

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%.

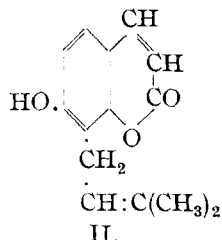
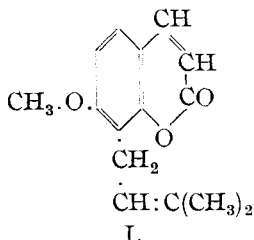
Das umgelagerte Marmelosin wurde bei Anwesenheit von etwas Methylalkohol mit überschüss. Diazomethan methyliert. Der Allo-marmelosin-methyläther schmolz nach dem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser und Hochvakuumdestillation (0.01 mm, 185—195° Luftbad-Temperatur) bei 110—111°. Keine Depression mit Allo-imperatorin-methyläther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

befreiten laugelöslichen Anteile des ätherischen Extraktes der Engelwurz im Rohzustand mit Diazomethan methyliert und die gebildeten Säureester verseift. Es lagen also jetzt die ursprünglich als Phenole vorhandenen Cumarine als Methyläther, also als neutrale Lactone, neben Säuren vor und konnten daher auf Grund ihrer Lactonnatur von den Begleitstoffen befreit werden. Die bei 130—150° im Hochvakuum übergehende Fraktion dieser Roh-Lactone krystallisierte beim Impfen mit Osthol, ließ sich leicht schmelzpunktrein erhalten und als Osthol identifizieren. Damit war gezeigt, daß das gesuchte Phenol II, welches wir Osthenol nennen wollen, wirklich in der Engelwurz enthalten ist. Es ließ sich auch als solches in folgender Weise isolieren:

1837 g fein gemahlener Engelwurz (Caesar und Loretz, Halle) wurden mit dem gleichen Gewicht reinem Sand vermischt und 70 Stdn. mit Äther extrahiert. Der filtrierte Extrakt wurde mit Äther verdünnt und im Scheidetrichter 0.5-proz. wäßrige Kalilauge durchtropfen gelassen, bis eine Probe der alkalischen Lösung auf Zusatz von HCl keine Trübung mehr gab. Die alkalischen Lösungen, welche Phenole, Säuren und auch phenolische Cumarine enthalten konnten, wurden sogleich angesäuert und mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand wurde zur Entfernung des Hauptteils der Fettsäuren mit Petroläther kurz digeriert und die zurückgebliebenen Rohphenole (5.71 g) in Portionen zu etwa 1 g fraktioniert destilliert. Die bei 0.01 mm bis 190° (Luftbad) übergehenden Anteile wurden in Äther gelöst, nochmals nach der Durchtropfmethode in 0.5-proz. wäßrige KOH übergeführt, um von mitgegangenen Neutralstoffen zu trennen, angesäuert, ausgeäthert und in Portionen destilliert. Die von 160—190° (Luftbad) und 0.01 mm übergehenden Fraktionen wurden vereinigt und 2-mal aus Benzol, dann 2-mal aus Wasser umgelöst. So wurde der konstante Schmp. des Osthenols zu 124—125° erreicht (0.456 g). Es zeigte in wäßrig-alkalischer Lösung grünlich-blaue Fluorescenz.

4.314 mg Sbst.: 11.475 mg CO₂, 2.365 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.01, H 6.13. Gef. C 72.54, H 6.13.

0.02 g Osthenol wurden in wenig absol. Methylalkohol gelöst und mit überschüss. Diazomethan-Lösung methyliert. Nach dem Destillieren bei 135—150° (Luftbad) und 0.02 mm ging Osthol über, das nach dem Umlösen aus Petroläther unter Druck bei 83—84° schmolz (Mischprobe).