgewiesen, dass diese Pflanze einen Bestandteil enthält, der dem Pastinaca Öl ganz ähnlich ist.

Im Juni wurden die unreifen und reifen Früchte — die beide ganz ähnlich riechen — gesammelt und hieraus mittels Wasserdampfdestillation ein farbloses Öl mit etwa 0.44%iger Ausbeute erhalten. Das Öl zeigte nach dem Trocknen über Natriumsulfat die folgenden physikalischen Konstanten: n_D^{20} 1.425; d_4^{15} 0.857; $[\alpha]_D^{20}$ 0°; Säurezahl 5.49; Verseifungszahl 283.

Das gewonnene Öl wurde dann unter gewöhnlichem Druck destilliert und dabei in folgende Fraktionen getrennt.

(1)	170~230°	ca. 30%
(2)	230~250°	50%
(3)	250~280°	10%
(4)	280° und über	wenig

Die Fraktion (2) wurde nochmals destilliert und folgende Fraktionen erhalten.

(5)	200~240°	geringe Menge
(6)	240~250°	Hauptmenge
(7)	250° und über	weniger Rückstand

Die Fraktion (6) wurde mit äthanolischem Kali zur Verseifung des Esters gekocht. Die nach der üblichen Aufarbeitung gewonnene Säure wurde destilliert, wobei die Buttersäure von Sdp. 163° erhalten wurden und hieraus dessen Amid vom Schmp. 115°, Anilid vom Schmp. 95°, und *p*-Bromphenacyl-ester, Schmp. 63°.

Andererseits erhielten wir dabei ein alkoholisches Produkt, das bei 198° siedete, und das daraus hergestellte Phenylurethan (Schmp. 74°), das 3,5-Dinitrobenzoesäureester (Schmp. 61°), das Semicarbazon (Schmp. 101°), sowie das durch Oxydation gewonnene Aldehyd zeigten sämtlich dieselben Schmelzpunkte sowie keine Erniedrigung bei den Mischproben mit den aus dem Oktylalkohol hergestellten Produkten.

Die Fraktion (6) besteht nicht aus einzelne Komponente, aber wegen Mangel an der Menge wurde auf eine genauere Untersuchung verzichtet. Dennoch dürften der bei der Verseifung daraus erhaltene Alkohol und der Säureanteil wohl Oktylalkohol und Capronsäure von Sdp. ca 200° vorstellen.

Es liegen nach der originalen Untersuchung¹⁾ über das okzidentalische Pastinaca Öl die folgende Zahlen vor: n_D^{20} 1.428~1.435; d_4^{15} 0.869~0.885; $[\alpha]_D^{20}$ inaktiv od. -0.30°, +0.13°; Säurezahl 2~10; Verseifungszahl 218~270 od. 260~296.

Man sieht hieraus dass die Zahlen ganz mit denen des Öls von *Heracleum lanatum* Michx. übereinstimmen. Bereits früher zeigte Renesse,²⁾ dass der Buttersäureoktyl-ester identisch ist mit der Fraktion (6), und die tiefsiedende Fraktion aus einem

* Diese Pflanze ist gleich den folgenden: *Heracleum lanatum* Michx. var. *nipponicum* (Kitag.) Hara (in Hiroshi Hara: "Enumeratio Spermatophytarum Japonicarum," III, 310(1954), bzw. *Heracleum Moellendorffii* Hance (Jisaburo Ohwi: "Flora of Japan," 867(1953)).

1) Renesse: Apotheker Ztg., 22, 275(1907).

2) Ann., 166, 82(1873).

niederen Fettsäureestergemisch besteht. Gutzeit³⁾ erhielt folgende Fraktionen: (a) 195~210°, 58.6%; (b) 233~240°, 29.3%; (c) 240~270°, 12.1%. Auch Schimmel *et al.*⁴⁾ erwähnen, dass dieses Öl grösstenteils aus Capronsäure besteht.

Hiermit könnte das Fruchtol von *Heracleum lanatum* Michx. in Japan wohl an Stelle von Pastinac Öl benutzt werden, nur ist es darauf zu achten, dass diese Pflanze in Form und Farbe ganz ähnliche Früchte tragende zwei Varietäten darstellen — die eine das ätherische Öl enthaltende und die andere nichts davon.

Pharmazeutisches Fakultät
Universität Kumamoto
Oe-machi, Kumamoto

Atsushi Fujita (藤田 穆)
Yoshio Hirose (広瀬良男)
Tanomu Matsumoto (松本 央)

den 6. Februar, 1956

3) *Ibid.*, **177**, 372(1875).

4) Schimmel *et al.*: Ber., **1908**, 96.

U.D.C. 547.554:542.941.7

A Modified Emde Degradation Reaction

It was found that Raney nickel alloy can advantageously be employed in the Emde degradation reaction in place of sodium amalgam for the reductive fission of quaternary ammonium salts resistant to Hofmann degradation. The reaction proceeds under milder working conditions, in shorter time, and in better yield of the product than the usual Emde degradation. Reductive fission of benzyltrimethylammonium salt will be given as a typical example.

The quaternary chloride (5 g.) in 50 cc. of water was mixed with aq. sodium hydroxide solution (20 g. of 50%), and to the resultant turbid solution was now added powdered Raney nickel alloy (1.5 g.) in small portions during 30 minutes, with stirring and cooling to keep the temperature within 25°. After being stirred for an additional hour at 25°, the product was collected in ether, dried, and distilled. Yield of toluene (b.p. 110~111°) was 2.2 g. or 90%. Trimethylamine was recovered as its hydrochloride, m.p. 274~276° (decomp.), which weighed 2.45 g.; yield, 95%.

The detail and some other examples will appear in the forthcoming number of this Bulletin.

Pharmaceutical Institute
Medical Faculty
University of Tokyo.
Hongo, Tokyo

Shigehiko Sugasawa (菅沢重彦)
Hisayuki Matsuo (松尾寿之)

March 15, 1956