

58. Ernst Späth und Otto Neufeld: Über das Vorkommen von Seselin in japanischen *Skimmia*-Arten (XXXVI. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 10. Januar 1938.)

Neben den Umbelliferen ist insbesondere die Familie der Rutaceen reich an Cumarinen, und es war uns wahrscheinlich, daß die *Skimmia*-Arten, von denen wohl *Skimmia japonica* Thbg. chemisch am besten untersucht ist, in dieser Hinsicht interessante Ergebnisse liefern würden. Wir haben daher die Untersuchung der Blätter von *Skimmia japonica* in Angriff genommen.

Dieses Pflanzenmaterial gab einen ätherischen Auszug, dem zunächst mit verd. Kalilauge die sauren und phenolischen Anteile entzogen wurden. Aus dem im Äther verbliebenen Stoffgemisch wurden die Cumarine durch ihre charakteristischen Lactoneigenschaften in der folgenden Weise abgetrennt: Der nach dem Vertreiben des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde mit wäßriger bzw. alkoholischer Lauge umgesetzt, wobei die Lactone zu Oxysäuren, Fette und andere Ester unter Bildung von Säuren verseift wurden. Beim Ansäuern und Ausäthern ergab sich ein Gemisch von Säuren mit Oxy-säuren, von welchen die Cumarinsäuren spontan in die entsprechenden Cumarine übergingen, so daß bei nunmehrigem Ausschütteln mit verd. Alkali eine Trennung von Säure und Lacton möglich wurde. Bei der Wiederholung dieser Lactontrennung wurde ein reiner Cumarinanteil erhalten, aus dem durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum und Umlösen eine bei 119—120° schmelzende, schön krystallisierte Verbindung rein erhalten wurde.

Aus den Blättern von *Skimmia japonica* Thbg.¹⁾, also aus dem auch von uns bearbeiteten Pflanzenmaterial, ferner aus den Blättern der sehr nahe verwandten *Skimmia repens* Nakai²⁾ isolierten Y. Asahina und Mitarbeiter vor einigen Jahren eine stickstoff-freie, in farblosen Nadeln vom Schmp. 120° krystallisierende Substanz, von der sie nur bemerkten, daß sie wahrscheinlich nicht mit dem bei 117° schmelzenden Fraxinellon³⁾ identisch ist. Unsere Verbindung gab mit Fraxinellon, $C_{14}H_{16}O_3$, das uns gerade zur Verfügung stand, eine deutliche Schmp.-Depression, so daß die Nichtidentität der beiden Naturstoffe sicher angenommen werden muß. Auch mit dem Herniarin (7-Methoxy-cumarin), das bei 118—119° schmilzt, war sie nach dem Ergebnis der Mischprobe nicht identisch.

Die Analyse unseres Inhaltsstoffes von *Skimmia japonica* gab Werte, die auf die Formel $C_{14}H_{12}O_3$ hinwiesen. Diese Formel kommt dem Seselin zu, das bei 117—118° schmilzt und das P. K. Bose und N. Ch. Guha⁴⁾ aus den Früchten der Umbellifere *Seseli indicum* (Wall.) W. et A. erhalten haben. Wir haben aus diesem Pflanzenmaterial Seselin dargestellt und als eine bei 119° bis 120° schmelzende Verbindung gewonnen. Da der Mischschmp. des Seselins mit der von uns aus *Skimmia japonica* isolierten Verbindung keine Depression aufwies, war die Identität beider Stoffe anzunehmen. Sie wurde noch dadurch weiter gestützt, daß beide Naturstoffe Cumarincharakter zeigten, zwei leicht

1) Y. Asahina u. M. Inubuse, B. **63**, 2052 [1930].

2) Y. Asahina, T. Ohta u. M. Inubuse, B. **63**, 2045 [1930].

3) H. Thoms u. C. Dambergis, Arch. Pharmaz. **268**, 39 [1930].

4) Science and Cult. **2**, 326 [1936] (C. **1937** II, 238).

hydrierbare Doppelbindungen besaßen und dasselbe, bei 106—107° schmelzende Tetrahydro-derivat lieferten.

Es ist also sicher, daß das in *Skimmia japonica* Thbg. enthaltene Lacton mit dem Seselin aus *Seseli indicum* identisch ist. Man kann auch kaum zweifeln, daß die stickstoff-freie Verbindung vom Schmp. 120°, welche Asahina aus *Skimmia japonica* und *repens* erhalten hat, Seselin vorstellt. Während die japanischen Autoren aus 75 kg trocknen Blättern 10 g der Verbindung vom Schmp. 120°, also nur 0.014% gewonnen haben, fanden wir ein Vorkommen von Seselin in demselben Pflanzenmaterial von 0.89%, was leicht verständlich wird, wenn man bedenkt, daß Kollege Asahina auf die Gewinnung der basischen Bestandteile ausging und so die Verbindung vom Schmp. 120° nur als Begleitstoff isoliert und nicht wie wir hinsichtlich des quantitativen Gehalts bearbeitet hat.

Das Seselin wird gegenwärtig von E. Späth, P. K. Bose und J. Matzke untersucht, und es ist zu hoffen, daß bald ein Einblick in seine Konstitution gewonnen werden wird.

Neben dem Seselin enthalten die Blätter der *Skimmia japonica* noch andere Cumarine, mit deren Untersuchung wir uns erst bei Verwendung von mehr Pflanzenmaterial beschäftigen können.

Zu unserer kürzlich erschienenen Arbeit über das Salsolidin⁵⁾ möchten wir ergänzend bemerken, daß das *d, l*-6.7-Dimethoxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin schon von Cl. Schöpf und H. Bayerle⁶⁾ beschrieben wurde; sie erhielten es als eine ölige Base, deren Pikrat bei 189° schmilzt. Nach unseren Befunden krystallisiert das *d, l*-6.7-Dimethoxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und schmilzt bei 53—53.5°; den Schmelzpunkt des Pikrates gaben wir mit 201—201.5° an.

Beschreibung der Versuche.

Sorgfältig getrocknete Blätter von *Skimmia japonica* Thbg., für deren freundliche Überlassung wir der Takeda Pure Chemicals Ltd. in Osaka auch an dieser Stelle bestens danken möchten, wurden gemahlen und 350 g davon 85 Stdn. mit Äther extrahiert. Nach dieser Zeit war die Farbe des abfließenden Äthers, die anfänglich dunkelgrün war, schon sehr hell geworden. Nun wurde der Äther in einen Scheidetrichter gefüllt und 0.5-proz. wäßrige Kalilauge durchtropfen gelassen, bis eine Probe der wäßrigen Schicht beim Ansäuern nur mehr unbedeutende Trübung gab, wozu ungefähr 2 l Lauge benötigt wurden. Die ätherische Lösung, welche so von sauren und phenolischen Verbindungen befreit worden war, wurde auf etwa 50 ccm eingengt und mit 200 ccm Petroläther (Sdp. unter 40°) versetzt. Die entstehende Fällung, welche bald krystallinisch wurde, wurde nach dem Stehenlassen bei 0° über Nacht abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen (Mutterlauge M).

Die Fällung wurde nun mehrfach mit je 100 ccm Äther bei 15° behandelt, wobei der Hauptanteil in Lösung ging, während ein anderer Anteil (N) ungelöst zurückblieb. Der Äther wurde nun eingedampft, der Eindampfrückstand mit 200 ccm siedender 3-proz. Kalilauge übergossen und 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei blieb ein geringer dunkler Rückstand (R), der von

⁵⁾ E. Späth u. F. Dengel, B. 71, 113 [1938].

⁶⁾ A. 513, 190 [1934].

der gelben Lösung getrennt wurde. Die alkalisch-wäßrige Lösung wurde nach dem Erkalten ausgeäthert, der Äther eingedampft, der Äther-Rückstand mit R vereinigt und nochmals, wie angegeben, auf Cumarine verarbeitet. Dieser Prozeß wurde noch 1-mal wiederholt. Die dadurch von indifferenten Anteilen befreiten alkalischen Lösungen wurden angesäuert, zur Vollendung des Lactonringschlusses über Nacht stehen gelassen und dann 3-mal mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde abgedampft, der Rückstand auf dem siedenden Wasserbade 10 Min. erhitzt, die erhaltenen Cumarine in reichlich Äther aufgenommen und 0.5-proz. wäßrige Kalilauge durchtropfen gelassen, um die bei der Einwirkung von Lauge aus Estern gebildeten Säuren zu entfernen. Das Durchtropfen wurde fortgesetzt, bis eine Probe der Lauge beim Ansäuern keine Trübung mehr zeigte. Dann wurde der Äther abdestilliert und die erhaltene schon recht reine Cumarinfraktion zur Sicherheit neuerlich der Lactontrennung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde sie nochmals mit 200 ccm heißer 3-proz. wäßriger Kalilauge übergossen, 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, abgekühlt, filtriert und ausgeäthert. Der abfiltrierte Anteil wurde mit dem Rückstand vom Ausäthern vereinigt und nochmals in der angegebenen Weise mit 200 ccm 3-proz. Kalilauge behandelt. Die vereinigten wäßrigen Lösungen wurden angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherückstand bei 0.01 mm destilliert. Der bei 140—160° (Luftbad) übergehende Anteil krystallisierte leicht und wog 2.30 g. Eine zweite Fraktion ging bei 220—230° über (1.1 g), ein geringer Rest verblieb undestilliert.

Die Petroläther-Äther-Mutterlauge M wurde eingedampft, der Rückstand mit 200 ccm 5-proz. methylalkohol. Kalilauge übergossen und unter öfterem Umschwenken 1½ Stdn. bei 20° stehen gelassen. Dann wurde mit der 4-fachen Menge Wasser verdünnt und mehrmals mit reichlich Äther ausgeschüttelt (wäßrige Schicht B₁). Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde in 100 ccm 5-proz. methylalkohol. Lauge gelöst, 2 Stdn. stehen gelassen, mit der 4-fachen Menge Wasser verdünnt und wieder ausgeäthert (wäßrige Schicht B₂). Die wäßrige Lösung B₁ wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, mehrfach mit Äther ausgeschüttelt und der Äther eingedampft. Der Rückstand wurde 10 Min. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wieder in Äther aufgenommen und zur Entfernung der bei der Alkalibehandlung gebildeten Säuren 0.5-proz. Lauge durchtropfen gelassen. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit 100 ccm siedender 3-proz. Kalilauge übergossen und auf dem Wasserbade 10 Min. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ausgeäthert, die wäßrige Lösung klar filtriert, angesäuert und mit reichlich Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand wurde bei 0.01 mm fraktioniert und 0.79 g der Fraktion 140—150° (Luftbad) erhalten, ferner 0.154 g, die bei 220—230° übergangen. Geringer Rückstand.

In vollkommen gleicher Weise wurde die wäßrige Lösung B₂ aufgearbeitet und dadurch 0.09 g der Fraktion 140—150°/0.01 mm erhalten. Sie wurde mit den oben beschriebenen Fraktionen vom gleichen Destillationsintervall vereinigt und aus heißem Methylalkohol krystallisieren gelassen. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei 0° wurde abgesaugt und mit einem Gemisch von 1 Vol. Äther und 3 Vol. Petroläther nachgewaschen. Ausb. 2.66 g, dazu aus der Mutterlauge noch 0.455 g der reinen Verbindung (zus. 3.115 g=0.89% der trocknen Blätter). Schmp. 119—120° (Vak.-Röhrchen). Im Gemisch

mit reinem Seselin (aus *Seseli indicum* (Wall.) W. et A.) trat keine Erniedrigung des Schmelzpunkts ein.

5.729 mg Sbst.: 15.490 mg CO₂, 2.745 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.65, H 5.30. Gef. C 73.74, H 5.36.

0.1985 g reines Seselin (aus *Skimmia japonica*) wurden in 12 ccm Eisessig bei ungefähr 40° mittels Pd-Mohrs katalytisch hydriert. Aufgenommen wurden bei 12° und 745 mm 49 ccm, ber. waren 42 ccm. Zur Aufarbeitung wurde filtriert, mit Äther nachgewaschen, im Vak. eingedampft und der Rückstand bei 1 mm und 150° (Luftbad) destilliert (0.1990 g). Schmp. nach dem Umlösen aus Methylalkohol: 106—107°.

In ähnlicher Weise wurde Seselin (aus *Seseli indicum*) hydriert. Schmp. des erhaltenen Tetrahydro-seselins: 106—107°. Im Gemisch mit der gleichen, aus *Skimmia japonica* dargestellten Verbindung trat keine Schmp.-Depression auf.

4.194 mg Sbst.: 11.160 mg CO₂, 2.585 mg H₂O (Pregl).

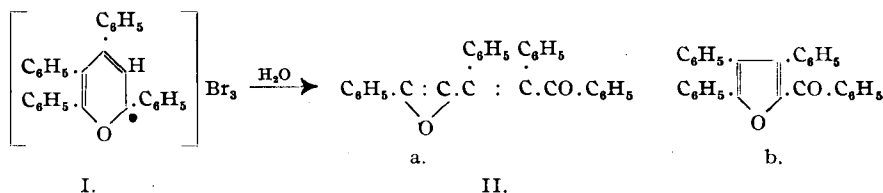
C₁₄H₁₆O₃. Ber. C 72.36, H 6.95. Gef. C 72.57, H 6.90.

59. Ferdinand Quint, R. Pütter und Walther Dilthey: 2-Benzoyl-3.4.5-triphenyl-furan als Oxydationsprodukt der Tetraphenylpyreniumsalze und des Tetraphenyl-cyclopentadienons [Pyrenium XXX.¹⁾; Heteropolare XXXII.²⁾].

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. Januar 1938.)

Anlässlich der Untersuchung der 2.4.5.6-Tetraphenyl-pyreniumsalze und deren Pseudobase, die etwa zwei Jahrzehnte zurückliegt³⁾, konnte die Beobachtung gemacht werden, daß 2.4.5.6-Tetraphenyl-pyrenium-perbromid I bei der hydrolytischen Zersetzung nicht die zugehörige bei 112° bzw. 142° schmelzende Pseudobase⁴⁾, die mit Säuren die Ausgangssalze



leicht wieder zurückbildet, sondern einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper, also ein Oxydationsprodukt vom Schmp. 166° lieferte, welches keine Pyreniumsalze mehr zurückgab, auch wenn es mit Reduktionsmitteln behandelt wurde. Die Natur dieses Stoffes konnte damals nicht aufgeklärt

¹⁾ Pyrenium, XXIX. Mittel.: Journ. prakt. Chem. [2] **150**, 45 [1937].

²⁾ Heteropolare, XXXI. Mittel.: Journ. prakt. Chem. [2] **150**, 40 [1937].

³⁾ Pyrenium, V. Mittel.: B. **52**, 2040 [1919].

⁴⁾ Ergänzend sei bemerkt, daß die Umlagerung der Enolform, Schmp. 112°, in die Ketoform, Schmp. 142°, auch durch Kochen in Eisessig bewirkt werden kann.