

Zur Kenntnis des Plumierids.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Wessely, K. Geiger und F. Kallab †.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 30. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Im Januarheft der *Helvetica chimica Acta* 1952 ist unter dem obigen Titel eine erste Mitteilung von *H. Schmid*, *H. Rickel* und *Th. M. Meijer*¹ erschienen. Da wir uns vor längerer Zeit ebenfalls mit der Untersuchung dieses pflanzlichen Naturstoffes befaßt hatten², berichten wir im folgenden kurz über einen Teil unserer damaligen und neueren Versuche.

Uns stand ein Plumieridpräparat der Firma *E. Merck* zur Verfügung, aus dem wir die in Tabelle I angeführten Derivate darstellten. Ein Vergleich der von *H. Schmid*¹ und uns² gefundenen Schmelzpunkte und Drehwerte ergibt die Identität der betreffenden Verbindungen.

Tabelle I.

Substanz	Schmelzpunkt		[α] _D	
	1	2	1	2
Plumierid, wasserfrei	225°	224—225°	— 114° in Wasser	— 112° in Pyridin
Plumieridacetat (Pyridin + Essigsäure- anhydrid)	148—149°	149—150°	— 122° in Chloroform	— 138° in Essigester
Octa-hydroplumierid- acetat (PtO ₂ in Eisessig)	161—162°	164°	— 55° in Chloroform	— 56,3° in Essigester

F. Kallab hat in seiner Dissertation für das Plumierid die Formel C₂₁H₂₆O₁₂ angenommen. Auf Grund seiner analytischen Resultate hielt aber *K. Geiger* die Formel C₁₉H₂₄O₁₁ für die wahrscheinlichere. Eine Gegenüberstellung der von den verschiedenen Bearbeitern gefundenen Werte mit der für die Formel C₁₉H₂₄O₁₁, C₂₁H₂₆O₁₂ und C₂₁H₂₈O₁₂ berechneten Werte ergibt, daß die Formel C₁₉H₂₄O₁₁ ernstlich in Erwägung zu ziehen ist. Daß auch *H. Schmid* und Mitarbeiter diese Möglichkeit nicht vergessen haben, geht daraus hervor, daß auf S. 422 ihrer Arbeit

¹ *Helv. chim. Acta* **35**, 415 (1952).² *F. Kallab*, Dissertation Universität Wien (Juni 1932). — *K. Geiger*, Dissertation Universität Wien (Januar 1936).

auch die für die Formel $C_{19}H_{24}O_{11}$ berechneten Werte angeführt werden. Später bei den anderen Derivaten geschieht dies nicht mehr, und auch im theoretischen Teil wird sie nicht mehr diskutiert. Dies ist bedingt durch die von *H. Schmid*s Mitarbeiter näher durchgeführte Untersuchung der Plumieridsäure. Auch für diese Verbindung liegen die C- und H-Werte für die möglichen Formeln des Plumierids innerhalb der Fehlergrenze. Nur die Äquivalentgewichtsbestimmung erlaubt eine eindeutige Entscheidung, da dieses für die Plumieridformel $C_{19}H_{24}O_{11}$ bei 414,36 und für die Plumieridformel $C_{21}H_{28}O_{12}$ bei 458,21 liegt. Diesen Wert haben *H. Schmid* und Mitarbeiter gefunden. Wir haben deshalb auch die Plumieridsäure neu dargestellt und näher untersucht³. Die Verseifung führten wir, wie *H. Schmid* und Mitarbeiter, mit 1 n $Ba(OH)_2$ -Lösung in der Hitze durch. Nur haben wir die Verseifungsdauer variiert und auch die Aufarbeitung etwas anders, als *Schmid* es beschreibt, vorgenommen. Vor allem haben wir eine Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkohol in der Hitze vermieden, um eine mögliche Bildung von Estern zu vermeiden, die als Verunreinigung der Plumieridsäure deren Äquivalentgewicht erhöhen mußten.

Es wurden A: 2 g (0,004 Mol Plumierid) mit 2 Mol $Ba(OH)_2$ a) 2 Stdn., b) 4 Stdn. am Wasserbad erhitzt.

B: 2 g Plumierid mit 0,8 Mol $Ba(OH)_2$ 4 Stdn. am Wasserbad erhitzt.

Das Aussehen der Verseifungsansätze ist gleich. Nach kurzer Zeit tritt Braunfärbung ein und es bildet sich an der Oberfläche eine ganz dünne, irisierende Haut.

Die weitere Aufarbeitung erfolgte für die Verseifungsansätze A a und A b zunächst in gleicher Weise: Nach der quantitativen Ausfällung der Ba^{++} -Ionen mit H_2SO_4 und Filtration des $BaSO_4$ wurde bei höchstens 60° Badtemp. das Wasser bis auf zirka 3 bis 4 ml eingedampft und dann mit Dioxan versetzt, bis keine amorphe Fällung mehr eintrat. Im allgemeinen wurden dazu 6 bis 8 ml Dioxan verwendet. Von der amorphen Fällung wurde unter Zusatz von Norit abfiltriert und die Wasser-Dioxan-Mischung im Vak. bei niederer Temp. (höchstens 25°) abgedampft. Es hinterblieb eine glasige Masse, die in kaltem Alkohol bei Zimmertemp. gelöst wurde. Eine ungelöst bleibende amorphe Substanz wurde, wieder unter Zusatz von Norit, abfiltriert. Die alkohol. Lösung brachten wir neuerlich bei tiefer Temp. zur Trockene und lösten den glasigen Rückstand in kaltem Äthanol. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis beim Auflösen des glasigen Rückstandes keine amorphe Substanz mehr ungelöst blieb. Das weitere Verhalten der so gewonnenen alkohol. Lösung und die Art der Endprodukte zeigte aber Unterschiede, je nachdem, ob es sich um Verseifungsansätze nach a oder b handelte.

a) Hier tritt die Abscheidung eines gut kristallisierenden Stoffes (Nadeln) relativ leicht ein. Bei einem Versuch wurde die alkohol. Lösung auf zirka 3 ml eingengt. Nach einiger Zeit trat Kristallisation ein. Das *Plumieridsäurepräparat I* zeigte im *Kofler* einen Zersp. von 220 bis 225°.

³ Die Versuche wurden von *G. Eisner* durchgeführt.

Äquivalentgewicht: Gef. 452; 458,8; 460,8. $[\alpha]_D = -117^\circ$; $c = 0,91$ (in Wasser).

Die Methoxylbestimmung ergab aber 0,97%; 1,59%; 1,22%.

Die Methoxylbestimmung des verwendeten Plumierids ergab einen Wert von 6,58% OCH_3 .

Die bei diesem Präparat gefundenen beträchtlichen Methoxylwerte erschienen uns auffällig, so daß wir einen zweiten Versuch unter den gleichen Bedingungen ansetzten. Bei diesem trat die Kristallisation der Plumieridsäure schon während des Einengens der äthanol. Lösung ein. Dieses *Plumieridsäurepräparat II* zeigt im Kofler-Apparat einen Zersp. von 225 bis 229°.

Äquivalentgewicht: Gef. 460,2; 461,5. $[\alpha]_D = -118,3$; $c = 0,80$ (in Wasser).

Die Methoxylbestimmung ergab 0,164%.

b) Hier konnten wir das Reaktionsprodukt nur in schlecht ausgebildeten Kristallen aus der alkohol. Lösung gewinnen. Es zeigte auch leichtere Löslichkeit in Äthanol. Der schwerer lösliche Anteil ergab ein Äquivalentgewicht von 473, der leichter lösliche ein solches von 347. Die längere Alkalibehandlung führt also zu einer weiteren Veränderung der Plumieridsäure, deren Art wir aber wegen Materialmangels nicht weiter untersuchen konnten.

Aufarbeitung des Verseifungsansatzes B:

Nach der Ausfällung der Ba^{++} -Ionen und der Filtration des BaSO_4 wurde die wäßr. Lösung eingeengt, mit Dioxan versetzt, wobei keine Fällung entstand. Die Wasser-Dioxan-Lösung wurde abgedampft und der Rückstand mit kaltem Alkohol versetzt, wobei Kristallisation eintrat. Das erhaltene Produkt war völlig farblos und ergab folgende Äquivalentgewichte: 497; 490,6; 490,5.

$[\alpha]_D = -123^\circ$; $c = 0,954$ (in Wasser); $\text{OCH}_3 = 1,35\%$.

Zur Entfernung des, wie aus dem Methoxylwert zu schließen war, in der Plumieridsäure enthaltenen nicht verseiften Plumierids wurde das Präparat in wenig heißem Wasser gelöst. Es fielen in der Kälte schön ausgebildete Kristalle aus, deren Methoxylgehalt stark abgenommen hatte. Es wurde ein Äquivalentgewicht von 453,8 gefunden bei einem Methoxylgehalt von 0,46%. Dieses Produkt wurde neuerlich aus Wasser umgelöst, wobei Kristalle erhalten wurden, die kein Alkoxy mehr enthielten. Das Äquivalentgewicht betrug 462, bei einem Schmp. von 231 bis 233° (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$. Ber. C 52,38, H 5,72.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$. Ber. C 52,61, H 5,30.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Ber. C 52,17, H 5,31.

Gef. C 52,84, H 5,00.

Wir kommen also auch auf Grund unserer Versuche, besonders der Untersuchung des durch die Verseifungsmethode B gewonnenen Plumieridsäurepräparats zum Schluß, daß die Formel des Plumierids nicht die von K. Geiger vorgeschlagene $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ sein kann, sondern nur mehr die Auswahl zwischen $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ und $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ offen steht.