Zum Schluss sei folgendes bemerkt: Die Verbindungen von Herrn Wirths

beschrieben als

Oxalyl-p-Amidophenol:

Oxalyl-p-Anisidin:

Oxalyl-p-Phenetidin:

sind dagegen

di-p-Oxyphenyloxamid:

p-Methoxyphenyloxaminsäure-äthylester:

p-Aethoxyphenyloxaminsäure-äthylester:

Nach dem oben Gesagten wäre es vielleicht wünschenswert, dass Herr Wirths auf jene Teile seiner Arbeit noch einmal zurückkommen wollte, welche von anderen nicht behandelt worden sind.

Neapel. Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica.
della R. Università.

Das Pimpinellin.

Von Dr. G. Heut. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen den 24. II. 1898.)

Athamantin, Imperatorin, Ostruthin, Peucedanin und Laserpitin sind die krystallisierbaren Bitterstoffe, die bisher aus Umbelliferen dargestellt wurden und sich mehr oder weniger der chemischen Untersuchung zugänglich gezeigt haben, ohne dass es aber zur Zeit gelungen wäre, zwischen diesen Körpern nähere Beziehungen aufzufinden, obschon die Wahrscheinlichkeit gegeben ist, dass solche zwischen Substanzen vorhanden sind, die in Pflanzenkörpern produziert werden, die sich in botanischer Hinsicht so ausserordentlich nahe stehen. Daran schliesst sich das Pimpinellin, der Bitterstoff aus der Wurzel von *Pimpinella Saxifraga* L., einer Pflanze, deren weingeistiger Auszug durch einen kratzenden, brennend scharfen Geschmack gekennzeichnet ist. Ueber

diesen Stoff findet sich in der chemischen Litteratur nur eine kurze Angabe Buchheims¹⁾. Die Schwierigkeit der Reindarstellung und die ausserordentlich geringe Ausbeute mag wohl von dem weiteren Studium desselben abgehalten haben.

Nach Buchheim ist das Pimpinellin ein in farblosen Nadeln oder wawellitartigen Gruppen krystallisierender Körper, schmilzt bei 97°, ist stickstofffrei, zersetzt sich über 150° erhitzt und enthält 63,48% C und 4,07% H. — Es ist in Wasser unlöslich, in Petroleumäther fast garnicht, in Aether schwer löslich, leicht löslich in Weingeist. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es vorübergehend rot gefärbt.

Die Darstellung geschah im wesentlichen nach Buchheim's Angaben. Das weingeistige Extrakt der Wurzel wurde mit Wasser verdünnt, und die stark saure Reaktion durch Kalilauge abgestumpft. Der ungefähr ein Drittel betragende, auf dem Saugfilter gesammelte Rückstand wurde mit 98%igem Alkohol ausgezogen, und der durch Abdampfen des alkoholischen Auszuges erhaltene Rückstand durch wiederholte Behandlung mit Aether erschöpft. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt eine dunkelbraune Masse zurück, welcher durch Petroleumäther hartnäckig anhaftendes Fett entzogen werden muss. [Entgegen der Angabe Buchheim's zeigte sich hierbei, dass das Pimpinellin in nicht unerheblicher Menge in dieses Lösungsmittel mit übergeht, jedoch nach Verdunstung desselben durch Extraktion mittelst verdünnten Weingeistes wieder gewonnen werden kann.] Nunmehr wurde die Lösung des Rückstandes in 98%igem Alkohol der freiwilligen Verdunstung überlassen. Zur Beseitigung noch anhaftenden Fettes und eines gelben Farbstoffes wurden die erhaltenen Krystalle auf unglasierten Thontellern ausgebreitet, mit Petroleumäther bespritzt, wieder in Weingeist gelöst und mit Tierkohle gekocht. Diese Operation ist zwar mit Materialverlust verknüpft, liefert aber ein Filtrat, aus dem sich fast farblose Krystalle ausscheiden, welche bei 116° schmelzen. Diese Krystalle behandelte ich mehrmals mit kochendem Petroleumäther; es erfolgt Lösung unter Zurücklassung geringer Mengen einer lebhaft gelb gefärbten Substanz. Der Verdampfungsrückstand wurde schliesslich wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert.

Das so gewonnene Pimpinellin scheidet sich aus stark verdünnter alkoholischer Lösung in langen, anscheinend dem rhombischen System angehörigen, völlig farblosen, asbestglänzenden Nadeln aus; in äther-alkoholischer Lösung hat es Neigung, in den von Buchheim erwähnten wawellitartigen Aggregaten zu krystallisieren. Die weingeistige Lösung

¹⁾ Archiv der Pathologie 1872, S. 37. Im Auszug: Neues Handwörterbuch der Chemie von Fehling, Bd. 5, S. 605, u. Husemann-Hilger: Die Pflanzenstoffe.

besitzt den für Pimpinellin charakteristischen scharfen, brennenden Geschmack. Der Schmelzpunkt¹⁾ der pulverisierten Substanz ist 106° der Erstarrungspunkt liegt in der Nähe von 94°.

Das Pimpinellin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit lauchgrüner Farbe; eine vorübergehende Rotfärbung war nicht wahrzunehmen. Die alkoholische Lösung giebt mit einer weingeistigen Lösung von Bleiacetat keinen Niederschlag. Leicht löst es sich beim Erwärmen in sehr verdünnter Kalilauge, woraus es durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden werden kann. Es ist stickstofffrei.

Nach Buchheim besteht das Pimpinellin aus C 63,48, H 4,07 O 32,45, woraus ich die Formel $C_{21}H_{16}O_8$ als einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung berechnete, welche C 63,63, H 4,04, O 32,33 fordert.

Meine Analysen, welche im Sauerstoffstrom beendet wurden, lieferten folgende Zahlen:

I. 0,171 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben:		
0,4075 CO ₂	= 0,1111 C	= 64,97%
0,730 H ₂ O	= 0,0081 H	= 4,73%
II. 0,184 g Substanz gaben:		Im Mittel:
0,437 CO ₂	= 0,1192 C	= 64,78%
0,080 H ₂ O	= 0,0088 H	= 4,82%
III. 0,176 g Substanz gaben:		
0,417 CO ₂	= 0,1137 C	= 64,71%
0,075 H ₂ O	= 0,0083 H	= 4,71%
		C 64,82%
		H 4,75%
		O 30,43%

Aus diesen Ergebnissen berechnet sich annähernd die Formel $C_{14}H_{12}O_5$, welcher ein Prozentgehalt von C 64,62, H 4,62, O 30,76 entspricht. Indessen werde ich auf diesen Punkt wieder zurückkommen und das Studium fraglichen Körpers fortsetzen, sobald mir reichlicheres Material zur Verfügung stehen wird.

Nur noch die Bemerkung, dass die erwähnte, in siedendem Petroleumäther nicht gelöste gelbe Substanz sich leicht in Alkohol löst, woraus sie in ziemlich dicken, säulenförmigen Kryställchen erhalten wird, denen durch Tierkohle der Farbstoff nicht entzogen werden kann. Sie schmilzt bei 148° und erstarrt wieder bei etwa 138°.

Ein Versuch durch direktes Ausziehen der Pimpinellwurzel mittelst siedenden Petroleumäthers nach dem Verfahren, dessen sich Külz bei der Gewinnung des Laserpitins bediente²⁾, das Pimpinellin zu erhalten, hatte bis jetzt nicht den erhofften Erfolg.

¹⁾ Die Schmelzpunktbestimmung geschah nach der in Gattermann's Praxis des organischen Chemikers, 2. Aufl., S 59 angegebenen Methode.

²⁾ Archiv der Pharmazie, Bd. 31, S. 161.