

185. Ernst Späth, Prafulla Kumar Bose, Wilhelm Gruber und Nirmal Chandra Guha: Über das Marmelosin (XXVIII. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 14. April 1937.)

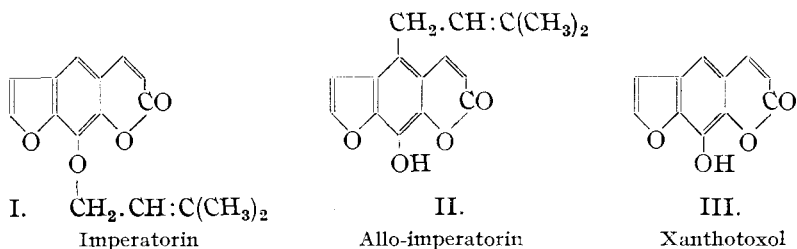
Vor einigen Jahren haben B. B. L. Dikshit und S. Dutt¹⁾ aus der Frucht von *Aegle Marmelos* (Bel), die eine wichtige indische Heilpflanze vorstellt, eine Verbindung $C_{13}H_{12}O_3$ isoliert, die sie mit dem Namen Marmelosin bezeichneten. Diese Autoren haben dann im Rahmen einer eingehenderen Untersuchung²⁾ eine Reihe von Derivaten und Umsetzungsprodukten des Marmelosins dargestellt und angenommen, daß dieser Naturstoff ein ungesättigtes Lacton ist.

Im Verfolg unserer Arbeiten über natürliche Cumarine zogen wir die Möglichkeit in Betracht, daß das Marmelosin in die Gruppe der Cumarine gehört. Zur Prüfung dieser Vermutung haben wir die Bearbeitung des Marmelosins in Angriff genommen. Das zu seiner Darstellung erforderliche Pflanzenmaterial, die Früchte von *Aegle Marmelos*, wurde von zwei der im Titel genannten Autoren (Bose und Guha) im Dezember 1936 in der Umgebung von Kalkutta gesammelt, einwandfrei als dieses Pflanzenprodukt identifiziert und entsprechend den Angaben von Dikshit und Dutt auf Marmelosin verarbeitet. Tatsächlich schmolz die erhaltene Verbindung, die nun näher untersucht wurde, übereinstimmend mit dem Befund dieser Autoren bei 102—103°, so daß wirklich Marmelosin vorlag.

Das Marmelosin ließ sich in kleineren Mengen bei 0.01—0.001 mm ohne Zersetzung destillieren. Wenn man aber das Vakuum verschlechterte, so daß die Verbindung ohne Destillation 6 Min. auf 200—205° erhitzt werden konnte, trat eine Umlagerung ein. Bei der nachfolgenden Sublimation unter 0.01 mm ging eine bei 235—236° schmelzende Verbindung über. Dieser interessante Vorgang erinnerte uns an die Isomerisierung des Imperatorins (I) zum Allo-imperatorin (II) bei Einhaltung derselben Versuchsbedingungen³⁾. Da nun Imperatorin (Schmp. 102—103°) denselben Schmelzpunkt hatte wie Marmelosin, und auch das Allo-imperatorin (Schmp. 236°) bei derselben Temperatur flüssig wird wie das umgelagerte Marmelosin, war in Betracht zu ziehen, daß beide Verbindungen, Marmelosin und Imperatorin, identisch sein konnten. Dies hat sich nun tatsächlich durch die Versuche beweisen lassen. Die Analyse des von uns bearbeiteten Marmelosins stimmte genau auf die Formel $C_{16}H_{14}O_4$ des Imperatorins. Sie wich nicht sehr wesentlich ab von den Analysenzahlen von Dikshit und Dutt, die sie allerdings zur Aufstellung einer unrichtigen Bruttoformel verwendet hatten. Das Marmelosin schmolz im Gemisch mit Imperatorin (aus *Imperatoria Ostruthium* L., Umbelliferae) ohne Depression. Auch die Mischprobe des Allo-imperatorins mit dem Umlagerungsprodukt des Marmelosins zeigte die Identität dieser Verbindungen an. Ferner haben wir zur Sicherung unseres Befundes auch die Methyläther von Allo-imperatorin aus Imperatorin bzw. aus Marmelosin durch die Mischprobe als gleich erkannt. Eine weitere charakteristische Umsetzung des Imperatorins liegt in seiner Spaltung durch Eisessig, dem eine sehr geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt war³⁾: Sowohl Imperatorin als auch Marme-

1) Journ. Indian chem. Soc. **7**, 759 [1930].2) Journ. Indian chem. Soc. **9**, 271 [1932].3) E. Späth u. H. Holzen, B. **66**, 1137 [1933].

losin geben dabei das bei 252—253° schmelzende Xanthotoxol (III) (Mischprobe). Damit ist wohl außer Zweifel gestellt, daß das Marmelosin identisch ist mit dem von uns aus *Imperatoria Ostruthium* L. seinerzeit dargestellten, in seinem Aufbau ermittelten und schließlich auch synthetisierten Imperatorin.



Unsere Untersuchung zeigt ein neues interessantes Vorkommen des Imperatorins an, das nunmehr in zwei Umbelliferen (Rhizom von *Imperatoria Ostruthium* L. und Samen von *Angelica Archangelica* L.) sowie in der Frucht von *Aegle Marmelos* (Rutaceae, Aurantioideae) nachgewiesen ist. Das Imperatorin ist natürlich nahe verwandt dem Xanthotoxol und seinem Methyläther, dem Xanthotoxin, die aus Umbelliferen und anderen Pflanzenfamilien isoliert worden sind. In seinem Aufbau und in seiner Verbreitung steht es auch dem Bergapten nahe, das gleichfalls in verschiedenen Umbelliferen, ferner in Aurantioideen und anderen Pflanzen vorhanden ist.

Dikshit und Dutt haben aus ihrem Marmelosin eine Anzahl von Derivaten dargestellt, so ein Acetyl-, ein Benzoyl-Produkt, ein Anhydromarmelosin und andere mehr erhalten, deren Entstehung aus dem Imperatorin ohne tiefer gehende Veränderung seines Aufbaues nicht zu erwarten ist. Auch haben sie dem Marmelosin eine optische Aktivität zugesprochen. Wir wollen vorläufig zu diesen Ergebnissen nicht Stellung nehmen, sondern werden den H \ddot{H} rn. Dikshit und Dutt Imperatorin aus *Imperatoria Ostruthium* L. zum Vergleich übersenden und sie anregen, die Untersuchung ihrer Derivate des Marmelosins und vor allem die Bestimmung der Drehung noch einmal vorzunehmen. Bei der Beurteilung der Konstitution der Abkömmlinge des Marmelosins wird zu beachten sein, daß diese Verbindung wegen ihrer Identität mit dem Imperatorin ein sehr reaktionsfähiges Gebilde vorstellt, das unter bestimmten Bedingungen seinen γ, γ -Dimethylallyl-Rest leicht abspaltet oder Wanderung des Restes in die *p*-Stellung unter Bildung eines Phenols zeigt.

Beschreibung der Versuche.

Das vorliegende Marmelosin bildete weiße, derbe Krystalle, die bei 102—103° schmolzen. Im Gemisch mit Imperatorin trat keine Schmelzpunktniedrigung ein. Zur Analyse wurde bei 0.005 mm und 170° (Luftbad) destilliert.

4.524 mg Sbst.: 11.825 mg CO₂, 2.140 mg H₂O (Pregl).

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.08, H 5.22. Gef. C 71.29, H 5.29.

Eine 1.5-proz. Lösung in absol. Alkohol ließ im 1-dm-Rohr keine optische Aktivität feststellen. Die bei 20° gesättigte Lösung in absol. Alkohol enthielt in 100 ccm 1.6 g der Verbindung.

0.3 g Marmelosin wurden bei 1 mm 6 Min. auf 200—205° (Luftbad) erhitzt. Unter Aufsieden trat Umlagerung ein; das Umlagerungsprodukt wurde bei 0.005 mm und 200—210° (Luftbad) sublimiert. Schmp. nach dem Umlösen aus Alkohol und neuerlicher Hochvakuumdestillation 235—236° im Vak.-Röhrchen. Keine Depression mit Allo-imperatorin; Ausb. 91%.

Das umgelagerte Marmelosin wurde bei Anwesenheit von etwas Methylalkohol mit überschüss. Diazomethan methyliert. Der Allo-marmelosin-methyläther schmolz nach dem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser und Hochvakuumdestillation (0.01 mm, 185—195° Luftbad-Temperatur) bei 110—111°. Keine Depression mit Allo-imperatorin-methyläther vom Schmp. 113°.

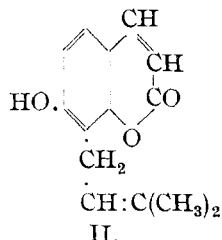
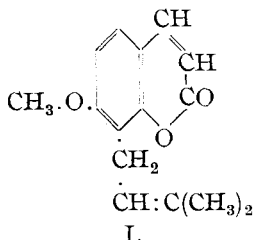
0.3 g Marmelosin wurden mit 3 ccm einer Lösung von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure in 10 ccm Eisessig versetzt und 20 Stdn. bei 20° belassen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, mit etwas Äther gewaschen und bei 0.005 mm und 170—180° (Luftbad) sublimiert. Nach dem Umlösen aus Aceton-Äther und abermaliger Hochvakuumsublimation schmolz das erhaltene Xanthotoxol bei 252—253° (Mischprobe).

186. Ernst Späth und Johann Bruck: Die Konstitution des Osthonols (XXIX. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 14. April 1937.)

Schon seit längerer Zeit sind wir bestrebt, Cumarine führende Pflanzenmaterialien auf das Vorkommen weiterer verwandter Inhaltsstoffe zu untersuchen. Es hat sich bisher in einigen Fällen zeigen lassen, daß die tatsächlich vorhandene Variationsfreudigkeit mit den vorliegenden älteren Angaben keineswegs erschöpft war. So waren wir der Meinung, daß die Angelicawurzel (von *Angelica Archangelica* L.) neben Angelicin und dem von E. Böcker und A. Hahn¹⁾ entdeckten Lacton, welches wir²⁾ als Osthol (I) erkannt haben, auch das Phenol II hervorbringt, als dessen Methyläther das Osthol aufzufassen ist.



Da die Isolierung phenolischer Cumarine weniger einfach ist als die Abtrennung neutraler Lactone, haben wir zunächst die von den letzteren

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 243 [1911].

²⁾ E. Späth u. O. Pesta, B. **67**, 853 [1934].