

Das ausgeschiedene Sulfat wurde einmal aus wenig Wasser umgelöst, dann mit verd. Lauge zersetzt und mit Äther extrahiert. Nach neuerlicher Hochvakuum-Destillation betrug die Ausbeute 0.0606 g. Die Base krystallisierte auf Impfen mit 6.7, 3'.4'-Bismethylenedioxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, das nach Perkin⁵⁾ dargestellt worden war, und schmolz wie dieses bei 84—85°; in der Mischprobe trat keine Depression auf.

0.0101 g Base wurden in 0.18 ccm Methylalkohol gelöst, 0.03 ccm 33-proz. Formaldehyd zugegeben und 5 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Eindampfen und Trocknen im Vakuumexsiccator wurde 15 Min. mit 1 ccm HCl (1:1) im Wasserbade kondensiert, sauer ausgeäthert, mit Ammoniak versetzt und die Base mit Äther erschöpfend ausgezogen. Bei 0.02 mm und 230—250° (Luftbad) ging ein gelbes Öl über, das alsbald erstarrte. Schmp. 213—214°, keine Depression mit 2.3, 12.13-Bismethylenedioxy-berbin.

184. Ernst Späth und Zofia Jerzmanowska-Sienkiewiczowa: Über Fraxidin und Isofraxidin (XXVII. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 14. April 1937.)

Kürzlich haben wir die Vermutung ausgesprochen, daß die Eschenrinde Cumarine in größerer Mannigfaltigkeit enthalten dürfte. Neben dem altbekannten Fraxin fanden wir damals¹⁾ als neuen Inhaltsstoff das Fraxinol, welches als 5.7-Dimethoxy-6-oxy-cumarin erkannt wurde und das wahrscheinlich in der Rinde als Glucosid vorhanden ist. In den Mutterlaugen des Fraxinols entdeckten wir nun noch zwei neue phenolische Naturstoffe, die sich auch als Cumarine erwiesen.

Die erste, schwerer lösliche Verbindung, die wir Fraxidin benannten, schmolz bei 196—197° und gab Methoxylwerte, die im Verein mit dem Schmelzpunkt die Identität mit einem von F. Wessely und E. Demmer²⁾ dargestellten Monomethyl-fraxetin erwarten ließen. Tatsächlich zeigte die Mischprobe, daß das Fraxidin mit dieser Verbindung, deren Konstitution als 6.7-Dimethoxy-8-oxy-cumarin (I) feststeht, identisch ist.

Die zweite Verbindung, die wir isolierten, schmolz bei 148—149°, zeigte die gleiche Zusammensetzung, $C_{11}H_{10}O_5$, wie das Fraxidin und besaß ebenso wie dieses zwei Methoxyreste. Wir haben sie daher als Isofraxidin bezeichnet.

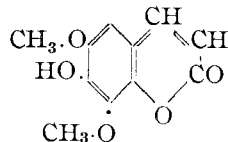
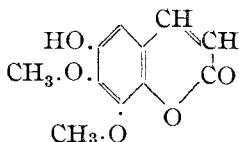
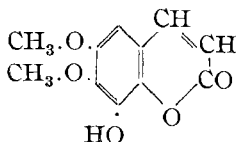
Um zunächst zu entscheiden, ob das Isofraxidin zu den in der Eschenrinde enthaltenen Derivaten des 5.6.7-Trioxy-cumarins oder zu den in demselben Pflanzenmaterial aufgefundenen 6.7.8-Trioxy-cumarin-Abkömmlingen gehört, haben wir es mit Diazomethan methyliert und dabei das bei 104—105° schmelzende 6.7.8-Trimethoxy-cumarin gewonnen. Das Isofraxidin muß demnach als Dimethyläther des 6.7.8-Trioxy-cumarins aufgefaßt werden. Von den 3 möglichen Dimethyläthern dieses Cumarins sind 2 bekannt und ihre Konstitutionen als 6.7-Dimethoxy-8-oxy-cumarin (Fraxidin) (Formel I) bzw. 7.8-Dimethoxy-6-oxy-cumarin (II) durch die Arbeiten von Wessely und Demmer ferner G. Bargellini³⁾ außer Frage gestellt. Da

¹⁾ E. Späth u. Z. Jerzmanowska-Sienkiewiczowa, B. **70**, 698 [1937].

²⁾ B. **62**, 120 [1929].

³⁾ Gazz. chim. Ital. **46** I, 249 [1916].

sie in ihren Eigenschaften vom Isofraxidin durchaus verschieden sind, beweist die Methylierung zum 6.7.8-Trimethoxy-cumarin, daß unser Isofraxidin die Konstitution III (6.8-Dimethoxy-7-oxy-cumarin) besitzen muß.



I. Fraxidin, Schmp. 196—197°. II. Schmp. 186°. III. Isofraxidin, Schmp. 148—149°.

Ebenso wie das Fraxetin und das Fraxinol werden wohl auch das Fraxidin und das Isofraxidin als Glucoside in der Eschenrinde vorhanden sein. Wir hoffen, daß noch weitere Cumarine dieser Art in den anderen Fraktionen der Eschenrinde, deren Durcharbeitung allerdings auf Schwierigkeiten stößt, aufzufinden sein werden.

Beschreibung der Versuche.

In unserer Mitteilung über Fraxinol¹⁾ haben wir die Abscheidung dieser Verbindung als Rohprodukt angegeben. Die Ausbeute an rohem Fraxinol war 1.56 g, während an reinem Produkt 0.61 g erhalten wurden. Die Reinigung erfolgte durch Krystallisation des Roh-Fraxinols zuerst aus Äther und dann aus Wasser. In dieser wäßrigen Mutterlauge fanden wir nun zwei weitere neue Inhaltsstoffe der Eschenrinde, nämlich Fraxidin und Isofraxidin. Sie schied nach längerem Stehen eine reichliche Krystallisation K ab (0.4 g), die bei 0.01 mm und 170—180° (Luftbad) überging. Sie wurde nun aus Äther (Mutterlauge M), dann aus Wasser (Mutterlauge M') ungelöst. So erhielten wir Fraxidin vom konstanten Schmp. 196—197° im Vak.-Röhrchen (0.08 g aus 1330 g Eschenrinde). Die Mischprobe mit 6.7-Dimethoxy-8-oxy-cumarin (aus Fraxin) gab keine Depression.

1.974 mg Subst.: 3.14 ccm n_{D30}^2 -Na₂S₂O₃ (Zeisel-Pregl-Vieböck).

C₁₁H₁₀O₅. Ber. CH₃O 27.94. Gef. CH₃O 27.42.

Die wäßrige Mutterlauge von K wurde mit M vereinigt und mit Äther ausgezogen. Der Äther-Extrakt wurde aus M' umkrystallisiert; nach langem Stehen bei etwa 1° schieden sich 0.65 g einer deutlich uneinheitlichen Krystallmasse ab. Sie wurde mit Benzol ausgekocht, vom Schwerlöslichen (im wesentlichen Fraxidin) filtriert und die Mutterlauge krystallisieren gelassen. Nach 2-maliger Wiederholung dieses Prozesses wurde das erhaltene Roh-isofraxidin, welches bei 121—126° schmolz, 3 mal aus Wasser umkrystallisiert; nun krystallisierte Isofraxidin in verfilzten Nadelchen vom Schmp. 148—149° (0.16 g). Zur Analyse wurde bei 0.02 mm und 165—175° (Luftbad) übergetrieben.

4.356 mg Subst.: 9.415 mg CO₂, 1.795 mg H₂O. — 2.398 mg Subst.: 3.83 ccm n_{D30}^2 -Na₂S₂O₃.

C₁₁H₁₀O₅. Ber. C 59.44, H 4.54, CH₃O 27.94.

Gef. „ 58.95, „ 4.61, „ 27.52.

25 mg Isofraxidin wurden in 1 ccm absol. Methylalkohol gelöst und mit überschüss. Diazomethan-Lösung methyliert. Nach dem Abdampfen ging bei 0.005 mm und 150° (Luftbad) 6.7.8-Trimethoxy-cumarin über, das nach dem Umlösen aus Petroläther unter Druck den Schmp. 104—105° besaß und im Gemisch mit Fraxetin-dimethyläther (aus Fraxetin) keine Depression gab.