

Dehydro-dihydrocassainsäure-methylester $C_{21}H_{32}O_4$.

Die Veresterung wurde genau so wie bei der Dihydrocassainsäure durchgeführt. Der Ester bildet nach dem Umkrystallisieren aus Äther Nadeln vom Schmp. 98.5—99°.

3.597 mg Sbst. (bei 75° im Vak. über P_2O_5 getr.): 9.532 mg CO_2 , 3.020 mg H_2O . — 10.68 mg Sbst.: 9.01 ccm $Na_2S_2O_3$ -Lösung ($f = 0.019978$) (nach Zeisel-Vieböck).

$C_{21}H_{32}O_4$. Ber. C 72.37, H 9.26, OCH_3 8.91. Gef. C 72.12, H 9.39, OCH_3 8.72.

Dehydro-dihydrocassainsäure-methylester-disemicarbazon $C_{23}H_{35}O_4N_6$.

0.40 g Ester wurden in 10 ccm Methanol gelöst, mit den Lösungen von 1.5 g Semicarbazid-chlorhydrat in 5 ccm Wasser und 1.5 g wasserfreiem Kaliumacetat in 15 ccm Methanol vereinigt und das Gemisch durch 4 Stdn. am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten KCl wurde mit Wasser bis zur beginnenden Krystallisation versetzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei 4° gewannen wir das Disemicarbazon vom Schmp. 249—250°.

3.238 mg Sbst. (bei 100° im Vak. über P_2O_5 getr.): 7.162 mg CO_2 , 2.497 mg H_2O . — 4.630 mg Sbst.: 0.675 ccm N (23°, 749 mm; Dumas). — 4.260 mg Sbst.: 0.606 ccm N (23°, 744 mm). — 11.385 mg Sbst.: 7.45 ccm $Na_2S_2O_3$ -Lösung ($f = 0.019978$) (nach Zeisel-Vieböck).

$C_{23}H_{35}O_4N_6$. Ber. C 59.70, H 8.29 N 18.18, OCH_3 6.71.
Gef. „ 60.32, „ 8.63, „ 16.57, 16.07, „ 6.77.

Daß nach den CHN-Werten noch etwas Monosemicarbazon beigelegt war, wurde schon im allgemeinen Teil erwähnt.

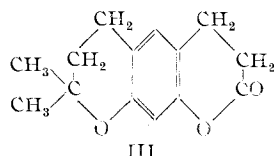
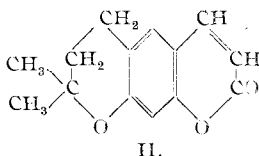
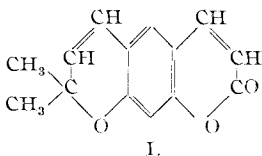
238. Ernst Späth, Prafulla Kumar Bose, Ernst Dobrovolny und Asima Mookerjee: Isolierung von Xanthyletin aus *Luvunga scandens* Ham.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Chemistry Department of the University College of Science, Calcutta.]

(Eingegangen am 20. Juni 1939.)

Der 2,2-Dimethyl-1,2-chromeno-Ring ist in einer Reihe von natürlichen Cumarinen aufgefunden worden, so im Xanthoxyletin, Alloxanthoxyletin, Seselin und Xanthyletin.

Das Xanthyletin wurde von J. C. Bell und A. Robertson¹⁾ in *Xanthoxylum americanum* Mill. entdeckt, welches der Familie der Rutaceen angehört. Die genannten englischen Autoren konnten durch Abbaureaktionen die Konstitution I für das Xanthyletin ermitteln. Mit dieser Struktur stehen die Synthesen des Dihydroxanthyletins (II), welche von E. Späth und W. Močnik²⁾ sowie von J. C. Bell, W. Bridge und A. Robertson³⁾ fast zur gleichen Zeit ausgeführt worden sind, in vollem Einklang. Die Dehydrierung des Dihydro-xanthyletins, welche zu einer Synthese des natürlichen Xanthyletins führen würde, ist bisher nicht gelungen.



¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1936**, 1828.

²⁾ B. **70**, 2276 [1937].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1937**, 1542.

In der vorliegenden Untersuchung berichten wir über das Vorkommen von Xanthyletin in *Luvunga scandens* Ham., einer in Indien häufigen Rutacee. Die Früchte dieser Pflanze, die in Bengal Káklá genannt werden, bilden einen wichtigen Bestandteil in der „Gruppe der 8 Heilmittel“ des medizinischen Systems der Hindus. Es werden ihnen mancherlei günstige Wirkungen bei verschiedenen Leiden zugeschrieben. Weiter finden sie für die Herstellung eines wohlriechenden Medizinalöles Verwendung.

Diese Früchte, die in reifem Zustand eine steinharte Hülle besitzen, wurden kürzlich von P. K. Bose und A. Mookerjee einer Prüfung auf charakteristische Inhaltsstoffe unterzogen. Sie haben zu diesem Zwecke die fein zerriebenen Früchte mit Petroläther extrahiert und zunächst die leicht krystallisierenden Fraktionen abgetrennt. Daraus isolierten sie Xanthotoxin, das sie einwandfrei identifizierten. Die fettreiche Mutterlauge wurde einer Lactontrennung unterzogen. Aus dem Gemisch der Cumarine erhielten sie das Luvangetin, eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{14}O_4$, über die wir nach erfolgter Aufklärung der Konstitution berichten werden. Schließlich erhielten sie eine „Cumarinfraktion C“, die sich durch Umkrystallisieren kaum reinigen ließ und die uns in einer Menge von 4.5 g zur Verfügung stand. In einer gemeinsamen Untersuchung haben wir die Verbindung C, die bei 111—113° schmolz, mehrmals einer langsamen Hochvakuumsublimation unterzogen und jedesmal die höher übergelenden, öligen und schwerer krystallisierenden Teile abgetrennt. Bei jeder Operation stieg der Schmp. und blieb schließlich bei 131—131.5° konstant. Die Verbindung, die ein Cumarin vorstellte, hatte die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$ und war optisch inaktiv. Diese Befunde im Verein mit dem Schmelzpunkt wiesen darauf hin, daß der erhaltene einheitliche Stoff mit dem Xanthyletin identisch sein konnte. Da uns dieser Naturstoff nicht zur Verfügung stand, führten wir unsere Verbindung vom Schmp. 131—131.5° in das Tetrahydroderivat über. Diese unter Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoffs gebildete Tetrahydroverbindung schmolz bei 158—159°, zeigte also den Schmelzpunkt des Tetrahydroxanthyletins. Wir hatten diesen Stoff vorrätig und konnten daher den direkten Vergleich durchführen. Da das Gemisch beider Verbindungen keine Schmp.-Depression zeigte, war damit gezeigt, daß das Xanthyletin (I) einen Inhaltsstoff der Früchte von *Luvunga scandens* Ham. vorstellt. Die Verbindung, welche das Xanthyletin in der Fraktion C begleitete, war identisch mit dem Luvangetin.

Beide Pflanzen, in welchen bisher Xanthyletin aufgefunden worden ist, nämlich *Xanthoxylum americanum* Mill. und *Luvunga scandens* Ham., gehören zur Familie der Rutaceen. Es ist zu erwarten, daß dieser Naturstoff im Pflanzenreich weiter verbreitet sein wird und daß namentlich auch andere Rutaceen ihn enthalten werden.

Beschreibung der Versuche.

Von der Cumarinfraktion C, über deren Gewinnung P. K. Bose und A. Mookerjee an anderer Stelle berichten werden, lagen insgesamt 4.5 g vor. Der Schmp. lag bei 111—113°. Durch Umkrystallisieren war es nur sehr schwer möglich, eine Reinigung herbeizuführen. Daher wurde zunächst in 3 Portionen bei 0.005 mm im Luftbad fraktioniert. Es wurden zwei Hauptanteile erhalten: Der niedriger siedende ging bis 150° über und erstarrte

rasch, die höher siedende Fraktion ging bei 150—160° über und krystallisierte weitaus langsamer. Die letztere wurde aus wenig Benzol umkrystallisiert und die erhaltenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt. Sie schmolzen bei 101—103° und stellten nach dem Ergebnis der Mischschmelzpunkt-Bestimmung nicht ganz reines Luvangetin vor. Die Mutterlauge wurde wieder im Hochvakuum fraktioniert und so neuerlich ein Vorlauf und ein Nachlauf gewonnen. Der letztere gab aus Benzol wieder Luvangetin. Insgesamt wurden so 2.1 g Luvangetin erhalten. Die niedrig siedenden Anteile wurden nun vereinigt, nochmals im Hochvakuum bis 150° übergetrieben und mit 300 ccm Petroläther vom Sdp. 50—85° ausgekocht. Die klar filtrierte Lösung wurde 24 Stdn. ungestört stehen gelassen, wobei schöne farblose Krystalle zur Abscheidung gelangten. Die abgegossene Petrolätherlösung wurde neuerlich zum Auskochen verwendet und so wieder eine Krystallfraktion erhalten. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis das gesamte Rohcumarin umgelöst war. Die erhaltenen Krystalle schmolzen unscharf bei etwa 120°. Sie wurden nun im Hochvakuum in Mengen von je 0.2 g sehr langsam fraktioniert sublimiert, anfangs bei 120—125° (Luftbad), dann bei 115—120°. Das Ende des Trennungsvorganges zeigte sich durch das Auftreten eines langsam erstarrenden Öles an. So wurden 1.22 g Krystalle gewonnen, die nach dem Umlösen aus Äther schon bei 125—127° schmolzen. Durch mehrfache neuerliche Hochvakuumsublimation konnte schließlich der Schmp. 131—131.5° erreicht werden. Eine weitere Steigerung wurde nicht mehr erzielt, was die Annahme einer einheitlichen Verbindung rechtfertigt. Ausb. 0.43 g.

2.317 mg Sbst.: 6.249 mg CO₂, 1.096 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.65, H 5.36. Gef. C 73.56, H 5.29.

Die Verbindung war optisch inaktiv. Der Schmp. des Xanthyletins wird von J. C. Bell und A. Robertson¹⁾ mit 128—128.5° angegeben, während wir einen 3° höheren Schmp. ermittelten. Das Xanthyletin ist mit dem Cumarin vom Schmp. 131—131.5° identisch, wie der Vergleich der Tetrahydroverbindungen erwies.

18.4 mg des vorliegenden Cumarins wurden im Apparat von H. Bretschneider und G. Burger⁴⁾ hydriert und hierbei bei 18.3° und 743 mm 4.259 ccm Wasserstoff aufgenommen. Für die Bildung einer Tetrahydroverbindung läßt sich eine Aufnahme von 4.326 ccm Wasserstoff berechnen. Zur Isolierung des Hydrierungsproduktes wurde das Lösungsmittel (Eisessig) im Vak. vertrieben und der erhaltene Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Bei 130—140° (Luftbad) und 0.01 mm sublimierte eine farblose Verbindung, die im Vak.-Röhrchen bei 158—159° schmolz. Da diese Verbindung im Gemisch mit unzweifelhaftem Tetrahydro-xanthyletin (Schmp. 158—159°) keine Schmelzpunktsdepression aufwies, sind beide Stoffe als identisch anzusehen.

⁴⁾ Chem. Fabrik 10, 124 [1937].