

171. Huang-Minlon: Untersuchung von chinesischem Asarum, Asarum Blumei Duch¹⁾ „Hsi-Hsin“. Die Konstitution eines neutralen Inhaltsstoffs.

[Aus d. Pharmazent. Institut u. Laborat. für angew. Chemie d. Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 31. März 1937.)

Chinesisches Asarum „Hsi-Hsin“ ist ein in China geschätztes Arzneimittel gegen Husten, rheumatische Beschwerden usw. Asahina²⁾, der erste, der diese Droge untersucht hat, fand ein ätherisches Öl, das im wesentlichen aus Eugenol, Safrol und einem terpenartigen Körper bestand.

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um die Droge auf Alkaloide zu prüfen. Während der Nachweis von Alkaloiden nicht gelang, konnte im Alkoholauszug ein weißer, geruch- und geschmackloser Neutralkörper isoliert werden, der bei 121—122° schmolz. Er enthielt weder Stickstoff noch Halogen und war in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ausgenommen Petroläther, in dem er auch in der Hitze nur mäßig löslich war. Der Körper mußte nach Molekulargewichtsbestimmungen und Analyseergebnissen die Summenformel $C_{20}H_{18}O_6$ besitzen. Die Sauerstoffatome mußten sämtlich ätherartig gebunden sein, da nur der Dioxymethylengruppen-Nachweis nach Gäbel positiv ausfiel.

Während dieser Untersuchung entnahm ich einem Zentralblatt-Referat, daß T. Q. Chou und T. H. Chu³⁾ in chinesischem Asarum einen Neutralkörper vom Schmp. 124° auffinden konnten, dem sie die Summenformel $C_{10}H_9O_3$ zuteilen. Aus ihren wenigen aber mit meinen Ergebnissen übereinstimmenden Angaben ist ohne weiteres ersichtlich, daß es sich um denselben Körper handeln muß. Die Summenformel, die dem Gesetz der paaren Atomzahlen nicht entspricht, ist zu verdoppeln. Über ein halbes Jahr später teilten T. Kaku, N. Kutani und J. Takahashi⁴⁾ mit, daß sie aus koreanischem Asarum Siboldi Miquel var. seoulensis Nakai einen Neutralkörper vom Schmp. 122—124° und der Summenformel $C_{20}H_{18}O_6$ isolieren konnten, den sie als unbekanntes Körper ansprechen und *l*-Asarinin benennen. Da die Eigenschaften dieses Körpers mit denen des von T. Q. Chou angegebenen nur mit Ausnahme der zu verdoppelnden Summenformel vollkommen übereinstimmen, sei darauf hingewiesen, daß T. Q. Chou als erster *l*-Asarinin aus chinesischem Asarum isoliert hat.

Die Arbeit von T. Kaku und Mitarbeitern⁴⁾ ist mir leider erst nach Abschluß meiner Untersuchung in die Hände gekommen. Da ich unabhängig von den genannten Forschern zu ähnlichen Ergebnissen gekommen bin, lassen die Verbesserung der Isolierungsmethode, die vermehrte Zahl der Umwandlungsprodukte und eine andere Ansicht über die Konstitution eine kurze Mitteilung gerechtfertigt erscheinen.

Die von T. Kaku und Mitarbeitern⁴⁾ und auch von mir im Anfang angewandte Extraktion der Droge mit Alkohol ist wegen der sich gleichzeitig ausscheidenden und

¹⁾ Nach Asahina, vergl. Journ. pharmac. Soc. Japan **1907**, 362; Schimmel Ber. **1931**, 5.

²⁾ Journ. Pharmac. Soc. Japan **1907**, 362.

³⁾ Chin. Journ. Physiol. **9**, 261 [1935] (C. **1936** I, 3363).

⁴⁾ Journ. pharmaz. Soc. Japan **56**, 80 [1936] (C. **1936** II, 2925).

schwer zu beseitigenden harzigen Flocken nicht zu empfehlen. Auch die Reinigung mit Kohle ist nicht zweckmäßig, da diese nicht unbeträchtliche Mengen des *l*-Asarinins adsorbiert. Eine fast doppelt so große Ausbeute an *l*-Asarinin ließ sich bequem durch Extraktion der Droge mit heißem Petroläther-Dampf erreichen. Die Substanz scheidet sich bei diesem Verfahren gleich annähernd schmelzpunktrein ab. Ein Abdestillieren des Petroläthers läßt gleichzeitig das in der Droge vorhandene ätherische Öl gewinnen.

Die Konstitutionsermittlung konnte durch die grundlegenden Arbeiten von J. Boeseken und W. Cohen⁵⁾ und besonders von S. Bertram, J. v. d. Steur und H. Watermann⁶⁾ mit einem Schlag zu einem gewissen Abschluß gebracht werden. Diese Autoren haben das Sesamin eingehend untersucht, das mit Ausnahme der Drehung vollkommen gleiche physikalische und chemische Eigenschaften wie *l*-Asarinin aufweist. Bertram und Mitarbeiter⁶⁾ konnten nun das Sesamin durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure zu einer Substanz isomerisieren, die als der optische Antipode des *l*-Asarinins anzusprechen ist, da außer einer gleichgroßen entgegengesetzten Drehung sämtliche Eigenschaften gleich sind, wie folgende Tabelle zeigt:

Iso-sesamin (Bertram) Nadeln	Schmp. 122°	Cl- u. C ₂ H ₅ O- frei	nicht redu- zierend	nicht acety- lierbar	Mol.-Gew. 355	[α]: +121.5°
<i>l</i> -Asarinin (Kaku)	122—123°	„	„	„	354	[α]: —118.6°
<i>l</i> -Asarinin (Huang Minlon)	121—122°	„	„	„	354	[α]: —122°

Bertram und Mitarbeiter hatten also *d*-Asarinin schon 1928 in Händen

Die Behandlung mit Salpetersäure, wie sie als erste Boeseken und Mitarbeiter⁵⁾ beim Sesamin durchgeführt haben, ergab beim *l*-Asarinin ein rechtsdrehendes Dinitro-Derivat (über 60% auf *l*-Asarinin berechnet) und 4-Nitro-1.2-methylendioxy-benzol (über 50% auf den Rest von *l*-Asarinin berechnet). Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von Boeseken und Mitarbeitern⁵⁾ sowie T. Kaku und Mitarbeitern⁴⁾ fast überein und beweist, daß zwei Dioxymethylen-phenyl-Reste im Molekül vorhanden sein müssen, die nur durch je ein Kohlenstoffatom mit dem übrigen Molekülteil verbunden sein können.

Die von Bertram und Mitarbeitern⁶⁾ durchgeführte Isomerisierung des Sesamins, das in Übereinstimmung mit Kaku und Mitarbeitern als *d*-Sesamin bezeichnet werden soll, zu dem optischen Antipoden des *l*-Asarinins, dem *d*-Asarinin, legte den Gedanken nahe, durch Isomerisierung von *l*-Asarinin den optischen Antipoden des *d*-Sesamins, das *l*-Sesamin, zu gewinnen. Die Isomerisierung des *l*-Asarinins mit alkoholischer Salzsäure wurde nicht im Einschlußrohr, wie Boeseken und Mitarbeiter⁵⁾ und Kaku und Mitarbeiter⁴⁾ angeben, vorgenommen, da hierbei starke Zersetzungsercheinungen auftreten, die die spätere fraktionierte Krystallisation erschweren, sondern nach dem Verfahren von Bertram und Mitarbeitern⁶⁾

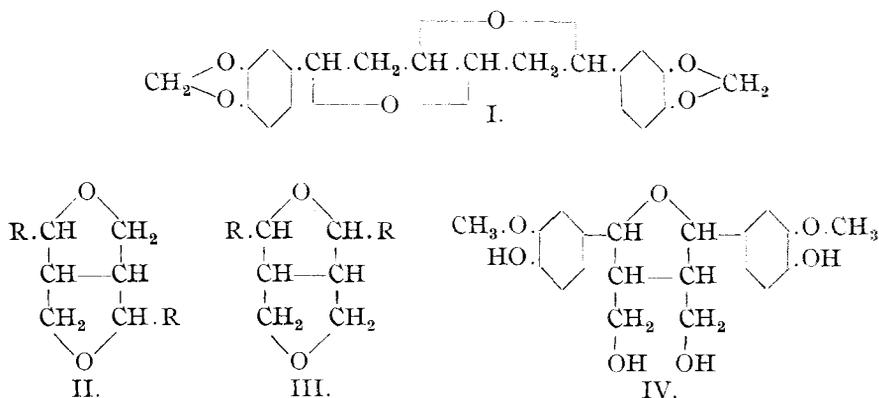
⁵⁾ Biochem. Ztschr. **201**, 454 [1928].

⁶⁾ Biochem. Ztschr. **197**, 1 [1928].

durch Kochen am Rückflußkühler. Beim Aufarbeiten konnte neben dem Ausgangsmaterial *l*-Sesamin isoliert werden, das auch Kaku und Mitarbeiter⁴⁾ erhalten haben. Außer diesen bei 122° schmelzenden Substanzen konnte noch ein weiterer bei 122° schmelzender Körper gefaßt werden, der mit beiden vorgenannten eine starke Depression ergab. Man darf wohl mit Recht annehmen, daß es sich bei dieser neuen Substanz um eine dritte stereoisomere Verbindung handelt, obwohl die geringe Menge keine eingehende Untersuchung gestattete. Schließlich konnten noch zwei höher schmelzende Körper isoliert werden, einer vom Schmp. 168—169°, der andere vom Schmp. 184—185°. Beide zeigen untereinander eine starke Depression. Das Auftreten dieser beiden Substanzen soll später eine Deutung erfahren. Alle drei Körper sind halogenfrei und haben eine ähnliche Löslichkeit in Alkohol, so daß ihre Trennung voneinander sehr mühsam war.

Das *d*-Sesamin⁷⁾, das mit *l*-Sesamin *d,l*-Sesamin vom Schmp. 126—127° bildet, liefert beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure nicht nur *d*-Asarinin, das mit *l*-Asarinin *d,l*-Asarinin vom Schmp. 134—135° liefert, sondern auch noch andere Körper von gleicher Krystallform wie die verschiedenen Umwandlungsprodukte von *l*-Asarinin. Ein weiteres Stereoisomeres haben schon Boeseken und Mitarbeiter für wahrscheinlich gehalten. Interessant wäre die Auffindung höher schmelzender Substanzen.

Ogleich bis jetzt schon 4 Naturstoffe, Eudesmin⁸⁾, Pinoresinol⁹⁾, Sesamin und Asarimin, bekannt sind, die ein aus 2 verschmolzenen hydroaromatischen Furanringen bestehendes Mittelstück besitzen, ist dessen Bindungsart noch nicht vollkommen bewiesen.



Boeseken und Mitarbeiter⁵⁾ schlugen Formel I für Sesamin vor. Erdtman⁹⁾ zog für Pinoresinol bzw. Eudesmin (R = Guajacol- bzw. Veratrol-Gruppe) Form. II der Form. III vor, und zwar aus dem Grunde, weil Pino-

7) Für das mir liebenswürdigerweise überlassene *d*-Sesamin möchte ich den HHrn. Boeseken und Bertram bestens danken.

8) R. Robinson u. H. Smith, Journ. Proc. Roy. Soc. New-South-Wales **1914**, 84. 449.

9) H. Erdtman, A. **516**, 166 [1935]; Svensk kem. Tidskr. **48**, 230—241 [1936].

resinol nicht wie Olivil¹⁰ (IV) leicht in das Phenylnaphthalin-Derivat Iso-olivil übergeführt werden kann. III wäre dem Olivil außerordentlich verwandt. Neuerdings hat Erdtman¹¹) angesichts der wechselseitigen Umwandlung von Asarinin und Sesamin in die Antipoden die Vermutung geäußert, daß *l*-Asarinin und *d*-Sesamin Modell 7 bzw. 8 (oder umgekehrt) also Form. II entsprechen könnten. T. Kaku und Mitarbeiter⁴) ziehen für *l*-Asarinin I und II (R =Methyldioxy-phenyl) in Betracht.

Im Hinblick auf zahlreiche dimerisierte Naturprodukte vom Diarylbutan-Typus¹²) halte ich I für *l*-Asarinin mit einer geraden Kette von 6 Kohlenstoffatomen für weniger wahrscheinlich; auch Erdtman lehnte diese Bindungsart für Pinoresinol und Eudesmin aus biologischen Gründen ab⁹).

Auffallend ist die spezif. Drehung der 4 genannten Körper und auch von Olivil in Chloroform; sie ist entweder rund 120° oder über 60°. Da außerdem *d*-Sesamin ($[\alpha] =$ rund +68°) und *l*-Asarinin ($[\alpha] =$ rund -120°) wechselseitig in ihre Antipoden umgewandelt werden können, so muß man annehmen, daß sie in bezug auf das mittlere Baustück im Molekül, abgesehen von den ähnlichen Eigenschaften, sicher in enger Beziehung zueinander stehen.

Da das Olivil¹⁰), dessen Konstitution schon völlig aufgeklärt ist, in bezug auf die 4 asymmetrischen Kohlenstoffatome Formel III entspricht und eine gleichsinnige und fast gleich hohe Drehung wie *l*-Asarinin (-127°) hat, so nehme ich an, daß *l*-Asarinin in bezug auf die 4 asymmetrischen Kohlenstoffatome gleichartig wie Olivil gebaut ist. Durch Wasser-Abspaltung zwischen den alkohol. Gruppen des Dimethyl-olivils sollte die Bildung von Eudesmin oder eines Stereoisomeren möglich sein. Ein Körper der gleichen Konstitution muß entstehen, wenn sich *l*-Asarinin nach Verseifen der Dioxymethylen-Gruppen in eine Tetramethoxy-Verbindung überführen läßt. Deshalb wurden die Dioxymethylen-Gruppen des *l*-Asarinins verseift und das entstandene Phenol methyliert. Es konnten 2 krystalline Körper gefaßt werden, die bei 132—134° und 99—102° (unter Sintern) schmolzen. Eine weitere Bearbeitung ließ die geringe Menge nicht zu. Mit Hilfe der folgenden Modelle, die Form. III entsprechen (mit Ausnahme von 7 und 8, die sich von II ableiten), lassen sich viele Tatsachen sehr gut erklären.

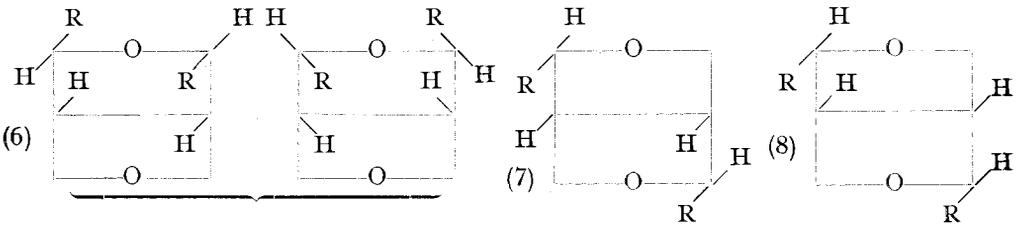
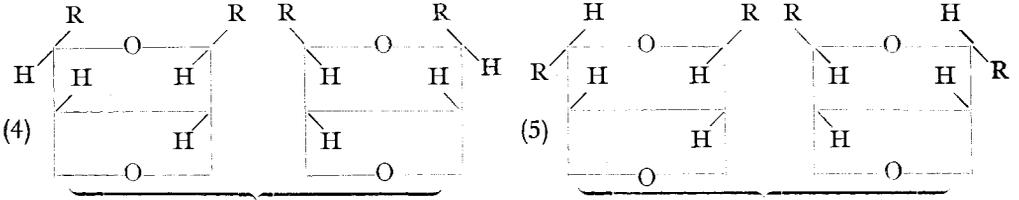
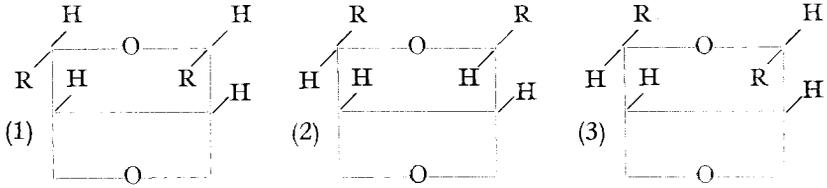
Für *l*-Asarinin kommen 1 und 2 nicht in Betracht, da sie wie Mesoweisensäure inaktiv sind. Von den übrigen scheidet 3 aus, da eine Konfigurationsänderung der beiden mittleren asymmetrischen Kohlenstoffatome, die nicht durch ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind, als äußerst unwahrscheinlich abgelehnt werden darf. Wenn aber nur die Kohlenstoffe 1 und 4 eine Umstellung erfahren können, so ist Form. 3 für *l*-Asarinin nicht möglich, da 3 durch Umwandlung auch inaktiv wird. Somit bleiben nur 4, 5 und 6 für *l*-Asarinin übrig.

Die in der schematischen Darstellung angenommene Drehungsrichtung ist selbstverständlich bei einer Formel willkürlich zugrunde gelegt (5 kann 6 sein und umgekehrt).

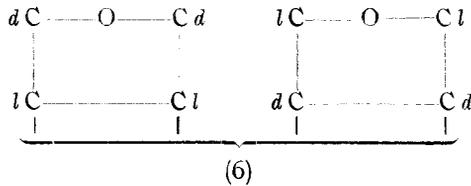
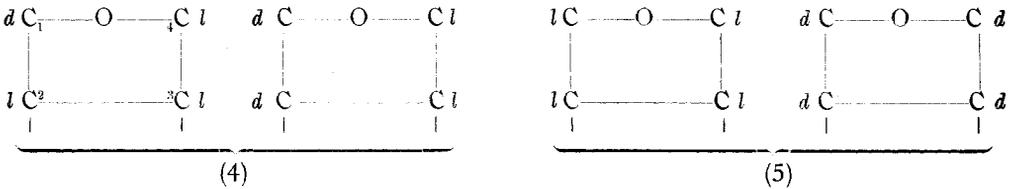
¹⁰) B. Vanzetti, Monatsh. Chem. **52**, 163 [1929]; B. Vanzetti u. P. Dreyfuss, Gazz. chim. Ital. **64**, 381 [1934]; P. Dreyfuss, Gazz. chim. Ital. **66**, 96 [1936].

¹¹) Svensk kem. Tidskr. **48**, 256 [1936].

¹²) vergl. H. Erdtman, A. **516**, 166 [1935]. Daß das *l*-Asarinin aus 2 Mol. Safrol dimerisiert ist, ist sehr wahrscheinlich, besonders, weil das Safrol sowohl in chinesischem wie auch in koreanischem Asarum, in denen das *l*-Asarinin gefunden wurde, vorhanden ist.



Schemat. Darstellungen zu 4, 5 und 6.



Für *l*-Asarinin, das die stärkere Drehung hat, kommt nur 5 (s. schemat. Darstellung) in Frage, da in diesem Bild sämtliche optisch aktive Kohlenstoffatome in gleicher Richtung drehen. Es ist dann auch erklärlich, daß 5 durch Ringöffnung und anschließende Umstellung an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom und nachfolgenden Ringschluß, wodurch die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome 1 und 4 entgegengesetzt drehen und sich kompensieren, in 4, ein Stereoisomeres von niedriger Drehung, übergeht, was bei der Umwandlung von *l*-Asarinin in *l*-Sesamin der Fall ist. Umgekehrt, wenn 4 einseitige Umstellung an Kohlenstoff 1 erfährt, wodurch sich die optische Aktivität der Kohlenstoffatome 1 und 4 addiert, so geht es in 5, das höher drehende Stereo-

isomere über, wie die Umwandlung von *d*-Sesamin in *d*-Asarinin zeigt. Schließlich kann die gegenseitige Umwandlung auch so vor sich gehen, daß 5 durch nacheinanderfolgende doppelseitige Umwandlung in 6, also auch in einen schwächer drehenden Körper übergeht, wobei 4 als Zwischenprodukt anzunehmen ist, und 6 durch nacheinanderfolgende Umwandlung in 5, wobei 4 als Zwischenprodukt anzunehmen ist.

Bei der von Erdtmann bevorzugten Form. II sind die beiden Sauerstoffatome vollkommen gleichartig gebunden. Man sollte bei dieser Konstitution eine gleichzeitige doppelseitige Umstellung an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 für wahrscheinlich halten, d. h. man könnte das Auftreten von nur 2 Stereoisomeren für denkbar halten; deshalb spricht die Auffindung eines dritten Stereoisomeren mehr zugunsten der Form. III. Als Beweis soll diese Betrachtung natürlich keineswegs gelten.

Einen Hinweis für die Richtigkeit der genannten Annahmen bietet die verschiedene Umwandlungsfähigkeit von *l*-Asarinin in *l*-Sesamin einerseits und *d*-Sesamin in *d*-Asarinin andererseits. *l*-Asarinin ließ sich nur zu ungefähr 10% in *l*-Sesamin verwandeln, während *d*-Sesamin bei der Isomerisierung über 50% *d*-Asarinin ergab. Bei Betrachtung der Form. 4 und 5 läßt sich dieser Unterschied erklären. In 5 sind die aromatischen Reste *trans*-ständig, und es existiert ein symmetrischer Punkt bezogen auf die Sauerstoffbrücke. Deshalb wird 5 vielleicht eine stabilere Konfiguration darstellen als 4, wo ein symmetrischer Punkt nicht vorhanden ist. Somit ist es verständlich, daß 4 leicht in 5, *d*-Sesamin in *d*-Asarinin, übergeführt werden kann, während die Umwandlung von *l*-Asarinin in *l*-Sesamin, also der Übergang von 5 zu 4, schwieriger sein muß.

Wie schon im Anfang der Arbeit erwähnt, hegt Erdtmann⁹⁾ gegen die Form. III deswegen Bedenken, weil ihm die Umwandlung von Pinoresinol in ein Phenyl-naphthalin-Derivat nicht gelang. Eine Form. III, die dem Olivil, das diese Reaktion leicht gibt, so ähnelt, sollte aber diese Umwandlung ermöglichen. Diese Bedenken scheinen mir aber nicht ausschlaggebend zu sein, da aus den Arbeiten von Vanzetti¹³⁾ hervorgeht, daß beim acetylierten bzw. alkylierten Olivil die Cyclisierung zu den entsprechenden Iso-olivil-Derivaten ebenfalls sehr schwierig oder unmöglich ist. Demnach können schon leichte Änderungen im Molekül die für Olivil charakteristische Reaktion aufheben. Für Asarinin und wahrscheinlich auch Sesamin bestehen die Bedenken noch weniger, da ich annehme, daß die bei der Isomerisierung von *l*-Asarinin gefundenen zwei hochschmelzenden Körper oder zu mindestens einer davon die dem Iso-olivil entsprechenden cyclisierten Phenyl-naphthalin-Derivate darstellen. Diese Vermutung wird vielleicht noch durch die Tatsache gestützt, daß der Schmelzpunktsunterschied zwischen Olivil und Iso-olivil einerseits und *l*-Asarinin und den beiden hochschmelzenden Körpern andererseits recht ähnlich ist.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung von *l*-Asarinin.

1 kg fein gepulverte Droge wurde in eine Filterpapierhülle gebracht, in einen großen Glaszylinder, auf dessen Boden ein Glasdreifuß stand, eingeführt und unter Rückfluß mit Petroläther heiß extrahiert. Nach 24 Stdn. wurde der Auszug eingengt und an kaltem Ort stehengelassen. Bald schieden sich

¹³⁾ Monatsh. Chem. 52, 163 [1929].

Nadeln aus, die nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol den konstanten Schmp. 121—122° zeigten. Ausb. 4—5 g.

$[\alpha]_D^{18}$: —122° (in Chloroform, $c = 3.542\%$).

5.005, 4.938 mg Sbst.: 12.450, 12.260 mg CO₂, 2.280, 2.250 mg H₂O. — 4.65 mg Sbst.: in 69.03 mg Pinendibromid: $\Delta = 15.5^\circ, 15.5^\circ, 15.7^\circ, 15.4^\circ$ (nach Rast); 0.1603 g Sbst. in 4 ccm Benzol: $\Delta = 0.329^\circ$ (ebullioskop).

C₂₀H₁₈O₆. Ber. C 67.8, H 5.1, Mol.-Gew. 354.
Gef. „ 67.8, „ 5.1, „ „ 352, 356.

Reaktionen des *l*-Asarinins.

Die Lösung in Essigsäure-anhydrid wird auf Zusatz von konz. Schwefelsäure orangerot, violett, dann grünlich. Es entfärbt weder Brom in Chloroform noch alkalische Kaliumpermanganat-Lösung. Nur mit Tetranitromethan zeigt es orangegelbe Färbung. Es läßt sich nicht acetylieren und gibt keine Carbonyl-Reaktionen. Es enthält keine Methoxygruppe und liefert bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs kein Methan. Beim Kochen mit konz. Kalilauge bleibt es unverändert. Die Reaktion auf Dioxymethylengruppen ist positiv.

Nitrierung und Abbau mit Salpetersäure.

0.8 g *l*-Asarinin wurden in 5 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst, bei Zimmertemperatur mit einer Mischung von 2 ccm konz. Salpetersäure und 3 ccm Eisessig langsam versetzt und auf etwa 40° erwärmt. Schon nach einigen Minuten fiel der Nitrokörper aus. Umkrystallisation aus Eisessig lieferte 0.64 g Dinitro-asarinin vom Schmp. 220—221°.

$[\alpha]_D^{18}$: +32° (in CHCl₃, $c = 0.7045\%$).

5.192 mg Sbst.: 10.275 mg CO₂, 1.680 mg H₂O. — 3.436 mg Sbst.: 0.189 ccm N₂ (25.5°; 752 mm).

C₂₀H₁₆O₆(NO₂)₂. Ber. C 54.0, H 3.6, N 6.3.
Gef. „ 53.9, „ 3.6, „ 6.2.

Die Eisessig-Salpetersäure-Mutterlauge wurde mit Wasser stark verdünnt, das erhaltene Produkt in Äther aufgenommen und mit Natriumbisulfit-Lösung gewaschen. Nach Verdunstung des Äthers blieben 0.09 g 4-Nitro-1.2-methyldioxy-benzol, das durch Schmelzpunkt (146—147°) und Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen Produkt nach Salvey¹⁴⁾ identifiziert wurde.

Isomerisierung von *l*-Asarinin mit alkohol. Salzsäure.

5 g *l*-Asarinin wurden mit 200 ccm 10-proz. alkohol. Salzsäure 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Niederschlag (A) wurde sofort abgesaugt; er lieferte nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol etwa 2 g unverändertes *l*-Asarinin. Aus der Mutterlauge schied sich sofort oder nach kurzer Zeit ein krystalliner Niederschlag (B) ab, der durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol und mühsame fraktionierte Krystallisation zunächst das unreine *l*-Sesamin in schwach gelben Krystallen lieferte; nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol waren es rein weiße Nadeln. Ausb. 0.5 g. Schmp. 121—122°. $[\alpha]_D^{18}$: —68.9° (in CHCl₃, $c = 1.140\%$).

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **95**, 1163 [1909].

Aus derselben Hauptfraktion B und aus der Mutterlauge von B wurde noch ein Produkt in Form von dünnen Blättchen (C) gefunden, das nach oft wiederholtem fraktioniertem Umkrystallisieren aus Alkohol schließlich rein erhalten wurde; es schmolz bei 121—122° und gab mit *l*-Asarinin und *l*-Sesamin Depressionen (98—100° bzw. 112—113°).

Aus C wurden durch fraktionierte Krystallisationen außerdem prismatische Nadeln vom Schmp. 168—169° sowie harte Nadeln vom Schmp. 184—185° erhalten. Der Mischschmelzpunkt der beiden zeigte Depression (145—147°).

Die letzten drei Körper wurden wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht.

Isomerisierung von *d*-Sesamin mit alkohol. Salzsäure.

1 g *d*-Sesamin wurde in der gleichen Weise wie oben mit alkohol. Salzsäure behandelt. Nach dem Erkalten konnte durch Umrühren und Reiben ein weißer, flockiger Niederschlag (A) erzeugt werden, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol 0.54 g reines *d*-Asarinin vom Schmp. 121—122° lieferte. Mischschmelzpunkt mit *d*-Sesamin 99—101°. $[\alpha]_D^{25}$: +121.7° (in CHCl₃, c = 1.668 %).

Aus der Mutterlauge von A schied sich nach freiwilligem Verdunsten ein Krystallgemisch ab, das aus dünnen Blättchen, Nadeln und Rauten bestand. Die Krystallformen sind gleichartig wie diejenigen der Umwandlungsprodukte aus *l*-Asarinin.

d,l-Sesamin.

Gleiche Gewichtsmengen der beiden Komponenten wurden in wenig Alkohol gelöst. Nach kurzer Zeit fiel das *d,l*-Sesamin in Rauten vom Schmp. 126—127° aus, deren Chloroform-Lösung keine optische Aktivität zeigte.

d,l-Asarinin.

In derselben Weise wie bei *d,l*-Sesamin wurde das *d,l*-Asarinin in kurzen Nadeln, Schmp. 134—135°, erhalten, die in Chloroform keine optische Aktivität zeigten.

Versuche zur Überführung des *l*-Asarinins in eine Tetramethoxy-Verbindung.

1 g *l*-Asarinin wurde in Nitrobenzol mit Aluminiumbromid nach Moseley¹⁵⁾ behandelt. Der erhaltene Phenolkörper wurde mit übersch. Diazomethan methyliert. Die Ausbeute war so gering, daß eine Identifizierung nicht möglich war.

2 g *l*-Asarinin wurden mit 20 ccm Alkohol und 5 g Ätzkali im Einschlußrohr bei 160—170° 6 Stdn. erhitzt und weiter behandelt, wie S. Keimatsu und T. Ischiguro¹⁶⁾ zur Überführung von Hinokinin in Matairesinol-methyläther beschrieben haben. Nach fraktioniertem Umlösen wurden 2 krystallinische Körper erhalten, von denen einer walzenförmig war und bei 132—134° unter Sintern schmolz, der andere schmolz bei 99—102°. Wegen der geringen Menge wurden sie nicht weiter untersucht.

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2988 [1930].

¹⁶⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan **56**, 402 [1936].