

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

Von

FRITZ WESSELY und FERDINAND KALLAB

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1931)

Mit der Untersuchung der Inhaltsstoffe der Wurzel von *Pimpinella saxifraga* haben sich schon BUCHHEIM<sup>1</sup>, HEUT<sup>2</sup>, HERZOG und HÂNCU<sup>3</sup> beschäftigt. Der erstgenannte Autor hat nur einen Stoff beschrieben, den er Pimpinellin nannte. Dieses von ihm erhaltene Produkt war unrein und es fehlen auch Versuche einer weiteren chemischen Bearbeitung. HEUT hat neben dem Pimpinellin, das er auch noch nicht in reinem Zustand in Händen hatte, noch einen farbigen, gelben Stoff vom F. P. 148<sup>o</sup> isoliert. Die chemische Untersuchung führte nur beim Pimpinellin zur Aufstellung einer allerdings unrichtigen Bruttoformel. Diese wurde von HERZOG und HÂNCU richtiggestellt, die auch eine gründlichere Untersuchung durchführten, ohne allerdings, worauf wir später zurückkommen, die Konstitution aufklären zu können. Den letztgenannten Autoren gelang nur die Isolierung des Pimpinellins in reinem Zustand und sie hielten es für wahrscheinlich, daß dieses der Hauptbestandteil der Wurzel sei und die anderen von ihnen erhaltenen Substanzen Gemische von Pimpinellin und seinen Zersetzungsprodukten darstellten.

Das ist nun sicherlich nicht der Fall, denn unsere Versuche bestätigen wohl die Schwierigkeiten, aus dem Extraktionsgut einheitliche Stoffe zu isolieren, zeigen aber schon heute, daß neben dem Pimpinellin eine Reihe anderer Stoffe in der Wurzel enthalten sind, die dieser Substanz nahe verwandt, aber nicht allgemein als Zersetzungsprodukte dieser anzusehen sind. Wir haben bisher neben dem Pimpinellin noch zwei andere Verbindungen isoliert. Bei der einen, die in farbigen, gelben Nadeln kristallisiert und bei 151<sup>o</sup> schmilzt, handelt es sich höchstwahrscheinlich um

<sup>1</sup> BUCHHEIM, Arch. d. Pth. 1872, S. 37.

<sup>2</sup> HEUT, Arch. Pharmaz. 236, 1898, S. 162.

<sup>3</sup> J. HERZOG und V. HÂNCU, Arch. Pharmaz. 246, 1908, S. 402.

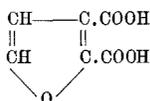
die von HEUT beschriebene Substanz. Wir nennen sie wegen der von uns nachgewiesenen weitgehenden chemischen Ähnlichkeit Isopimpinellin.

Die Untersuchung der dritten Substanz ist noch nicht abgeschlossen, doch zeigen die bisherigen Versuche, daß sie den obigen Substanzen chemisch sehr nahesteht.

Zunächst seien kurz die vor Beginn unserer Arbeit vorliegenden Kenntnisse über das Pimpinellin zusammengestellt, die vor allem von HERZOG und HÂNCU herrühren. Das Pimpinellin besitzt nach diesen Autoren die Bruttoformel  $C_{13}H_{10}O_5$ , enthält zwei Methoxygruppen und ist ein Laktone. Das restliche Sauerstoffatom liegt nicht in Form einer Hydroxylgruppe vor; seine Bindungsart konnte nicht festgestellt werden. Bei der Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd wurde eine Säure erhalten, der die Formel  $C_9H_6O_8$  zugeschrieben wird; sie soll dreibasisch sein. In dieser Verbindung sind zwei Sauerstoffatome enthalten, deren Bindungsweise nicht festgestellt werden konnte. HERZOG und HÂNCU halten die Säure für eine substituierte Phthalsäure und das Pimpinellin für ein Naphthalinderivat, ohne genauere Formeln zu diskutieren.

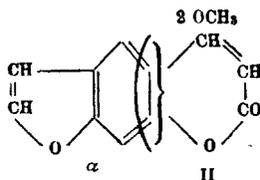
Unsere Untersuchungen bestätigen die Bruttoformel des Pimpinellins, nur kommen wir bezüglich der Konstitution dieses Stoffes zu wesentlich anderen, exakt bewiesenen Schlüssen. Die bei der Wasserstoffsperoxydoxydation gebildete Säure besitzt die Formel  $C_6H_4O_5$ ; die Bestimmung des Äquivalentgewichtes, die Molekulargewichtsbestimmung und Analyse des Esters kennzeichnen die Verbindung als zweibasische Säure, so daß die obige Formel in  $C_4H_2O(COOH)_2$  aufzulösen ist. Da alle Versuche, eine Hydroxyl- oder Karbonylgruppe nachzuweisen, erfolglos waren, lag die Vermutung nahe, daß das fünfte Sauerstoffatom einem Heteroring angehöre. Die Summenformel ließ es weiterhin am wahrscheinlichsten erscheinen, daß die fragliche Säure eine Furan-dikarbonsäure darstelle. Von solchen sind in der Literatur drei bekannt, von welchen die Angaben über die Furan-2,3-dikarbonsäure (I) in ihrem F. P. 220° und in dem ihres Esters F. P. 36° mit den entsprechenden Daten unserer Verbindungen übereinstimmen. Wir verdanken Herrn Prof. Y. ASAHINA eine Probe der von ihm synthetisch <sup>4</sup> hergestellten Säure, deren Vergleich mit unserer Abbausäure die Identität beider bestätigte.

<sup>4</sup> Y. ASAHINA, Act. phytochim. 2, 1924—1926, S. 18.



Weitere Aufschlüsse brachte die Aufspaltung der Laktongruppe des Pimpinellins mit Alkali und Dimethylsulfat. Dabei erhielten wir eine Säure *A* der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$ , die sich vom Pimpinellin durch Spaltung des Laktonringes zur Säure und Methylierung des freigewordenen Hydroxyls ableitet. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung des Natriumsalzes der Säure *A* wurden zwei Wasserstoffatome unter Bildung der Säure *B*  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$  aufgenommen. Die gleiche Säure entsteht bei der Spaltung des Hydropimpinellins  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , das durch Hydrierung mit Natriumamalgam aus Pimpinellin zugänglich ist, mit Dimethylsulfat und Alkali. Das Hydropimpinellin nun liefert einerseits mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd die Furan-2, 3-dikarbonsäure, andererseits mit Salpetersäure beträchtliche Mengen Bernsteinsäure, während Pimpinellin keine Spur der letztgenannten Verbindung liefert. Daraus folgt, daß bei der Hydrierung des Pimpinellins und der Säure *A* der Furanteil des Molekels nicht hydriert wird, vielmehr muß wegen der Bildung der Bernsteinsäure aus Hydropimpinellin angenommen werden, daß bei dessen Bildung aus Pimpinellin ein anderer ungesättigter Komplex in einen gesättigteren  $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-$  übergeführt wird.

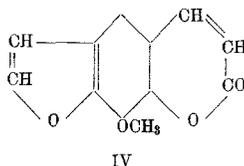
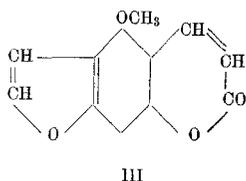
Die auf der nächsten Seite zusammengefaßten Versuchsergebnisse lassen sich nur mit folgender allgemeiner Formel II für das Pimpinellin vereinigen.



Der Molekelteil *a* liefert mit Wasserstoffsperoxyd die Furandikarbonsäure, während die Bernsteinsäure aus Hydropimpinellin aus einem *C*-Atom des Benzolkernes und dem an diesen gebundenen Rest  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$  entsteht. Auch die übrigen Versuchsergebnisse sind ohne Zwang mit dieser Formel vereinbar.



Das Pimpinellin würde sich sonach in die Klasse der Kumarine der Kumaronreihe einteilen lassen, von welchen bisher drei Vertreter bekannt sind, das Bergapten (III), das Xanthotoxin (IV) und neuerdings das komplizierter gebaute Peucedanin, das von SPÄTH<sup>5</sup> aufgeklärt wurde. Die Konstitutionsaufklärung der beiden erstgenannten Verbindungen hat C. POMERANZ<sup>6</sup> beim Bergapten begonnen. Die angeschriebenen Formeln gründen sich vor allem auf die Untersuchungen von THOMS<sup>7</sup>.



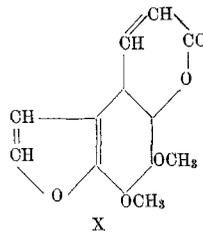
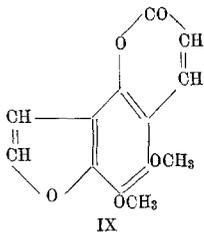
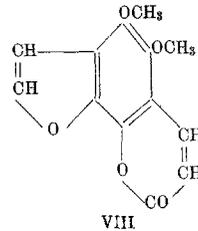
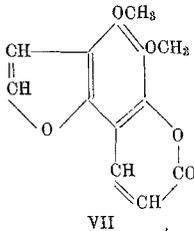
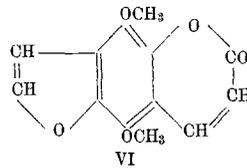
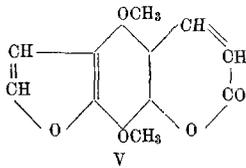
Für den Furanring lag bei beiden Verbindungen bis jetzt kein direkter Beweis vor und wir haben, um diesen zu erbringen, und um die Zuweisung des Pimpinellins in die gleiche Klasse auf sichere Grundlage zu stellen, das Verhalten von III und IV alkalischem Wasserstoffsperoxyd gegenüber untersucht. Beide Stoffe, für deren Überlassung wir Herrn Prof. THOMS zu großem Dank verpflichtet sind, geben nun ebenfalls die Furan-2, 3-dikarbonsäure, so daß die obige Formel II in diesem Punkte für das Pimpinellin gestützt erscheint.

Auch das Isopimpinellin gehört in die gleiche Körperklasse. Es hat die gleiche Bruttoformel wie das Pimpinellin,  $C_{13}H_{10}O_5$ ; es enthält ebenso zwei Methoxyl- und eine Laktongruppe. Die Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsperoxyd liefert Furan-2, 3-dikarbonsäure. Die methylierende Spaltung mit Dimethylsulfat und Alkali lieferte eine Säure mit genau den gleichen Eigenschaften wie die Säure A aus Pimpinellin, und auch die Hydro-säure war mit B identisch. Das bedeutet, daß die Isomerie zwischen Pimpinellin und Isopimpinellin nur durch verschiedene relative Lagerung des Laktonringes gegen die übrigen Substituenten des Molekelrestes bedingt sein kann. Unter der sehr wahrscheinlichen Annahme eines Sechsrings (Kumarinringes) lassen sich aus der allgemeinen Formel II sechs spezielle ableiten.

<sup>5</sup> E. SPÄTH und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 2203.

<sup>6</sup> C. POMERANZ, Monatsh. Chem. 12, 1891, S. 380; 14, 1893, S. 29.

<sup>7</sup> H. THOMS, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 3325; 45, 1912, S.3705.



Auf Grund des eben erwähnten experimentellen Befundes lassen sich von den sechs Formeln sofort VII und X ausschließen. Hingegen kommen für das Isomerenpaar Pimpinellin und Isopimpinellin die Formelpaare V und IX bzw. VII und VIII in Frage. Denn aus den Einzelgliedern dieser Paare müssen bei der methylierenden Aufspaltung des Laktonringes identische Säuren entstehen, wie es ja beim Pimpinellin und Isopimpinellin der Fall ist.

Wir waren zunächst bemüht, durch andere Abbaureaktionen uns einen Einblick in die Verteilung der Substituenten im Benzolkern zu verschaffen, haben aber noch keinen Erfolg gehabt. Der hochsubstituierte Benzolkern ist wohl die Ursache für das Mißlingen sonst brauchbarer Reaktionen.

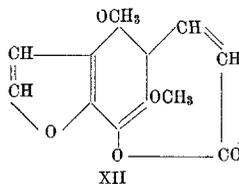
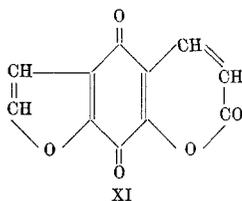
Dagegen brachte uns ein synthetischer Versuch Erfolg.

Das Pimpinellin und sein Isomeres stellen nach dem obigen Derivate des Tetraoxybenzols dar: V und IX sind Abkömmlinge des 1, 2, 3, 5-, VI und VIII solche des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols. Die weitaus überwiegende Zahl der bisher bekannten natürlich vorkommenden Tetraoxybenzolderivate leiten sich von der 1, 2, 3, 5-Verbindung ab. Derivate des 1, 2, 4, 5-Tetraoxybenzols sind unseres Wissens bisher in der Natur nicht aufgefunden worden. Auf Grund dieser Überlegung erschien es am wahrschein-

lichsten, daß für unsere Stoffe die Formeln V und IX in Betracht kommen.

Eine direkte Synthese eines dieser Stoffe erschien im Hinblick auf die Versuche KARRER<sup>s</sup> und auf Grund eigener älterer Versuche nicht sehr erfolgversprechend, doch bot sich im Bergapten ein gutes Ausgangsmaterial zur Darstellung der Verbindung V. THOMS<sup>7</sup> hat sowohl aus Bergapten und auch aus Xanthotoxin ein Chinon dargestellt, dem er die Formel XI zuteilt. Vom Chinon ausgehend, hat schon der letztgenannte Autor die Reduktion zum Hydrochinon durchgeführt, bei dessen Methylierung die Verbindung V entstehen mußte. Diesen Versuch haben wir durchgeführt und dabei einen Stoff erhalten, der sich in allen Punkten mit dem Isopimpinellin als identisch erwies, für das damit die Formel V gilt, während die Konstitution des Pimpinellins durch IX wiedergegeben wird. Die vorliegenden Versuchsergebnisse wären formelmäßig auch noch mit XII für das Pimpinellin in Einklang zu bringen. Wir müssen sie daher noch als weitere Möglichkeit betrachten, da unsere Resultate noch nicht ausreichen, um diese unserer Meinung nach allerdings unwahrscheinliche Konstitution sicher auszuschließen.

Ferner sei noch besonders betont, daß die von uns abgeleiteten Formeln V und IX auf den von THOMS in seinen schönen Arbeiten abgeleiteten Konstitutionsformeln des Bergapten und Xanthotoxins beruhen. Es muß daher auf den Grad der Sicherheit dieser Formeln etwas eingegangen werden. Dieser ist nun, auch wenn man alle Möglichkeiten durchdiskutiert, was hier aus Gründen der Kürze nicht durchgeführt werden soll, ein sehr hoher, wenn auch kein absoluter. Wir haben deshalb Versuche begonnen, um auf anderem Wege die von uns aufgestellten Konstitutionsformeln für das Pimpinellin und Isopimpinellin zu überprüfen.



Der eine von uns, F. W., hat der hohen Akademie der Wissenschaften in Wien für die Gewährung eines Stipendiums bestens zu danken.

<sup>s</sup> P. KARRER und Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* 3, 1920, S. 541.

### Experimenteller Teil.

#### Extraktion der Wurzel und Gewinnung des Pimpinellins und Isopimpinellins.

Wir beschreiben hier nur das Verfahren, das uns bis jetzt nach vielen mühsamen Versuchen die leichteste Reinigung der beiden Stoffe ermöglichte. Die Ausbeute an Isopimpinellin, 0·2 bis 0·3 g aus 5 kg Wurzeln, ist ein Minimalwert, da nach einer anderen Methode, über die wir später berichten werden, größere Mengen, allerdings viel umständlicher, gewonnen werden können. An Pimpinellin erhielten wir zirka 6—8 g an Rohprodukt, dessen Menge bei der Reinigung auf zirka 4—5 g zurückging. Für die Gewinnung des Pimpinellins ist die hier beschriebene Methode die einzig mögliche, da man bei der anderen Methode geringere Ausbeuten an reinem Produkt erhält.

5 kg der fein zerkleinerten getrockneten Wurzeln wurden in Portionen je 10 Stunden mit käuflichem Petroläther (*D* 0·65—0·66) ausgekocht. Aus diesen schwach gelblich gefärbten Lösungen fielen beim Abdampfen des Petroläthers Kristalle aus, die zunächst mit kaltem Benzol digeriert wurden, wobei die Hauptmenge in Lösung ging. Vom ungelösten *Anteil A* wurde abfiltriert, die Benzollösung stark konzentriert und zur Kristallisation gestellt. Die ausgefallenen Kristalle wurden dann in 96%igem Alkohol heiß gelöst und das nach zweitägigem Stehen gebildete Kristallinat abfiltriert. Es war nicht einheitlich, denn neben einer überwiegenden Menge *nadelförmiger Kristalle B* hatten sich *kugelige Aggregate C* abgeschieden. Zur Trennung beider erwies sich kaltes Benzol als geeignet, in dem *B* wesentlich leichter löslich ist als *C*. Nach dem Abdampfen des Benzols blieb eine schwach gelb gefärbte Kristallmasse zurück, die bis zur Schmelzpunktkonstanz aus Methyl- und Äthylalkohol teilweise unter Tierkohlezusatz umgelöst wurde. So wurden fast farblose nadelförmige Kristalle erhalten, die bei 117° schwach sinterten und bei 119° klar durchgeschmolzen waren. Dieser F. P. deckt sich mit den Angaben HERZOG'S und HÄNCU'S über den F. P. des *Pimpinellin*. Auch die von den genannten Autoren aufgestellte Bruttoformel wird durch unsere Analysen bestätigt.

4·365 mg	Substanz	gaben	10·133 mg	CO <sub>2</sub>	und	1·590 mg	H <sub>2</sub> O
4·060 mg	„	„	9·435 mg	CO <sub>2</sub>	„	1·475 mg	H <sub>2</sub> O
2·223 mg	„	„	4·419 mg	AgJ			
0·2174 g	„	in	13·144 g	Benzol	ergaben	eine F.-P.-Depression	von 0·359°.

Ber. für  $C_{13}H_{10}O_5 = C_{11}H_7O_3(OCH_3)_2$ :  $M = 246.08$ , C 63.40, H 4.10,  $OCH_3$  25.21%.

Gef.:  $M = 235.00$ , C 63.38, H 4.07; C 63.38, H 4.07,  $OCH_3$  26.2%.

Pimpinellin ist in der Kälte leicht löslich in Benzol, Essigester, Azeton, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, in welchen Medien es aber in der Hitze leicht löslich ist. Es hat auch in ganz reinem Zustand einen bitteren Geschmack<sup>9</sup>. Die *kugeligen Aggregate B* wurden mehrmals aus 96%igem Äthylalkohol umgelöst und so das reine *Isopimpinellin* in Form gelb gefärbter schöner Kristalle gewonnen, die ab 148° schwach sinterten und bei 151° klar geschmolzen waren. Die Farbe ließ sich auch beim Umlösen unter Kohlezusatz nicht entfernen. Auch dieser Stoff schmeckt bitter.

3.764 mg Substanz gaben 8.750 mg  $CO_2$  und 1.38 mg  $H_2O$

2.853 mg „ „ 5.532 mg AgJ.

Ber. für  $C_{13}H_{10}O_5 = C_{11}H_7O_3(OCH_3)_2$ : C 63.40, H 4.10,  $OCH_3$  25.21%.

Gef.: C 63.42, H 4.11,  $OCH_3$  25.62%.

### Dihydropimpinellin und Dihydroisopimpinellin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g rohes Pimpinellin in 5%iger wässriger NaOH in der Wärme gelöst, mit Säure bis zur schwachen Alkalität abgestumpft und mit viel überschüssigem Natriumamalgalam drei Tage unter ständigem Rühren bei Zimmertemperatur stengelassen. Die Lösung, die sich im Verlaufe der Reaktion schwach violett färbte, wurde angesäuert, mit Äther extrahiert und der Ätherrückstand zur ersten Reinigung bei 0.05 mm und 140—150° Badtemperatur destilliert. Dabei bemerkt man am Anfang ein starkes Aufschäumen, was wohl auf Wasserabspaltung beim Übergang der zunächst vorliegenden Oxysäure in das Lakton Dihydropimpinellin zu erklären ist. So wurde ein langsam kristallisierendes Öl gewonnen; umgelöst aus Essigester-Petroläther schmolzen die farblosen Kristalle bei 87—88° nach kurzem vorherigem Sintern. Das Dihydropimpinellin ist in allen Medien leichter löslich als das Pimpinellin. Eigentümlich ist die violette Farbe der wässrig alkalischen Lösungen.

<sup>9</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Präparate von reinem *Pimpinellin*, die längere Zeit dem diffusen Tageslicht ausgesetzt waren, verändern ihren F. P. und ihre Löslichkeitseigenschaften, ohne daß sich dies in den analytischen Resultaten ausdrücken würde. Die gleiche Erscheinung läßt sich, nur ungleich rascher durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erreichen. Wir werden die bei der Belichtung eintretenden Änderungen näher untersuchen.



## Spaltung des Laktonringes mit Dimethylsulfat und Alkali im

## A. Pimpinellin.

1 g Substanz wurde in Azeton gelöst, mit wenig Wasser versetzt und nach der Zugabe von 2 Mol KOH in methylalkoholischer Lösung eine Viertelstunde am Wasserbad erwärmt. Dann wurde etwas abgekühlt, 2 Mol Dimethylsulfat zugesetzt und nachher einige Minuten am Wasserbade erwärmt. Diese Operationen wurden zwanzigmal wiederholt, und zwar so, daß bei den späteren Zusätzen die Lösung immer schwach alkalisch blieb. Nach Beendigung der Reaktion wurde das abgeschiedene  $K_2SO_4$  abfiltriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und im Vakuum der Methylalkohol und das Azeton abgedampft. Die konzentrierte wässrige Lösung *A* wurde ausgeäthert. Der Ätherrückstand, der den Ester der Säure *B* und etwas unverändertes Pimpinellin enthält, wurde mit einem geringen Überschuß wässrig-alkoholischer NaOH eine Stunde gekocht. Die beim Ansäuern ausfallende Substanz wurde zur Entfernung unveränderten Pimpinellins mit  $NaHCO_3$  digeriert und die Säure nach dem Abfiltrieren des Pimpinellins wieder in Freiheit gesetzt und abfiltriert.

Die wässrige Lösung *A* enthält ebenfalls die Säure *B* und etwas Pimpinellin, welche in der gleichen Weise getrennt werden. So wurden 0·8—0·9 g der Säure *B* gewonnen. Sie stellt farblose Kristalle dar, die ab  $143^\circ$  schwach, bei  $156^\circ$  stark sintern und bei  $162^\circ$  klar geschmolzen sind. Der unscharfe F. P. deutete auf Uneinheitlichkeit der Substanz; die Analysen aber, sowohl die des Rohproduktes als auch die verschiedener Fraktionen, die wir bei Versuchen, eine einheitlich schmelzende Säure zu erhalten, isoliert haben, sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch, so daß es sich bei der Säure um ein Gemisch der theoretisch möglichen Cis- und Trans-Form handeln dürfte.

3·432 mg	Substanz (Rohprodukt)	gaben	7·55 mg	$CO_2$	und	1·405 mg	$H_2O$
4·001 mg	„ (I. Fraktion)	„	8·91 mg	$CO_2$	„	1·82 mg	$H_2O$
3·679 mg	„ (II. „ )	„	8·13 mg	$CO_2$	„	1·60 mg	$H_2O$
1·358 mg	„ (Rohprodukt)	„	3·506 mg	AgJ.			

Ber. für  $C_{14}H_{14}O_6 = C_{11}H_5O_3(OCH_3)_3$ : C 60·41, H 5·07,  $OCH_3$  33·46%.

Gef.: C 60·18, H 4·79; C 60·75, H 5·09; C 60·29, H 5·05,  $OCH_3$  34·11%.

Die Hydrierung der Säure *C* wurde mit Natriumamalgam in bikarbonatalkalischer Lösung vorgenommen.

Nach eintägiger Einwirkung wurde angesäuert, mit Äther

ausgeschüttelt und der Rückstand der Ätherlösung bei 0·05 mm und 150—160° Badtemperatur destilliert. Es wurde so quantitativ *die Säure C* erhalten, die bei 118° nach längerem vorherigem Sintern schmilzt. Umlösen aus Äther-Petroläther erhöhte den F. P. auf 119°.

3·698 mg Substanz gaben 8·10 mg CO<sub>2</sub> und 1·845 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>: C 59·97, H 5·76%.

Gef.: C 59·76, H 5·58%.

### B. des Isopimpinellins.

0·1 g der Substanz wurde, wie oben für das Pimpinellin beschrieben, behandelt und so 0·08 g einer Säure erhalten, die in allen Punkten mit der *Säure B* identisch war. Sie zeigt die gleiche Kristallform, sintert schwach bei 143°, stark bei 156° und ist bei 162° klar geschmolzen. Auch in der Mischung mit *der Säure B aus Pimpinellin* trat keine Depression ein.

Auch die *Hydrierung* mit Natriumamalgam lieferte die *Säure C*.

### C. des Dihydropimpinellins.

0·3 g der Substanz wurden, wie oben beschrieben, behandelt.

Zur ersten Reinigung wurde die erhaltene Säure bei 0·05 mm und 150—160° destilliert und aus Äther-Petroläther umgelöst. So wurden 0·25 g einer Säure erhalten, die bei 119° nach längerem vorherigem Sintern schmilzt und sich auch in allen anderen Eigenschaften mit *der Säure C* als identisch erwies. Die Mischprobe, die keine Depression des F. P. ergab, bestätigte dies.

Oxydation des Pimpinellins, Isopimpinellins, Bergaptens, Xanthotoxins und Dihydropimpinellins mit Wasserstoffsperoxyd.

0·2 g Pimpinellin wurden in 16 cm<sup>3</sup> 5%igem NaOH in der Wärme gelöst, erkalten gelassen und bei Zimmertemperatur mit 9 cm<sup>3</sup> 3%igem Wasserstoffsperoxyd versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde sechs Stunden lang auf 70 bis 80° erwärmt. Die schwach gelb gefärbte Lösung liefert nach dem Ansäuern mit HCl und erschöpfender Ätherextraktion 0·2 g einer öldurchsetzten Kristallmasse. Diese wurde bei 0·05 mm destilliert. Bei 100° Badtemperatur ging ein Öl über, bei 130—140° ein von Kristallen durchsetztes Öl. Diese Produkte haben wir nicht näher untersucht. Bei 160—170° sublimierten 0·1 g farbloser Kristalle, die nach einmaligem Umlösen aus Essigester bei 221° schmolzen. Die Substanz ist in der Kälte leicht löslich in Wasser

und Alkohol, schwerer in Äther und Essigester. Gegen alkalisches  $H_2O_2$  ist sie völlig resistent, wird aber von alkalischer Permanganatlösung leicht angegriffen.

4·275 mg Substanz gaben 7·183 mg  $CO_2$  und 0·95 mg  $H_2O$   
 1·498 mg „ „ verbrauchte bei der Titration mit Phenolphthalein als Indikator 1·75 mg  $\frac{1}{100}$  n. NaOH.  
 Ber. für  $C_6H_4O_5$ : C 46·15, H 2·58 %; Äquiv.-Gew. 78.  
 Gef.: C 45·87, H 2·48 %; Äquiv.-Gew. 85·7.

Der Dimethylester dieser Furan-dikarbonsäure wurde mit Diazomethan dargestellt. Bei der Destillation unter 0·05 mm geht er bei 60—70° Badtemperatur über und schmilzt ohne weiteres Umlösen bei 38—39°.

3·004 mg Substanz gaben 5·75 mg  $CO_2$  und 1·08 mg  $H_2O$   
 2·823 mg „ „ 6·95 mg AgJ  
 0·2035 g „ in 13·144 g Benzol ergaben eine F.-P.-Depression von 0·428°.  
 Ber. für  $C_8H_8O_5 = C_6H_2O_3(OCH_3)_2$ : Mol.-Gew. 184·06; C 52·16, H 4·38 %,  $OCH_3$  33·71 %.  
 Gef.: Mol.-Gew. 184·5; C 52·20, H 4·02,  $OCH_3$  32·53 %.

Der Mischschmelzpunkt der oben beschriebenen Furan-dikarbonsäure und ihres Dimethylesters gab mit *synthetischer Furan-2,3-dikarbonsäure* und ihrem Dimethylester keine Depression.

Die gleiche Furan-2,3-dikarbonsäure wurde auch bei der Wasserstoffsuperoxydoxydation aus Dihydropimpinellin, Isopimpinellin, Bergapten und Xanthotoxin erhalten. Wir verfahren wie oben für das Pimpinellin beschrieben, nur verwendeten wir 10%iges  $H_2O_2$ , da sich herausgestellt hatte, daß die Ausbeuten an der Furan-dikarbonsäure besonders aus Bergapten und Xanthotoxin bei Verwendung von 3%igem  $H_2O_2$  nur gering sind. Die Ausbeuten an der Säure bleiben bei den letztgenannten Verbindungen hinter denen aus den anderen untersuchten Stoffen zurück, aus welchen die gleichen Mengen erhältlich sind.

#### Oxydation des Dihydropimpinellins mit Salpetersäure.

0·53 g Substanz wurden mit 10  $cm^3$  eines Gemisches aus gleichen Volumteilen rauchender  $HNO_3$  und Wasser übergossen und am Wasserbad zur Trockene gebracht. Nach dem Zufügen von weiteren 5  $cm^3$  der gleichen Mischung und Abdampfen wurde der Kristallrückstand in Wasser gelöst, mit ammoniakalischer  $CaCl_2$ -

Lösung gefällt und das Filtrat der Fällung nach dem Ansäuern mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Ätherrückstand, öldurchsetzte Kristalle, wurde bei 0·05 mm destilliert. Bei 150—160° Badtemperatur sublimierten weiße Kristalle, die, mit Äther gewaschen, bei 185° schmolzen. Mit Bernsteinsäure vom F. P. 185° gemischt, zeigte sich keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3·193 mg Substanz verbrauchten 5·45 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{100}$  n. NaOH.

Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: Äquiv.-Gew. 59.

Gef.: Äquiv.-Gew. 58·6.

### Synthese des Isopimpinellins.

Die Darstellung des *Chinons* der Formel XI wurde nach den von THOMS gegebenen Vorschriften durchgeführt. Es wird zunächst das Bergapten nitriert, die Nitroverbindung mit Sn und HCl zum Aminobergapten reduziert und dieses mit Chromsäure in das Chinon übergeführt. Wie schon THOMS hervorhebt, sind die Ausbeuten bei der Gewinnung des Aminobergaptens wenig befriedigend. Aber auch das Nitrobergapten haben wir nicht, wie POMERANZ angibt, in quantitativer Ausbeute erhalten. Das Rohprodukt der Nitrierung täuscht wohl eine solche vor, der erhaltene Stoff ist aber unrein, so daß wir nur eine 50%ige Ausbeute an Nitrobergapten erhielten. Hingegen gewannen wir aus 0·1 g Aminobergapten in glatter Reaktion 0·07 g des Chinons. Die Reduktion zum Hydrochinon verlief quantitativ. Wir haben 0·03 g des Chinons, in wenig Wasser fein zerrieben, suspendiert und bei 90—95° einen Strom von SO<sub>2</sub> durchgeleitet. Dabei löst sich das Chinon langsam auf und gegen Ende der Reaktion fällt das Hydrochinon aus. Es wurde in Äther, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, aufgenommen und mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung und etwas Methylalkohol versetzt. Nach sechsständigem Stehen wurden die Lösungsmittel mit dem überschüssigen Diazomethan verdampft und der Rückstand bei 0·05 mm und 150° destilliert. Es wurde ein gelb gefärbtes Destillat gewonnen, das aus Alkohol in gelbgefärbten Kristallen erhältlich ist, die bei 150°, nach Sintern ab 148° schmolzen. Mit natürlichem Isopimpinellin gemischt, tritt keine Schmelzpunktsniedrigung ein.

2·083 mg Substanz gaben 3·951 mg AgJ.

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>11</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: OCH<sub>3</sub> 25·20%.

Gef.: OCH<sub>3</sub> 25·06%.