

## Über die Inhaltsstoffe der Wurzel von *Pimpinella saxifraga* II

Von

FRITZ WESSELY und EDITHA NADLER

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1932)

In der ersten Mitteilung<sup>1</sup> über diesen Gegenstand wurde neben der Reindarstellung und Konstitutionsermittlung von Pimpinellin und Isopimpinellin auch über die Gewinnung eines dritten Stoffes aus der Wurzel von *Pimpinella saxifraga* berichtet, der, wie die nähere Untersuchung lehrte, eng mit den beiden erstgenannten zusammenhängt.

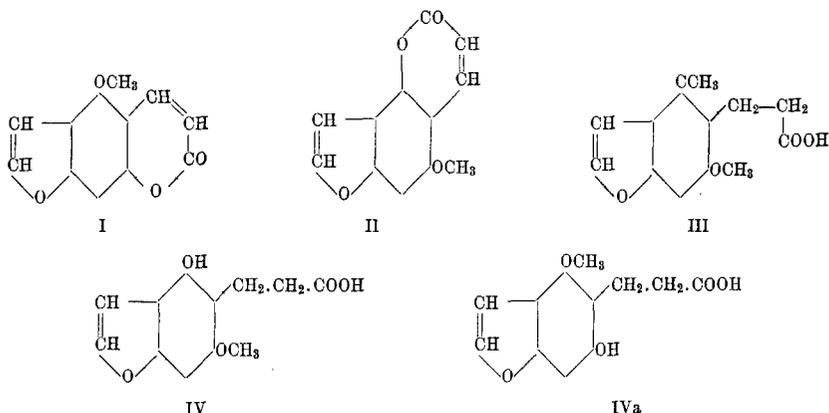
Die Zusammensetzung des bei 222° schmelzenden Stoffes wird durch die Formel  $C_{11}H_5O_3(OCH_3)$  wiedergegeben. Das Verhalten gegen wässriges Alkali, besonders bei der Titration, kennzeichnet die Verbindung als ziemlich stabiles Lakton; die entsprechende Oxysäure ist sehr unbeständig, da schon in schwach alkalischer oder neutraler Lösung Laktonisierung eintritt.

Da auch die Oxydation der neuen Pimpinellasubstanz mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung Furan-2, 3-dikarbonsäure lieferte, vermuteten wir unter Berücksichtigung der Bruttoformel in unserer Substanz ein Isomeres des Bergaptens oder ein sich vom Oxyhydrochinon ableitendes Kumarin der Kumaronreihe. Vom Pyrogallol als Stammsubstanz ist das einzig denkbare Derivat dieser Klasse im Xanthotoxin bekannt.

Es mußte, wenn dem Stoff vom F. P. 220° als Isomeren des Bergaptens I die Konstitutionsformel II zukäme, aus beiden Stoffen durch geeignete identische Reaktionen die gleiche Säure der Konstitution III entstehen. Dies ist nun in der Tat der Fall, womit für den neuen Stoff die Konstitution II bewiesen und der Name Isobergapten vorgeschlagen wird.

---

<sup>1</sup> F. WESSELY und F. KALLAB, *Monatsh. Chem.* 59, 1932, S. 161, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 140, 1931, S. 589, dort auch die andere Literatur. Dort wurde auch angegeben, daß Derivate des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols in der Natur bisher nicht aufgefunden wurden. Solche sind aber, allerdings in der Form von Chinonen in einigen Naturstoffen (Polypor-, Atrometinsäure, Embelin) bekannt.



Zur Gewinnung von III haben wir sowohl II als auch I zuerst in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam reduziert, die entstandene Säure IV bzw. IV a mit Diazomethan methyliert und den gebildeten Ester zu III verseift. Es resultierte in beiden Fällen eine Säure der berechneten Zusammensetzung  $C_{13}H_{14}O_5$  vom F. P.  $132^\circ$ , während von anderen Autoren<sup>2</sup> für die aus Bergapten gewonnene Verbindung der F. P.  $122^\circ$  angegeben wird; vermutlich waren diese Präparate noch nicht völlig rein. Wir sind noch weiterhin mit der Entwirrung der Extraktivstoffe der Pimpinellawurzel beschäftigt.

### Experimenteller Teil.

Die Isolierung des Isobergaptens erfolgt aus dem Petrolätherextrakt der Wurzel, u. zw. ist sie in dem in kaltem Benzol unlöslichen Teil, der in der ersten Mitteilung mit *A* bezeichnet wurde, enthalten. Durch öfteres Umlösen aus Alkohol, in dem das Produkt auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, wird es in Form farbloser Kristalle gewonnen. Die Ausbeute betrug bisher maximal 0.7 g aus 5 kg der Wurzel. Hier sei auch nachgetragen, daß die Gewinnung des Isopimpinellins nicht immer so leicht durchzuführen ist, wie es nach der Beschreibung des Reinigungsverfahrens in der ersten Mitteilung den Anschein haben könnte. Es sind manchmal in dem Rohprodukt der Petrolätherextraktion Stoffe von dem Isopimpinellin sehr nahestehender Löslichkeit enthalten, die die Reindarstellung des letztgenannten Stoffes sehr erschweren können.

<sup>2</sup> POMERANZ, *Monatsh. Chem.* 12, 1891, S. 391, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien* (II b) 100, 1891, S. 391.

Das Isobergapten schmilzt bei 222°.

3·822 mg Substanz gaben 9·36 mg CO<sub>2</sub> und 1·31 mg H<sub>2</sub>O  
 4·472 mg „ „ 10·933 mg CO<sub>2</sub> „ 1·51 mg H<sub>2</sub>O  
 3·359 mg „ „ 3·665 mg AgJ  
 6·039 mg „ „ in 0·1279 g Kampfer gelöst, eine Erniedrigung  
 des F. P. von 8·75°.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (OCH<sub>3</sub>): C 66·66, H 3·70, OCH<sub>3</sub> 14·35%,  
 Mol.-Gew. 216.

Gef.: C 66·81, H 3·84, OCH<sub>3</sub> 14·41%.

C 66·67, H 3·92%, Mol.-Gew. 216.

Zur Oxydation des Isobergaptens wurden 0·2 g Substanz in 25 cm<sup>3</sup> 5%iger NaOH in der Wärme gelöst, und nach dem Erkalten mit 9 cm<sup>3</sup> 10%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde sechs Stunden auf 80° erwärmt, dann mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert. Die Destillation des Ätherrückstandes lieferte unter 0·05 mm und 170° Badtemperatur eine Substanz, die, aus Essigester umgelöst, bei 220° schmolz und mit synthetischer Furan-2, 3-dikarbonsäure<sup>3</sup> keine Depression ergab. Auch die Dimethylester waren identisch.

Zur Hydrierung des Isobergaptens wurden 0·2 g in gerade der nötigen Menge 5%iger NaOH in der Wärme gelöst, mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem Natriumamalgam versetzt. Nach 24 Stunden wurde zur rascheren Zerstörung des Natriumamalgams mit CO<sub>2</sub> gesättigt und nachher vom Quecksilber abgegossen. Beim Ansäuern des Filtrates erhielten wir 0·19 g einer Substanz, die nach dem Umlösen aus Wasser ab 135° schwach sintert und bei 147° unter Aufschäumen schmilzt. Es kommt dieser Verbindung die Konstitution IV zu.

2·972 mg Substanz gaben 3·086 mg AgJ

3·331 mg „ „ verbrauchten 1·37 cm<sup>3</sup> 1/100 n-NaOH.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>: OCH<sub>3</sub> 13·13%, Äquiv.-Gew. 236.

Gef.: 13·71%, Äquiv.-Gew. 243.

Wird diese Verbindung bei 0·05 mm rasch destilliert, so bildet sich fast quantitativ ein Destillat, das, aus Essigester, Petroläther umgelöst, in farblosen Kristallen erhältlich ist, die bei 145—146° nach kurzem vorherigem Sintern schmelzen und das Dihydroisobergapten darstellen, in welchem der Kumarinring der Stammsubstanz hydriert ist<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> Y. ASAHINA, Act. phytochim. 2, 1924—1926, S. 18.

<sup>4</sup> Vgl. die I. Mitteilung.

3·711 mg Substanz gaben 8·96 mg CO<sub>2</sub> und 1·46 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>: C 66·06, H 4·59%.

Gef.: C 65·87, H 4·45%.

Wird die Säure IV zuerst unter gewöhnlichem Druck bei 150° belassen, so beobachtet man bei dieser Temperatur ein Aufschäumen, bei der darauffolgenden Destillation erhält man aber nur sehr geringe Mengen des Dihydroisobergaptens, während die Hauptmenge als amorphe Masse, die wir nicht näher untersucht haben, in dem Destillationsgefäß zurückbleibt.

Zur Gewinnung von III wurde die Verbindung IV mit überschüssigem Diazomethan behandelt. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Methylierungsmittels nahmen wir den Rückstand in Äther auf, der zur Entfernung unvollständig alkylierter Produkte mit verdünnter NaOH durchgeschüttelt wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit verdünnter NaOH verseift, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des Äthers wurde bei 0·001 mm und 140—160° destilliert und zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol umgelöst. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 132° nach längerem vorherigem Sintern.

3·707 mg Substanz gaben 8·445 mg CO<sub>2</sub> und 1·85 mg H<sub>2</sub>O

2·872 mg „ „ 5·293 mg AgJ.

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>: C 62·40, H 5·60, OCH<sub>3</sub> 24·80%.

Gef.: C 62·15, H 5·58, OCH<sub>3</sub> 24·36%.

Zur gleichen Säure kamen wir auf dem gleichen Reaktionswege aus 0·1 g Bergapten, wobei wir die Zwischenprodukte nicht isolierten. Auch diese Säure schmolz, entgegen den Angaben POMERANZ', erst bei 132° und zeigte, mit der Säure aus Isobergapten gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes.