

Wasser in Lösung gebracht, 2 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und im Vak. auf etwa die Hälfte eingengt. Dann wurde mit NaCl versetzt und mit Äther extrahiert.

Der Ätherextrakt wurde getrocknet, mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung über Nacht stehen gelassen, filtriert und eingedampft. Das Methylierungsprodukt ging bei 0.003 mm und 160—165° (Luftbad) als schwach gelbliches Öl über, das durch Auflösen in wenig Äther, Zusatz von Petroläther und Impfung mit einer Spur des Abbauesters XI zur Krystallisation gebracht werden konnte. Schmp. nach mehrfachem Umlösen und Destillieren im Hochvakuum 79—81°. Mischschmp. mit dem bei 82—83° schmelzenden Abbauester des Seselins 80—82°.

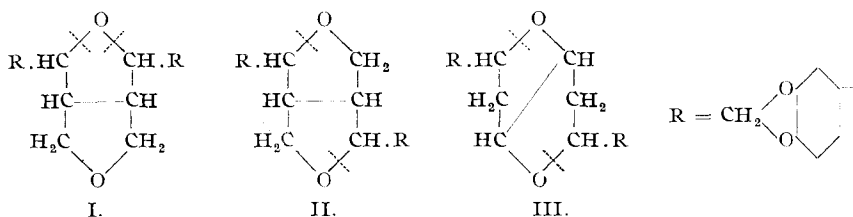
140. F. v. Bruchhausen und H. Gerhard: Zur Konstitution des Asarinins.

[Aus d. Pharmazeut. Institut u. Laborat. für Angew. Chem. d. Universität Würzburg u. d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 20. März 1939.)

Das Asarinin ist fast gleichzeitig von den Japanern T. Kaku, N. Kutani und J. Takahaschi¹⁾ einerseits und von Huang-Minlon²⁾ andererseits aufgefunden worden, und zwar von den ersteren in koreanischer, von dem letzteren in chinesischer Asarumwurzel.

In beiden Arbeiten wurde es als ein zur Klasse der Lignane gehörender Körper und von Huang-Minlon als der optische Antipode des Iso-sesamins erkannt. Huang-Minlon gab, gestützt auf vorangegangene von Heiduschka³⁾, von Böesecken und Cohen⁴⁾ und von Bertram, v. d. Steur und Watermann⁵⁾ durchgeführte Untersuchungen über das Sesamin der Formel I den Vorzug gegenüber der von Böesecken bevorzugten Formel III, die er aus biogenetischen Gründen ablehnte, ohne aber die von Holger Erdtmann⁶⁾ vertretene Formel II ganz auszuschließen.



Wir haben die Entscheidung zunächst auf synthetischem Wege herbeizuführen gesucht, da die stereochemischen Betrachtungen uns zur sicheren Entscheidung zwischen einer der genannten Formeln nicht ausreichend er-

¹⁾ C. 1936 II, 2925.

²⁾ B. 70, 951 [1937].

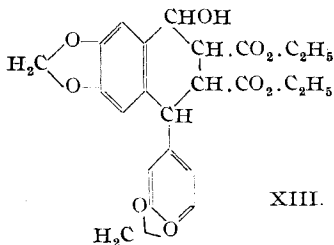
³⁾ C. 1913 II, 531.

⁴⁾ Biochem. Ztschr. 201, 454 [1928].

⁵⁾ Biochem. Ztschr. 197, 1 [1928].

⁶⁾ C. 1935 I, 555; C. 1937 I, 896 (Svensk kem. Tidskr. 48, 250 [1936]).

die Wahrscheinlichkeit, daß hier nicht die gesuchte Furanverbindung (X), sondern ein Körper mit Phenyl-naphthalinstruktur entsprechend XIII entstand, so groß, daß wir die synthetischen Versuche aufgaben.



Es war sonst beabsichtigt, möglicherweise entstandenen Furandicarbonsäure-ester nach Bouveault in das entsprechende 1.4-Diol (XI) zu verwandeln und daraus durch Wasserabspaltung das Anhydrid (XII) zu gewinnen.

Da die synthetischen Versuche keine Entscheidung über die Formel ermöglichten, sind wir zur analytischen Bearbeitung des Problems übergegangen. Wegweisend war eine Beobachtung, die wir bei der katalytischen

Perhydrierung des Asarinins machten. In der ausgezeichneten von Weygand⁷⁾ geschaffenen Apparatur nahm das Asarinin bei Verwendung von Platinoxid in Eisessig 8 Mol. Wasserstoff auf. Da bei dieser Hydrierung auf die aromatischen Bindungen 6 Mol. Wasserstoff entfallen, mußten 2 Mol. Wasserstoff über die 6 aromatischen Bindungen hinaus zur Äthersprengung verbraucht sein. Bei der Hydrierung mit Palladium-Kohle, die die aromatischen Bindungen nicht angreift, wurden dann auch nur 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen.

Eine gleiche Beobachtung machten vor kurzem Dieterle und Schwengler⁸⁾ bei Xanthoxylin S, das mit dem Asarinin identisch ist. Sie stellten fest, daß das Aufspaltungsprodukt ein Diol ist. Dieses soll nach den Autoren seine optische Aktivität vollkommen verloren haben und sich ebenso wie die acylierten Derivate nicht in einer krystallinen Form gewinnen lassen. Der Grund hierfür soll darin liegen, daß bei Aufspaltung eines unsymmetrischen Äthers vier konstitutionell verschiedene Körper entstehen können.

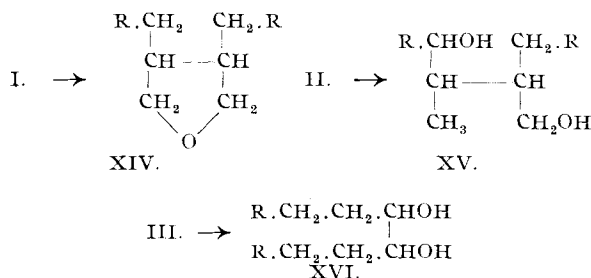
Hier weichen unsere Beobachtungen vollkommen von denen der genannten Autoren ab. Die Aufspaltung mit Palladium ergab einen ausgezeichnet krystallisierenden, optisch aktiven und durchaus einheitlichen Körper vom Schmp. 103—104° und einer spezifischen Drehung von +29.8°. Wir sind ferner der Überzeugung, daß die Aufspaltung eines Äthers — es handelt sich bei den 3 vorgeschlagenen Formeln um symmetrisch gebaute Äther — unter so leichten Bedingungen seinen Grund darin haben müßte, daß aktivierende Gruppen in der Nähe des Äthersauerstoffes stehen und auch die Richtung der Spaltung beeinflussen müßten. Aktivierende Gruppen solcher Art sind die Phenylreste, und es ist allgemein bekannt, daß die Benzyläther eine leichte Aufspaltung durch katalytisch erregten Wasserstoff erleiden. Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkt die Aufspaltungsmöglichkeit der 3 eingangs dargestellten Formeln, so sehen wir, daß alle 3 eine Aufspaltung erleiden müssen, da sie alle je 2 Benzylgruppen besitzen. Die Richtung der Aufspaltung ist nach dem Gesagten nur in der durch die gestrichelten Linien (Formeln I—III) angedeuteten Weise möglich.

Formel I ergäbe bei der Hydrierung wohl eine Eliminierung des oberen Sauerstoffatoms, das 2. Sauerstoffatom ist nach unserer Meinung nicht auf

7) C. Weygand u. A. Werner, Journ. prakt. Chem. **149**, 330 [1937].

8) Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **277**, 33 [1939].

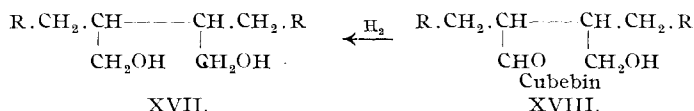
dem Wege der gewöhnlichen Hydrierung aufspaltbar. Es müßte ein Körper entstehen, der strukturidentisch wäre mit dem Dihydrocubebinäther (XIV), von dem Ishiguro⁹⁾ zeigen konnte, daß er selbst bei Anwendung von Platinoxid in Eisessig nicht hydriert werden kann und somit keine Ätherspaltung erleidet.



Damit scheidet die Formel I aus unseren Betrachtungen aus, zumal das von Dieterle und Schwengler und von uns erhaltene Produkt ein zweiwertiger Alkohol ist. Um aber allen Zweifeln zu begegnen, haben wir unser Produkt der Oxydation nach Kuhn und Orsa¹⁰⁾ unterworfen, ohne eine Spur von Essigsäure zu erhalten, wie sie die zum Diol (XV) weiterführende Aufspaltung infolge der auftretenden Methylgruppe ergeben müßte.

Formel III müßte eine Verbindung XXVI ergeben, die als 1.2-Glykol durch Bleitetraacetat nach Criegee oder durch Perjodsäure nach Malaprade glatt zu Dioxymethylen-dihydrozintaldehyd aufgespalten werden müßte. Wir haben von der Verwendung von Bleitetraacetat abgesehen, da es in der Diphenylbutanreihe Dehydrierungen zu Phenyl-naphthalinen bewirkt, aber Perjodsäure ergab auch bei stundenlangem Einwirken keinerlei Reaktion, so daß auch diese Formel ausscheiden muß.

Aus einem Körper der Formel II erwarteten wir nun das Produkt XVII, das ein substituiertes Tetramethylenglykol-(1.4) darstellt und seiner Struktur nach identisch sein sollte mit dem in der Literatur beschriebenen Dihydrocubebin, das von Takeo Ishiguro⁹⁾ durch Reduktion des zugehörigen Aldehydalkohols Cubebin (XVIII) mit Platinoxid in Eisessig erhalten worden sein soll.



Nun wird aber das Dihydrocubebin als ein Körper vom Schmp. 126—127⁰ beschrieben, während unser Präparat den Schmp. 104⁰ besaß, der sich nicht weiter erhöhen ließ. Der Alkohol XVII ist nun ein völlig symmetrischer Körper mit 2 gleichwertigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen, der wie die Weinsäure in einer Links-, einer Rechts-, einer Meso- und Racemform auftreten sollte. Da nun sowohl das Dihydrocubebin als auch das Tetra-

⁹⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan. 56, 68 [1936] (Dtsch. Auszug; C. 1936 II, 2926).

¹⁰⁾ Pregl u. Roth: Die quantitative organ. Mikroanalyse.

hydroasarinin optisch aktiv sind, mußten sie entweder identisch oder antipodisch sein. Dies ist nach den oben angegebenen Schmelzpunkten nicht der Fall.

Zugunsten unserer Auffassung des Tetrahydroasarinins als eines 1.4-Glykols obiger Struktur sprach nun noch eine jüngst veröffentlichte Untersuchung von Haworth¹¹⁾, die es sehr wahrscheinlich machte, daß das Bauprinzip des Asarinins sich durch eine der Formeln I oder II ausdrücken ließ. Formel I konnten wir, wie gezeigt, mit Sicherheit ausschalten. Die Konstitution des Cubebins ist durch die Überführung in das Lacton Cubebinolid (E. Mameli und Ishiguro), das mit dem Hinokinin identisch ist, und durch die Synthese dieses Körpers zweifelsohne sichergestellt.

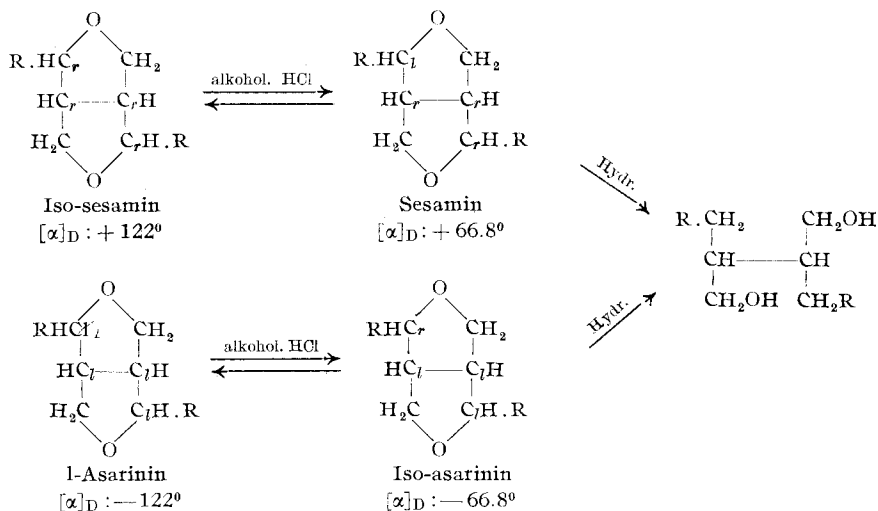
Unsere weiteren Untersuchungen zeigten nun, daß Ishiguro bezüglich der Darstellung des Dihydrocubebins wohl einem Irrtum zum Opfer gefallen ist. Wir haben die Hydrierung des Cubebins nach den spärlichen Angaben des deutschen Auszuges der Arbeit des japanischen Forschers wiederholt, konnten aber die Angabe, daß das Cubebin bei Gegenwart von Platinoxid in Eisessig leicht Wasserstoffaufnahme, nicht bestätigen. Bei der üblichen Menge von Platinoxid wird nur ein Teil des erforderlichen Wasserstoffs aufgenommen; bei erhöhter Katalysatormenge nimmt die Perhydrierung, also die Lösung der aromatischen Bindungen ihren Anfang. Wir erhielten dann ebenfalls wie Ishiguro Produkte mit dem Schmp. 126—127°, die aber lediglich unreinigtes Cubebin darstellten, wie der Mischschmp. mit reinem Cubebin (Schmp. 130°) — keine Depression — und die reduzierenden Eigenschaften gegen ammoniakalische Silberlösung zeigten.

Wir haben das wahre Dihydrocubebin durch Reduktion des Cubebins mit Aluminiumamalgam in alkoholisch-ätherischer Lösung dargestellt und fanden, daß dieser Körper in Übereinstimmung mit unserem Tetrahydroasarinin den Schmp. 104° besaß und die spezif. Drehung -30.6° , während für Tetrahydroasarinin $+29.8^\circ$ ermittelt wurde; es handelt sich also zweifellos bei den beiden Körpern um optische Antipoden. Die beiden Produkte, die auch in ihrem sonstigen Verhalten sich vollkommen identisch zeigten, gaben indessen in Mischung eine erhebliche Schmp.-Depression. Es mußte demnach das Racemat in diesem Falle tiefer schmelzen als die Antipoden, entgegen einer allerdings öfter durchbrochenen Regel, nach welcher die Racemverbindungen einen höheren Schmelzpunkt besitzen als die optischen Antipoden.

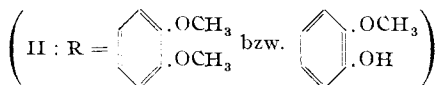
Das von uns dargestellte Racemat besaß einen recht unscharfen Schmelzpunkt von 90—93° nach dem Sintern ab 80°. Zum weiteren Beweis für die Struktur des Tetrahydroasarinins haben wir deshalb das Sesamin der gleichen Reduktion unterworfen und erwarteten eine dem Dihydrocubebin völlig, also auch in der Drehungsrichtung, identische Verbindung. Wir dürfen nämlich mit Huang-Minlon annehmen, daß bei *l*-Asarinin und Iso-sesamin, die von den vier folgenden Isomeren die höchste Drehung besitzen, alle vier asymmetrischen Kohlenstoffatome den gleichen Drehungssinn haben. Bei den schwächer drehenden Isomeren würde ein intramolekularer Ausgleich der beiden dem Phenyl benachbarten asymmetrischen C-Atome stattgefunden haben. Da nun bei der Hydrierung diese asymmetrischen Zentren verschwinden, wird man ohne weiteres einsehen, daß aus dem Sesamin, dessen

¹¹⁾ C. 1939 I, 1377.

von der Aufspaltung unberührt bleibende asymmetrischen Kohlenstoffatome entgegengesetzt drehen wie bei Asarinin, der optische Antipode des Tetrahydroasarinins entstehen muß.



Das Sesamin läßt sich ebenso wie das Asarinin leicht hydrieren, was im Hinblick auf eine Äußerung von Böesecken und Cohen³⁾ interessant ist, die feststellten, daß es selbst bei einem Überdruck von 100 Atm. und 250° gegen Nickel-Wasserstoff beständig sei. Das Tetrahydro-Produkt schmilzt bei 103—104° und gibt mit Dihydrocubebin keine Depression, so daß diese beiden identisch sind. Damit ist die Konstitution nach Erdtmann (II) bewiesen und gleichzeitig auch die Struktur von Eudesmin und Pinoresinol,



da diese aus dem Asarinin nach Huang-Minlon²⁾ und Kaku und Ri¹²⁾ durch Ersatz der Dioxymethylengruppen durch Methoxyle zugänglich sind.

Den Vorschlag von Dieterle und Schwengler, den Namen „Asarinin“ zugunsten von Xanthoxylin S zu streichen, möchten wir nicht befürworten. Wohl ist letzteres früher aufgefunden, aber später in seiner Struktur erkannt und zunächst mit einer nicht zutreffenden Bruttoformel veröffentlicht worden.

Beschreibung der Versuche.

Piperonylsäurechlorid.

Piperonylsäure wird in der 5-fachen Menge trockenem Benzol aufgeschwemmt und mit einem geringen Überschuß an Thionylchlorid bis zur vollständigen Lösung gekocht. Aus der im Vak. eingedampften Flüssigkeit läßt sich mit Petroläther das Säurechlorid in sehr guter Ausbeute (90—95%) als weißes Pulver fällen; nach den Vorschriften des Schrifttums erhalten wir nur eine etwa 40-proz. Ausbeute.

¹²⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan **57**, 289 [1937] (C. 1938 I, 3217).

Piperonoylessigester (VI).

Eine Suspension von 20 g Natriumacetessigester in 300 ccm absol. Äther wird mit 12 g Piperonoylchlorid versetzt und unter häufigem Umschütteln 6—7 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird der gelbe Brei scharf abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Das getrocknete Salzgemisch wird in etwa 50 ccm Wasser gelöst und zur Abspaltung der Acetylgruppe mit 5 g Ammoniumchlorid und 15 ccm 1-proz. Ammoniaklösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich ein gelbes Öl aus, das in Äther aufgenommen wird; aus der eingeeengten Lösung krystallisieren nach dem Animpfen fast farblose durchsichtige Tafeln und Nadeln aus. Nach 2-maligem Umlösen liegt der Schmelzpunkt bei 42.5°. Die alkohol. Lösung des Esters gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

32.90 mg Sbst.: 73.40 mg CO₂, 14.80 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₅. Ber. C 60.99, H 5.12. Gef. C 60.85, H 5.03.

 α, α' -Dipiperonoyl-bernsteinsäure-diäthylester (VII).

8.3 g des oben erhaltenen Piperonoylessigesters in 150 ccm Äther werden zu einer Lösung von 0.81 g Natrium in 25 ccm Alkohol gegeben. Darauf wird eine Lösung von 4.5 g Jod in 50 ccm Äther unter beständigem Schütteln langsam zugefügt. Sobald die Farbe des Jods nicht mehr sofort verschwindet, wird mehrmals mit je etwa 50 ccm Wasser, dem etwas Natriumthiosulfat zugesetzt ist, gewaschen und kurz getrocknet. Nachdem die Hälfte des Äthers abdestilliert ist, wird das ausgeschiedene Krystallmehl abgesaugt, die restliche ätherische Lösung hinterläßt ein zähes bräunliches Öl. Die Krystalle zeigen nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 162°. Sie sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte und in der Wärme schwer löslich. Das Verhältnis zwischen der krystallinen und öligen Form des Esters ist meist 1:1, die Ausbeute nahezu quantitativ.

4.48 mg Sbst.: 10.04 mg CO₂, 1.90 mg H₂O.

C₂₄H₂₂O₁₀. Ber. C 61.20, H 4.71. Gef. C 61.11, H 4.74.

2.5-Bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-furan-dicarbonensäure-diäthylester-(3.4) (VIII).

5 g der krystallinen oder öligen Form des Dipiperonoylbernsteinsäureesters werden in 25 ccm Acetanhydrid gelöst und mit einem Tropfen konz. H₂SO₄ versetzt. Die Mischung wird 3 Stdn. auf dem Wasserbad gelinde erwärmt und nach dem Erkalten in reichlich Wasser eingegossen. Die abgeschiedene hellbraune Masse ergibt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 60-proz. Essigsäure harte glänzende Nadeln vom Schmp. 118°. Sie sind unlöslich in Wasser und verd. Natronlauge, von Eisessig oder Alkohol werden sie beim Erwärmen leicht gelöst; die Lösungen fluorescieren. Ausb. 4.5 g.

5.44 mg Sbst.: 12.69 mg CO₂, 2.160 mg H₂O.

C₂₄H₂₀O₉. Ber. C 63.69, H 4.45. Gef. C 63.62, H 4.44.

Durch Verseifung mit alkohol. Kalilauge erhält man die Dicarbonensäure als glänzende Nadeln vom Schmp. 234°.

Titration: 0.152 g Sbst. 7.7 ccm *n*₁₀-NaOH.

C₂₀H₁₂O₉. Äquivalentgew.: Ber. 198.5. Gef. 197.1.

Zur Darstellung des Anhydrids werden 0.5 g der Säure 10 Min. am Rückflußkühler mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid gekocht. Beim Erkalten fallen kanariengelbe Nadeln vom Zers.-Pkt. 277° (Block) aus.

5.119 mg Sbst.: 11.90 mg CO₂, 1.290 mg H₂O.

C₂₀H₁₀O₈. Ber. C 63.48, H 2.66. Gef. C 63.40, H 2.79.

Versuche zur Reduktion des Furankerns.

Zahlreiche Versuche wurden zur Hydrierung des Furankernes vorgenommen. Die katalytischen Methoden mit Pt- und Pd-Kontakten brachten bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel in der Wärme und bei geringem Überdruck keinen Erfolg. Ebenso wenig konnte mit Natrium und Alkohol oder amalgamierten Metallen eine H₂-Anlagerung erreicht werden.

Reduktion des Bis- α,α' -[3.4-methylenedioxy-benzoyl]-bernsteinsäureesters mit Aluminiumamalgam und anschließende H₂O-Abspaltung (vergl. VII, IX, X, XIII).

5 g der feingepulverten Substanz wurden in 350 ccm Alkohol mit 15 g Aluminiumamalgam mehrere Stunden auf dem Wasserbad bis zum vollständigen Zerfall des Al unter mehrmaliger Zugabe von wenig Wasser gekocht. Die Aufarbeitung ergab ein klares gelbes Öl. Ausb. 3.5—4 g.

4 g des erhaltenen Produktes wurden in 100 ccm absol. Methylalkohol gelöst und trockner Chlorwasserstoff bis zur Gewichtszunahme von etwa 5% eingeleitet. Es wurde 24 Stdn. gekocht und dann das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der braune Rückstand zeigte beim Anreiben mit Alkohol teilweise Krystallbildung, die Destillation (70—75°, Bad/0.2 mm) ergab 0.2 g derber weißer Krystalle vom Schmp. 133—134°. Gleich unbefriedigende Ausbeuten wurden bei Verwendung von Phosphoroxchlorid erhalten, mit dem das Öl mehrere Stunden in Xylol erhitzt wurde.

5.075 mg Sbst.: 11.752 mg CO₂, 2.360 mg H₂O.

C₂₄H₂₄O₉. Ber. C 63.13, H 5.30. Gef. C 63.41, H 5.20.

Hydrierung von *l*-Asarinin mit Palladium.

Das *l*-Asarinin wurde aus Asarum Blumei Duch nach der Angabe von Huang-Milon²⁾ durch Extraktion mit heißem Petroläther gewonnen. Die Ausbeute entsprach den Angaben dieses Autors.

Eine Lösung von 1 g *l*-Asarinin in 50 ccm Eisessig wurde unter Verwendung von 1 g Palladiumkohle als Katalysator 2 Stdn. unter Schütteln hydriert, wobei 140 ccm, entsprechend 2 Mol. H₂, aufgenommen wurden. Das Filtrat wurde im Vak. zur Trockne gebracht und mit 10 ccm *n*/₂-alkohol. Lauge 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Es wurde mit HCl auf Lackmus neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Rückstand erstarrte nach einigen Stunden zu einer mit zarten Nadeln durchsetzten Masse. Zur Reinigung eignete sich das Ausfällen der konz. ätherischen Lösung mit Petroläther (Sdp. 50—70°), wobei harte Drusen und feine Nadelchen vom Schmp. 101—103° erhalten wurden. Nach wiederholtem Umfällen stieg der Schmp. auf 103—104°. Ausb. 0.5 g reines krystallines Produkt und 0.2 g sirupöses, nicht krystallisierbares Material.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs ergab 2 OH-Gruppen. Die Mikrohydrierung von *l*-Asarinin nach Weygand und Werner (Journ. prakt. Chem. 149, 330 [1937]) zeigte in Eisessig mit Platinoxid einen Verbrauch von 8 Mol. H₂ an.

5.073 mg Sbst.: 12.480 mg CO₂, 2.770 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₆. Ber. C 67.01, H 6.19. Gef. C 67.11, H 6.10.

[α]_D²⁰: +29.8 (in Chloroform; 7.214 %).

7.20 mg Sbst.: 0.96 ccm CH₄ (18°/754 mm). Ber. OH 9.5, gef. 9.1.

Mikrohydrierung: 4.120 mg *l*-Asarinin 2.225 ccm H₂ (18°/762 mm), 3.66 mg *l*-Asarinin 1.93 ccm H₂ (21°/758 mm). Doppelbindungszahl: 8.05, 7.90.

Hydrierung von *d*-Sesamin.

0.2 g *d*-Sesamin wurden, wie im voranstehenden angegeben ist, katalytisch reduziert und aufgearbeitet. Es wurden 25 ccm Wasserstoff aufgenommen. Der zähe, ätherische Rückstand, 150 mg, zeigte nach dem Animpfen mit Dihydrocubebin spontane Krystallisation. Nach vorsichtigem Auswaschen mit Äther-Petroläther wurden fast rein weiße Nadeln vom Schmp. 103—104° erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit Dihydrocubebin (Schmp. 104°) zeigte keine Depression. Die geringe zur Verfügung stehende Menge erlaubte keine exakte Bestimmung der spezif. Drehung, es wurde in Chloroform Linksdrehung von etwa -30° festgestellt.

Einwirkung von Überjodsäure auf Tetrahydroasarinin.

23.7 mg Sbst. wurden in 6 ccm Alkohol gelöst und mit 5 ccm Perjodsäure¹³⁾ versetzt. Daneben wurde ein Blindversuch unter den gleichen Bedingungen angesetzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen wurde zurücktitriert.

Hauptvers.: 61.3 ccm n_{10} -Thiosulf. Blindvers.: 61.2 ccm n_{10} -Thiosulf. Daraus folgt, daß die beiden alkohol. Hydroxyle nicht benachbart stehen, also kein α -Glykol vorliegt.

Dihydrocubebin.

Eine Lösung von 1 g Cubebin in 50 ccm Alkohol und 100 ccm Äther wurde mit 5 g Aluminiumamalgam¹⁴⁾ 12 Stdn. auf dem Wasserbad unter häufigerem Zusatz von wenig Wasser erwärmt. Das Filtrat wurde bis auf 10 ccm eingengt. Nach 12-stdg. Stehenlassen im Eisschrank schieden sich weiße Krystallnadeln aus (0.7 g) vom Schmp. 99—101°. Umlösen aus Alkohol brachte keine Erhöhung des Schmelzpunktes. Zur Reinigung wurde darauf die beim Tetrahydroasarinin bewährte Fällungsmethode mit Äther-Petroläther herangezogen. Das Dihydrocubebin wurde so in farblosen zarten Büscheln und Nadelchen vom Schmp. 104° erhalten.

4.271 mg Sbst.: 10.540 mg CO₂, 2.360 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₆. Ber. C 67.01, H 6.19. Gef. C 67.31, H 6.18.

$[\alpha]_D^{25}$: -30.6° (in Chloroform; 3.620 %).

Versuche zur Darstellung des Racemats aus *d*-Tetrahydroasarinin und *l*-Dihydrocubebin.

Gleiche Gewichtsmengen der beiden Komponenten wurden in wenig Alkohol gelöst und im offenen Gefäß der Krystallisation überlassen. Nach Verdunstung des Alkohols wurde der ölige zähe Rückstand allmählich krystallin. Er zeigte nach dem Auswaschen mit Petroläther bei etwa 80° Sintern und Trübung und zwischen 90 und 93° unscharfes Schmelzen. Gleiche Erscheinungen wurden bei Verwendung anderer Lösungsmittel zur Darstellung des Racemats beobachtet. Auch die Destillation beider Körper führte zu keinem scharf schmelzenden Produkt. Die Lösungen waren in allen Fällen optisch inaktiv.

¹³⁾ Dargestellt nach Jackson, Journ. Amer. chem. Soc. **1937**, 998.

¹⁴⁾ Nach F. Hahn, B. **57**, 671 [1924].