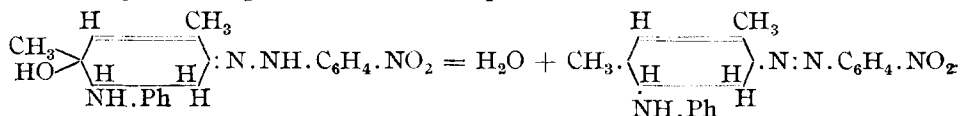


Verdünnte Salzsäure nimmt das Hydrazon (wenn auch schwer) auf und verändert es beim Erwärmen; konz. Salzsäure löst leichter; die gelbe, klare Lösung trübt sich bald und zeigt den Geruch des Xylenols oder Chlorxylenols. Ob unter Einwirkung der Säure Anhydrierung stattfindet unter Bildung des entsprechenden Azokörpers:



— eine bei den Chinol-phenyl-hydrazonen spontan eintretende Reaktion<sup>8)</sup> — konnte leider nicht mehr festgestellt werden.

Ergebnis: Aus 5 g Dimethyl-chinol-Hydrat und 2.85 g Anilin in wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung wurden erhalten:

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . 1.75 g roh, 1.45 g rein. Etwas Harz. Zurückgewonnenes Chinol 2.85 g als Hydrat, 0.45 g als Anhydrid.

Die Versuche sind im Winter 1904/05 größtenteils während meiner Abwesenheit (Krankheit) von meinem Privat-Assistenten Dr. Emil Reber ausgeführt, dem ich dafür zu warmem Dank verpflichtet bin.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. Polytechnikums.

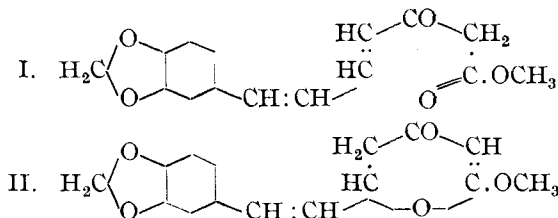
#### 170. W. Borsche:

#### Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel. III.: Über die katalytische Hydrierung des Methysticins<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 15. März 1927.)

Vor einiger Zeit hat H. Goebel eine Untersuchung über die katalytische Hydrierung des Methysticins veröffentlicht<sup>2)</sup>. Er hat gefunden, daß es dabei zunächst nur ein Mol. Wasserstoff aufnimmt, schließt daraus an der Hand der Konstitutions-Formel I, die damals noch für das Methysticin in Geltung war, daß „manche Konstellationen geeignet sind,



die Hydrierung konjugierter Doppelbindungen in einer Phase zu verhindern“, und vermutet, daß im vorliegenden Falle die Carbmethoxygruppe bzw. das in ihr enthaltene Methyl der Anlagerung von Wasserstoff an die zweite Äthylen-Bindung entgegenwirkt. Denn „es sei ihm gelungen, auch die zweite Doppelbindung aufzuheben, wenn der Ester verseift und in das Kalium- oder Natriumsalz verwandelt wurde“.

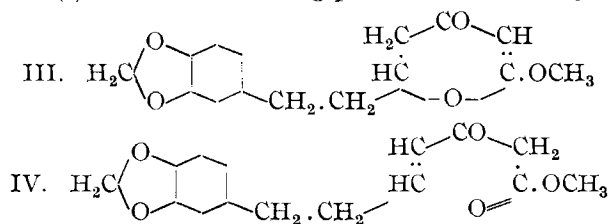
<sup>8)</sup> B. **33**, 3656, 3657 [1900]; **35**, 1424 [1902].

<sup>1)</sup> II. Mitteilung, B. **54**, 2229 [1921].

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **32**, 115 [1922].

Schon vor Goebel habe ich mit Fr. Mathilde Gerhardt zusammen<sup>3)</sup> im Anschluß an entsprechende Versuche mit anderen mehrfach ungesättigten Ketonen und Säuren<sup>4)</sup> auch die katalytische Hydrierung des Methysticins zu studieren begonnen und dabei ebenfalls beobachtet, daß es sich nicht direkt zur Tetrahydroverbindung reduzieren läßt. Der Ausbruch des Weltkrieges machte es uns unmöglich, diese Beobachtung weiter zu verfolgen und ihre Ursachen zu ergründen. Daß sie durch die Konjugation der Äthylen-Bindungen oder durch die besondere Konstellation bedingt sei, in der sich das konjugierte System im Molekül des Methysticins befindet, war mir, abgesehen von meinen früheren Erfahrungen, auch deshalb wenig wahrscheinlich, weil Fr. Gerhardt Methysticol  $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  glatt zum gesättigten Keton hatte reduzieren können. Nun haben andere Versuche, zu denen wir durch unsere Beschäftigung mit den Bestandteilen der Kawawurzel angeregt wurden, in Verbindung mit einer Veröffentlichung von Murayama und Shinozaki<sup>5)</sup> uns die gewünschte Aufklärung gebracht.

Murayama und Shinozaki haben festgestellt, daß Methysticin optisch aktiv ist, also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, und dadurch bewiesen, daß es nicht nach I konstituiert ist, sondern nach II. Es verwandelt sich erst beim Erwärmen mit Alkalilauge in die Verbindung I, die Murayama und Shinozaki als Iso-methysticin bezeichnen. Iso-methysticin und Methysticin stehen danach in ganz ähnlichen Beziehungen zueinander wie die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Formen der Mesityloxid-oxalester. Von diesen sind die  $\alpha$ -Formen mit offener Kette sehr viel leichter zu den Dihydroverbindungen reduzierbar als die  $\beta$ -Verbindungen mit dem Dihydro- $\gamma$ -pyron-Ring<sup>6)</sup>. Daraus läßt sich unschwer entnehmen, wie sich das Dihydro- $\gamma$ -pyron-Derivat Methysticin bei der katalytischen Hydrierung verhalten wird. Es wird zunächst Wasserstoff nur an das die beiden Ringe verknüpfende  $-\text{CH} : \text{CH}-$  aufnehmen und ein Dihydro-methysticin (III), den Goebelschen Stoff vom Schmp.  $117-118^\circ$ , ergeben. Dagegen muß sich Iso-methysticin (I) und sein Verseifungsprodukt, die „Methysticinsäure“



von Pomeranz, die man jetzt vielleicht richtiger als Iso-methysticinsäure bezeichnen wird, ebenso wie Piperinsäure und Methysticol ohne Schwierigkeit zur Tetrahydroverbindung reduzieren lassen, wie es Goebel ja auch in der Tat gelungen ist. Dihydro-methysticin (III) ist nach alkalischer Verseifung zu „Dihydro-methysticinsäure“ glatt reduzierbar, weil es dabei zunächst zu Dihydro-isomethysticin (IV) umgelagert wird. Daß Goebel schließlich mit einem partiell vergifteten Katalysator aus „Methysticinsäure“ eine zweite „Dihydro-methysticinsäure“,  $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , erhalten hat, ist eine an sich recht interessante

<sup>3)</sup> M. Gerhardt: „Über Yangonin und Methysticin“, Dissertat. Göttingen 1914.

<sup>4)</sup> B. **44**, 2595 [1911], **45**, 46 [1912]; B. **44**, 2942 [1911], **45**, 620 [1912].

<sup>5)</sup> C. **1925**, II 2062. <sup>6)</sup> Borsche und Thiele, B. **56**, 2132 [1923].

Tatsache, die aber natürlich nicht zu Aussagen über den Verlauf der katalytischen Hydrierung konjugierter Systeme unter normalen Bedingungen verwertet werden darf.

Tetrahydro-methysticin selbst ist bisher noch nicht bekannt. Es wird vom Methysticin aus auch nicht ganz einfach zu gewinnen sein, da der Dihydro- $\gamma$ -pyron-Ring in ihm der katalytischen Reduktion mit kolloidalem Palladium noch schwerer zugänglich zu sein scheint als in anderen  $\alpha, \alpha'$ -disubstituierten  $\gamma$ -Pyron-Abkömmlingen, durch Platinmohr und Wasserstoff nach Versuchen von Hrn. Dr. R. Frank dagegen nicht nur hydriert, sondern noch weiter verändert wird.

### Beschreibung der Versuche.

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

Wir suspendierten 10 g fein gepulvertes Methysticin in 100 ccm Alkohol und einer wäßrigen Aufschwemmung von 0.05 g Pd-Kolloid und hydrierten bei Zimmer-Temperatur und Atmosphärendruck. Nachdem die Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand gekommen war, bliesen wir den Alkohol im Dampfstrom ab und krystallisierten das Produkt der Reduktion nach dem Erstarren wiederholt aus verd. Methanol um. Es setzte sich daraus in feinen, farblosen Nadelchen ab, deren Schmelzpunkt wir etwas tiefer als Goebel, bei  $114^{\circ}$ , fanden.

0.2041 g Sbst.: 0.4863 g  $CO_2$ , 0.1132 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{16}O_5$ . Ber. C 65.19, H 5.84. Gef. C 64.97, H 6.21.

Tetrahydro-methysticol,  $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$ , gewannen wir unter denselben Bedingungen wie vorher aus 8 g Methysticol. Es wird von Goebel a. a. O. als ölige Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13</sub> 200–210 $^{\circ}$  beschrieben. Unser Präparat zeigte beim gleichen Druck den Sdp. 183–184 $^{\circ}$  und erstarrte nach einiger Zeit zu einer weißen Krystallmasse vom Schmp. 28 $^{\circ}$ .

0.1904 g Sbst.: 0.5027 g  $CO_2$ , 0.1308 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{16}O_3$ . Ber. C 70.88, H 7.33. Gef. C 70.66, H 7.55.

Sein Semicarbazon krystallisierte aus Alkohol in weißen Nadeln.

0.1991 g Sbst.: 0.4430 g  $CO_2$ , 0.1280 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{18}O_3N_3$ . Ber. C 66.61, H 6.91. Gef. C 66.69, H 7.19.

$\omega$ -Benzyl-tetrahydro-methysticol (Phenyl-1-[methylenedioxyphenyl]-7-heptanon-3),  $CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

2 g Tetrahydro-methysticol wurden mit 1 g Benzaldehyd und 1 ccm 10-proz. Natronlauge klar in Alkohol gelöst. Schon nach  $\frac{1}{4}$  Stde. trübte sich das Gemisch und schied allmählich ein schweres, gelbes Öl ab. Nach drei Tagen neutralisierten wir mit Essigsäure und unterwarfen das durch Wasserdampf-Destillation von flüchtigen Bestandteilen befreite Rohprodukt der Kondensation der katalytischen Reduktion in alkohol. Lösung. Danach destillierte es unter 3 mm bei 125–127 $^{\circ}$ . Das ölige Destillat schied, im Eisschrank aufbewahrt, reichlich Krystalle von  $\omega$ -Benzyl-tetrahydro-methysticol ab. Es kam aus niedrig siedendem Petroläther in weißen, rundlichen Aggregaten heraus und schmolz bei 40–41 $^{\circ}$ .

0.1532 g Sbst.: 0.4320 g  $CO_2$ , 0.0990 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{22}O_3$ . Ber. C 77.34, H 7.14. Gef. C 76.91, H 7.23.