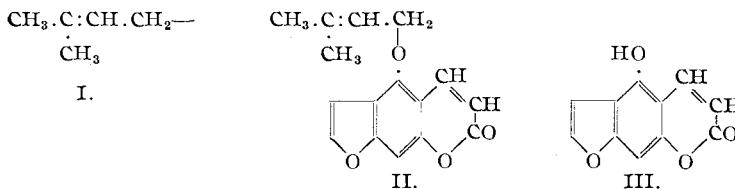


12. Ernst Späth und Ernst Dobrovolny: Synthese des Iso-imperatorins und des Oxypeucedanins (XLIII. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 12. Dezember 1938.)

Unter den zahlreichen natürlichen Cumarienen, welche den Prenylrest (I) teils an O, teils an C gebunden tragen, ist eines der am schwersten zugänglichen das Iso-imperatorin. Diese Verbindung wurde von E. Späth und L. Kahovec¹⁾ im Rhizom der Meisterwurz (*Peucedanum ostruthium* Koch) entdeckt und ihre Konstitution entsprechend der Formel II bewiesen. Neben dem nur in geringer Menge vorhandenen Iso-imperatorin enthält die genannte Droge noch eine Reihe von anderen Cumarienen, nämlich Ostruthin, Ostruthol, Osthol, Imperatorin und Oxypeucedanin, welche reichlicher vorhanden und auch leichter zu isolieren sind. Ein anderes natürliches Vorkommen des Iso-imperatorins ist bisher nicht bekanntgeworden. Dies gilt übrigens auch für das Ostruthin, während die anderen bekannten Cumarine der Meisterwurz auch in anderen Pflanzen nachgewiesen worden sind, z. Tl. sogar in beträchtlichen Mengen.



Wir hatten schon seinerzeit versucht, gelegentlich der Synthese des ähnlich gebauten Imperatorins auch die künstliche Darstellung des Iso-imperatorins zu erreichen. Da diese ersten Versuche keinen Erfolg brachten, hatten wir den Eindruck, daß möglicherweise die Hydroxylgruppe des Bergaptols (III) sterisch behindert und daher die Einführung der Prenylgruppe erschwert sei. Für unsere Synthese des Foeniculins stand uns reines Prenylbromid zur Verfügung, so daß wir die Kondensation von Bergaptol mit Prenylbromid unter geänderten Bedingungen neuerlich überprüfen konnten. Diesmal gelang die künstliche Darstellung des Iso-imperatorins.

0.867 g feingepulvertes Bergaptol wurden in 3.9 ccm 7-proz. methylalkohol. Natriummethylyat bei 20° gelöst und sogleich mit 0.6 ccm Prenylbromid unter Umschwenken versetzt, wobei schwache Erwärmung auftrat. Nun wurde über Nacht stehengelassen, dann mit Wasser verdünnt und die Lösung mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden so lange mit 0.5-proz. wäßriger Kalilauge ausgeschüttelt, bis ein Auszug beim Ansäubern mit verd. Salzsäure keine wesentliche Trübung mehr gab. Beim Abdampfen des Äthers blieb ein Rückstand, der im Vak. allmählich erstarrte (0.638 g). Er wurde mit Petroläther vom Sdp. 40—50° mehrmals ausgekocht und die einzelnen Fraktionen zur Krystallisation gestellt. Beim Kratzen und Animpfen schieden sich Krystalle aus, deren Menge beim Stehenlassen in der Kälte sich noch vermehrte. Nun wurde aus wenig Benzol umkrystallisiert, wobei sich das synthetische Iso-imperatorin in durchsichtigen sechs-

¹⁾ B. **66**, 1146 [1933].

eckigen Tafeln abschied. Beim Trocknen an der Luft verlor die Verbindung anscheinend Krystallbenzol und zerfiel zu einem kreidigen Pulver. Dieselbe Erscheinung zeigt auch das natürliche Iso-imperatorin. Das synthetische Cumarin (II) schmolz bei 108—109° und gab im Gemisch mit dem Naturstoff keine Depression des Schmelzpunkts. Ausb. 0.15 g.

3.906 mg Sbst.: 10.210 mg CO₂, 1.875 mg H₂O.

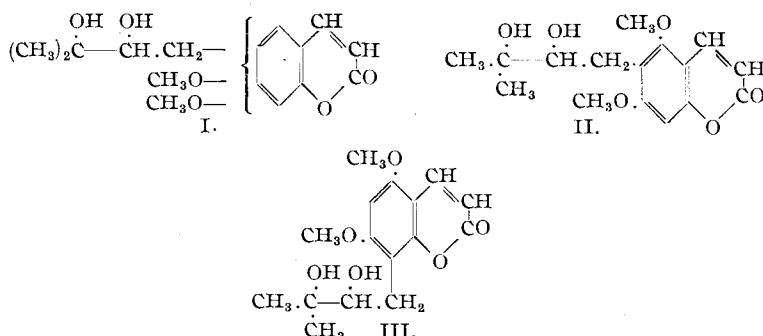
C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.08, H 5.22. Gef. C 71.29, H 5.37.

Da durch die Arbeiten von E. Späth, F. Wessely und G. Kubiczek²⁾ die Synthese des Bergaptols durchgeführt worden ist, liegt in der mitgeteilten Darstellung des Isoimperatorins eine Totalsynthese dieses Naturstoffes vor. Späth und Kahovec¹⁾ haben durch Anlagerung von Sauerstoff an die Prenyl-Doppelbindung des natürlichen Iso-imperatorins mittels Benzopersäure das Oxypeucedanin erhalten. Durch die jetzt mitgeteilte Synthese des Isoimperatorins ist also auch das Oxypeucedanin synthetisch zugänglich.

13. Ernst Späth, Biman Bihari Dey und Elisabeth Tyray: Die Strukturformel des Toddalolactons (XLIV. Mitteil. über natürliche Cumarine).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Presidency College, Madras.]
(Eingegangen am 12. Dezember 1938.)

Für das Toddalolacton haben B. B. Dey und P. P. Pillay¹⁾ die Formel I wahrscheinlich gemacht. Kürzlich konnten nun E. Späth, B. B. Dey und E. Tyray²⁾ zeigen, daß sich dieser Naturstoff vom Phloroglucin ableitet und entweder die Formel II oder III besitzen muß. Dieser Beweis beruhte darauf, daß das Toddalolacton durch aufspaltende Methylierung mit Dimethylsulfat und Lauge in eine *o*-Methoxy-zimtsäure umgewandelt wurde, aus welcher durch Oxydation und nachfolgende Veresterung der Trimethyläther-phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester erhalten werden konnte. Zur Ermittlung der Stellung des Lactonringes gegenüber der aliphatischen Seitenkette wurde die gleiche Umwandlungsfolge auch mit der analogen *o*-Äthoxy-zimtsäure, die bei der aufspaltenden Äthylierung des Toddalolactons gewonnen wurde, vorgenommen. Dabei trat ein Monoäthyläther-dimethyläther-phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester vom Schmp. 90—91° auf, dessen Struktur für die



²⁾ B. 70, 243, 478, 1253 [1937].

¹⁾ Arch. Pharmaz. 273, 223 [1935].

²⁾ B. 71, 1825 [1938].