

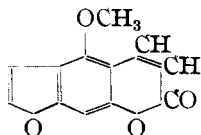
13. Ernst Späth und Sigwin Raschka: Über das Heraclin (IX. Mitteil. über natürliche Cumarine).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 27. November 1933.)

Die Inhaltsstoffe der Samen von *Heracleum sphondylium* L. sind schon vor längerer Zeit Gegenstand verschiedener Untersuchungen gewesen¹⁾. Im Verlaufe unserer Arbeiten über natürliche Cumarine²⁾ schien es uns von Interesse, auch dieses Pflanzenmaterial auf solche Lactone zu prüfen. Die Samen von *Heracleum sphondylium* L. gaben einen reichlichen Äther-Extrakt, aus welchem sich durch Behandeln mit Petroläther eine gut krystallisierende Verbindung vom Schmp. 189–190° (0.15 % der trocknen Samen) abscheiden ließ. Derselbe Stoff wurde auch aus der Äther-Petroläther-Mutterlauge erhalten; zu diesem Zwecke benützten wir das für die Abscheidung von Lactonen aus Pflanzen-Extrakten von uns mehrfach angewandte Verfahren: Kurzes Stehenlassen des in Methylalkohol aufgenommenen Extraktes mit methylalkohol. Kali bei Zimmer-Temperatur, wobei der Hauptteil der Fette unangegriffen blieb, während die Cumarine zu den Salzen der entsprechenden Cumarinsäuren aufgespalten wurden. Nach Zusatz von Wasser wurden indifferente Stoffe mit Äther ausgeschüttelt, durch Ansäuern der wäßrigen Schicht die Zurückbildung der Cumarinringe ermöglicht, die Cumarine in Äther übergeführt und saure Verbindungen mittels Bicarbonats abgetrennt. Die so gewonnene Lacton-Fraktion gab eine weitere Menge der Verbindung vom Schmp. 189–190°, deren Menge dadurch auf 0.20 % des Pflanzen-Materials stieg.

H. Gutzeit hat vor langer Zeit aus den gleichen Samen, sowie aus denen von *Heracleum giganteum* und *Pastinaca sativa* eine Verbindung isoliert, die er Heraclin nannte³⁾. Die Eigenschaften unseres Lactons stimmen mit denen des Heraclins von Gutzeit soweit überein, daß die Identität keinem Zweifel unterliegt: Gutzeit beschreibt das Heraclin als eine weiße, krystallisierende Substanz, welche nahe bei 185° schmilzt, geruch- und geschmacklos ist, indifferent gegen Lackmus, leicht löslich in Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, Äther und Alkohol. Schließlich löst sich Heraclin wie auch unsere Verbindung in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Für die von Gutzeit angegebene Bruttoformel $C_{32}H_{22}O_{10}$ berechnen wir 67.82 % C, 3.92 % H, während eine von uns ausgeführte Mikro-analyse 66.49 % C und 3.86 % H ergab; diese Werte sprechen nicht gegen die Identität des Heraclins mit unserer Verbindung, da bekanntlich in älteren Untersuchungen oft nicht völlig reine Substanzen vorlagen oder Analysen nicht ganz einwandfrei gelangen.



Unsere Analysenzahlen des Heraclins stimmen mit den Werten überein, welche dem Bergapten zukommen, das aus den Früchten von *Citrus Bergamia* Risso isoliert wurde und nach den Ergebnissen von Thoms⁴⁾ der nebenstehenden Formel entspricht. Wir haben das Bergapten gelegentlich unserer Arbeiten über

¹⁾ Literatur s. C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, II. Aufl., Jena 1931, S. 899f.

²⁾ VIII. Mitteil. voranstehend.

³⁾ H. Gutzeit, Jenaische Ztschr. Naturwiss. **13**, 1. Suppl.-H. 1; Sitz.-Ber. Jenaer Ges. Mediz. **1879**; C. **1879**, 727ff.

⁴⁾ H. Thoms u. E. Baetcke, B. **45**, 3705 [1912].

Ostruthol, Iso-imperatorin und Oxy-peucedanin in Händen gehabt⁵⁾ und konnten es daher leicht mit Heraclin vergleichen. Die Bestimmung des Misch-Schmp. und des Methoxylgehaltes zeigte eindeutig, daß Heraclin mit Bergapten identisch ist. Wir schlagen vor, den Namen Heraclin hinfort durch Bergapten zu ersetzen.

Die Identität des von Gutzeit entdeckten und zuerst beschriebenen „Heraclins“ mit Bergapten scheint uns deshalb bemerkenswert, weil eine botanische Verwandtschaft zwischen der Umbellifere *Heracleum sphondylium* und *Citrus Bergamia* Risso nicht besteht.

Beschreibung der Versuche.

Die Samen von *Heracleum sphondylium* L. wurden im August 1930 in Nordmähren (Bärn) gesammelt. Sie wurden getrocknet, möglichst fein gemahlen und gewogen. 823.8 g dieses Materials wurden mit Äther erschöpfend extrahiert und der eingedampfte Extrakt mit Petroläther (Sdp. unter 40°) versetzt, bis die Trübung nicht mehr zunahm. Nach 12-stdg. Stehen in der Kälte wurden die Krystalle abgesaugt, mit Petroläther gewaschen (Lösung A) und aus Methylalkohol umkrystallisiert (Mutterlauge B). So wurden 1.248 g „Heraclin“ gewonnen, welche schon den Schmp. 172–175° (nach vorangehendem Sintern) besaßen. Durch Sublimation bei 0.002 mm Druck stieg der Schmp. auf 184°. Über die weitere Reinigung vergl. unten.

Die Lösung A wurde eingedampft, mit B vereinigt und mit 200 ccm Methylalkohol versetzt; nun wurde Äther bis zum Verschwinden der schwerlöslichen Anteile zugefügt und die erhaltene klare Lösung mit 100 ccm 25-proz. methylalkohol. Kali 1 Stde. stehen gelassen. Dann wurde mit reichlich Äther und Wasser vermischt und gründlich ausgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wurde klar filtriert, angesäuert und ausgeäthert. Dem Äther-Auszug wurden saure Bestandteile zunächst durch vorsichtiges Schwenken (Emulsions-Bildung!) mit wäßriger KOH, zum Schluß durch Schütteln, entzogen, der Äther getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde mit Petroläther behandelt und die entstehende krystalline Fällung abgesaugt (0.262 g). Aus der Mutterlauge dieser Fraktion konnten durch Wiederholung der Behandlung mit methylalkohol. KOH usw. noch 0.05 g Heraclin erhalten werden. Die Verbindung wurde bei 180–190° Luftbad-Temperatur im Hochvakuum übergetrieben, aus Methylalkohol umgelöst und noch einmal sublimiert. Nun lag der Schmp. der Krystalle bei 189–190° im Vakuum-Röhrchen, die Mischprobe mit reinem Bergapten ergab keine Depression.

3.308 mg Sbst. (aus *Heracleum*): 8.065 mg CO₂, 1.140 mg H₂O. — 2.356 mg Sbst.: 1.895 ccm n_{D30}^{20} -Na₂S₂O₃-Lösg. (Zeisel-Pregl-Vieböck).

C₁₂H₈O₄. Ber. C 66.65, H 3.73, CH₃O 14.35.

Gef. „ 66.49, „ 3.86, „ 13.87.

⁵⁾ E. Späth u. A. v. Christiani, B. **66**, 1150 [1933]; E. Späth u. L. Kahovec, B. **66**, 1146 [1933]; E. Späth u. K. Klager, B. **66**, 914 [1933].