

ein öliger Rückstand, der beim Stehen im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk im Verlaufe einiger Monate nahezu vollständig krystallinisch erstarrt. Ölige Verunreinigungen lassen sich mit Petroläther ausziehen und die Krystalle selbst aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch umlösen. Dünne, farblose Stäbchen, die zu sternförmigen Aggregaten vereinigt sind; Schmp. 103°.

4.516 mg Sbst.: 2.00 mg CO<sub>2</sub>, 0.480 mg H<sub>2</sub>O. — 3.300 mg Sbst.: 2.589 mg Br. — Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) nach Beckmann: 0.3586 g Sbst. in 11.21 g Benzol:  $\Delta = 0.231^{\circ}$ .

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>8</sub>. Ber. C 11.9, H 1.0, Br 79.2, Mol.-Gew. 807.  
Gef. „ 12.1, „ 1.2, „ 78.5, „ 692.

## 240. Ernst Späth und Herbert Holzen: Über pflanzliche Fischgifte, V. Mittel.: Die Konstitution des Imperatorins (aus *Imperatoria Ostruthium*).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]  
(Eingegangen am 10. Juli 1933.)

Vor mehr als 100 Jahren beschrieb Osan<sup>1)</sup> einen Inhaltsstoff der Meisterwurz (*Imperatoria Ostruthium*), für den er den Namen *Imperatorin* wählte. Aus diesem rohen Drogen-Auszug wurden späterhin 5 wohldefinierte Bitterstoffe isoliert, die meist für Fische giftig sind: Oxy-peucedanin, Ostruthol, Osthol und Ostruthin, die von Herzog und Krohn aufgefunden wurden<sup>2)</sup>, und das von Merck<sup>3)</sup> entdeckte Osthin. Herzog und Krohn haben (l. c. S. 563) mit Recht den Vorschlag gemacht, den für das Osansche Stoffgemisch angewandten Namen „*Imperatorin*“ aus der Literatur zu streichen.

Wir haben, im Anschluß an unsere Untersuchungen über Peucedanin und Oreoselon<sup>4) 5)</sup>, die nach einem neuen Aufarbeitungs-Verfahren gewonnenen Fischgifte der Meisterwurz einer näheren Untersuchung unterzogen und die Konstitutionsformeln des Oxy-peucedanins<sup>6)</sup>, des Ostruthols<sup>7)</sup> und des Osthols<sup>8)</sup> feststellen können. Außerdem fanden wir einige bisher unbekannte Verbindungen in dieser interessanten Droge. Die vorliegende Abhandlung behandelt die Konstitution eines neuen, bei 102° schmelzenden Inhaltsstoffes, für den wir den durch Herzog und Krohn freigemachten Namen *Imperatorin* verwenden wollen.

Unser *Imperatorin* bildete weiße, optisch inaktive Krystalle, die bei 102° schmolzen. Die Verbrennungs-Analyse ergab die Bruttoformel C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> Osan, Arch. Pharmaz. **37**, 346 [1831]; Pharmaz. Zentralbl. **1831**, 202.

<sup>2)</sup> J. Herzog u. D. Krohn, Arch. Pharmaz. **247**, 553 [1909].

<sup>3)</sup> E. Merck, Gesch.-Ber. **1895**, Jan. 8.

<sup>4)</sup> E. Späth, K. Klager u. C. Schlösser, B. **64**, 2203 [1931].

<sup>5)</sup> E. Späth u. K. Klager, B. **66**, 749 [1933].

<sup>6)</sup> E. Späth u. K. Klager, B. **66**, 914 [1933].

<sup>7)</sup> E. Späth u. A. Christiani, s. die übernächste Abhandlung (S. 1150 ff.).

<sup>8)</sup> E. Späth u. O. Pesta, B. **66**, 754 [1933].

Zur Klärung der strukturellen Verhältnisse der Imperatorin-Molekel mußte zunächst die Funktion der 4 Sauerstoffatome festgestellt werden. Weder durch Acetylierung, noch durch Methylierung konnte eine freie phenolische oder alkoholische Hydroxylgruppe nachgewiesen werden; in Übereinstimmung damit verlief die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach Zerewitinoff negativ. Das Imperatorin enthielt keine Methoxyl- oder Äthoxylgruppe und reagierte nicht mit den üblichen Keton-Reagenzien. Während das Imperatorin in wäßriger Kalilauge nicht merklich löslich war, löste es sich mit gelber Farbe in kalter methylalkohol. Lauge auf; es schied sich aus dieser Lösung nicht aus, wenn man sie nach Verdünnen mit Wasser vom Methylalkohol im Vakuum befreite. Durch dieses Verhalten war das Vorhandensein eines Lacton-Ringes sehr wahrscheinlich gemacht. Die beiden restlichen Sauerstoffatome der Imperatorin-Molekel konnten nunmehr noch in Ester- oder Äther-Bindung vorliegen, und als Spezialfall der letztgenannten Möglichkeit in Form von Heteroatomen von Ringsystemen. Die Bindungsart des einen dieser beiden Sauerstoffatome ergab sich aus dem Verlauf der Oxydation des Imperatorins mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig. Dabei konnte eine Säure gewonnen werden, die bei  $223^{\circ}$  schmolz; sie besaß die Zusammensetzung  $C_6H_4O_5$  und wurde durch die Mischprobe der freien Säure und des Dimethylesters als Furan-2,3-dicarbonensäure<sup>9)10)</sup> erkannt. Damit erscheint das Vorliegen eines Furan-Ringes erwiesen, der in den Stellungen 2 und 3 durch kohlenstoff-haltige Reste substituiert ist.

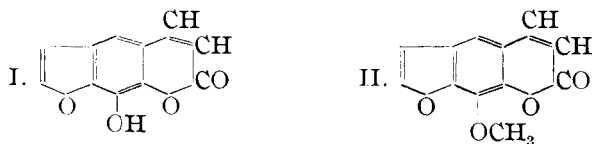
Über den Bau des Lacton-Ringes gab uns die Oxydation mit Salpetersäure näheren Aufschluß. Während das Imperatorin bei dieser Reaktion bis zu Oxalsäure verbrannt wurde, erhielten wir bei der Oxydation seines rohen Hexahydroproduktes in guter Ausbeute Bernsteinsäure; es war somit gezeigt, daß der Lacton-Ring nach Art eines Cumarin-Systemes eine Doppelbindung trug<sup>4) 6) 8)</sup>.

Schließlich konnten wir feststellen, daß das letzte Sauerstoffatom einer Äther-Bindung angehört; diese wurde bei der Einwirkung von Eisessig, dem eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt wurde, gelöst, wobei neben einer flüchtigen Flüssigkeit, auf die wir unten zurückkommen, eine krystallisierte Verbindung vom Schmp.  $244^{\circ}$  auftrat, die die Bruttoformel  $C_{11}H_6O_4$  aufwies; daneben trat in geringer Menge das Acetylderivat dieses Stoffes auf, das bei der Verseifung in die Verbindung  $C_{11}H_6O_4$  überging. Es war wegen der Bruttoformel klar, daß sie wesentliche Bestandteile der ursprünglichen Molekel enthalten müsse, so den Furan-Ring und die Lacton-Gruppe, für die wir, wie oben ausgeführt, Cumarin-Struktur anzunehmen hatten. Um in den Bau dieses wichtigen Abbauproduktes näher einzudringen, unterwarfen wir es der unter milden Bedingungen durchgeführten Einwirkung eines Gemisches von Ätzkali und Ätznatron; dabei erhielten wir zwei Säuren, die wir in Form ihrer Trimethyläther als Pyrogallol-carbonsäure (2,3,4-Trioxy-benzoensäure) und Gallo-carbonsäure (4,5,6-Trioxy-benzol-1,3-dicarbonensäure) erkennen konnten. Von diesen Säuren rückschließend, mußte der Verbindung vom Schmp.  $244^{\circ}$  die Formel I zuerteilt werden; die Richtigkeit dieser Formulierung ließ sich leicht dadurch erweisen, daß diese Ver-

<sup>9)</sup> Y. Asahina, Acta phytochim. 2, 18 [1924—1926].

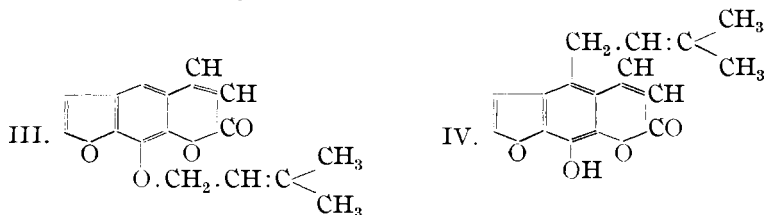
<sup>10)</sup> F. Wessely u. F. Kallab, Monatsh. Chem. 59, 161 [1932].

bindung durch Methylierung mittels Diazo-methans in Xanthotoxin (II)<sup>10) 11)</sup> übergeführt werden konnte.



Nachdem das Grundskelett des Imperatorins im Sinne von I erkannt worden war, mußte noch die Struktur des am phenolischen Hydroxyl ätherartig gebundenen Restes  $C_5H_9$  ermittelt werden. Da das Imperatorin bei der katalytischen Hydrierung ein wohldefiniertes Hexahydro-imperatorin lieferte, mußten in der Molekel 3 reaktionsfähige Doppelbindungen enthalten sein; zwei davon sind in den Heteroringen des Xanthotoxin-Skelettes vorhanden, die dritte mußte dem Rest  $C_5H_9$  angehören. Einen weiteren Einblick gewährte uns die Kaliumpermanganat-Oxydation des Imperatorins, bei der wir  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure erhalten konnten, so daß mit Sicherheit ein Isobutylrest anzunehmen war.

Die vollständige Aufklärung der Konstitution des Alkylenrestes ermöglichte die Untersuchung der Flüssigkeit, die wir bei der hydrolytischen Aufspaltung des Imperatorins mit Eisessig-Schwefelsäure erhalten hatten. Sie bestand aus einem ungesättigten Alkohol und seinem Essigsäure-ester. Das Rohprodukt wurde verseift, katalytisch hydriert und mit Trinitro-benzoesäure verestert. Nach der Analyse des Trinitro-benzoylderivates besaß der Alkohol die Formel  $C_5H_{12}O$ ; durch den Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt seines Trinitro-benzoylestere erwies er sich als Isoamylalkohol (3-Methyl-butanol-(1)). Um die Stellung der Doppelbindung im Amylenrest der Imperatorin-Molekel zu ermitteln, wurde das Imperatorin in Eisessig mit Chromtrioxyd oxydiert, wobei Aceton gefaßt und als Dibenzal-aceton<sup>12)</sup> identifiziert werden konnte. Der ungesättigte Rest ist somit  $\gamma, \gamma$ -Dimethyl-allyl, und damit kommt dem Imperatorin die Formel III zu, welche alle bekannten Reaktionen des Imperatorins einwandfrei zu erklären gestattet.



Kleine Mengen Imperatorin können bei gutem Hochvakuum unverändert destilliert werden. Bei der Destillation bei etwas höheren Drucken (0.5 mm) tritt dagegen eine interessante Umlagerung ein, die zu einem isomeren Stoff, dem bei 233<sup>0</sup> schmelzenden Allo-imperatorin, führt. Wir haben, um den bei der Isomerisierung eintretenden Vorgang

<sup>11)</sup> H. Thoms, B. **44**, 3325 [1911].

<sup>12)</sup> L. Claisen u. A. C. Ponder, A. **223**, 143 [1884].

kennen zu lernen, auch die Struktur des Allo-imperatorins aufgeklärt: Es liefert, ebenso wie das Imperatorin, bei der Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd Furan-2,3-dicarbonensäure; es nimmt bei der katalytischen Hydrierung 6 Wasserstoffatome auf, und das Hexahydro-alloimperatorin läßt sich mit Salpetersäure zu Bernsteinsäure abbauen. Somit sind im Allo-imperatorin der Furan- und der Cumarin-Ring noch vorhanden. Im Gegensatz zum Imperatorin besitzt es aber eine freie phenolische Hydroxylgruppe, wie aus seiner Alkali-Löslichkeit, seiner Methylrierbarkeit und seinem Verhalten bei der Zerewitinoff-Bestimmung hervorgeht. Wir schlossen daraus, daß der Isoamylrest, ähnlich der von Claisen<sup>13)</sup> entdeckten Isomerisierung von Allyläthern der Phenole, vom Sauerstoff an den Kern verlagert wird; die einzige freie Stelle am Benzolring des Imperatorins, die bei dieser Umlagerung besetzt werden kann, ist die zu dem wandernden Rest *para*-ständige, so daß dem Allo-imperatorin die Formel IV zugeschrieben werden muß. Im Falle des Zutreffens dieser Erklärung für den Umlagerungsprozeß war zu erwarten, daß bei der Oxydation des Hexahydro-alloimperatorins eine Fettsäure mit 6 Kohlenstoffatomen entsteht. Tatsächlich konnten wir bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die genannte Verbindung die Iso-capronsäure ( $\gamma$ -Methyl-*n*-valeriansäure) fassen und in Form ihres Phenyl-hydrazides identifizieren. Schließlich ergab noch die Chromtrioxyd-Oxydation des Allo-imperatorins Aceton, womit auch die Lage der Doppelbindung im Alkylenrest dieser Verbindung gesichert erscheint.

### Beschreibung der Versuche.

#### Imperatorin.

Imperatorin schmolz nach dem Umlösen aus absol. Äther im offenen Röhrchen bei 102°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solvenzien.

3.925 mg Sbst.: 10.215 mg CO<sub>2</sub>, 1.735 mg H<sub>2</sub>O. — 3.347 mg Sbst.: 8.735 mg CO<sub>2</sub>, 1.640 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.09, H 5.22.

Gef. „ 71.00, 71.20, „ 4.94, 5.48.

Eine 12-proz. Lösung in Pyridin war optisch inaktiv. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff verlief negativ.

Alkali-Behandlung von Imperatorin: 0.100 g Imperatorin wurden in 5 ccm einer 10-proz. methylalkohol. Kalilauge gelöst und die hellgelbe Lösung 6 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Hierauf wurde mit 100 ccm Wasser versetzt und der Methylalkohol im Vakuum abgedampft. Nach dem Vertreiben des Alkohols wurde mit der berechneten Menge 10-proz. HCl angesäuert, die Äther-Lösung getrocknet, filtriert und eingedampft. Die zurückbleibenden Krystalle (0.095 g) schmolzen bei 100° und zeigten in der Mischprobe mit Imperatorin keine Depression.

Oxydation von Hexahydro-imperatorin mit Salpetersäure: 0.26 g 20-proz. Palladium-Tierkohle wurden aushydriert und 0.500 g Imperatorin, gelöst in 7 ccm Eisessig, zugefügt. Rasch wurde die 2 Doppelbindungen entsprechende Menge Wasserstoff verbraucht, worauf die Hydrierung langsamer weiterging, bis insgesamt 160 ccm Wasserstoff (19°, 744 mm) aufgenommen waren, welche Menge Wasserstoff etwa 3.5 Molen

<sup>13)</sup> I. Claisen, B. **45**, 3157 [1912]; L. Claisen u. O. Eisleb, A. **401**, 21 [1913]; I. Claisen, A. **418**, 69 [1918]; Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 66 [1922]; L. Claisen u. E. Tietze, B. **58**, 275 [1925], **59**, 2344 [1926]; A. **449**, 81 [1926].

entspricht. Nun wurde filtriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in Äther aufgenommen, filtriert und der Eindampfrückstand bei 0.004 mm und 180—190° Luftbad-Temperatur destilliert. Durch Umlösen aus Äther konnten 2 Produkte vom Schmp. 128° bzw. 85° erhalten werden: das erste erwies sich als schwer löslich in Äther und war in kalter verd. Kalilauge glatt löslich, wodurch die Phenol-Natur desselben wahrscheinlich gemacht erscheint. Bei der Bildung dieser Verbindung ist zweifellos der Komplex  $C_5H_9$  im Verlauf der Reaktion abgespalten worden.

3.886 mg Sbst.: 9.150 mg  $CO_2$ , 1.825 mg  $H_2O$ . — 3.507 mg Sbst.: 8.215 mg  $CO_2$ , 1.580 mg  $H_2O$ . — 9.1 mg Sbst. in 108.1 mg Campher:  $\Delta = 16.3^\circ$ .

$C_{11}H_{10}O_4$ . Ber. C 64.05, H 4.89, Mol.-Gew. 206.1.  
Gef. „ 64.22, 63.89, „ 5.26, 5.04, „ 207.

Durch Einwirkung von Diazo-methan auf die Verbindung vom Schmp. 128° wurde ein Äther erhalten, der unter 0.004 mm bei einer Luftbad-Temperatur von 150° destilliert wurde.

3.108 mg Sbst.: 3.327 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{12}H_{12}O_4$ . Ber.  $CH_3O$  14.09. Gef.  $CH_3O$  14.15.

Die Verbindung vom Schmp. 85° war in Äther leicht löslich und erwies sich als das wahre Hexahydro-imperatorin.

4.196 mg Sbst.: 10.670 mg  $CO_2$ , 2.820 mg  $H_2O$ .

$C_{16}H_{20}O_4$ . Ber. C 69.52, H 7.30. Gef. C 69.35, H 7.52.

0.470 g des rohen Hydrierungsproduktes wurden unter Kühlung allmählich mit insgesamt 5 ccm Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) versetzt. Nach 24-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde mit 50 ccm Wasser versetzt, im Vakuum zur Trockne gedampft, in 25 ccm Wasser aufgenommen, mit ammoniakal.  $CaCl_2$ -Lösung von Oxalsäure befreit und nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde bei 0.004 mm und 130—140° Luftbad-Temperatur sublimiert. Schmp. nach dem Umlösen aus Äther bei 184° im Vakuum-Röhrchen; die Mischprobe erwies das Vorliegen von Bernsteinsäure.

Oxydativer Abbau des Imperatorins: I) 0.220 g Imperatorin wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit 9 ccm einer 8-proz. Wasserstoff-superoxyd-Lösung bei Zimmer-Temperatur 15 Stdn. stehen gelassen. Hierauf wurde die Lösung 5 Stdn. auf 80° erwärmt, im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in 20 ccm Wasser aufgenommen, mit ammoniakal.  $CaCl_2$ -Lösung versetzt, filtriert, das Filtrat mit verd. HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde bei 0.02 mm Druck und einer Luftbad-Temperatur von 170—200° sublimiert (0.053 g). Zur Reinigung wurde in Wasser gelöst, von einer kleinen Menge harziger Bestandteile filtriert, die Lösung zur Trockne gebracht und der Abdampfrückstand mit Diazo-methan methyliert. Der Ester wurde im Vakuum bei 1 mm und 120° Luftbad-Temperatur destilliert. Zur Verseifung wurde er mit der 3-fachen Menge 5-proz. methylalkohol. KOH 15 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, die Lösung mit Wasser versetzt und der Alkohol bei mäßiger Temperatur abgedampft. Nach dem Ansäuern wurde mit Äther extrahiert und der Rückstand bei 0.002 mm und 200° Luftbad-Temperatur sublimiert. Die weißen Krystalle zeigten nach dem Umlösen aus Äther den Schmp. 222° im Vakuum-Röhrchen und gaben mit Furan-2,3-dicarbonensäure<sup>9) 10)</sup> in der Mischprobe keine Depression. Ebenso erwies sich der Dimethylester

(Schmp. 35<sup>0</sup>) als identisch mit dem Ester der Furan-2,3-dicarbonsäure (Schmp. 37<sup>0</sup>).

2.090 mg Sbst.: 4.080 ccm  $n_{30}^{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ -Lösng. (Zeisel-Vieböck).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ . Ber.  $\text{CH}_3\text{O}$  33.71. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  33.64.

II) 0.5 g Imperatorin wurden in 10 ccm 10-proz. methylalkohol. KOH gelöst, mit etwa 50 ccm Wasser versetzt und der Alkohol im Vakuum abgedampft. Die alkalische Lösung wurde nun mit der für 6 Sauerstoffatome berechneten Menge 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert, so zwar, daß jeweils die  $\frac{1}{2}$  Sauerstoffatom entsprechende Menge zugefügt wurde. Dann wurde mit  $\text{SO}_2$  der Braunstein in Lösung gebracht, die Lösung mit verd. HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Extrakt lieferte bei 1 mm und 70<sup>0</sup> Luftbad-Temperatur ein rasch erstarrendes Öl, das bei 75–76<sup>0</sup> im Vakuum-Röhrchen schmolz und im Gemisch mit  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure (Schmp. 78–79<sup>0</sup>) keine Depression ergab.

III) 0.400 g Imperatorin wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.400 g Chromtrioxyd in 4 ccm Wasser und 4 ccm Eisessig 40 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Die dunkelbraune Lösung wurde nun unter guter Kühlung tropfenweise mit 10-proz. NaOH alkalisch gemacht; hierauf wurden aus der alkalischen Lösung etwa 7 ccm abdestilliert. Von diesem Destillat wurden 2 ccm abdestilliert und in einer Lösung von 2 Tropfen Benzaldehyd und 2 Tropfen 10-proz. NaOH in 2 ccm Methylalkohol aufgefangen. Nach eintägigem Stehen hatten sich blättrige Krystalle abgeschieden, die nach dem Umlösen aus Alkohol einen Schmp. von 111.5<sup>0</sup> zeigten und durch die Mischprobe als Dibenzal-aceton identifiziert wurden.

Spaltung des Imperatorins mit Eisessig: 2.00 g Imperatorin wurden mit 20 ccm Eisessig und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 40 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Es schieden sich 1.17 g einer krystallisierten Verbindung (A) ab. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz von 30 ccm Wasser eine geringe Menge eines zweiten Körpers (B) ausgefällt. Das Filtrat nach B wurde nun unter Kühlung mit NaOH alkalisch gemacht und 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Hierauf wurde die alkalische Lösung mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Äther-Extrakt wurde bei 50 mm und 80–90<sup>0</sup> Luftbad-Temperatur destilliert (C, Ausbeute 0.322 g).

Körper A wurde nach dem Umlösen aus Aceton-Äther bei 0.002 mm und 205–210<sup>0</sup> Luftbad-Temperatur sublimiert und zeigte nach dem Umlösen aus Äther den Schmp. 243–244<sup>0</sup>. Leicht löslich in KOH.

3.601 mg Sbst.: 8.565 mg  $\text{CO}_2$ , 0.995 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4$ . Ber. C 65.33, H 2.99. Gef. C 64.87, H 3.09.

Der aus diesem Phenol mittels Diazo-methans dargestellte Methyl-äther schmolz bei 143–144<sup>0</sup> und gab mit natürlichem Xanthotoxin in der Mischprobe keine Depression.

3.555 mg Sbst.: 3.864 mg AgJ.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ . Ber.  $\text{CH}_3\text{O}$  14.35. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  14.37.

Verbindung B wurde durch wiederholtes Umlösen aus Aceton gereinigt. Schmp. 174–175<sup>0</sup>.

3.276 mg Sbst.: 7.675 mg CO<sub>2</sub>, 1.020 mg H<sub>2</sub>O. — 4.272 mg Sbst.: 1.76 ccm n<sub>100°</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösg. (Acetyl-Bestimmung nach Friedrich).

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 63.93, H 3.30, CH<sub>3</sub>.CO 17.63.  
Gef. „ 63.87, „ 3.48, „ 17.73.

Wie diese Analysen-Ergebnisse und die Verseifung zeigen, liegt das Acetylderivat der Verbindung vom Schmp. 243—244° vor: 50 mg des Acetylproduktes vom Schmp. 174—175° wurden in einem Kölbchen mit 1 ccm Schwefelsäure (1:2) durch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit 10 ccm Wasser versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde mit Äther extrahiert, der Äther getrocknet und der Abdampfrückstand bei 0.004 mm und 210° Luftbad-Temperatur sublimiert. Nach dem Umlösen aus Äther zeigten die Krystalle einen Schmp. von 243° und gaben mit dem Phenol C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> in der Mischprobe keine Depression.

Zur Ausführung der Kalischmelze wurden je 15 g KOH und NaOH in einer Silberschale zur Schmelze gebracht, gut gemischt und bis 200° abgekühlt. Dann wurde 1 g des Phenols A unter ständigem Rühren allmählich eingetragen. Bei dieser Temperatur wurde gehalten, bis die Hauptreaktion, Entwicklung von Gasbläschen, größtenteils zu Ende war. Hierauf wurde die Temperatur auf 205—210° erhöht und so lange belassen (15 Min.), bis sich keine Bläschen mehr zeigten. Die nunmehr dunkle, klare Schmelze wurde nach dem Erkalten in 250 ccm Wasser gelöst, mit 80 ccm konz. HCl angesäuert, gekühlt, filtriert und mit Äther extrahiert. Nach einem Vorlauf von Oxalsäure ging bei 0.001 mm und 170—190° Luftbad-Temperatur ein rotbrauner, krystalliner Stoff über (D), bei 220—240° ein hellgelbes, krystallines Produkt (E).

Verbindung D wurde in Wasser gelöst, von harzigen Bestandteilen filtriert, im Vakuum zur Trockne gebracht und mit Diazo-methan methyliert. Das methylierte Produkt wurde mit verd. Lauge gereinigt und bei 1 mm und 160° Luftbad-Temperatur destilliert. Das Destillat verseiften wir durch 5-stdg. Erhitzen mit 10 ccm 10-proz. methylalkohol. KOH auf 60°; dann wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, der Methylalkohol abgedampft, mit Äther gereinigt, mit verd. HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Extrakt ging bei 0.004 mm und 140° Luftbad-Temperatur über (0.072 g). Schmp. nach dem Umlösen aus Äther und neuerlicher Hochvakuum-Destillation: 92—94°; keine Depression mit 2,3,4-Trimethoxybenzoesäure<sup>14</sup>).

2.810 mg Sbst.: 7.140 ccm n<sub>30°</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösg. (Zeisel-Vieböck).  
C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 43.83. Gef. CH<sub>3</sub>O 43.79.

Verbindung E wurde ebenso wie D über den bei 0.004 mm und 170° Luftbad-Temperatur übergelenden Trimethyläther-methylester (0.131 g) gereinigt. Zur Verseifung wurde 25-proz. methylalkohol. KOH angewandt. Die 4,5,6-Trimethoxybenzol-1,3-dicarbonsäure schmolz bei 187° unt. Zers. und gab mit einem nach der Vorschrift von Feist und Awe<sup>15</sup>) bereiteten Vergleichspräparat keine Schmelzpunkts-Depression.

2.605 mg Sbst.: 5.480 ccm n<sub>30°</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösg. (Zeisel-Vieböck).  
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 36.30. Gef. CH<sub>3</sub>O 36.25.

Das leicht flüchtige Spaltprodukt C des Imperatorins (0.322 g) wurde in Eisessig bei Gegenwart von 0.13 g aushydrierter Pd-Tierkohle hydriert. In kürzester Zeit wurden 116 ccm Wasserstoff (21°, 744 mm) aufgenommen

<sup>14</sup>) W. Will, B. **21**, 2024 [1888]. <sup>15</sup>) K. Feist u. W. Awe, B. **59**, 175 [1926].

(ber. für 1 Doppelbindung 92 ccm). Die Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das mit Kochsalz gesättigte Destillat wurde mit wenig Äther extrahiert; der Rückstand ging bei 100 mm und 70° Luftbad-Temperatur über (0.027 g).

0.027 g dieses Alkohols wurden in einem Röhrchen mit 0.076 g Trinitro-benzoylchlorid 2 Stdn. auf 130° erhitzt, dann bei 1 mm der unveränderte Alkohol abgetrennt. Bei 200° Luftbad-Temperatur und 0.01 mm destillierte ein bald erstarrendes Öl, das nach dem Umlösen aus Äther den Schmp. 125–126° zeigte und mit dem Trinitro-benzoylderivat des Isoamylalkohols in der Mischprobe keine Depression ergab.

3.652 mg Sbst.: 0.410 ccm N (19°, 749 mm) (Pregl-Dumas).  
 $C_{12}H_{13}O_8N_3$ . Ber. N 12.85. Gef. N 12.93.

#### Isomerisierung des Imperatorins zu Allo-imperatorin.

0.1700 g (0.2596 g, 0.3632 g) Imperatorin wurden in einem Sublimierrohr bei einem Druck von 0.5 mm etwa 6–7 Min. auf 200–205° Luftbad-Temperatur erhitzt. Das geschmolzene Imperatorin begann alsbald aufzuschäumen, und es schieden sich allmählich Krystalle ab, bis der gesamte Rohrinhalt zu einem Krystallkuchen erstarrte. Hierauf wurde bei einem Druck von 0.001 mm und 205–215° Luftbad-Temperatur sublimiert. Hellgelbe Krystalle, die nach dem Umlösen aus Äther bei 233° im Vakuum-Röhrchen schmolzen. Ausbeute 0.1548 g (0.2318 g, 0.3421 g), d. s. 91% des Ausgangsmaterials (89%, 94%). Eine geringe Menge Imperatorin zersetzte sich unter Bildung eines dunklen Rückstandes und eines in flüssiger Luft kondensierbaren Öles.

3.452 mg Sbst.: 8.990 mg CO<sub>2</sub>, 1.690 mg H<sub>2</sub>O. — 3.586 mg Sbst.: 9.360 mg CO<sub>2</sub>, 1.765 mg H<sub>2</sub>O. — 0.163 g Sbst. (in Pyridin): 13.7 ccm CH<sub>4</sub> (23°, 739 mm).

$C_{16}H_{14}O_4$ . Ber. C 71.09, H 5.22, akt. H 1.00.  
 Gef. „ 71.03, 71.19, „ 5.49, 5.51, „ „ 0.91.

Durch Einwirkung von Diazo-methan auf Allo-imperatorin wurde ein Methyläther erhalten, der bei 113.5° schmolz.

1.706 mg Sbst.: 1.381 mg AgJ. — 3.7 mg Sbst. in 74.5 mg Pinen-dibromid:  $\Delta = 14.0^\circ$ . — 8.9 mg Sbst. in 107.0 mg Campher:  $\Delta = 12.0^\circ$ .

$C_{17}H_{16}O_4$ . Ber. CH<sub>3</sub>O 10.92, Mol.-Gew. 284.2.  
 Gef. „ 10.70, „ 287, 278.

Oxydation von Hexahydro-alloimperatorin: Bei der katalytischen Hydrierung mit Pd-Tierkohle in Eisessig nahm das Allo-imperatorin genau die 3 Doppelbindungen entsprechende Menge Wasserstoff auf. Dann wurde filtriert, im Vakuum eingedampft, mit Äther aufgenommen, filtriert und abgedampft. Bei 0.02 mm ging das Hexahydro-alloimperatorin bei 195–210° Luftbad-Temperatur über und schmolz nach dem Umlösen aus Äther bei 120°.

3.838 mg Sbst.: 9.730 mg CO<sub>2</sub>, 2.515 mg H<sub>2</sub>O.  
 $C_{16}H_{20}O_4$ . Ber. C 69.52, H 7.30. Gef. C 69.14, H 7.33.

0.450 g Hexahydro-alloimperatorin wurden mit 5 ccm Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) unter Kühlung versetzt und 48 Stdn. stehen gelassen. Nach Hinzufügen von 150 ccm Wasser wurde abermals 48 Stdn. stehen gelassen, auf 500 ccm verdünnt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Äther-Rückstand bei 10 mm und 80–85° Luftbad-Temperatur destilliert. Die stark riechende Fettsäure (0.12 g, d. i. 63.5%



d. Th.) wurde mit 20% mehr als der berechneten Menge Phenyl-hydrazin 3 Stdn. auf 130–140° Ölbad-Temperatur erhitzt und hierauf im Vakuum destilliert. Das Phenyl-hydrazid ging bei 0.004 mm und einer Luftbad-Temperatur von 140° über und zeigte nach Umlösen aus Äther-Petroläther den Schmp. 140°; keine Depression mit synthetischem  $\gamma$ -Methyl-*n*-valeriansäure-Phenyl-hydrazid.

3.026 mg Sbst.: 7.725 mg CO<sub>2</sub>, 2.440 mg H<sub>2</sub>O. — 3.333 mg Sbst.: 0.396 ccm N (18°, 749 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 69.86, H 8.79, N 13.59. Gef. C 69.62, H 9.02, N 13.75.

Der nach der Wasserdampf-Destillation im Kolben verbliebene Rückstand wurde im Vakuum zur Trockne gebracht, mit 30 ccm Wasser aufgenommen, mittels ammoniakal. CaCl<sub>2</sub>-Lösung von Oxalsäure befreit, filtriert, das Filtrat mit HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Schmp. nach Sublimation im Hochvakuum: 183° im Vakuum-Röhrchen, keine Depression mit Bernsteinsäure in der Mischprobe.

Verhalten des Alloimperatorin-methyläthers gegen Alkali: 0.100 g Alloimperatorin-methyläther wurden in 10 ccm Methylalkohol gelöst, 0.4 g Kaliumhydroxyd zugefügt und unter öfterem Umschwenken stehen gelassen. Hierauf wurde 8 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, mit der gleichen Menge Wasser versetzt und im Vakuum vom Alkohol befreit. Die wäßrige Lösung blieb beim Einleiten von CO<sub>2</sub> klar; sie wurde mit HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb eine Krystallmasse (0.090 g), die aus Alkohol umgelöst wurde und bei 111–111.5° schmolz. Keine Depression mit dem Ausgangsmaterial.

Oxydationsversuche am Allo-imperatorin: I) 1.200 g Allo-imperatorin wurden in 200 ccm 2 $\frac{1}{2}$ -proz. NaOH unter Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen mit 30 ccm 8-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Die Aufarbeitung wurde wie oben beim Imperatorin durchgeführt. Auch hier trat die bei 222–223° schmelzende Furan-2.3-dicarbonensäure auf.

Der Methyl ester wurde analysiert:

3.113 mg Sbst.: 6.020 ccm  $n_{D}^{20}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösg. (Zeisel-Vieböck).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. Ber. CH<sub>3</sub>O 33.71. Gef. CH<sub>3</sub>O 33.34.

II) Das Allo-imperatorin wurde wie das Imperatorin mit Chromtrioxyd oxydiert und gab ebenso wie dieses Aceton, das in Form des Dibenzal-acetons identifiziert wurde.