

mehrständiges Turbinieren mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abtreiben des Äthers bleiben etwa 225 g Rückstand. Seine Farbe ist etwas heller als die des Rohharzes, sein Geruch kaum verändert.

Je 150 g davon haben wir in einem Extraktionsapparat, dessen Konstruktion und Wirkungsart aus nebenstehender Abbildung ohne weiteres hervorgeht⁴⁾, 6–7 Tage hindurch täglich 10 Stdn. mit Petroleum-Hexan ausgezogen. Die Erwärmung durch die aufsteigenden Dämpfe genügt, um das Harz so dünnflüssig zu erhalten, daß das Hexan ohne Schwierigkeit hindurch treten kann. Die Produkte der Extraktion scheiden sich im Siedekolben allmählich als gelbe Öle ab, die mit dem Fortschreiten des Prozesses immer zähflüssiger werden. Sie werden an jedem Morgen, ehe man den Apparat wieder in den Gang setzt, nach dem Abgießen des darüber stehenden Hexans mit etwas Äther (50–75 ccm) herausgespült. Die erste Fraktion wird am besten mit dem zugehörigen Hexan schon nach 5 Stdn. abgetrennt. Sie besitzt einen charakteristischen Pfefferminz-Geruch. Die Ausbeute daran ist gering, die Menge der späteren 15–30 g. Im Extraktionsapparat bleiben schließlich etwa 25 g eines braunen, beim Erkalten zu einer porzellan-artigen Masse erstarrenden Harzes. Es zerfällt beim Digerieren mit Methanol in ein bräunliches Krystallpulver von der gleichen Zusammensetzung wie die bei der Kawaharz-Fabrikation erhaltenen „Betriebs-Rückstände“.



Die ätherischen Lösungen der einzelnen Fraktionen überläßt man in Erlenmeyer-Kolben (150 ccm) bei Zimmer-Temperatur sich selbst. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels beginnt der Rückstand, besonders wenn man ihn mit Kawain impft und öfter durchrührt, allmählich Krystalle abzuschneiden. Wenn (nach einigen Wochen) ihre Menge nicht mehr zunimmt, rührt man mit etwas kaltem Äther an, saugt schnell ab und wäscht wiederholt mit kleinen Mengen Äther aus, bis der Filtrerrückstand rein weiß ist. Der Hauptteil des Kawains findet sich in den Auszügen vom 2.–4. Tage. Es kann aus den betreffenden Krystallisationen schon durch einmaliges Umlösen aus einer Mischung von Methanol und Äther nahezu rein gewonnen werden. Dagegen ist seine Abtrennung aus den Auszügen von den drei letzten Tagen, die schon reichlich Methysticin usw. enthalten, schwierig und nur durch vielfaches Fraktionieren aus Methanol bzw. Methanol-Äther-Mischungen zu erreichen.

Die Gesamtausbeute an Roh-Kawain aus unseren Ausgangsmaterial betrug etwa 25 % des gereinigten Harzes. Zur Reinigung haben wir es im Hochvakuum (0.1 mm) destilliert und die von 195–197° übergehende Hauptfraktion, die in der Vorlage sofort zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte, noch 2-mal aus Methanol-Äther umkrystallisiert. Man bekommt das Kawain so in vollkommen einheitlichen, farblosen Stäbchen (dünnen Prismen) von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_3$, die bei 102° anfangen zu sintern und bei 105–106° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Methanol, Äther und Aceton, nur sehr wenig

⁴⁾ Das Trichterrohr ist lose in den Apparat eingesetzt.

in Hexan bzw. Petroläther und werden von konz. Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen.

5.715 mg Sbst.: 15.355 mg CO₂, 3.245 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.05, H 6.09. Gef. C 73.25, H 6.35.

Drehungsvermögen: Konzentration 1% (absol. Alkohol), abgelesener Winkel +1.05°; $[\alpha]_D^{20} = +105^\circ$.

Isomerisation des Kawains zu Kawasäure.

1 g Kawain wurde mit 25 ccm kochender 2-n. Natronlauge übergossen und unter ständigem Umschütteln über freier Flamme erhitzt, bis es sich nach etwa 3 Min. völlig gelöst hatte. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und bei 0° mit etwas mehr als der berechneten Menge 2-n. Schwefelsäure gefällt. Ausbeute an Rohsäure 0.92 g. Sie krystallisierte aus viel Äther vollkommen einheitlich (Mikroskop!) und schmolz für sich und mit der Säure gemischt, die über das Natriumsalz aus Kawaharz gewonnen war, bei 184–185°. Mit konz. Schwefelsäure betupft, färbte sie sich rot, in einer etwas größeren Menge davon löste sie sich mit orangegelber Farbe.

Katalytische Hydrierung des Kawains: Dihydro-kawain, C₁₄H₁₆O₃ (II), und Tetrahydro-kawasäure, C₁₄H₁₈O₃.

4.6 g Kawain in 70 ccm Methanol wurden unter denselben Bedingungen wie Methysticin⁵⁾ katalytisch reduziert. Nach 4 Min. hatten sie bereits 470 ccm Wasserstoff statt der berechneten 440 ccm aufgenommen, nach weiteren 10 Min. nur noch 10 ccm. Der Versuch wurde deshalb abgebrochen und aufgearbeitet wie früher. Das Filtrat vom Katalysator hinterließ beim Eindampfen einen öligen Rückstand. Er wurde mit Äther aufgenommen, 3-mal mit je 15 ccm 0.5-n. Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt, vorsichtig bis zu beginnender Krystallisation mit Petroläther (Sdp. 40°) versetzt und das ausgeschiedene Dihydro-kawain noch 3-mal in derselben Weise umkrystallisiert. Es bildete schließlich derbe, farblose Prismen vom Schmp. 56–58°, die sich ohne Farbenreaktion in konz. Schwefelsäure lösten. Ausbeute an reinem Stoff etwa 3 g.

5.432 mg Sbst.: 14.480 mg CO₂, 3.445 mg H₂O.

C₁₄H₁₆O₃. Ber. C 72.41, H 6.95. Gef. C 72.70, H 7.10.

Drehungsvermögen: Konzentration 1% (absol. Alkohol), abgelesener Winkel +0.3°; $[\alpha]_D^{20} = +30^\circ$.

Aus der Natronlauge, die zum Reinigen des rohen Dihydro-kawains gedient hatte, wurden durch verd. Schwefelsäure etwa 0.5 g der a. a. O. schon beschriebenen Tetrahydro-kawasäure gefällt.

Dihydro-kawasäure, C₁₄H₁₆O₃ (IV).

2.3 g Dihydro-kawain wurden mit 18 ccm 10-proz. Natronlauge gekocht, bis sie nach etwa 3 Min. klar gelöst waren. Aus der Lösung fiel bei 0° nach einigen Stunden eine kleine Menge (0.22 g) von dihydro-kawasäurem Natrium aus. Die Säure daraus krystallisierte aus Äther + Petroläther

⁵⁾ B. 62, 365 [1929].

(Sdp. 40°) in einheitlichen, wohlausgebildeten, wasserhellen Blättchen von rhombischem Umriß, die unter Gasentwicklung bei 139—140° schmolzen.

6.610, 5.093 mg Sbst.: 17.505, 13.510 mg CO₂, 4.090, 3.270 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₃. Ber. C 72.41, H 6.95. Gef. C 72.20, 72.35, H 6.92, 7.12.

Aus dem Filtrat vom Natriumsalz fällten wir die Hauptmenge der Säure bei 0° mit verd. Schwefelsäure, nahmen sie mit Äther auf, trockneten über Chlorcalcium, engten im Vakuum auf etwa 30 ccm ein und brachten durch Zugabe von Petroläther zur Krystallisation. Ausbeute 1.1 g, nach dem Umkrystallisieren bis zu konstantem Schmp. (135—136°) 0.8 g.

Dihydro-kawasäure läßt sich auch unmittelbar aus gereinigtem Kawaharz gewinnen. Wir verfahren dabei folgendermaßen: 10 g Ausgangsmaterial wurden in 75 ccm Methanol mit 0.1 g koll. Palladium hydriert; Wasserstoff-Aufnahme 750 ccm, etwa $\frac{3}{4}$ der für 10 g Kawain berechneten. Danach destillierten wir 60 ccm Methanol ab und fällten den Katalysator durch 120 ccm Äther. Das Filtrat davon wurde eingedampft und der Rückstand mit 45 ccm 3-n. Natronlauge 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der klaren Lösung hatten sich nach mehrtägigem Aufbewahren bei 0° 1.1 g farbloser Krystalle ausgeschieden. Sie wurden einmal aus Methanol umkrystallisiert und lieferten danach mit verd. Schwefelsäure 0.4 g Dihydro-kawasäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther + Petroläther sogleich bei 139—140° schmolz.

Dihydro-kawain als Bestandteil des Kawaharzes.

(Nach Versuchen von J. Niemann.)

Da Dihydro-kawain leichter löslich ist als Kawain, müßte es sich bei der Extraktion des Kawaharzes mit Hexan in den ersten Fraktionen anreichern, aber, soweit es aus ihnen mit dem Kawain zusammen auskrystallisiert, beim Auswaschen der Krystallisationen mit Äther größtenteils wieder gelöst werden. Wir haben deshalb vor allem in den äther-haltigen Filtraten vom Roh-Kawain, das aus den Extrakten vom 2.—4. Tage auskrystallisiert war, darauf gefahndet. 100 g des in ihnen enthaltenen Harzes wurden bei 0.1 mm destilliert. 85 g davon gingen bei 196—198° über, der Rest blieb in Form dunkelbrauner Zersetzungsprodukte im Kolben. Das hellgelbe Destillat erstarrte im Verlauf der nächsten Tage zu einem öldurchtränkten Krystallbrei. Er wurde mit etwas Äther verrührt und scharf abgesaugt. Dabei wurden etwa 25 g farbloser Nadelchen zurückgehalten, die unscharf gegen 100° schmolzen, also wohl unreines Kawain waren. Aus dem Filtrat setzten sich bei längerem Aufbewahren im offenen Kolben wieder feine Nadeln von Kawain ab und daneben derbe gelbliche Krystallaggregate eines Kawain-Dihydro-kawain-Gemisches, das man dem Pseudo-methysticin vergleichen und als „Pseudo-kawain“ bezeichnen könnte. Beide ließen sich nach vorsichtigem Verdünnen mit Äther von dem flüssig gebliebenen Anteil durch Absaugen und von einander durch Auslesen trennen. Die Pseudo-kawain-Krystalle verflüssigten sich bei 50—54°. 0.46 g davon absorbierten bei der Hydrierung in Methanol nur 11 ccm Wasserstoff (für 0.46 g Kawain berechnet 44 ccm), gaben aber bei vorschriftsmäßigem Aufarbeiten neben sehr wenig Tetrahydro-kawasäure sogleich reines Dihydro-kawain vom Schmp. 56—58°.