

Über die Cumarine der Droge Semen Angelicae

(XL. Mitteilung über natürliche Cumarine)

Von

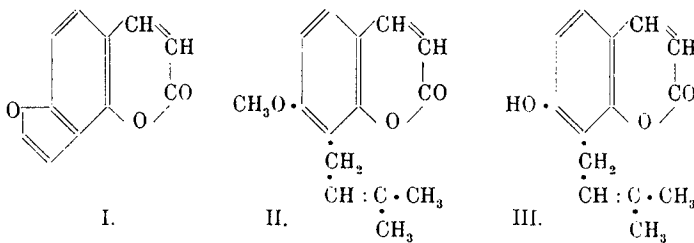
E. SPATH und F. VIERHAPPER

wirkl. Mitglied d. Akad.
d. Wissenschaften

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingegangen am 20. 7. 1938. Vorzulegen in der Sitzung am 27. 10. 1938)

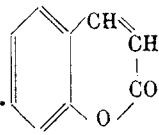
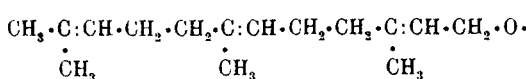
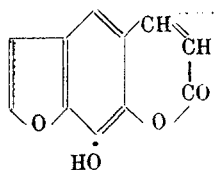
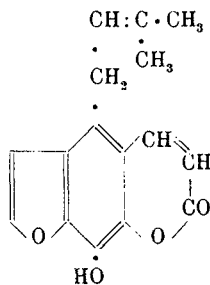
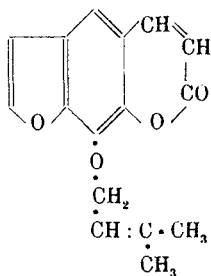
Im Rhizom der Engelwurz (*Angelica archangelica* L.) konnten bisher drei Cumarine, das Angelicin (I), das Osthol (II) und das phenolische Osthenol (III), aufgefunden werden, während die Früchte dieser Pflanze, als Droge „Semen Angelicae“ genannt, bisher noch nicht auf ihren Gehalt an Cumarinen untersucht worden sind. Eine Bearbeitung dieses Materials schien uns umso lohnender, da wir bereits gefunden hatten, daß Rhizom und Früchte ein und derselben Cumarinpflanze durchaus verschiedene Cumarine enthalten können. Als Beispiel dafür mag die Umbellifere *Heracleum sphondylium* L. (Bärenklau) angeführt sein, deren Früchte Bergapten (VIII) enthalten, während im Rhizom bisher Bergapten überhaupt nicht, dafür aber Pimpinellin, Isopimpinellin, Isobergapten, Sphondin und Sphondylin aufgefunden worden sind.



In der vorliegenden Arbeit haben wir gezeigt, daß in Semen Angelicae nicht nur eine größere Anzahl, sondern auch gänzlich andere Cumarine vorhanden sind als im Wurzelstock. Wir konnten insgesamt sechs Cumarine isolieren, von denen drei bereits bekannt, die drei anderen hingegen noch nicht beschrieben worden waren. Wir haben drei Ätherextrakte der Droge hergestellt und die Aufarbeitung jedes späteren auf den

Erfahrungen begründet, die wir aus den Ergebnissen der vorangehenden gewonnen hatten. Nachdem wir bereits zwei abgeschlossene Teilergebnisse unserer Untersuchung, die Isolierung und Konstitutionsermittlung des Xanthotoxols¹ (VI) und des Umbelliprenins² (VII) veröffentlicht haben, geben wir nunmehr eine etwas ausführlicher gehaltene Darstellung der Methodik der Aufarbeitung von Samen *Angelicae* auf Cumarine, um Pflanzenchemikern spätere Untersuchungen auf diesem Arbeitsgebiet zu erleichtern.

Die fein gemahlene Früchte wurden mit Äther erschöpfend extrahiert und der vom Äther befreite Auszug mit reichlich tiefsiedendem Petroläther zur Entfernung der Fette längere Zeit geschüttelt und dann einen Tag im Eisschrank belassen. Die Petrolätherlösung *B* wurde abgossen und der in Petroläther nicht gelöste Anteil nochmals der Behandlung mit Petroläther unterworfen. Die Lösung wurde mit *B* vereinigt, in dem Rückstand *A* war die Hauptmenge der Cumarine vorhanden. Aus der ätherischen Lösung desselben wurden durch Einengen und Stehenlassen bei 0° Kristalle erhalten. Ein Teil derselben wurde durch Umlösen in reine Stoffe aufgeteilt, an dem zweiten Teil wurden die experimentellen Möglichkeiten der Hochvacuumsublimation und -destillation untersucht, während mit dem Ab-



¹ E. SPÄTH u. F. VIERHAPPER, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 248.

² E. SPÄTH u. F. VIERHAPPER, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) im Druck.

dampfrückstand der ätherischen Mutterlauge die Lactontrennung vorgenommen wurde. Die Kristalle wurden zuerst aus Wundbenzin und dann aus Äther umgelöst und so in ziemlich reiner Form Imperatorin (IV) erhalten. Das Imperatorin zeigt die charakteristische Fähigkeit, bei der Destillation Umlagerung zum phenolischen Allo-Imperatorin (V) zu erleiden.

Auf Grund dieser Reaktion konnten wir die Anwesenheit von Imperatorin auch in den anderen Fraktionen nachweisen. Bei der Hochvacuumdestillation (1 mm) der kristallisierten Fraktion A_2 ging bei 145—155° ein Vorlauf über, der zum größten Teil aus Bergapten (VIII) bestand, das durch Umlösen aus Methylalkohol rein erhalten und identifiziert werden konnte. Bei weiterem Destillieren erfolgte bei 180—200° unter lebhafter Reaktion die Umlagerung von Imperatorin zu Allo-Imperatorin, das dann erst beim Erhitzen bis 230° völlig übersublimierte. Diese Verbindung konnte durch die Schwerlöslichkeit in Äther und durch ihre Löslichkeit in verdünnten Alkalien von unverändertem Imperatorin getrennt werden.

Weitere Mengen von Imperatorin wurden im Mutterlaugenrückstand A_3 durch Vornahme der Lactontrennung erhalten, die wir im experimentellen Teil genauer beschreiben.

Es ist sehr bemerkenswert, daß wir Imperatorin in dieser Droge in solchen Mengen angetroffen haben. Zuerst fanden wir³ es im Rhizom der Meisterwurz (*Peucedanum ostruthium* Koch = *Imperatoria ostruthium* L.), von der es seinen Namen hat, in ziemlich geringer Ausbeute. Später haben noch E. SPÄTH, P. K. BOSE, W. GRUBER und N. CH. GUHA⁴ das von B. B. L. DIKSHIT und S. DUTT⁵ aus der Frucht von *Aegle marmelos* (L.) Corrêa isolierte Marmelosin als Imperatorin erkannt. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß Imperatorin ein recht verbreitetes natürliches Cumarin ist, das allerdings leicht übersehen werden kann.

Die Tatsache, daß das Imperatorin durch die Destillation bei 1 mm in ein phenolisches Produkt umgewandelt wird, verwendeten wir, um dieses Cumarin von anderen Stoffen dieser Körperklasse zu trennen und dasselbe einigermaßen quantitativ zu bestimmen. Freilich war hierbei noch zu beachten, daß auch andere Cumarine eine ähnliche Umlagerung wie das Imperatorin

³ E. SPÄTH und H. HOLZEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **66** (1933) 1137.

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **70** (1937) 1021.

⁵ J. Indian chem. Soc. **9** (1932) 271.

erleiden können. Sämtliche Mutterlaugen, die von der Aufarbeitung der drei Versuchsreihen (Umlösen, Destillieren und Lactontrennung) stammten, wurden in mehreren Portionen bei 1 mm und 200—250° Luftbad destilliert. Die Lösung des Destillates in Chloroform wurde mit Äther verdünnt und 1%ige Kalilauge hindurchtropfen gelassen. Die anfallende wässrige Lauge wurde sogleich angesäuert und so das Roh-Alloimperatorin erhalten. Nachdem die gesamten phenolischen Bestandteile ausgezogen waren, wurde das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand neuerlich destilliert. Das Destillat wurde wieder von Phenolen befreit und dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis kein Alloimperatorin mehr auftrat. Nun wurde im Hochvacuum destilliert und die zuerst auftretende Fraktion aus Äther kristallisieren gelassen. Hierbei wurde Bergapten (VIII) gefunden, während aus der Mutterlauge eine bei 131—134° schmelzende Fraktion herausgearbeitet werden konnte, deren Verbrennung und Methoxylbestimmung auf die Formel $C_{12}H_8O_4$ stimmte. Wie der Mischschmelzpunkt zeigte, war sie mit Xanthotoxin (IX) identisch. Dieser Stoff ist bisher in den cumarin-reichen Umbelliferen nicht aufgefunden worden. Im vorliegenden Fall ist seine Isolierung nur durch die Entfernung des Imperatorins möglich geworden.

Bei der Untersuchung der Petrolätherlösung *B* erhielten wir ein neuartiges Cumarin, das Umbelliprenin. Die Isolierung erfolgte durch Lactontrennung des Rückstandes, der nach dem Verreiben des Petroläthers auftrat, Entfernung der hierbei gebildeten Fettsäuren, Hochvacuumdestillation und schließlich Kristallisation aus Petroläther. Das erhaltene Cumarin ist in Petroläther ziemlich löslich, schmilzt bei 61—63° und besitzt nach E. SPÄTH und F. VIERHAPPER² die Konstitution VII.

Die besonders reichliche Anwesenheit von Imperatorin in der Droge ließ uns das Vorhandensein des zugehörigen Phenols, des Xanthotoxols (VI), in Samen *Angelicae* als wahrscheinlich vorkommen und die Bearbeitung eines zweiten Ätherextraktes war der Auffindung der phenolischen Anteile gewidmet. Hierbei wurde 0,5%ige wässrige Kalilauge durchtropfen gelassen und aus dieser Lösung das Xanthotoxol nach einem früher angegebenen Verfahren¹ abgetrennt. Es war mit einer auf synthetischem Weg dargestellten Verbindung der Formel VI identisch.

Schließlich wurde Imperatorin durch die Möglichkeit, durch Eisessig und Schwefelsäure in Xanthotoxol umgewandelt zu werden, aus den Gesamtcumarinen der Droge (zweiter Äther-

extrakt) abgetrennt und quantitativ bestimmt. Den von Xanthotoxol befreiten Ätherextrakt behandelten wir wie beim ersten Versuch mit tiefsiedendem Petroläther und schieden so die Rohcumarine ab. Dieselben wurden nun durch 40 Stunden der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure unterzogen. Nach der Abtrennung der Phenole blieb eine Cumarinfraktion zurück, aus der aber trotz sorgfältigen Suchens keine neuen Stoffe mehr isoliert werden konnten.

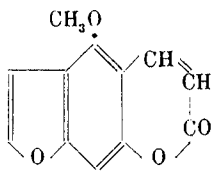
Was die laugelöslichen Produkte anlangt, konnten wir bald feststellen, daß hierbei nicht reines Xanthotoxol vorlag. Bei der Destillation im Hochvacuum wurden neben Xanthotoxol noch größere Mengen höher siedender Öle erhalten. Durch Behandeln mit Diazomethan konnte das Xanthotoxol in Form seines Methyläthers, des Xanthotoxins, isoliert werden.

Wenn auch so die Menge des vorhandenen Imperatorins nicht sicher bestimmt werden konnte, wurde die Eisessig-Schwefelsäurereaktion entscheidend für die Aufklärung der Konstitution des Umbelliprenins². Wir haben die Rohcumarine der Petrolätherlösung der Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure unterzogen und hierbei 7-Oxycumarin (Umbelliferon, X) erhalten, was einen Einblick in die Konstitution des Umbelliprenins (VII) ermöglichte.

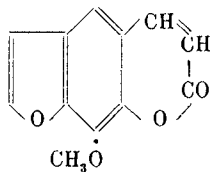
Ein dritter Ätherextrakt von Semen Angelicae wurde in der Absicht hergestellt, eine größere Menge von Umbelliprenin zu gewinnen und wenn möglich durch geeignete Wahl der Lösungsmittel die Isolierung der einzelnen Cumarine zu erreichen.

Die in gewohnter Weise abgetrennten Rohcumarine wurden mit Petroläther vom Sdp. 40—60° ausgekocht, wobei beim Erkalten Imperatorin auskristallisierte. Die erhaltene Mutterlauge wurde zu einem neuerlichen Auszug verwendet und dies so lange fortgesetzt, bis nur mehr ölige Ausfällungen entstanden. Durch Umlösen aus Äther-Petroläther wurde das Imperatorin rein in einer Ausbeute von 0,3% der Droge gewonnen. In Wirklichkeit ist der Gehalt noch etwas größer. Die weitere Verarbeitung der Mutterlaugen durch Lactontrennung und Umlösen gab keine greifbaren Erfolge. Daher wurden die gesamten Mutterlaugen in mehreren Portionen der mehrfach durchgeführten Destillation bei 1 mm unterzogen und stets die hierbei gebildeten Phenole abgetrennt. Die ersten Kristallisate derselben lieferten ziemlich reines Allo-imperatorin, die Fraktionen aus den Mutterlaugen

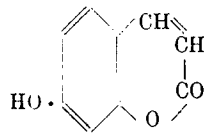
schmolzen bereits recht tief. Durch Umlösen dieser Produkte aus Wasser, dann aus Chloroform und nachfolgende Hochvacuumsublimation wurde eine bei 224—226° schmelzende Verbindung erhalten, die nach der Mischprobe weder mit Allo-imperatorin, noch mit Umbelliferon oder Xanthotoxol identisch sein konnte. Die Verbrennung und die Methoxylbestimmung machten es wahrscheinlich, daß wir eine Verbindung vor uns hatten, welche die Konstitution eines Oxy-bergaptens oder eines Oxy-xanthotoxins besaß. Die Methylierung dieser Verbindung, die zu Iso-pimpinellin (XI) führte, bewies, daß diesem Phenol die Formel XII



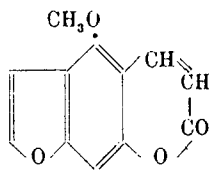
VIII.



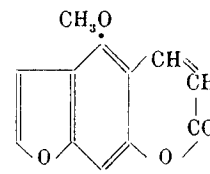
IX.



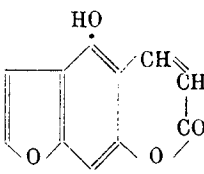
X.



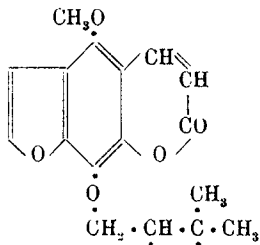
XI.



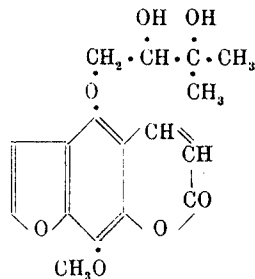
XII.



XIII.



XIV.



XV.

oder XIII zukommen muß. Zwischen diesen beiden Formeln vermag die Synthese zu entscheiden, die wir bei Gelegenheit in Angriff nehmen werden. Da die Verbindung vom Schmp. 224 bis 226° nachgewiesenermaßen in Samen *Angelicae* nicht als Phenol vorhanden ist, sondern durch Zersetzung bei der Hochvacuumdestillation entstanden ist, könnte man vermuten, daß die Droge

5-Methoxy-imperatorin oder 8-Methoxy-iso-imperatorin enthält oder an die Anwesenheit des von T. NOGUCHI und M. KAWANAMI⁶ in der Wurzel von *Angelica glabra* Makino aufgefundenen Byak-Angelicins in Semen Angelicae denken. Dem Byak-Angelicin schreiben die japanischen Autoren die Formel XIV oder XV zu.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Untersuchung kurz zusammen, so müssen wir feststellen, daß die Droge Semen Angelicae eine beträchtliche Anzahl natürlicher Cumarine aufweist. Dabei ist es immer noch möglich, daß bei der Verarbeitung von viel Pflanzenmaterial neue Verbindungen dieser Körperklasse aufgefunden werden. Die hier erhaltenen Cumarine gehören dem linearen Furocumarin-typus, dem Psoralen-typus an, nur das Umbelliprenin stellt einen Äther des 7-Oxycumarins vor. Was die isolierten Mengen dieser Cumarine in Semen Angelicae anlangt, so muß das Imperatorin bei weitem an erster Stelle genannt werden (0'5 %). dann folgen Bergapten (0'1 %), Umbelliprenin (0'04 %), Phenol vom Schmp. 224—226° (0'03 %), Xanthotoxin (ca. 0'02 %) und Xanthotoxol (0'02 %).

Experimenteller Teil.

Bei allen drei Extraktionen wurde die fein gepulverte Droge Semen Angelicae (von *Angelica archangelica* L.), die von der Firma CAESAR & LORETZ, Halle (Saale) bezogen worden war, mit Äther erschöpfend extrahiert.

Erste Extraktion: 1014 g Droge, 37 Stunden extrahiert. Der Äther wurde auf dem Wasserbade abdestilliert, der erhaltene Rückstand mit 300 cm³ Petroläther energisch umgeschüttelt und sodann einen Tag im Eisschrank stehen gelassen. Nun wurde die Petrolätherlösung abgesaugt, das Ungelöste mit Äther gelöst, diese Lösung eingedampft und der Rückstand neuerdings mit Petroläther wie oben behandelt. Die jetzt erhaltene Petrolätherlösung wurde mit der früheren zur Lösung B vereinigt.

Der in tiefsiedendem Petroläther unlösliche Rückstand A wurde aus Äther umkristallisiert. Dabei wurden Kristalle erhalten, die wir in zwei Portionen A₁ und A₂ aufteilten, und eine Mutterlauge, deren Abdampfrückstand A₃ vorstellte.

A₁ wurde zunächst aus Wundbenzin (Sdp. unter 90°) umgelöst und die hierbei erhaltene Fraktion aus Äther bei 0° kristallisieren gelassen. Nach mehrfachem Umlösen aus Äther und aus

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 71 (1938) 344.

Methanol wurde reines Imperatorin erhalten, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

A_2 wurde bei 1 mm destilliert. Als Vorlauf trat bei 145—155° (Luftbad) eine Fraktion auf, die zum größten Teil aus Bergapten bestand, dann folgte ein gelbes Öl bei 170—180°. Bei 180—200° trat unter Schäumen Isomerisierung des noch nicht destillierten Anteiles an Imperatorin ein; dann kristallisierte das gebildete Allo-imperatorin durch, welches schließlich von 200—230° übersublimierte. Die Fraktion 170—230° wurde mit Äther behandelt, wobei ein Teil in Lösung ging. Der unlösliche Anteil bestand im wesentlichen aus Allo-imperatorin (Schmp. 234—236°). Aus der ätherischen Lösung konnte sehr reines Imperatorin gewonnen werden.

A_3 (23'6 g) wurde mit 200 cm³ 5% iger alkoholischer Kalilauge unter häufigem Umschwenken 75 Minuten bei 20° stehen gelassen, sodann mit 1 Liter Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt, die wässrige Lösung mit Salzsäure angesäuert und hierauf einige Zeit stehen gelassen. Nun wurde die saure Lösung mit reichlich Äther ausgeschüttelt, getrennt und durch die ätherische Schicht 1% ige wässrige Kalilauge tropfen gelassen, bis eine Probe beim Ansäuern keine Fällung mehr gab. Die ätherische Lösung wurde zum Rückstand eingedampft (11'2 g), hierauf in wenig Äther gelöst und nach dem Versetzen mit Petroläther im Eisschrank belassen. Die erhaltenen Kristalle schmolzen nach mehrfachem Umlösen bei 101—102° und stellten reines Imperatorin vor. Bergapten fehlte in dieser Fraktion.

Alle noch vorhandenen Mutterlaugen der ersten Versuchsreihe wurden vereinigt und bei 1 mm und 200—250° Luftbad destilliert. Das Destillat wurde in Chloroform gelöst, mit Äther verdünnt und erschöpfend mit 1% iger wässriger Kalilauge behandelt, die alkalischen Lösungen angesäuert und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Schmp. 195—205°, nach einmaligem Umlösen aus Alkohol bei 204—208°. Dieser Schmelzpunkt zeigt, daß neben dem Allo-imperatorin noch eine phenolische Verbindung vorhanden ist, auf die wir später zurückkommen. Die von Phenolen befreite Äther-Chloroform-lösung wurde zum Rückstand eingedampft, dieser destilliert und der Vorgang bis zur restlosen Entfernung des Allo-imperatorins fortgesetzt.

Die nun erhaltenen Nichtphenol-cumarine wurden im Hochvacuum destilliert. Die niedere Fraktion (bei 150—190°) wurde

aus Äther umgelöst und hierbei Bergapten erhalten. Die Identifizierung erfolgte durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde durch Petroläther ausgelaut. Der verbleibende Anteil wurde durch Hochvacuumdestillation und Umlösen aus Äther gereinigt und so Kristalle erhalten, die bei 131–134° schmolzen und in der Mischprobe mit Xanthotoxin keine Depression zeigten. Auch die Analyse stimmt auf diese Verbindung.

3·803 mg Sbst.: 9·290 mg CO₂, 1·330 mg H₂O

C₁₂H₈O₄. Ber. C 66·65, H 3·73.

Gef. „ 66·62, „ 3·91.

Zweite Extraktion: 255 g Droge, 22 Stunden extrahiert. Der ätherische Extrakt wurde auf 750 cm³ verdünnt und im Scheidetrichter solange 1/2 % ige wässrige Kalilauge durchtropfen gelassen, bis die Lösung erschöpft war. Die wässrige Schicht wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und hierauf mit Äther extrahiert. Nach dem Vertreiben flüchtiger Fettsäuren, nochmaliger Extraktion mit Äther und Hochvacuumdestillation wurden Kristalle erhalten, die sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als Xanthotoxol (VI) erwiesen.

Die mit Lauge behandelte Ätherlösung gab beim Abdampfen einen Rückstand, welcher der schon bei der ersten Extraktion beschriebenen Petrolätherbehandlung unterzogen wurde. Der in Petroläther nicht gelöste Teil wurde mit 80 cm³ Eisessig, dem 0·2 cm³ Schwefelsäure zugefügt worden waren, 40 Stunden bei 20° stehen gelassen. Nachdem die freie Schwefelsäure durch Natriumacetat abgestumpft und die Lösung im Vacuum eingedampft worden war, wurde der erhaltene Rückstand in Chloroform aufgenommen und die phenolischen Anteile mit 3 % iger Sodaauslösung herausgeholt. Der Rückstand der Chloroformlösung lieferte trotz vorgenommener Lactontrennung kein neues Cumarin mehr. Die Sodaauslösung wurde sogleich angesäuert; die phenolischen Produkte fielen zum Teil kristallisiert aus und wurden abgesaugt, der Rest wurde durch Extraktion der wässrigen Lösung gewonnen. Bei der Hochvacuumdestillation traten neben kristallisierten auch ölige Fraktionen auf. Sie wurden in ihrer Gesamtheit mit Diazomethan methyliert und hierbei reichliche Mengen von Xanthotoxin erhalten. Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, daß das Hauptprodukt der Eisessig-Schwefelsäurespaltung der Rohcumarine Xanthotoxol vorstellt, das auf diesem

Wege nach unseren früheren Erfahrungen³ aus dem Imperatorin gebildet wird.

Der Rückstand der Petrolätherlösung wurde einer Lactontrennung unterzogen und die erhaltene Cumarinfraktion mit 14 cm³ Eisessig und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 2 Tage bei 20° belassen. Nun wurde mit 80 cm³ Wasser verdünnt und im Vacuum zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Äther extrahiert und das so erhaltene Produkt im Hochvacuum destilliert. Die bei 160—180° auftretende Fraktion wurde zweimal sublimiert und dann mit Wasser ausgekocht. Aus dieser wässrigen Lösung kamen Kristalle zur Abscheidung, die bei 193—198° schmolzen und nicht weiter untersucht wurden. Durch Eindampfen der wässrigen Mutterlauge und Hochvacuumsublimation wurden Kristalle vom Schmelzpunkt 226—228° erhalten, die durch die Mischprobe als Umbelliferon erkannt wurden. Unreinere Fraktionen wurden mit Diazomethan methyliert und hierbei Herniarin (7-Methoxy-cumarin) gewonnen.

Dritte Extraktion: 1785 g Droge, 67 Stunden. Wie üblich wurde eine Petrolätherlösung *B* und ein in Petroläther ungelöster Rückstand *A* hergestellt. Die Lösung *B* wurde zum Rückstand eingedampft und dieser einer doppelten Lactontrennung unterzogen, wobei der Lactonringschluß jedesmal mit Essigsäure vorgenommen wurde. Durch Hochvacuumdestillation wurde eine Fraktion bis 160° von einer höheren, die bei 180—200° übergang, abgetrennt. Diese höhere Fraktion wurde öfters mit warmem Petroläther ausgezogen. Aus diesen Lösungen kristallisierte im Eisschrank das Umbelliprenin aus und konnte durch Umlösen aus Äther-Petroläther gereinigt werden. Schmelzpunkt 61—63°. In seiner Begleitung wurde in der Lösung *B* noch etwas Imperatorin und ganz geringe Mengen Bergapten angetroffen.

Die Fraktion *A* wurde durch mehrfaches Auskochen mit Äther in einen in Äther leichter löslichen Anteil *A*₁ und einen schwerer löslichen Teil *A*₂ zerlegt. *A*₁ kochten wir 15mal mit Petroläther (Sdp. 40—60°) aus, indem wir die Mutterlauge jeweils für den nächsten Auszug verwendeten. Aus diesen Lösungen erhielten wir bei den ersten sieben Fraktionen sehr reines Imperatorin in einer Ausbeute von 0,3% der Droge. Die Petrolätherauszüge 11 bis 15 lieferten nur mehr ölige Produkte. Bei der Lactontrennung der Petrolätherauszüge 11—15 und der

Mutterlaugen der Imperatorinfraktionen wurde etwas Imperatorin und Bergapten erhalten. Ferner wurde A_2 mit dem Teil von A_1 vereinigt, der beim Auskochen mit Petroläther ungelöst geblieben war. Die Lactontrennung dieser Anteile lieferte etwas Bergapten.

Es wurden nun sämtliche Mutterlaugen vereinigt und zwecks Umlagerung des Imperatorins in Allo-imperatorin im 1 *mm* Vacuum mehrfach destilliert. In den Nichtphenol-cumarinen wurde viel Bergapten gefunden. Die Phenolfractionen wurden so lange aus Chloroform-Äther umgelöst, bis reines Allo-imperatorin auftrat. Das Mutterlaugenprodukt wurde aus Wasser, dann aus Chloroform-Äther umgelöst und schließlich im Hochvacuum sublimiert. Der Vac. Schmp. lag bei 224—226° (XII oder XIII).

3'739 *mg* Sbst.: 8'550 *mg* CO₂, 1'295 *mg* H₂O. — 3'544 *mg* Sbst.: 2'69 *cm*³
n/30-Na₂S₂O₃.

C₁₂H₈O₅. Ber. C 62'05, H 3'47, CH₃O 13'36.

Gef. „ 62'36, „ 3'88, „ 13'08.

Dieses Phenol gab bei der Methylierung mit ätherischem Diazomethan bei Gegenwart von etwas abs. Methanol Kristalle, die nach der Hochvacuumdestillation und Umlösen aus Äther unter Druck den Schmp. 146—148° aufwiesen und durch die Mischprobe als Isopimpinellin (XI) erkannt wurden.