

Über die Lichteinwirkung auf Stoffe vom Typus der Furo-cumarine

Von

FRITZ WESSELY und KONSTANTIN DINJASKI

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1934)

In einer früheren Arbeit¹ war die nähere Untersuchung einer Erscheinung angekündigt, über die damals kurz berichtet wurde:

„Präparate von reinstem Pimpinellin, die längere Zeit dem diffusen Tageslicht ausgesetzt waren, verändern ihren Schmelzpunkt 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“.

Die folgenden Versuche wurden auch in der Absicht unternommen, durch die Untersuchung der bei der Belichtung entstehenden Stoffe Anhaltspunkte darüber zu erhalten, ob nicht schon in der Wurzel von *Pimpinella saxifraga* selbst Stoffe von ähnlichem Typus, wie sie in den Bestrahlungsprodukten vorliegen, enthalten seien.

Belichtet man Pimpinellin VI in festem Zustand mit diffusem Tages- oder mit ultraviolettem Licht, so läßt sich aus dem Rohprodukt der Bestrahlung neben unverändertem Pimpinellin und anderen noch nicht näher untersuchten Stoffen eine schön kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 237—238° isolieren. Sie hat die gleiche Zusammensetzung wie Pimpinellin, nur das doppelte Molekulgewicht und wir nennen sie Dimeres A.

Zu einem Dimeren B, das bei 256—257° schmilzt und sich in Kristallform und Löslichkeitseigenschaften vom Dimeren A stark unterscheidet, gelangt man bei der Bestrahlung von Pimpinellin in Essigesterlösung mit ultraviolettem Licht. Eigenartig — und für uns vor allem der Grund, näher in die Konstitution dieser Verbindungen einzudringen — ist die Empfindlichkeit der Dimeren gegen Luftsauerstoff in alkalischer Lösung. Wird das Dimere A in 5%iger Natriumhydroxydlösung ohne Luftabschluß

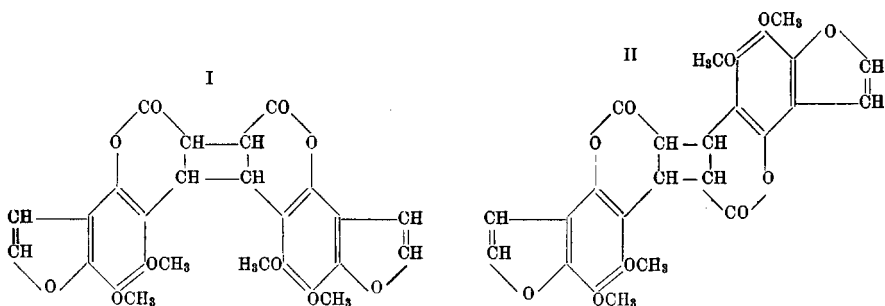
¹ Über die Inhaltsstoffe der Wurzel von *Pimpinella saxifraga* I. F. WESSELY und F. KALLAB, Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 161, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 589.

auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sich die Lösung sehr rasch stark dunkel. In der Hauptsache entstehen stark braun gefärbte amorphe, teilweise ölige Substanzen, deren Untersuchung nicht sehr aussichtsreich erschien. Sie verdanken ihre Bildung oxydativen Prozessen. Es erfolgt ein sehr weitgehender Abbau des Dimeren A, denn es gelingt aus dem Reaktionsgemisch Furan-2, 3-dikarbonsäure zu isolieren. Pimpinellin selbst unterliegt unter den gleichen Bedingungen nicht der Oxydation. Wir fanden 97—99% des angewandten Stoffes unverändert wieder und konnten dementsprechend auch keine Spur von Furan-2, 3-dikarbonsäure auffinden.

Das Dimere B verhält sich nun in alkalischer Lösung gegen Luftsauerstoff nicht genau gleich wie das Dimere A. Es ist uns bei der Einwirkung von wässrigem Alkali bei Gegenwart von Luft noch nicht gelungen, aus ersterem die Furan-dikarbonsäure zu erhalten, auch unter Bedingungen, unter welchen aus dem Dimeren A eine reichliche, nicht zu übersehende Menge der Dikarbonsäure entsteht. Aus dem äußeren Bild der Reaktionsgemische — Dunkelfärbung, Bildung amorpher brauner Substanzen usw. — ist wohl auch bei dem Dimeren B auf Veränderungen oxydativer Natur zu schließen, doch sind diese quantitativ oder vielleicht auch qualitativ von den beim Dimeren A eintretenden verschieden. Die Aussagen, die wir heute auf Grund unserer Versuche über die Konstitution der beiden Dimeren machen können, sind nicht erschöpfend. Vor allem möchten wir aus ihnen keine Erklärung für das verschiedene Verhalten ableiten, das zwischen Pimpinellin einerseits und den beiden Dimeren andererseits in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Luftsauerstoff besteht. Ebenso wenig wollen wir den noch nicht genau erkannten Unterschied zwischen den beiden Dimeren bei der gleichen Reaktion abzuleiten versuchen, wir hoffen aber, auf Grund weiterer quantitativer Versuche uns einen näheren Einblick verschaffen zu können.

Von Anfang an war es wahrscheinlich, daß für die beiden Dimeren je eine der vier möglichen Formeln, die sich aus den Formelbildern I und II ableiten lassen, als Konstitutionsformel in Betracht zu ziehen sei. Solche Formeln werden ja heute auch für die dimeren Cumarine angenommen². Unsere experimentellen Ergebnisse sind mit dieser Formulierung in Einklang zu bringen, doch reichen sie nicht aus, den beiden Dimeren je eine bestimmte der vier möglichen Formeln zuzuweisen.

² A. W. K. DE JONG, Rec. trav. chim. 43, 1924, S. 316.



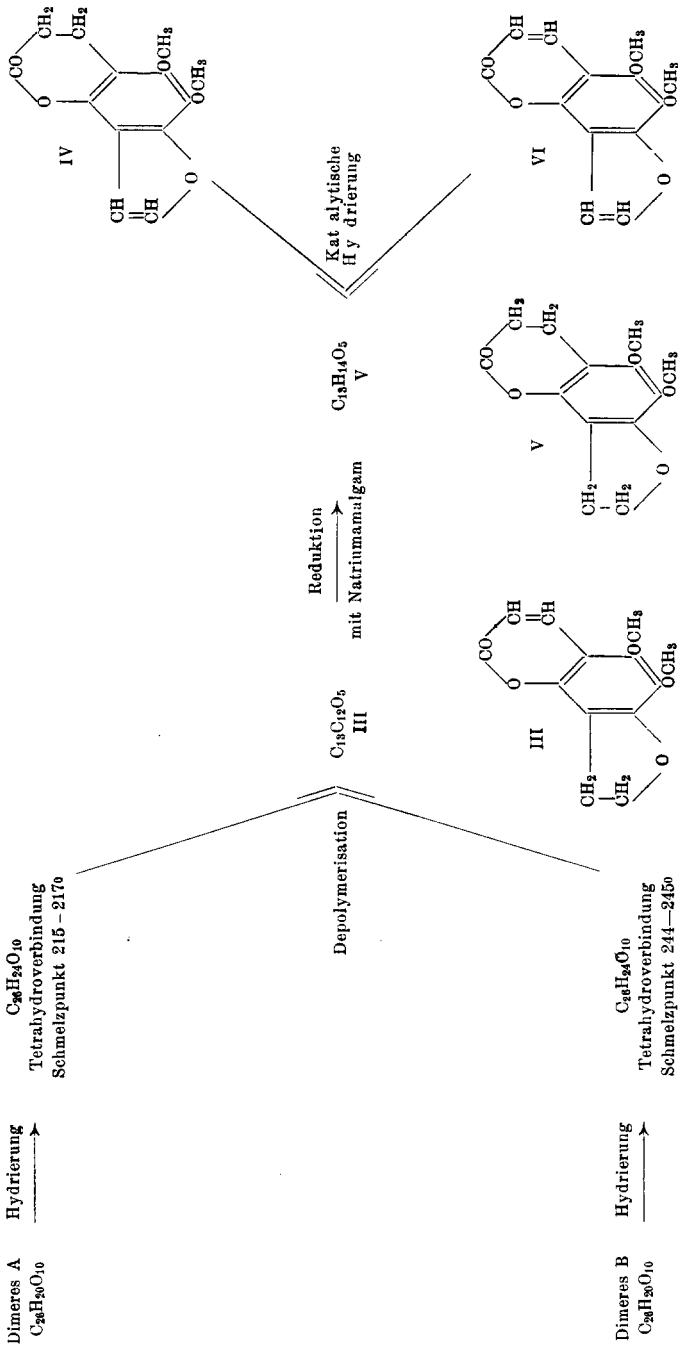
Beide Dimere lassen sich durch Erhitzen auf Temperaturen über den Schmelzpunkt leicht und quantitativ zu Pimpinellin depolymerisieren.

Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung liefert aus beiden Dimeren in guter Ausbeute Furan-2, 3-dikarbonsäure. Bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle erhielten wir aus beiden Dimeren zwei verschiedene Verbindungen der Formel $C_{26}H_{24}O_{10}$, also Tetrahydroverbindungen als Hauptreaktionsprodukte, die sich durch Erhitzen über den Schmelzpunkt quantitativ zu der gleichen monomeren Verbindung der Formel $C_{13}H_{12}O_5$ depolymerisieren lassen. Dieser kommt die Konstitution III zu. Denn sie ist einerseits von dem isomeren Dihydropimpinellin IV verschieden, andererseits führt Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung III über in ein Tetrahydropimpinellin, dem nur die Konstitution V zukommen kann, da es auch aus Pimpinellin VI direkt oder aus dem Dihydropimpinellin IV durch katalytische Reduktion, bei der vier bzw. zwei Wasserstoffatome aufgenommen werden, erhältlich ist.

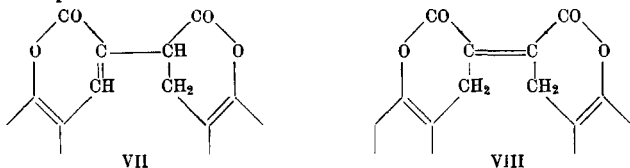
Es folgt aus diesen experimentellen Ergebnissen, daß die Doppelbindungen des Furankomplexes in beiden Dimeren noch intakt sind und daß bei der Dimerisation die Doppelbindungen des Cumarinringes die entscheidende Rolle spielen. Somit sind die für die Dimeren vorgeschlagenen Konstitutionsbilder mit den Experimenten in Einklang.

Es sind aber noch andere Konstitutionsformeln möglich, bei welchen die Verknüpfung der beiden Monomeren auch unter Vermittlung der Cumarindoppelbindungen eintritt, z. B. Formeln, wie die nur das wesentliche wiedergebenden Bilder VII und VIII³. Alle diese Formeln enthalten aber drei Doppelbindungen. Sie sind also mit den Ergebnissen der Hydrierung, bei der es uns nur gelang, Tetrahydroverbindungen der Dimeren zu erhalten, nicht verträglich, wenn man nicht die Annahme machen will, daß die be-

³ Von diesen Formeltypen sind wieder mehrere Isomere möglich.



sondere in den Formeln VII und VIII enthaltene Doppelbindung besonders schwer hydrierbar ist. Wenn wir auch diese Möglichkeit und damit die entsprechenden Formeln noch aus anderen Gründen für unwahrscheinlich halten und den Formeln I und II für die Dimeren den Vorzug geben, möchten wir doch auf diese Unsicherheit hingewiesen haben und wir werden durch Hydrierungsversuche an den dimeren Cumarinen, bei welchen die Komplikationen, die bei besonders energischer katalytischer Reduktion unserer Dimeren durch den Furankomplex bedingt sein können, unsere Meinung überprüfen.



Es ist auch bemerkenswert, daß die leichte Dimerisationsfähigkeit nicht allen Furo-cumarin-Derivaten eigen zu sein scheint. Orientierende Versuche haben uns gezeigt, daß z. B. Isobergapten durch Licht verändert wird, Isopimpinellin, das ja konstitutionell dem Pimpinellin sehr nahe steht, dagegen nicht. Auch damit werden wir uns noch weiter beschäftigen.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung des Pimpinellins erfolgte nach der früher angegebenen Vorschrift⁴.

Dimeres A.

A. Darstellung.

a) Durch Belichtung mit diffusem Tageslicht.

2 g reinstes Pimpinellin wurden in möglichst dünner Schicht zwischen Quarzplatten unter häufigem Umwenden 2½ Monate (Juli—September) dem diffusen Tageslicht ausgesetzt. Der Schmelzpunkt des kaum gefärbten Rohproduktes wies auf ein Gemisch hin; bei 110° trat Sintern ein, erst bei 180° war die Schmelze völlig klar. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 329. Zur Isolierung des Dimeren wurde das Rohprodukt mit kaltem Essigester digeriert und das darin Unlösliche abfiltriert. So wurden 0.5 g eines farblosen kristallisierten Stoffes gewonnen, der, aus Alkohol oder Eisessig umgelöst, bei 237—238° nach kurzem vorherigen Sintern schmilzt. Ausbeute an reinem Produkt 0.38 g. Aus der Mutterlauge konnte Pimpinellin isoliert werden, daneben sind aber noch andere Stoffe enthalten, mit deren Reini-

⁴ l. c.

gung und Untersuchung wir uns noch nicht beschäftigt haben. Zu dem gleichen Stoff vom Schmelzpunkt 238° kommt man auch bei der Bestrahlung von Pimpinellin mit

b) ultraviolettem Licht.

Es wurde die feingepulverte Substanz in Stickstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre, mit kleinen ausgeglühten Quarzstücken gemischt, in einem Quarzkolben, der in rotierende Bewegung versetzt und außerdem durch einen Luftstrom gekühlt wurde, mit dem ungefilterten Licht einer gewöhnlichen Höhensonne ohne Reflektor in 30 *cm* Abstand bestrahlt.

Wir geben von zahlreichen Versuchen nur einen wieder. 1 *g* Pimpinellin wurde 16 Stunden unter den oben genannten Bedingungen bestrahlt. Das Rohprodukt war etwas dunkler gefärbt als das bei der Tageslichteinwirkung erhaltene. Von den Quarzstücken wurde das Bestrahlungsprodukt zunächst durch Behandeln mit kaltem Benzol getrennt und der Rückstand dieser Lösung mit kaltem Essigester digeriert. Das ungelöst zurückbleibende Dimere (0.36 *g*) wurde aus Alkohol oder Eisessig umgelöst. Das Präparat ist nach Kristallform, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem obigen Dimeren identisch. Schon bei der Schmelztemperatur dürfte eine Veränderung des Stoffes (Depolymerisation) eintreten, da die gleiche Probe bei einer zweiten Schmelzpunktsbestimmung bei einer niederen Temperatur flüssig wird. In dem Rohprodukt der Bestrahlung sind neben Pimpinellin und dem beschriebenen Dimeren noch andere Stoffe enthalten, mit deren Untersuchung wir uns noch nicht beschäftigt haben.

3.387 *mg* Substanz gaben 1.22 *mg* H_2O und 7.87 *mg* CO_2 .

2.217 *mg* „ brauchten 3.255 *cm*³ 1/30 *n* $Na_2S_2O_3$ (VIEBÜCK, BRECHER).

0.1453 *g* „ gaben in 21.83 *g* Benzol gelöst eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 0.067° .

Ber. für $C_{26}H_{20}O_{10}$: C 63.40, H 4.10, OCH_3 25.21%, Mol. Gew. 492.16.

Gef.: C 63.39, H 4.03, OCH_3 25.31%, Mol. Gew. 506.7.

B. Depolymerisation.

Auch dabei verhalten sich die durch Tages- und Ultraviolettlcht erhaltenen Dimeren gleich.

29 *mg* reinstes Produkt wurden in einer Kohlendioxydatmosphäre drei Minuten auf 260° erhitzt. Dann wurde die beim Abkühlen wieder fest gewordene Substanz in sehr gutem Vakuum (0.01 *mm*) bei 160 — 165° Badtemperatur destilliert. Es ging ein

bald kristallinisch erstarrendes Öl über, während in der Destillationskugel eine über 170° schmelzende Substanz zurückblieb. Sie stellt noch unverändertes Dimeres dar und es gelingt durch neuerliches kurzes Erhitzen auf 260° und nachfolgende Destillation auch aus dem Rückstand ein bei 160° flüchtiges Destillat zu erhalten. An diesem wurden zusammen 28·5 *mg*, d. i. 98% d. Th., erhalten; es erwies sich nach Schmelzpunkt 119—120° und Mischschmelzpunkt als reines Pimpinellin. Bei möglichst niedriger Temperatur gelingt es auch, das Dimere selbst zu einem Teil unzersetzt zu sublimieren.

C. Einwirkung von Alkali.

0·1 *g* Dimeres A (Tageslichteinwirkung) wurden in 8 *cm*³ 5%iger NaOH in der Hitze gelöst und vier Stunden am kochenden Wasserbad belassen. Die Lösung färbte sich sehr bald tiefbraun. Beim Ansäuern trat Abscheidung von amorphen, teilweise öligen, dunkel gefärbten Stoffen ein, von welchen abfiltriert wurde. Die wässrige, saure Lösung wurde erschöpfend ausgeäthert und der Ätherrückstand mit wenig kaltem Wasser digeriert und von den zurückbleibenden amorphen Stoffen abfiltriert. Die erhaltene wässrige Lösung ergab bei neuerlichem Ausäthern einen kristallisierten Stoff, der mit Diazomethan behandelt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde bei 0·5 *mm* und 90—100° destilliert und lieferte 9 *mg* eines farblosen Öles, das bald zu Kristallen erstarrte, die nach dem Abpressen auf Ton bei 38—39° schmolzen und mit Furan-2, 3-dikarbonsäure-dimethylester keine Depression ergaben. 1·540 *mg* Substanz verbrauchten 3·034 *cm*³ 1,30 *n* Na₂S₂O₃.

Ber. für C₈H₈O₅: OCH₃ 33·70%.

Gef.: 33·96%.

Ein Versuch mit einem durch Ultraviolettbestrahlung erhaltenen Dimeren verlief analog. Luftdurchleiten während der Alkalieinwirkung erhöht die Ausbeute an Furan-2, 3-dikarbonsäure. So wurden bei einem Versuch aus 0·1 *g* Dimeren 20 *mg* des Diesters erhalten, d. i. 27% d. Th. Unverändertes Dimeres ist, wenn überhaupt, nur in ganz geringer Menge vorhanden. Kontrollversuche mit Pimpinellin ergaben, auch bei Verwendung wesentlich größerer Materialmengen, keine Furan-dikarbonsäure, sondern es wurde in 97—99%iger Ausbeute das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Mit wässrigem Alkali, im indifferenten Gasstrom gekocht, liefert das Dimere I unter Ausbleiben jeder Oxydation in ziemlich

quantitativer Ausbeute zum Großteil saure Produkte, die in Natriumkarbonatlösung löslich sind. Mit der Untersuchung dieser Stoffe, bei welchen es sich um die dimeren Cumarinsäuren handeln dürfte, sind wir noch beschäftigt.

D. Hydrierung.

Die katalytische Hydrierung mit *Pt*-Schwarz nach Willstätter-Waldschmidt-Leitz in Eisessig ergab keine guten Resultate. Neben dem gewünschten Reduktionsprodukt war immer unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden, das sich nur sehr schwer von jenem trennen ließ; daneben entstanden aber auch andere Stoffe. Der Wasserstoffverbrauch war größer, als der für die Aufnahme von 4 H-Atomen berechnete. Wir halten es für sehr unwahrscheinlich, daß dies für die Dimeren — ähnliche Erscheinungen wie die hier beschriebenen fanden sich auch beim Dimeren B — auf Formeln wie VII und VIII hindeute, vielmehr dürfte der Furanring bei der *Pt*-Schwarz-Hydrierung teilweise aufgespalten werden, da mit diesem Katalysator auch bei der Hydrierung des Pimpinellins der Wasserstoffverbrauch ein größerer ist, als der Entstehung des Tetrahydroderivates entsprechen würde.

Gute Resultate erhielten wir bei Verwendung von Palladium-Tierkohle. 0.1 g des Dimeren wurden, in Eisessig gelöst, mit dem Palladium-Katalysator hydriert.

In der Kälte war nach 12 Stunden fast die theoretische Menge H₂ aufgenommen. Die Hydrierung wurde nun bei 70° weitergeführt. Nach 12 Stunden war nur mehr wenig Wasserstoff aufgenommen worden; zusammen 9.73 cm³ (für die obige Menge ber. 9.1). Neuerliches Erwärmen auf 70° brachte keine weitere H₂-Aufnahme.

Nach dem Filtrieren des Katalysators und Abdampfen des Eisessigs im Vakuum wurde der kristallinische Rückstand aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 0.071 g, Schmelzpunkt 215—217°. Die Mutterlauge ergab beim Verdampfen die gleichen Kristalle, die aber nicht als solche isoliert wurden, sondern die Mutterlauge des isolierten Tetrahydroproduktes wurde verdampft und der Rückstand, wie unten beschrieben, depolymerisiert. So wurden 0.02 g eines Stoffes erhalten, der bei 131° schmolz. Er ist identisch mit der Verbindung III, was außerdem noch durch die Reduktion mit Natriumamalgam bewiesen wurde, bei der die Verbindung V in reiner Form entstand. Der Menge von 0.02 g der Verbindung III entspricht nun zumindest die gleiche Gewichtsmenge an Tetrahydroderivat des Dimeren A, so daß die Gesamtausbeute an diesem Stoff bei der Hydrierung 0.091 g betrug⁵.

⁵ Bei einem Hydrierungsversuch erhielten wir ein Tetrahydroderivat vom Schmp. 200—202°, das aber nach neuerlichem Umlösen aus Alkohol und Impfen mit der Substanz vom Schmp. 215—217° auch bei dieser Temperatur schmolz.

3·457 mg Substanz gaben 1·49 mg H₂O und 7·98 mg CO₂.
 1·830 mg „ verbrauchten 2·528 cm³ 1/30 n Na₂S₂O₃.
 Ber. für C₂₆H₂₄O₁₀: C 62·88, H 4·88, OCH₃ 25%.
 Gef.: C 62·95, H 4·83, OCH₃ 23·88%.

Zur *Depolymerisation* wurden 18·6 mg analysenreiner Tetrahydroverbindung im CO₂-Strom kurze Zeit auf 240—250° erhitzt und dann nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt bei 0·01 mm und 160—170° Badtemperatur destilliert. Es wurden 17·5 mg, d. i. 94% d. Th., eines kristallisierten Stoffes erhalten, der bei 131 bis 132° nach dem Umlösen aus Alkohol bei 132—133° schmolz.

3·659 mg Substanz gaben 1·66 mg H₂O und 8·45 mg CO₂.
 2·603 mg „ verbrauchten 3·78 cm³ 1/30 n Na₂S₂O₃.
 Ber. für C₁₃H₁₂O₅: C 62·88, H 4·88, OCH₃ 25·0%.
 Gef.: C 63·00, H 5·08, OCH₃ 25·09%.

Zur *weiteren Reduktion* wurden 24 mg dieses Stoffes in verdünnter NaOH gelöst und mit überschüssigem Natriumamalgame zunächst kurze Zeit am Wasserbad und dann zwölf Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die anfänglich gelbe Lösung wurde im Laufe der Reduktion farblos.

Bei einigen Natriumamalgame-Reduktionen, bei welchen mit *Pt-Schwarz* gewonnenes Tetrahydroderivat verwendet wurde, beobachteten wir nach Beendigung der Reduktion deutliche Violettfärbung der Lösung. Diese rührt von einer Verunreinigung des verwendeten Präparates mit unverändertem Dimeren A her. Letzteres liefert bei der Depolymerisation Pimpinellin, das mit Natriumamalgame nur zum Dihydropimpinellin IV reduziert wird, dessen violette Farbe in alkalischer Lösung wir schon in unserer ersten Mitteilung beschrieben haben. Das Ausbleiben einer Violettfärbung bei der Natriumamalgame-Reduktion ist also ein sicheres Kriterium für die Reinheit der Tetrahydroprodukte der beiden Isomeren.

Nach dem Ansäuern der vom Quecksilber befreiten Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand der Lösung bei 0·01 mm und 170—180° Badtemperatur destilliert. Aus obiger Menge wurden 22 mg eines Öles erhalten, das beim Anreiben mit Alkohol kristallisierte und nach dem Umlösen aus wässrigem Methylalkohol bei 83° schmolz. Im Gemisch mit dem durch katalytische Reduktion aus Pimpinellin erhaltenen Tetrahydropimpinellin V trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Dimeres B.

A. Darstellung.

Zur Bestrahlung wurde die gleiche Quarzlampe verwendet. Der Boden des Quarzkolbens wurde mit Leitungswasser gekühlt,

außerdem die Lösung mechanisch gerührt und Stickstoff oder Kohlendioxyd über die Lösung geleitet. Um eine übermäßige Konzentrierung der Lösung durch Verdampfen des Essigesters während der Bestrahlung zu vermeiden, wurde der Gasstrom vor dem Eintritt in den Quarzkolben durch eine in gleichem Abstand von der Quarzlampe befindlichen und auf gleicher Temperatur mit dem Bestrahlungskolben gehaltenen, mit Essigester beschickten Waschflasche geleitet.

1 *g* Pimpinellin wurde in kaltem Essigester gelöst und wie beschrieben zwölf Stunden belichtet. Die nach dieser Zeit abgeschiedene Substanz wog 0·21 *g*. Nach der Filtration wurde die Restlösung neuerlich 22 Stunden belichtet und so wieder 0·23 *g* Rohprodukt erhalten. Die rohen Kristalle wurden aus Eisessig umgelöst, aus dem man schöne viereckige Tafeln erhält, die bei 256—257° schmelzen. Aus obiger Menge von Pimpinellin erhielten wir 0·35 *g* reines Präparat. Das Dimere B ist in allen zum Vergleich herangezogenen Lösungsmitteln schwerer löslich als das Dimere A.

3·57 *mg* Substanz gaben 1·27 *mg* H₂O und 8·27 *mg* CO₂.

1·908 *mg* Substanz verbrauchten 2·759 *cm*³ 1/30 *n* Na₂S₂O₈ (VIEBÖCK-BRECHER).

11·186 *mg* Substanz in 113·9 *mg* Kampfer gelöst ergaben eine Erniedrigung des Schmp. um 7·9°.

Ber. für C₂₆H₂₀O₁₀: C 63·40, H 4·10, OCH₃ 25·21%, Mol. Gew. 492·16.

Gef.: C 63·20, H 3·98, OCH₃ 24·95%, Mol. Gew. 497·4.

B. Depolymerisation.

18·9 *mg* Dimeres B wurden, ähnlich wie bei dem analogen Versuch mit dem Dimeren A, im CO₂-Strom kurze Zeit auf 270° erhitzt und nach dem Abkühlen und Festwerden unter 0·01 *mm* und 160—165° Badtemperatur destilliert. Das Destillat wog 18·7 *mg*, d. i. 99% d. Th., und erwies sich nach dem Schmelzpunkt 119—120° und dem Mischschmelzpunkt mit Pimpinellin identisch.

C. Einwirkung von Alkali.

0·1 *g* Dimeres B wurden in 8 *cm*³ 5%iger NaOH unter ständigem Luftdurchleiten vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die stark dunkel gefärbte Lösung ergab beim Ansäuern einen amorphen, teilweise öligen Niederschlag, aus welchem keine kristallisierte Substanz herauszuarbeiten war. Mit dem Filtrat wurde genau so, wie es für den entsprechenden Versuch mit dem Dimeren A beschrieben wurde, verfahren. Wir konnten keinen Furan-

dikarbonsäureester mit Sicherheit identifizieren. Es trat wohl an der Stelle, an der wir bei den Versuchen mit dem Dimeren A den Ester fanden, ein sehr geringes flüssiges Destillat auf, aus dem sich auch bei sehr langem Stehen im Eisschrank oder bei Zimmertemperatur nur äußerst geringe Mengen einer kristallisierten Substanz ausschieden. Wir haben dieses ölige Destillat, dessen Menge nur 7 mg betrug, mit Alkali verseift, in der Hoffnung, so vielleicht die freie Furan-2, 3-dikarbonsäure eindeutig zu finden. Auch dies war nicht der Fall. Da sowohl diese Säure als auch ihr Ester leicht aufzufindende und charakterisierbare Verbindungen sind, so können, wenn überhaupt, nur ganz geringe Mengen davon in dem Reaktionsprodukt des Dimeren B enthalten sein.

Auch bei zwei anderen Versuchen, bei welchen ohne Luftdurchleiten, aber unter sonst gleichen Bedingungen verfahren wurde, fanden wir keine Spur von Furan-2, 3-dikarbonsäure. Die Oxydation ging bei diesen Versuchen auch wesentlich weniger weit, da sich in zirka 50%iger Ausbeute ein kristallisierter Stoff isolieren ließ, der saure Natur aufwies und identisch war mit dem Produkt, das man aus dem Dimeren B in ziemlich quantitativer Ausbeute bei der Alkalieinwirkung unter Luftausschluß erhält. Mit der Untersuchung dieses Stoffes, bei dem es sich wohl um eine dimere Cumarinsäure bzw. Cumarsäure handelt, sind wir noch beschäftigt. Bei der Oxydation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung ergibt aber das Dimere B in guter Ausbeute 70% d. Th. die Furan-2, 3-dikarbonsäure.

D. Hydrierung.

0.15 g Dimeres wurden bei 60° in Eisessig völlig gelöst und mit Palladium-Tierkohle als Katalysator bei 70—80° hydriert. Nach 15 Stunden waren 16.3 cm^3 (ber. 13.7 cm^3) Wasserstoff aufgenommen; Fortsetzung der Hydrierung führte zu keiner weiteren Wasserstoffaufnahme. Das Hydrierungsprodukt hatte sich beim Erkalten kristallinisch abgeschieden, weshalb das abfiltrierte Gemisch von Katalysator und Substanz mit heißem Eisessig erschöpfend extrahiert wurde. Beim Konzentrieren der Eisessiglösung kristallisiert bereits das Hydroderivat aus, dessen Menge 0.14 g betrug. Schmelzpunkt 244—245°.

Bei einem zweiten Versuch wurde eine 98%ige Ausbeute an reinem Tetrahydroprodukt erhalten.

3·487 mg Substanz gaben 1·58 mg H₂O und 8·02 mg CO₂.

2·777 mg „ „ verbrauchten 3·99 cm³ 1/30 n Na₂S₂O₅.

Ber. für C₂₆H₂₄O₁₀: C 62·88, H 4·88, OCH₃ 25·0%.

Gef.: C 62·74, H 5·07, OCH₃ 24·71%.

Zur *Depolymerisation* wurden 22·7 mg des Tetrahydroproduktes auf 270—280° im CO₂-Strom erhitzt und dann, wie bei den entsprechenden anderen Versuchen beschrieben, destilliert. Ausbeute 21·3 mg, d. i. 94% d. Th. Schmelzpunkt 132°, Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Tetrahydro-Dimeren A erhaltenen Depolymerisationsprodukt unverändert.

Die *Reduktion mit Natriumamalgam* wurde wie oben beschrieben ausgeführt und ergab ein Tetrahydropimpinellin vom Schmelzpunkt 83—84°, das auch nach der Mischprobe mit dem aus dem Dimeren A und Pimpinellin erhältlichen identisch war.

Katalytische Hydrierung von Pimpinellin. 0·2 g Pimpinellin wurden mit Palladium-Tierkohle in Eisessig bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 16 Stunden waren 40 cm³ H₂ (ber. 36 cm³) aufgenommen. Ein weiterer Wasserstoffverbrauch fand nicht statt. Nach dem Abdampfen des Eisessigs wurde das Rohprodukt zunächst destilliert und das Destillat 0·194 g aus wässrigem Methylalkohol umgelöst. Schmelzpunkt 83—84°.

3·795 mg Substanz gaben 1·86 mg H₂O und 8·67 mg CO₂.

3·885 mg „ „ verbrauchten 5·386 cm³ 1/30 n Na₂S₂O₅.

Ber. für C₁₃H₁₄O₅: C 62·38, H 5·64, OCH₃ 24·8%.

Gef.: C 62·32, H 5·48, OCH₃ 23·9%.