

Vers. 8: Einwaage: 0.4539 g „Enstatit“; 3.2787 g CaCl_2 . 7 Stdn., 840°. Nach der Reaktion 0.4589 g äußerlich unverändertes Produkt. In Lösg. 0.0040 g $\text{SiO}_2 = 0.015$ Mol. $\text{SiO}_2/\text{Mol. „Enstatit“}$. Rückstandsanalyse in %: H_2O 0.06; SiO_2 58.49; MgO 35.62; FeO 2.60; Al_2O_3 0.64; CaO 2.82. $\Sigma = 100.23\%$. Mol.-Verh.: H_2O 0.004; SiO_2 1.000; MgO 0.907; Al_2O_3 0.006; CaO 0.052. Σ Basen 1.005. Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol. SiO_2 : MgO 0.035; FeO 0.017; Al_2O_3 0.001. Σ 0.053. Aufnahme: CaO 0.048; H_2O 0.004. Die Ca-Aufnahme würde einer Mischung von Enstatit mit 5.38% CaSiO_3 bzw. 10.04% $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ entsprechen.

Vers. 9: Einwaage: 0.4553 g „Enstatit“; 6.1 g ZnCl_2 . 7 Stdn., 590°. Nach der Reaktion 0.4353 g äußerlich unverändertes Produkt. In Lösg. 0.0266 g $\text{SiO}_2 = 0.100$ Mol./Mol. „Enstatit“, Rückstandsanalyse in %: H_2O 0.23; SiO_2 58.53; MgO 37.84; FeO 2.68; Al_2O_3 0.41; ZnO —. $\Sigma = 99.69\%$. Mol.-Verh.: H_2O 0.013; SiO_2 1.000; MgO 0.963; FeO 0.038; Al_2O_3 0.004. Σ Basen 1.007. Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol. SiO_2 : FeO 0.016; Al_2O_3 0.003; Σ 0.020. Scheinbare Aufnahme: MgO 0.021.

Vers. 10: Einwaage: 0.5188 g „Enstatit“; 5.5245 g CdCl_2 . 7 Stdn., 715°. Nach der Reaktion 0.5196 g äußerlich unverändertes Produkt. In Lösg. 0.0069 g $\text{SiO}_2 = 0.023$ Mol./Mol. „Enstatit“. Rückstandsanalyse in %: H_2O 0.06; SiO_2 58.50; MgO 37.66; FeO 2.15; Al_2O_3 0.61; CdO —. $\Sigma = 98.98\%$. Mol.-Verh.: H_2O 0.003; SiO_2 1.000; MgO 0.959; FeO 0.031; Al_2O_3 0.006. Σ Basen 1.009. Relativer Verlust gegen das Ausgangsmaterial in Mol./Mol. SiO_2 : FeO 0.023; Al_2O_3 0.001. Σ 0.024. Aufnahme: MgO 0.017; H_2O 0.003.

Von einem weiteren Präparat, das bei 820° in $6\frac{1}{2}$ -stdg. Reaktion mit CoCl_2 hergestellt war und neben 56.74% SiO_2 5.08% CoO enthielt — einem Mol.-Verh. $\text{SiO}_2:\text{CoO} = 1.000:0.072$ entsprechend — wurde der Chlorgehalt bestimmt. Er betrug 0.09% Cl entsprechend 0.003 Atomen Cl pro Mol. SiO_2 .

Von allen Produkten wurden Debye-Aufnahmen der feingepulverten Präparate auf Glasstäbchen mit ungefilterter $\text{FeK}\alpha,\beta$ -Strahlung gemacht. Die Filme wurden mit dem Lineal vermessen und die Linienlagen nach der Formel von Hadding auf die Stäbchendicke korrigiert. Alle Filme stimmten vollkommen mit denen von reinem Enstatit überein. Neue Linien wurden nicht beobachtet. Die Lagen der Linien von Enstatit sind in der demnächst erscheinenden VII. Mitteilung dieser Reihe angegeben.

Ich danke der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Unterstützung mit Geldmitteln und die Überlassung von Apparaten.

387. Ernst Späth und Paul Kainrath: Über Bergamottin und über die Auffindung von Limettin im Bergamottöl (XXXIV. Mitteil. über natürliche Cumarine).

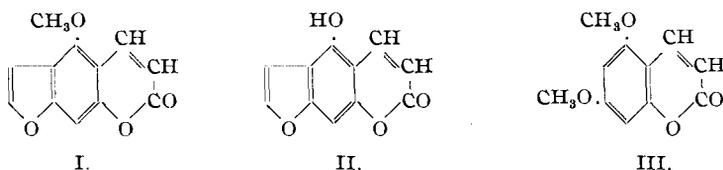
[Aus d. II. Chem. Laborat. der Universität Wien.]
(Eingegangen am 11. Oktober 1937.)

Aus Bergamottöl ist neben dem lange bekannten Bergapten (I) vor wenigen Jahren ein phenolisches Cumarin, das Bergaptol (II), von E. Späth und L. Socias¹⁾ isoliert worden. Wir vermuteten, daß in diesem pflanzlichen Produkt noch andere Cumarine vorhanden sein könnten und haben es daher einer neuerlichen Untersuchung unterzogen. E. Späth hat kürzlich²⁾ einen

¹⁾ B. 67, 59 [1934].

²⁾ B. 70 (A), 83 [1937]. In diesem Vortrag ist zu berichtigen: S. 90, 11. bis 12. Zeile von unten lies „Melilotosid“ statt „Meliotosid“; S. 92, 1. Zeile von oben lies „Äsculin“ statt „Äsculetin“; S. 103 sollen die Konstitutionsformeln des Nodakenins und des Nodakenetins Dihydrofuranringe enthalten, nicht aber Furanringe. S. 109 ist die Formel des Ostruthins unrichtig, richtig findet man sie auf S. 89.

prinzipiellen Weg zur Abtrennung der nichtphenolischen Cumarine aus Pflanzenextrakten skizziert, den wir in der vorliegenden Arbeit auf das calabrische Bergamottöl angewandt haben.



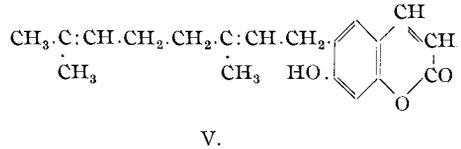
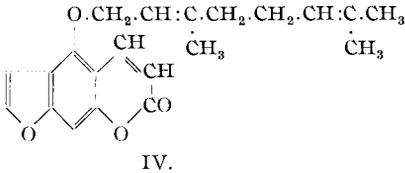
Dabei erhielten wir, wie im Versuchsteil näher beschrieben ist, eine reichliche Cumarinfraktion, aus der wir neben Bergapten zwei weitere nichtphenolische Cumarine gewonnen haben. Eines davon konnte nur schwierig rein dargestellt werden. Erst nach der chromatographischen Trennung lag es einheitlich vor und schmolz bei 146—147°. Die durch eine Methoxylbestimmung wahrscheinlich gemachte Identität dieser Verbindung mit Limettin (Citropten, III) wurde durch die Mischprobe eindeutig bewiesen.

Das andere nichtphenolische Cumarin lag in einer Ausbeute von 0.45% des handelsüblichen Bergamottöles vor. Es war farblos, hatte in reinem Zustand den Schmp. 59—61°, löste sich unter Gelbfärbung in methylalkoholischer Kalilauge und ließ sich aus dieser Lösung unverändert zurückgewinnen. H. v. Soden und W. Rojahn³⁾ haben im Bergamottöl eine bei 59.5° schmelzende, nichtphenolische und methoxylfreie Verbindung gefunden, die sie mit dem Namen Bergaptin bezeichneten. Da diese Autoren keine Bruttoformel für ihr Bergaptin aufgestellt haben und ferner uns kein Vergleichsmaterial zur Verfügung stand, können wir nichts Sicheres über die mögliche Identität des Bergaptins mit unserer Verbindung aussagen. Wir haben daher für unser Cumarin den Namen Bergamottin gewählt.

Das Bergamottin gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Bruttoformel $C_{21}H_{22}O_4$ verträglich waren. Bei der Hochvakuumdestillation zersetzte sich das Bergamottin, und es ging bei 200—230° ein gut krystallisierendes, bei 275—278° (Vak.-Schmp.) schmelzendes Phenol über, das durch die Mischprobe mit Bergaptol (II), $C_{11}H_8O_4$, identifiziert wurde. Zur Sicherstellung dieses wichtigen Befundes wurde die Methylierung dieses Abbauproduktes vorgenommen, die erwartungsgemäß Bergapten (I) lieferte (Mischprobe). Unter Berücksichtigung der Bruttoformel des Bergamottins und des Bergaptols folgte nunmehr, daß im Bergamottin eine ungesättigte Seitenkette mit 10 Kohlenstoffatomen an den Rest des Bergaptols gebunden sein muß. Da das Bergamottin keine freie phenolische Hydroxylgruppe besitzt, während das Bergaptol ein Phenol ist, muß die Zehnerkette ätherartig an der OH-Gruppe des Bergaptols angeordnet sein. Eine solche Verbindung ist bisher nicht bekannt geworden, hingegen haben wir vor einigen Jahren mehrere natürliche Furocumarine als Äther eines ungesättigten, verzweigten Alkohols mit 5 C-Atomen erkannt. Wir vermuteten nun, daß dem Bergamottin die Formel IV zukomme, die einen Äther des Bergaptols mit Geraniol oder Nerol darstellt. Zum Beweis für die angenommene Struktur und zur näheren Unterscheidung der möglichen sterischen Formeln wurde Bergamottin mit Eis-

³⁾ Pharmaz. Ztg. 46, 778 [1901] (C. 1901 II, 930).

essig erwärmt und hierdurch Spaltung in Bergaptol und eine leicht flüchtige Verbindung erreicht. Letztere war eine Flüssigkeit von starkem Geraniolgeruch. Sie wurde, um den bei der Essigsäure-Einwirkung gebildeten Ester zu verseifen, mit 5-proz. methylalkohol. KOH gekocht und schließlich durch



Umsetzung mit Diphenylcarbaminsäure-chlorid in Pyridin in ein wohlkrystallisiertes Diphenylurethan übergeführt. Dasselbe schmolz bei 80—81° und zeigte den gleichen Schmp. wie das Geranyl-diphenyl-urethan⁴⁾. Da das Gemisch beider Verbindungen keine Erniedrigung des Schmp. zeigte und auch die Analysenwerte übereinstimmten, ist die Identität beider Stoffe bewiesen.

Demnach ist das Bergamottin der Geranyläther des Bergaptols und entspricht der Konstitution IV.

Geraniol selbst kommt im Bergamottöl nur in geringen Mengen vor, dagegen enthält es reichlich Linalool, ein Isomeres des Geraniols. Es ist aber sicher, daß das Bergamottin kein Abkömmling des Linalools ist, sondern ein Geraniolderivat. Dafür spricht auch, daß das Bergamottin optisch inaktiv ist, während das Linalool infolge seines asymmetrischen C-Atoms in der Natur optisch aktiv auftritt.

In einem anderen Cumarin, dem Ostruthin der Meisterwurz, ist ein Geranyl- oder Neryl-Rest an Kohlenstoff gebunden, entsprechend der Formel V. Obwohl die Strukturformel eindeutig bewiesen ist, ist nicht festgestellt, ob sich die Zehnkohlenstoffkette vom Geraniol oder vom Nerol ableitet.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung der nichtphenolischen Cumarine.

1 kg Bergamottöl (calabrinum, Österr. Heilmittelstelle, Wien) wurde mit 1 l Äther verdünnt und ungefähr 3 l 0.5-proz. wäßrige Kalilauge durchtropfen gelassen, bis der Hauptteil der phenolischen und sauren Verbindungen entfernt war, also beim Ansäuern nur mehr geringe Trübung auftrat. Die ätherische Lösung wurde mit 450 ccm 5-proz. methylalkohol. Kalilauge vermischt, 1 Stde. bei 20° stehen gelassen, hierauf mit 2 l Wasser versetzt und im Scheidetrichter getrennt. Die obere Schicht wurde mit 750 ccm 2-proz. wäßriger KOH, dann noch mit Wasser nachgewaschen und die vereinigten alkalischen Lösungen mit viel Äther 2-mal ausgeschüttelt, um die indifferenten Anteile zu entfernen. Die wäßrige Schicht wurde mit verd. HCl angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit viel Äther 2-mal ausgeschüttelt, wobei sich feine weiße Nadeln abschieden; sie wurden abgesaugt und mit Äther nachgewaschen (Fraktion K). Durch die klare ätherische Lösung wurde wieder 0.5-proz. wäßrige Lauge durchtropfen gelassen, bis eine Probe

⁴⁾ H. Erdmann u. P. Huth, Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 8 [1897]; **53**, 45 [1896].

beim Ansäuern keine Trübung mehr ergab. Der Äther wurde mit NaCl getrocknet, abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm 5-proz. methylalkohol. KOH nochmals gespalten. Wie oben wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, angesäuert, die saure Lösung ausgeäthert und diese Ätherlösung L durch Durchtropfen von 0.5-proz. wäßriger Lauge weiter gereinigt. Der Abdampfrückstand der Lösung L wurde mit Petroläther (Sdp. unter 40°) bis zur Erschöpfung ausgezogen, der Petroläther bis zur beginnenden Trübung abdestilliert und die Krystallabscheidung im Eisschrank vollendet. Schmp. des Bergamottins (IV) nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther, dann aus Äther-Petroläther: 59—61°. Ausb. 4.5 g (0.45%). Die Verbindung war methoxylfrei und optisch inaktiv.

3.508 mg Sbst.: 9.515 mg CO₂, 2.020 mg H₂O. — 3.408 mg Sbst.: 9.255 mg CO₂, 1.965 mg H₂O (Pregl).

C₂₁H₂₂O₄. Ber. C 74.52, H 6.56. Gef. C 73.97, 74.07, H 6.44, 6.45.

Der in Petroläther schwerlösliche Teil des Abdampfrückstandes von L wurde bei 0.05 mm destilliert. Dabei wurden zwei Fraktionen erhalten (110—140° und 140—180° Luftbad-Temperatur); die letztere wurde mit der Fraktion K vereinigt und ergab bei mehrfachem Umlösen aus Essigester Bergapten (Schmp. 187—188°). Mischprobe. Die niedrige ließ sich dagegen durch Umlösen nicht befriedigend reinigen; sie wurde mit den Mutterlauge des Bergaptens vereinigt, aus Benzol-Petroläther (Sdp. 50—70°) an Aluminiumoxyd chromatographiert und mit Benzol-Petroläther, dem 1% Methanol zugesetzt worden war, entwickelt. Unter der Analysen-Quarzlampe konnte man 4 Schichten unterscheiden, deren unterste (blau fluoreszierend) bei der Extraktion mit Äther eine krystallisierende, bei 130—140° schmelzende Verbindung gab. Nach mehrfachem Umlösen und Destillieren stieg der Schmp. bis auf 146—147°. Im Gemisch mit synthet. Limettin (III) trat keine Depression ein.

2.398 mg Sbst.: 4.24 ccm $n_{D,30}$ -Na₂S₂O₃.

C₁₁H₁₀O₄. Ber. CH₃O 30.10. Gef. CH₃O 30.48.

Konstitutionsermittlung des Bergamottins.

Erhitzt man Bergamottin bei 1 mm auf 180—190° Luftbad-Temperatur, so tritt Zersetzung ein, und es geht dann bei anschließender Sublimation bei 0.05 mm und 200—230° (Luftbad-Temp.) Bergaptol über, das nach mehrfacher Sublimation und Waschen mit Äther bei 275—278° im Vakuum-Röhrchen schmilzt. Mischprobe.

Das so gewonnene Bergaptol wurde in wenig absol. Methanol suspendiert und mit überschüss. Diazomethan 24 Stdn. stehen gelassen. Das erhaltene Bergapten schmolz nach Hochvakuumsublimation und Umlösen aus Essigester bei 189—191°. Mischprobe.

500 mg Bergamottin wurden mit 0.5 ccm Eisessig 1 Stde. auf 115—120° erhitzt, der Eisessig bei 10 mm vorsichtig verdampft und der Abdampfrückstand im Hochvakuum fraktioniert. Dabei blieb Bergaptol zurück, während bei 70—80° (Luftbad) eine niedrigere Fraktion (46.3 mg) mit Geraniol-Geruch überging. Sie wurde mit 0.7 ccm 5-proz. methanol. KOH 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, mit Wasser bis zur Trübung versetzt, mit 15 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Schicht mit 10 ccm Wasser gewaschen und mit wenig NaCl getrocknet. Der Rückstand wurde bei 70—80°/0.05 mm destilliert

(31.1 mg), mit 50 mg Diphenyl-carbaminsäurechlorid und 0.05 ccm Pyridin $2\frac{1}{2}$ Std. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destilliert. Der nichtflüchtige Anteil wurde ausgeäthert, der Äther mit NaCl getrocknet und der Rückstand bei 0.02 mm und 140—150° (Luftbad) destilliert (31 mg). Nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser lag der Schmp. bei 80—81°. Im Gemisch mit synthet. Geranyl-diphenylurethan (Schmp. 80—81°) trat keine Schmp.-Depression ein.

3.565 mg Sbst.: 10.400 mg CO₂, 2.490 mg H₂O.

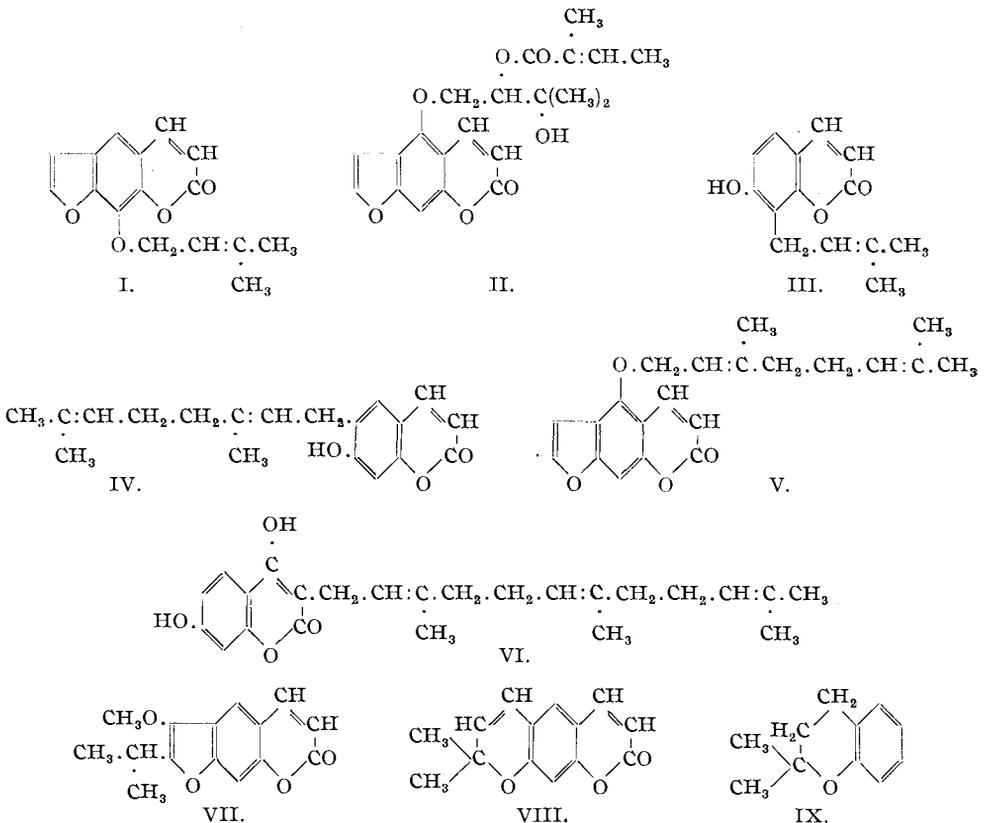
C₂₃H₂₇O₂N. Ber. C 79.03, H 7.79. Gef. C 79.56, H 7.81.

388. Ernst Späth und Walter Močnik: Synthesen des Dihydroxanthyletins (XXXV. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 11. Oktober 1937.)

Die Betrachtung der Konstitutionsbilder vieler natürlicher Cumarine, von denen hier als typische Beispiele nur Imperatorin (I), Ostruthol (II), Osthenol (III), Ostruthin (IV), Bergamottin (V), Ammoresinol (VI), Peucedanin (VII) und Xanthyletin (VIII) angeführt werden sollen, veranlaßte uns anzunehmen, daß das Isopren an dem Aufbau dieser Verbindungen in irgendeiner Weise beteiligt ist¹⁾.



¹⁾ E. Späth, B. 70 (A), 83 [1937].