

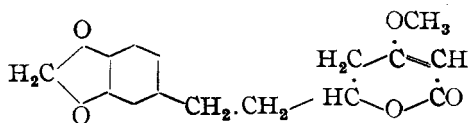
47. W. Borsche und W. Peitzsch: Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel, VII.¹⁾: Über Pseudo-methysticin.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Frankfurt a. M.]

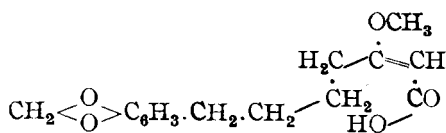
(Eingegangen am 22. Dezember 1928.)

In einer Abhandlung „Beiträge zur Kenntnis der Kawawurzel“, die sich in den „Berichten der J. D. Riedel A.-G.“ von 1908 findet, wird neben den beiden schon länger bekannten krystallisierten Kawa-Bestandteilen Yangonin und Methysticin noch ein dritter erwähnt, der bis dahin vollständig übersehen war und wegen seiner großen Ähnlichkeit mit Methysticin als Pseudo-methysticin bezeichnet wird. Dieses Pseudo-methysticin ist nach den Angaben seiner nicht genannten Entdecker in der Kawawurzel in beinahe derselben Menge enthalten wie Methysticin, von dem es am besten durch seine größere Löslichkeit in Aceton getrennt wird. Es krystallisiert aus Methanol oder Benzol in gelblich weißen Plättchen, die bleibend bei 113–114° schmelzen und bei der Analyse nahezu auf die Formel des Methysticins stimmende Werte ergeben. Wie dieses löst es sich in konz. Schwefelsäure mit purpurvioletter Farbe, wird durch Permanganat zu Piperonylsäure oxydiert und liefert bei der Verseifung Methysticinsäure vom Schmp. 184.5° bzw. Methysticon²⁾ vom Schmp. 89.5–90.5° – in welcher Ausbeute, wird allerdings nicht angegeben. (Es wird sich nachher zeigen, weshalb wir auf diese Feststellung Wert legen.) Trotz alledem ist es von dem mindestens 20° höher schmelzenden Methysticin sicher verschieden. Über die Ursache dieser Verschiedenheit werden aber weder a. a. O., noch an anderer Stelle irgendwelche experimentell begründeten Vermutungen geäußert.

Wir haben deshalb im Einverständnis mit der J. D. Riedel A.-G. die Untersuchung des Pseudo-methysticins vor kurzem wieder aufgenommen und dabei für das Rätsel seiner Existenz eine überraschend einfache Lösung gefunden. Als wir uns eingehender mit ihm beschäftigten, fiel uns nämlich sehr bald die große Ähnlichkeit des Pseudo-methysticins mit dem uns seit langem wohlbekannten Dihydro-methysticin (I) auf, die in der folgenden



I.



II.

kleinen Übersicht über die Eigenschaften beider Verbindungen deutlich zum Ausdruck kommt:

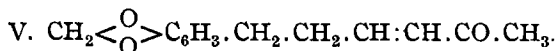
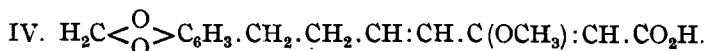
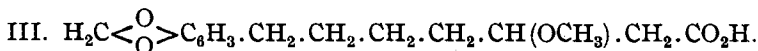
¹⁾ VI. Mitteilung: B. 60, 2113 [1927].

²⁾ Bisher als Methysticol bezeichnet. Richtiger ist aber Methysticon. Denn die Endung -ol soll den betr. Stoff als Alkohol bzw. Phenol charakterisieren, während es sich hier um ein Keton $\text{CH}_2 < \text{O} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ handelt. Aus dem gleichen Grunde möchten wir den Namen Yangonol für $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (s. W. Borsche und C. Walter, B. 60, 2112 [1927]) in Yangonon umändern.

	Schmp.	Lösung in SO ₄ H ₂	[α] _D	Schmp. der Säure	Schmp. ihres Methylesters
Pseudo-methysticin	115—116°	violettrot	< +21°	151—152°	50—51°
Dihydro-methysticin	117—118°	„	+20.75°	146—147°	50—51°

Wir gingen ihr weiter nach und hatten bald die Beweise dafür in der Hand, daß Pseudo-methysticin nichts anderes ist als methysticin-haltiges Dihydro-methysticin. Einmal wird Pseudo-methysticin bei der katalytischen Hydrierung durch einen Bruchteil der Wasserstoffmenge, die für das gleiche Gewicht an Methysticin erforderlich wäre, in reines Dihydro-methysticin übergeführt. Weiter stimmt die Zunahme des Drehungsvermögens beim Übergang von Dihydro-methysticin zu Pseudo-methysticin damit überein, daß Methysticin stärker nach rechts dreht als Dihydro-methysticin. Und schließlich liefert der Methylester der „Pseudo-methysticinsäure“, die sich beim Aufspalten von Pseudo-methysticin mit Natriummethylat bildet, beim Ausziehen mit Äther neben leichtlöslichem Dihydro-methysticinsäure-methylester vom Schmp. 50—51° schwerlöslichen Methysticinsäure-methylester vom Schmp. 162—163°. Übereinstimmend damit kann man Pseudo-methysticin künstlich gewinnen, indem man Dihydro-methysticin mit etwas Methysticin zusammen aus Methanol umkrystallisiert. Die Mischkrystalle, die man so erhält, lassen sich auch durch öfteres Umkrystallisieren aus reinem Lösungsmittel nicht wieder glatt in ihre Komponenten spalten. Umgekehrt dürfte sich auch Methysticin bei Gegenwart seiner Dihydroverbindung immer nur in dihydro-methysticin-haltigen Krystallen ausscheiden und deshalb — wegen des gleichzeitigen Vorkommens beider Verbindungen in der Kawawurzel — überhaupt noch nicht in vollkommen reinem Zustande bekannt sein. Die bisher noch nicht überwundene Schwierigkeit, Präparate davon mit gleichmäßigem, scharfem Schmelzpunkt zu erhalten³⁾, würde dadurch ohne weiteres verständlich werden.

Gelegentlich unserer Beschäftigung mit dem Pseudo-methysticin haben wir auch die katalytische Reduktion des Methysticins noch einmal gründlich durchgearbeitet, und zwar um so lieber, als die neuen Konstitutionsformeln für Methysticin und Methysticinsäure, die wir in der VI. Abhandlung dieser Reihe abgeleitet haben, uns ohnehin eine Überprüfung der bisherigen Angaben darüber⁴⁾ wünschenswert erscheinen ließen. Dabei fanden wir, daß die Hydrierung in drei Abschnitten vor sich geht, die mit sehr verschiedener Geschwindigkeit durchlaufen werden. Zuerst entsteht Dihydro-methysticin, C₁₅H₁₆O₅ (I), dann Tetrahydro-methysticinsäure, C₁₅H₁₈O₅ (II), die beide schon bekannt waren, schließlich die bisher noch nicht beschriebene Hexahydro-methysticinsäure, C₁₅H₂₀O₅ (III).



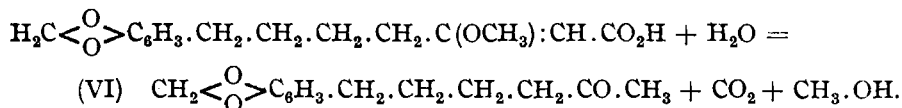
³⁾ „Niemals besaß es (das sorgfältig gereinigte Methysticin) einen scharfen Schmelzpunkt; 133—134.5°, 135—137°, auch bis zu 141° wurden beobachtet. Auf welche Verhältnisse diese Differenzen zurückzuführen sind, bedarf noch der Aufklärung.“ [Beiträge zur Kenntnis der Kawawurzel, a. a. O., S. XVII unten.]

⁴⁾ Goebel, Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **32**, 115 [1922]; Borsche, B. **60**, 982 [1927].

Die Reduktion von Methysticin zu Dihydro-methysticin gelingt unter geeigneten Bedingungen innerhalb weniger Minuten. Dihydro-methysticin ist wie seine Muttersubstanz optisch aktiv und chemisch neutral, wird aber wie diese durch Alkalien zu einer optisch inaktiven Säure umgelagert, der Dihydro-methysticinsäure (IV). Die konstitutionellen Beziehungen zwischen den Isomeren dürften beidemale die gleichen sein. Dihydro-methysticinsäure ist dann nach IV zu formulieren. Übereinstimmend damit verliert sie beim Schmelzen CO_2 und wird durch Erwärmen mit n -Schwefelsäure zu Dihydropiperinoyl-essigsäure bzw. Dihydro-methysticon (6-[Methylendioxy-phenyl]- Δ^3 -hexenon-2, V) abgebaut. Bei dem Übergang von Methysticin in Dihydro-methysticin hat sich also Wasserstoff an das $\text{CH}:\text{CH}$., das die beiden Hälften des Moleküls verknüpft, und nicht an die Enoläther-Äthylenbindung im Lactonring angelagert.

Auffallend ist, daß sich Methysticin, soweit unsere Erfahrungen reichen, nie quantitativ zur Dihydroverbindung reduzieren läßt. Immer entsteht zugleich durch reduktive Aufspaltung des Lactonringes etwas Tetrahydro-methysticinsäure, selbst wenn man den Wasserstoff-Verbrauch genauestens auf 1 Mol beschränkt. Man erreicht dadurch nur, daß die der gebildeten Tetrahydro-methysticinsäure entsprechende Menge Methysticin unangegriffen bleibt. Richtet man sich von vornherein auf einen Wasserstoff-Verbrauch von 2 Mol. ein, so wird zwar schließlich alles Methysticin in Tetrahydro-methysticinsäure übergeführt. Es zeigt sich aber, daß sich nach dem Verschwinden des Methysticins die Bildung von Tetrahydro-methysticinsäure außerordentlich verlangsamt. Das gleichzeitige Auftreten von Dihydro-methysticin und Tetrahydro-methysticinsäure bei der katalytischen Reduktion des Methysticins könnte danach in ähnlicher Weise durch energetische Verhältnisse bedingt sein wie der abnormale Verlauf der Halbreduktion gewisser Acetylene bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit, über den Ott und Schröter⁵⁾ kürzlich berichtet haben, d. h., die reduktive Aufspaltung des Lactonringes wird durch die bei der Reduktion des $-\text{CH}:\text{CH}-$ frei werdende Energie so stark beschleunigt, daß sie mit der Dihydro-methysticin-Bildung in Wettbewerb treten kann.

Für die präparative Gewinnung von Tetrahydro-methysticinsäure kommt unter diesen Umständen die katalytische Reduktion von Methysticin oder Dihydro-methysticin nicht ernstlich in Frage. Wir haben unseren Bedarf daran vielmehr nach dem Verfahren von Borsche und C. H. Meyer⁶⁾ durch katalytische Reduktion von Methysticinsäure gedeckt. Tetrahydro-methysticinsäure liefert beim Erwärmen mit Wasser unter Druck oder mit verdünnten Mineralsäuren bekanntlich sogleich Tetrahydro-methysticon (VI):

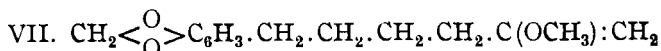


Dagegen verliert sie bei der Destillation unter vermindertem Druck nur CO_2 . Das farblose Destillat ist reiner *enol*-Tetrahydro-methysticon-methyläther (6-[Methylendioxy-phenyl]-2-methoxy- Δ^1 -hexen

⁵⁾ B. 60, 624 [1927], 61, 2119 [1928].

⁶⁾ B. 60, 2118 [1927].

(VII), der durch Säuren ebenfalls leicht zu Tetrahydro-methysticon entmethyliert werden kann.



Tetrahydro-methysticinsäure enthält nach unserer Formulierung noch eine Äthylenbindung in offener Kette in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem Carboxyl. Sie müßte also besonders leicht zu Hexahydro-methysticinsäure reduzierbar sein. In Wirklichkeit haben wir aber diesen Übergang nur mit vieler Mühe erzwingen können. Derselben passiven Resistenz gegen die katalytische Hydrierung sind wir auch beim *enol*-Tetrahydro-methysticon-methyläther, bei der Kwasäure und bei der β -Methoxy-crotonsäure und ihrem Äthylester begegnet, die wir daraufhin zu einigen Vergleichsversuchen heranzogen. H. Wieland und Garbsch⁷⁾ deuten ähnliche Beobachtungen in der Morphingruppe durch die Annahme, daß die fraglichen Stoffe keine Enoläther, sondern Isomere mit einem Trimethylenring seien. Analoge Formulierungen sind natürlich auch in unserem Falle möglich⁸⁾. Wir haben aber vorläufig keine ausreichenden experimentellen Unterlagen, um sie ernsthaft in Betracht zu ziehen.

Beschreibung der Versuche.

I. Pseudo-methysticin.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Pseudo-methysticins dienten uns Betriebsrückstände von der technischen Darstellung des Kawaharzes, die wir im wesentlichen nach der Vorschrift in „Riedels Berichten“ verarbeiteteten. 500 g davon wurden in 2 l siedenden Acetons gelöst und der Krystallisation überlassen. Am nächsten Tage war fast nur Yanguonin in langgestreckten, braunen Rhomben ausgeschieden. Die davon abgegossene Lösung wurde stufenweise eingengt, bis in dem bei jedesmaligem Erkalten ausfallenden Krystallgemisch neben vereinzelt Yanguonin-Krystallen und den charakteristischen Nadeln des Methysticins reichlich die derben, bräunlichen Platten des rohen Pseudo-methysticins aufzutreten begannen. Diese und die folgenden Fraktionen wurden dann für sich unter Zusatz von Tierkohle zunächst aus Aceton, später aus Methanol weiter umkrystallisiert. Sie lieferten uns schließlich das reine Pseudo-methysticin in fast farblosen, derben Prismen, deren Schmp. wir auch im günstigsten Falle nicht über 115° hinauftreiben konnten.

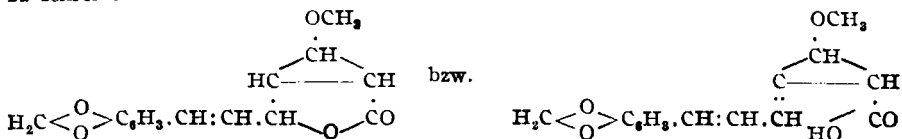
Dieses Präparat ergab bei der Analyse folgende Werte:

2.615 mg Sbst.: 6.285 mg CO₂, 1.330 mg H₂O. — 2.835 mg Sbst.: 6.805 mg CO₂, 1.370 mg H₂O. — 3.665 mg Sbst.: 3.030 mg AgJ.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5$	Ber. C 65.19,	H 5.84,	OCH ₃ 11.23.
(Dihydro-methysticin).	Gef. „ 65.57, 65.49, „ 5.69, 5.41, „ 10.93.		

⁷⁾ B. 59, 2490 [1926].

⁸⁾ Man würde dann z. B. Methysticin und Methysticinsäure folgendermaßen zu schreiben haben:



Drehungsvermögen: Schmelzpunkt des Präparats 113—114°, Konzentration 0.905 % (Methanol), abgelesener Winkel +0.24°; $[\alpha]_D^{25} = +26.51^\circ$.

Die Ausbeuten an reinem Pseudo-methysticin aus den Betriebsrückständen, die uns zur Verfügung standen, wechselten etwas, betrugen aber nicht mehr als etwa 3 % des Rohmaterials. Es ist sicher, daß sie nur einen Teil des wirklich vorhandenen darstellen. Aber selbst wenn wir den Rest davon, der in den verschiedenen Mutterlaugen zurückgeblieben ist, in Rechnung setzen, werden unsere Betriebsrückstände schwerlich so reich an Pseudo-methysticin gewesen sein wie die, die seinen Entdeckern zur Verfügung standen. Sie erhielten 17.2 % Rohausbeute, aber auch nur einen nicht genau angegebenen Bruchteil davon mit dem bleibenden Schmp. 113—114°. Proben dieser Präparate, die wir gern mit den unsrigen verglichen hätten, sind, wie uns auf unsere Anfrage von der wissenschaftlichen Abteilung der J. D. Riedel/E. de Haen A.-G. mitgeteilt wurde, leider nicht mehr vorhanden.

Dihydro-methysticin aus Pseudo-methysticin.

0.9 g ($\frac{1}{300}$ Mol.) Pseudo-methysticin vom Schmp. 113—114° wurden in 30 ccm Methanol gelöst, mit 0.05 g kolloidalem Pd in einigen Tropfen Wasser versetzt und mit Wasserstoff von Atmosphärendruck geschüttelt. Es wurden schnell 12 ccm davon absorbiert, dann kaum noch etwas, obgleich für die Reduktion von 0.9 g Methysticin zu Dihydro-methysticin etwa 70 ccm erforderlich gewesen wären. Aufgearbeitet wurde wie bei der Darstellung von Dihydro-methysticin (s. unten). Ausbeute: <0.8 g vollkommen einheitliches Dihydro-methysticin vom Schmp. 116—118°.

Aufspaltung des Pseudo-methysticins mit Na-Methylat.

1.37 g ($\frac{1}{200}$ Mol.) Pseudo-methysticin wurden 4 Stdn. mit einer Lösung von 0.15 g Natrium in 30 ccm Methanol gekocht. Dann wurde das Methanol abgetrieben, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit Essigsäure zerlegt. Dabei fielen gelbliche Krystallflocken aus (nach dem Auswaschen und Trocknen 1.1 g). Beim Umkrystallisieren aus siedendem Methanol ergaben sie zuerst 0.2 g Methysticinsäure vom Schmp. 185—187° unt. Zers. (identifiziert durch Misch-Schmp. und Schmp. 163—164° ihres Methylesters), dann 0.7 g gelber Prismen vom Schmp. 151—152° unt. Zers., der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte. Es waren Mischkrystalle von Dihydro-methysticinsäure und Methysticinsäure, „Pseudo-methysticinsäure“. Denn das Produkt, das wir durch ätherische Diazo-methan-Lösung daraus erhielten, ließ sich durch Äther oder Methanol in schwerlöslichen Methysticinsäure-methylester vom Schmp. 163—164° und leichtlöslichen Dihydro-methysticinsäure-methylester, blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 50—51°, zerlegen.

Künstliche Darstellung von Pseudo-methysticin.

0.5 g Dihydro-methysticin (Schmp. 117—118°) wurden mit 0.1 g Methysticin (Schmp. 136—137°) zusammen in Methanol gelöst und die Lösung bei Zimmer-Temperatur in einem Kölbchen allmählicher freiwilliger Verdunstung überlassen. Sie setzte dabei gut ausgebildete Prismen ab, die in ihrem Habitus völlig den Krystallen des Pseudo-methysticins glichen,

wie dieses bei etwa 114–115° schmolzen und bei der Aufspaltung mit Na-Methylat usw. in Methysticinsäure und die charakteristischen, gelben, bei 151–152° schmelzenden Prismen der „Pseudo-methysticinsäure“ zerielen.

II. Über die katalytische Hydrierung des Methysticins.

A. Dihydro-methysticin, $C_{15}H_{16}O_5$ (I).

Wir haben im Laufe unserer Untersuchung unsere frühere Darstellungsvorschrift für diesen Stoff etwas abgeändert und bereiten ihn jetzt wie folgt: 5 g frisch umkrystallisiertes Methysticin vom Schmp. 136–137° werden in 150 ccm Methanol gelöst, mit einer wäßrigen Aufschwemmung von 0.05 g kolloidalem Pd versetzt und bei Zimmer-Temperatur unter schwachem Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Die berechnete Menge davon ist bereits nach 3–5 Min. verbraucht, aber nicht nur zur Reduktion von Methysticin zu Dihydro-methysticin, sondern auch zur Bildung von Tetrahydro-methysticinsäure. Man schüttelt deshalb noch etwa $\frac{1}{4}$ Stde. unter denselben Bedingungen weiter. Dann wird die Lösung auf $\frac{1}{10}$ ihres Volumens eingengt, mit 100 ccm Äther verdünnt und nach 1 Stde. vom ausgeflockten Katalysator abfiltriert. Das weitgehend eingedampfte Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von rohem Dihydro-methysticin. Er wird zur Abtrennung der Tetrahydro-methysticinsäure nach dem Absaugen mit 25 ccm 2-n. Kalilauge verrieben und nach dem Verdünnen mit Wasser 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Dihydro-methysticin wird dadurch nicht angegriffen. Es krystallisiert nach dem Abfiltrieren aus Methanol in farblosen, derben Prismen, die scharf bei 117–118° schmelzen. Ausbeute 4.5 g.

Drehungsvermögen: Konzentration 0.729 % (Methanol), abgelesener Winkel +0.15°; $[\alpha]_D^{25} = +20.57^\circ$.

Aus dem alkalischen Filtrat davon gewinnt man durch Übersättigen mit Essigsäure Tetrahydro-methysticinsäure vom richtigen Schmp. 135–136° in einer Ausbeute von 0.5 g.

Dihydro-methysticinsäure, $C_{15}H_{16}O_5$ (IV),

entsteht aus Dihydro-methysticin durch Erwärmen mit Na-Methylat-Lösung oder n-Kalilauge unter denselben Bedingungen wie Methysticinsäure aus Methysticin⁹⁾. Sie krystallisiert aus Methanol in farblosen¹⁰⁾, flachen Prismen und schmilzt bei 146–147° unt. Zers. Goebel, der ihren Schmp. zu 133–134° angibt, hat sie augenscheinlich nur in unreinem Zustande in den Händen gehabt und ihre Zusammensetzung ebensowenig erkannt wie die der Tetrahydro-methysticinsäure.

2.810 mg Subst.: 6.740 mg CO_2 , 1.460 mg H_2O — 2.735 mg Subst.: 6.535 mg CO_2 , 1.470 mg H_2O .

$C_{15}H_{16}O_5$. Ber. C 65.19, H 5.84. Gef. C 65.43, 65.19, H 5.81, 6.02.

Dihydro-methysticinsäure-methylester, aus der Säure durch ätherische Diazo-methan-Lösung als gelbes, bald erstarrendes Öl erhalten, wird aus seiner Lösung

⁹⁾ B. 60, 2116 [1927].

¹⁰⁾ Methysticin-haltiges Dihydro-methysticin, wie man es bei der katalytischen Reduktion von Methysticin mit genau der berechneten Menge Wasserstoff bekommt, gibt bei der Aufspaltung natürlich gelbe „Pseudo-methysticinsäure.“

in Äther durch Petroläther in blaßgelben Nadelchen vom bleibenden Schmp. 50—51° gefällt.

2.630 mg Sbst.: 6.385 mg CO₂, 1.540 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₈. Ber. C 66.20, H 6.25. Gef. C 66.23, H 6.55.

Zur Umwandlung in

Dihydro-methysticon, C₁₃H₁₄O₈ (V),

wird Dihydro-methysticinsäure in *n*-Schwefelsäure suspendiert und damit bis zum Aufhören der CO₂-Entwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet ein gelbliches, stark lichtbrechendes Öl vom Sdp.₁₄ 196—198° (Goebel, a. a. O.: Sdp.₁₃ 195—200°).

Goebel hat es durch sein Semicarbazon charakterisiert, dessen Schmelzpunkt er zu 149—150° angibt¹¹⁾. Noch besser eignet sich dazu das

Dihydro-methysticon-2.4-Dinitrophenyl-hydrizon.

Es fällt als rotes Pulver aus, wenn man das Keton in siedendem Methanol mit salzsaurem 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin zusammenbringt, oder wenn man Lösungen von 1.38 g Dihydro-methysticinsäure (oder Dihydro-methysticin) in 20 ccm Methanol und von 1 g 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in 30 ccm Methanol + 1 ccm rauchender Salzsäure einige Min. miteinander kocht, löst sich kaum in heißem Methanol, leicht in Chloroform und krystallisiert daraus nach dem Verdünnen mit Methanol in rubinroten Täfelchen vom Schmp. 147—148°.

4.535 mg Sbst.: 0.555 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₉H₁₈O₈N₄. Ber. N 14.08. Gef. N 14.20.

Auf diese Weise bekommt man aus Methysticin, Methysticinsäure oder Methysticon das bisher noch nicht beschriebene

Methysticon-2.4-Dinitrophenyl-hydrizon,*

das sich aus heißem Chloroform in feinen, rotbraunen Nadelchen abscheidet und sich bei 236—237° unter Gasentwicklung verflüssigt.

2.500 mg Sbst.: 0.314 ccm N (24°, 753 mm). — C₁₉H₁₆O₈N₄. Ber. N 14.14. Gef. N 14.30.

B. Tetrahydro-methysticinsäure, C₁₅H₁₆O₈ (II).

Über Tetrahydro-methysticinsäure als Nebenprodukt bei der katalytischen Hydrierung des Methysticins zu Dihydro-methysticin siehe oben. 0.5 g der Säure bilden sich in diesem Falle in 3—5 Min., aus 5 g Dihydro-methysticin, die wir unter genau denselben Bedingungen mit Wasserstoff schüttelten, bis sie 0.1 Mol. davon aufgenommen hatten¹²⁾, und dann aufarbeiteten wie vorher, erst in 80—90 Min.

6-[Methylendioxy-phenyl]-2-methoxy-Δ¹-hexen (VII).

Tetrahydro-methysticinsäure wird in einem Schwertkölbchen geschmolzen und bis zum Aufhören der CO₂-Entwicklung auf etwa 145° erhitzt. Dann evakuiert man, wartet, bis die erneut einsetzende Gasentwicklung vorüber ist, und destilliert. Das Destillat, ein farb- und geruchloses Öl von hohem Lichtbrechungsvermögen, zeigt bei der Rektifikation Sdp.₁₄ 176—177° und erweist sich als reiner Enol-methyläther des Tetrahydro-methysticons. Die Ausbeute daran ist fast quantitativ.

2.695 mg Sbst.: 7.120 mg CO₂, 1.870 mg H₂O. — 3.145 mg Sbst.: 3.195 mg AgJ.

C₁₄H₁₆O₃. Ber. C 71.79, H 7.75, OCH₃ 13.24. Gef. C 72.07, H 7.96, OCH₃ 13.42.

¹¹⁾ Wir beobachteten ihn bei 158—159°.

¹²⁾ d. h. bis 0.5 g zu Tetrahydro-methysticinsäure reduziert waren.

Beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren wird der Äther glatt zu Tetrahydro-methysticon entmethyliert.

Nimmt man die Spaltung bei Gegenwart von 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin vor, wie wir es vorhin für Dihydro-methysticon beschrieben haben, so fällt nach einigen Augenblicken reichlich

Tetrahydro-methysticon-2.4-Dinitrophenyl-hydrazon

aus. Es krystallisiert aus Chloroform + Methanol in zinnoberroten Nadelchen vom Schmp. 129—130°.

4.465 mg Sbst.: 0.549 ccm N (21°, 747 mm). — $C_{18}H_{20}O_6N_4$. Ber. N 14.00. Gef. N 14.03.

C. Hexahydro-methysticinsäure, $C_{15}H_{20}O_5$ (III).

5 g Tetrahydro-methysticinsäure¹³⁾ in 120 ccm Methanol und 0.1 g Pd-Kolloid in 5 ccm Wasser werden bei Zimmer-Temperatur und gelindem Überdruck fortlaufend mit Wasserstoff geschüttelt, bis nichts mehr davon aufgenommen wird. Wenn man nach jeweils 24 Stdn. noch 0.1 g Katalysator nachfüllt, wird dieser Punkt nach etwa 70 Stdn. erreicht. Es ist dann etwa 1 Mol. $H_2 = 400$ ccm verbraucht. Die Lösung wird wie üblich vom Katalysator befreit und soweit wie möglich eingedampft. Dabei bleibt rohe Hexahydro-methysticinsäure als gelbliches Öl zurück, das ohne Animpfen erst nach einigen Tagen erstarrt. Aus ihrer Lösung in Äther krystallisiert sie bei langsamem Eindunsten in prachtvollen, wasserhellen Prismen, die bei 66—67° schmelzen. Die Ausbeute daran beträgt 2.5—3 g.

2.770 mg Sbst.: 6.350 mg CO_2 , 1.790 mg H_2O . — 2.605 mg Sbst.: 6.135 mg CO_2 , 1.680 mg H_2O . — 3.490 mg Sbst.: 2.930 mg AgJ.

$C_{15}H_{20}O_5$. Ber. C 64.26, H 7.23, OCH_3 11.07.
Gef. „ 64.51, 64.25, „ 7.23, 7.22, „ 11.09.

Hexahydro-methysticinsäure löst sich unverändert in Ammoniak-Wasser oder Alkalicarbonat-Lauge. Sie gibt mit alkohol. Ferrichlorid-Lösung selbst bei mehrtägigem Aufbewahren keine Farbenreaktion und kann im Schmelzfluß bis auf 220° erhitzt werden, ohne eine sichtbare Veränderung zu erleiden.

¹³⁾ oder eine ihrer Vorstufen, bei deren Verwendung sich die Dauer des Versuchs natürlich entsprechend verlängert!