

Es bleibt somit eine Differenz von 9,38%, welche wesentlich auf Rechnung der organischen Extraktivstoffe (Gerbsäure) und vorhandenen Kohlensäure kommen.

Rechnet man die erhaltenen Zahlen auf eine Tinte um, welche frei ist von den zufälligen Verunreinigungen (wie Kupferoxyd, Sand, Gips) oder den unwesentlichen Bestandteilen (wie Wasser), so erhält man folgende Zusammensetzung:

65,30% brennbare Materie, unlöslich in Säure und Wasser, hauptsächlich Ruß mit 13 % aromatischem Harz (vom Gewicht der Tinte).

9,40% Eisenoxyd (mit Verunreinigung an Tonerde und Phosphorsäure).

25,30% (durch Differenz bestimmt) im wesentlichen bestehend aus organischen Extraktivstoffen, darunter Gerbsäure.

Sa. 100,00%.

Arbeiten aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der
Firma J. D. Riedel, Aktiengesellschaft Berlin.

Beiträge zur Kenntnis der Kawawurzel.

Von Dr. E. Winzheimer.

(Eingegangen den 9. V. 1908.)

In der Einleitung zu seiner Monographie „Ueber Piper methysticum (Kawa)“¹⁾ spricht L. Lewin die Hoffnung aus, daß seine über sehr lange Zeit sich ausdehnende Arbeit die Inaugurierung einer medikamentösen Verwendung der Kawa und deren isolierten wirksamen Bestandteile, der Kawaharze bedeuten und den Anstoß zu einer erneuten Kultur dieses des sorgfältigen Anbaues würdigen Gewächses geben möge. Diese Erwartung des Berliner Pharmacologen erfüllte sich, als S. B o s s und wir eine Lösung der reinen Kawaharze in feinstem ostindischen Santelöl als Antigonorrhoeicum unter dem Namen G o n o s a n in die Therapie einführten, und der außerordentliche Erfolg, den die Gonosanthérapie schon in wenigen Jahren erzielte, hat die Richtigkeit der Lewin'schen Prognose bestätigt.

¹⁾ Berlin 1886, Verlag von Aug. Hirschwald.

Es erschien uns daher gerechtfertigt, die chemische Untersuchung der Kawawurzel, die schon 1860 von Cuzent¹⁾ und gleichzeitig von O'Rourke und Goble²⁾ begonnen war, wieder aufzunehmen.

Goble³⁾ gibt die Zusammensetzung der Kawawurzel wie folgt an: 15% Wasser; 2% Harz; 1% Methysticin; 4% Aschenbestandteile; 3% gummöse, in Wasser lösliche Substanzen; 49% Stärke; 26% Cellulose.

Nach Cuzent soll auch ein ätherisches Oel von blaßgelber Farbe und wenig Gerbsäure in der Wurzel enthalten sein.

1874 fanden Noeltig und Kopp³⁾ neben dem Methysticin noch eine zweite krystallisierte Substanz; Lewin bestätigte 1886 diesen Befund und nannte die Verbindung Yangonin.

1889 berichtete Lavialle⁴⁾ über ein Alkaloid, Kawain genannt, das er aus der Kawawurzel isolieren konnte.

Die erste eingehendere chemische Untersuchung eines Bestandteiles der Kawawurzel und zwar des Methysticins verdanken wir Pomeranz⁵⁾ 1888 und 1889; es wird weiter unten auf diese Arbeit zurückzukommen sein.

1903 berichteten wir auf der Naturforscher-Versammlung in Cassel⁶⁾ kurz über die Resultate unserer eigenen Untersuchungen, soweit sie damals durchgeführt waren, und ließen in unseren Berichten 1904 und 1905 weitere kleine Mitteilungen folgen. Die Untersuchungen sind inzwischen von uns fortgesetzt worden, und es soll in folgendem über das nunmehr vorliegende Material zusammenfassend berichtet werden.

Die früheren Untersucher der Kawawurzel erschöpften diese in fein gepulvertem oder gemahlenem Zustande mit 80% igem bis absolutem Alkohol, destillierten von der filtrierten Lösung den Weingeist ab und zerlegten das zurückbleibende Extrakt durch Abpressen auf Ton oder Filtrierpapier in Harz und feste Bestandteile, welche sie wiederholt aus Spiritus umkrystallisierten. Da nach einer Angabe O'Rourke's das Harzgemisch, von ihm Kawin genannt, in zwei Harze zerlegbar sein sollte, versuchte Lewin die

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 3 Serie, Bd. 39, S. 202; Compt. rend. Bd. 52, S. 205.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Serie, Bd. 37, S. 19; Compt. rend. Bd. 50, S. 598.

3) Le Monit. scientif. 1874, S. 920.

4) vgl. Pharm. Zeitung 1889, S. 131.

5) Monatshefte für Chemie 9, 863; 10, 783.

6) vgl. Pharm. Zeitung 1903, S. 670.

Trennung dieser Harze auch dadurch zu erreichen, daß er die Kawawurzel zunächst mit warmem Petroläther auszog; er bezeichnete diesen petrolätherlöslichen Teil des Harzgemisches als α -Harz, den in der Wurzel verbliebenen, aber mit Alkohol extrahierbaren Teil als β -Harz.

Wir schlossen uns zunächst diesem Verfahren an.

Extraktion der Kawawurzel.

a) Mit Petrolbenzin: 5 kg zerstoßene Kawawurzel wurden im Perkulator dreimal mit je 5 kg Petrolbenzin ausgekocht. Die vereinigten Lösungen waren gelb gefärbt und besaßen eine lebhafte gelb-grüne Fluorescenz. Beim Erkalten und längeren Stehen schieden sich 14,8 g weichflüssiges Harz von braungelber, in dünner Schicht grüngelber Farbe und angenehm aromatischem Geruche aus. Die hiervon abgegossene Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 30,8 g Harz von etwas dunklerer Farbe. Es wurden also $45,6 \text{ g} = 0,91\%$ der Wurzel an α -Harz erhalten.

b) Mit Spiritus von 90 Vol.-pCt.: Die mit Petrolbenzin nahezu erschöpfte Wurzel wurde nunmehr sechsmal mit je 10 kg halbdenaturiertem Spiritus von 90 Vol.-pCt. je 5 Stunden hindurch im Perkulator extrahiert. Die filtrierten Lösungen waren rotbraun gefärbt und zeigten lebhafte grüne Fluorescenz. Die ersten drei Extraktionen wurden vereinigt; der Spiritus wurde bis auf die Hälfte des Volumens abdestilliert; beim mehrtägigen Stehen im Eisschrank schieden sich aus der konzentrierten Lösung harte, an den Enden keilförmig zugespitzte, braune Yangoninkrystalle (5 g) ab. Das Filtrat hiervon wurde soweit als angängig durch Destillation vom Spiritus befreit und der Rückstand, solange als noch Krystallisation stattfand, im Eisschrank stehen gelassen. Es konnten noch 68 g eines gelben krystallinischen Pulvers abgesaugt werden. Die übrigbleibende dunkelbraune, dickflüssige Lösung wurde alsdann, so gut es anging, auf dem Dampfbade vom Spiritus befreit und der Rückstand mit einer reichlichen Menge Aether aufgenommen. Eine kleine Menge (7 g) Krystallpulver blieb ungelöst und wurde abfiltriert; die Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Aethers 200 g β -Harz.

In gleicher Weise wurden der vierte bis sechste Spiritusauszug verarbeitet: der 4. und 5. ergaben gemeinsam 5,2 g krystallisierte Substanz und 13,7 g β -Harz, der 6. Auszug lieferte 3,5 g Krystallgemisch und 6 g β -Harz.

Die 5 kg Kawawurzel enthielten also:

$$\left. \begin{array}{l} 45,6 \text{ g } \alpha\text{-Harz} \dots\dots = 0,91\% \\ 219,7 \text{ ,, } \beta\text{-Harz} \dots\dots = 4,39 \text{ ,,} \\ 88,7 \text{ ,, Kristallgemisch} = 1,77 \text{ ,,} \end{array} \right\} 265,3 \text{ g } (\alpha + \beta)\text{-Harz} = 5,3\%.$$

Das Verhältnis von α -Harz : β -Harz wäre hiernach etwa = 1 : 5.

Will man von einer Trennung des Harzgemisches in α - und β -Harz absehen, so extrahiert man die Kawawurzel von vornherein mit Spiritus. Für die Gonosanfabrikation wird das aus dem Spiritextrakt isolierte Harzgemisch noch einer hier nicht näher zu schildernden Reinigung unterworfen; der nicht harzige Teil des Spiritextraktes, die sogen. Betriebsrückstände (durchschnittlich 1,56% der Wurzel), enthält alsdann die übrigen Bestandteile der Kawawurzel, mit Ausnahme der Polysaccharide (Stärke, Gummi, Cellulose) und der anorganischen Salze, die in dem Wurzelpulver zurückbleiben.

Trennung des Harzgemisches in α - und β -Harz.

In oben beschriebener Weise gewonnenes Kawaharz wurde zunächst in $1\frac{1}{2}$ —2 Gewichtsteilen Aether gelöst und 24 Stunden stehen gelassen. Hierbei schied sich eine geringe Menge (6—7%) krystallinisches Pulver aus. Nach dem Abfiltrieren dieses Pulvers wurde der Aether abdestilliert und seine letzten Anteile im Vakuum entfernt. 120 g des so vorgereinigten Harzgemisches wurden mit der gleichen Gewichtsmenge erbsengroßer Bimssteinstückchen gemengt und in einem aus einer Saugflasche und einer Kochflasche zusammengebauten, kontinuierlich arbeitenden Apparate viele Tage hindurch mit warmem Petrolbenzin extrahiert. Am Schluß eines jeden Tages wurden die Extrakte dem Apparate entnommen, die Auszüge von je 6 Tagen vereinigt und durch Destillation sowie im Vakuumexsikkator vom Petrolbenzin befreit. Die Extraktion wurde solange fortgesetzt, bis die Ausbeuten der letzten drei Tage nur noch je 2—3 g betrugen. Die petrolätherlöslichen Fraktionen wogen 24 g; 10,3 g; 16,5 g; 29,9 g; Sa. 80,7 g. Der Rest wurde den Bimssteinstückchen mittels Aether entzogen und betrug 39 g.

Die einzelnen Fraktionen unterschieden sich durch Farbe und Konsistenz; während die beiden letzten Braunfärbung zeigten, waren die ersten drei mehr grünlich braun; die mittleren Fraktionen waren besonders dickflüssig. Nach mehrmonatiger Aufbewahrung in Stöpselgläsern waren die Unterschiede besonders deutlich: Fraktion 1 war unverändert im Aussehen geblieben, 2 war fast völlig zu einer hellgrüngelben Masse erstarrt, 3 hatte ebenfalls reichlich

krystallisierte Teilchen ausgeschieden, ebenso die beiden letzten braunen Fraktionen. Da diese Ausscheidungen in Aether wenig löslich sind, wurden sie durch Aufnehmen der einzelnen Fraktionen mit wenig Aether abgetrennt. So wurden im ganzen 11 g eines gelblichen, krystallinischen Pulvers isoliert, das bei 75—95° schmilzt und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter, bald in Orange übergehender Farbe löst. Durch alkoholisches Kali wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig verseift; es enthält somit kein Yangonin. Die entstandene Säure löst sich leicht und völlig in Aether, enthält also keine Methysticinsäure, das Verseifungsprodukt des Methysticins; sie krystallisiert aus heißem Alkohol in gelblichen, weichen Nadelchen, die bei 168—169° unter Zersetzung schmelzen und mit konzentrierter Schwefelsäure eine blutrote Färbung geben.

Ob zwischen den einzelnen Harzfraktionen, abgesehen von ihrem verschiedenen Gehalt an krystallisierter Substanz, tiefergehende Unterschiede bestehen, soll insbesondere durch die Bestimmung der Konstanten, wie Ester-, Verseifungs-, Methoxylzahl u. a. festgestellt werden; im äußeren Aussehen sind sie nach Entfernung der Krystallausscheidungen kaum noch verschieden.

Bei der fraktionierten Ausschüttelung einer ätherischen Lösung des Kawaharzgemisches nach dem von Tschirch eingeführten Verfahren wurden aufgenommen:

von Weinsäure	0,225 %	Alkaloid	
„ Bisulfit	0,125 „		
„ Ammoniumkarbonat	1,000 „	} = 23 % Säuren	
„ Natriumkarbonat	8,500 „		
„ Kalilauge	13,500 „		

Während der auf viele Tage sich erstreckenden Ausschüttelungen schieden sich allmählich insgesamt 17% als gelbliche Nadeln aus, die jedesmal abfiltriert wurden. Sie sind neutralen Charakters (Resene) und werden durch alkoholische Kalilauge leicht verseift; wahrscheinlich sind sie identisch mit den aus den Petrolätherfraktionen erhaltenen krystallinischen Ausscheidungen.

Der übrige noch im Aether befindliche Teil des Harzgemisches besteht ebenfalls aus Harzestern (Resenen), so daß die Gesamtmenge derselben gegen 77% beträgt.

Das zuerst von Lavialle aufgefundene Kawaalkaloid wurde auch direkt aus der Wurzel erhalten, als diese im Gemisch mit Kalk mit Chloroform extrahiert und die Chloroformlösung mit

Weinsäure ausgeschüttelt wurde; mittels Ammoniak und Aether isoliert, stellte es eine rötlich gelbe, penetrant riechende, stickstoffhaltige Flüssigkeit dar, die ein in gelben Nadelchen krystallisierendes Pikrat lieferte. Die Ausbeute an diesem Alkaloid betrug 0,22⁰/₀₀ der Wurzel.

Das Vorkommen eines ätherischen Oeles konnte nicht bestätigt werden; die Reaktionen auf Gerbsäure fielen undeutlich aus.

Zerlegung der „Betriebsrückstände“.

Diese Rückstände bilden im lufttrockenen Zustand ein gelbbraunes, teils amorphes, teils krystallinisches Pulver von angenehm aromatischem Geruch, das bei etwa 100⁰ zu schmelzen beginnt und bei ungefähr 150⁰ unter Aufschäumen völlig geschmolzen ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit prächtig karmoisinroter Farbe, die bald in Karminrot, dann in Rotbraun übergeht; von warmer Salpetersäure 1,153 wird es mit zitronengelber Farbe gelöst. Von Essigäther, Aceton und Benzol wird es leicht aufgenommen bis auf einen dunkelbraunen amorphen Rückstand, der in Alkalien löslich und durch Säuren wieder fällbar ist, also eine amorphe Säure enthält. Auch von Wasser wird dieser Rückstand zum Teil gelöst; die Lösung schmeckt süß, reduziert schon bei gewöhnlicher Temperatur alkalische Kupfer- und Silberlösung und gibt mit Bleizucker und Bleiessig Niederschläge. In diesen reduzierenden Substanzen war von uns schon früher die Gegenwart von Traubenzucker¹⁾ durch sein Osazon nachgewiesen und in den Bleifällungen waren zwei Glykoside²⁾ erkannt worden.

Da die Menge dieser Betriebsrückstände durchschnittlich 1,65% beträgt, so sind die alkohollöslichen Bestandteile der Wurzel in diesen Rückständen bis auf das 60 fache angereichert, und der Umstand, daß dieses Material uns in beliebiger Menge zur Verfügung stand, hat uns manche Schwierigkeiten überwinden helfen, die den früheren Untersuchern entgegengetreten waren.

Zwecks Isolierung der verschiedenen Substanzen wurde in folgender Weise verfahren:

1 kg Rückstand wurde mit 2 kg Wasser bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, über Nacht stehen gelassen, dann ohne Schwierigkeit auf Leinwand abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das Digerieren wurde noch zweimal mit je 1 kg Wasser wiederholt und die nur noch schwach gefärbten

¹⁾ Pharm. Zeitung 1903, S. 670.

²⁾ Riedel's Berichte 1905, S. 52.

und schwach reduzierenden Filtrate wurden mit dem ersten, rotbraun gefärbten und stark reduzierenden vereinigt. Aus diesem gegen Lackmus deutlich sauer reagierenden, wässerigen Auszug wurde mittels Bleizucker das Glykosid I und aus dem Filtrat hiervon das Glykosid II mittels Bleiessig gefällt. Bezüglich der weiteren Verarbeitung dieser Niederschläge auf die reinen Glykoside verweisen wir auf den bezüglichen Aufsatz in Riedel's Berichten 1905.

Der in Wasser unlösliche Teil des Rückstandes betrug nach dem Trocknen 680 g. Er wurde nun mit 2 kg 5% iger Sodalösung digeriert, nach dem Stehen über Nacht abgenutscht und in gleicher Weise noch einmal mit 1 kg Wasser behandelt; das Auswaschen wurde solange fortgesetzt, bis das anfangs dunkelbraune Filtrat nur noch hellgelb gefärbt war. Durch Uebersättigen der vereinigten alkalischen Auszüge mit Salzsäure wurden 41,5 g (= 4,15% des Betriebsrückstandes) einer in Wasser unlöslichen Säure in Form eines dunkelbraunen amorphen Pulvers erhalten. Bei anderen Ansätzen wurde diese amorphe Säure in Ausbeuten bis zu 5% erhalten. Es scheint, als ob diese Säure zu den Glykosiden der Kawawurzel in Beziehung steht und ein Spaltprodukt derselben darstellt, da sich die Glykoside bei unvorsichtigem Eindampfen ihrer wässerigen Lösungen, besonders wenn die ursprünglich vorhandene saure Reaktion nicht beseitigt wird, sich unter Abscheidung einer Säure von gleichem Aussehen zersetzen.

Der in Wasser und in Soda unlösliche Teil des Betriebsrückstandes betrug nach dem Trocknen nunmehr 620 g, d. h. 62% desselben; es sei bemerkt, daß bei Verarbeitung anderer Chargen die Ausbeuten sich zwischen 59 und 66% bewegten. Das Material, ein feines, helles, sandfarbenes Pulver, wurde jetzt in 2,5 kg schwach siedendem Aceton gelöst, noch warm im Heißwassertrichter durch ein Faltenfilter filtriert und der letzte, nur langsam filtrierende Teil auf Leinwand abgesaugt. Der Rückstand samt den Filtern wurde noch einmal mit 0,5 kg warmem Aceton ausgezogen, abgesaugt und mit etwas Aceton nachgewaschen. Das etwas getrübbte Filtrat wurde im Warmwassertrichter blank filtriert und mit dem ersten in einem 5 l-Kolben vereinigt. Der acetonunlösliche, im feuchten Zustand schmierige Rückstand war nach dem Trocknen ein hellbraunes, mit Wurzelteilen untermischtes Pulver und betrug 31 g.

In der dunkelbraun gefärbten Acetonlösung begann schon während des Filtrierens die Krystallisation; die fertig filtrierte Lösung wurde deshalb am Rückflußkühler noch einmal erwärmt und dann 36 Stunden der ungestörten Krystallisation überlassen. Es schieden sich die für rohes Yangonin charakteristischen, glänzend

gelbbraunen, spitz rhombischen Krystalle aus, die nach dem Abgießen der überstehenden Lösung in einen zweiten 5 l-Kolben abgesaugt und mit wenig Aceton nachgewaschen wurden. Die Menge dieser Fraktion I betrug 63,5 g, der Schmelzpunkt lag bei 152—154°, die schwefelsaure Lösung war orange gefärbt, die Krystalle waren also fast reines Yangonin.

Von der Acetonlösung wurden nun 1,6 kg, also etwa die Hälfte des Acetons abdestilliert; über Nacht setzten sich in reichlicher Menge weiche, sandfarbene Nadeln ab, die nach dem Abgießen der Flüssigkeit mit etwas frischem Aceton übergossen, dann abgesaugt und mit wenig Aceton gewaschen wurden. Diese Fraktion II wog 115,5 g, schmolz zwischen 128 und 135° und stellt demnach Rohmethysticin dar; es war untermischt mit wenigen Yangoninkryställchen, die mühelos ausgelesen werden konnten.

In der Acetonlösung setzten sich bald nach dem Abgießen von Fraktion II, wohl infolge der Erschütterung, schöne Lichtreflexe gebende, kleine Kryställchen von Yangonin an der Wandung des Kolbens ab. Nach Zugabe des vom Auswaschen herrührenden Acetons wurde durch Erwärmen wieder völlige Lösung herbeigeführt und 24 Stunden der ungestörten Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden in der oben geschilderten Weise isoliert. Diese Fraktion III betrug 12 g und gab sich durch ihren Schmelzpunkt als fast reines Yangonin zu erkennen.

Die Acetonlösung, zu der durch die Operationen des Auswaschens etwa 300 g frisches Aceton hinzugekommen waren, wurde nunmehr durch Abdestillieren von 1,3 kg Aceton konzentriert. Die innerhalb 24 Stunden sich ausscheidende Fraktion IV wurde in gleicher Weise isoliert; sie betrug 86 g, schmolz bei 115—130° und bildete weiche, wenig gefärbte Nadeln von Rohmethysticin, die mit unbedeutenden Mengen von Yangoninkryställchen untermischt waren.

Aus der Lauge schied sich sogleich nach dem Abgießen ein gelbliches, fein krystallinisches Pulver aus, das, 16,5 g betragend, bei 145—148° schmolz; diese Fraktion V besteht also aus etwas weniger reinem Yangonin.

Das von dieser Fraktion erhaltene Filtrat wurde etwas konzentriert und mehrere Tage der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedene, sandfarbene, krümelige Masse, Fraktion VI im Gewicht von 150 g, schmolz von 108—120°, färbte sich mit Schwefelsäure karmoisinrot wie das Methysticin und besteht hauptsächlich aus einem Gemisch von Methysticin mit einem ihm nahestehenden, bisher noch nicht aufgefundenen Körper, den wir vorläufig als Pseudo-Methysticin bezeichnen wollen.

Das Filtrat von dieser Fraktion VI, das keine Neigung zur Krystallisation mehr zeigte, wurde auf dem Dampfbad vom Aceton befreit, die zurückbleibende dunkelbraune Schmiere mit 200 ccm heißem Methylalkohol aufgenommen und im verschlossenen Kolben mehrere Wochen der Krystallisation überlassen. Es setzte sich am Boden ein harter Krystallkuchen ab, der im Mörtel zerrieben, dann abgesaugt und einige Male mit eiskaltem Methylalkohol, der bald farblos ablief, nachgewaschen wurde. Die erhaltene gelbbraune, krümelige Masse, Fraktion VII, betrug 60 g, schmolz bei 95—105° und wurde als rohes ψ -Methysticin betrachtet.

Aus der jetzt vorhandenen Lauge konnten keine weiteren krystallisierten Anteile mehr erhalten werden. Nachdem der Methylalkohol auf dem Dampfbad entfernt worden war, blieb ein dunkelbrauner, zäher Sirup zurück, der auch trotz wiederholten Durchknetens mit Wasser zwecks vollständiger Entfernung des Methylalkohols innerhalb mehrerer Wochen nicht erstarrte. Bei wiederholtem Durcharbeiten mit reichlichen Mengen Aether wurde ein Teil von letzterem aufgenommen; die gelb gefärbte Aetherlösung, mit Natriumsulfat getrocknet, hinterließ 20,5 g einer gelbbraunen, zähen Harzmasse, die den charakteristischen Geruch und die anästhesierenden Eigenschaften der Kawaharze besaß. Der vom Aether nicht gelöste, größere Teil des dunkelbraunen Sirups, ca. 50 g, erstarrte nunmehr bei längerem Stehen im evakuierten Exsikkator und bildete zerrieben ein dunkelbraunes, zusammenbackendes Pulver, das bei der kalten Verseifung mit alkoholischem Kali eine Säure von ähnlichem Aussehen lieferte.

Die weitere Zerlegung der Krystallfraktionen, die zusammen 509,5 g wogen, wurde in folgender Weise durchgeführt:

Fraktion VII, im Gewicht von 60 g und vom Schmp. 95—105°, also zum größten Teil wohl aus ψ -Methysticin bestehend, wurde in heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und von einer kleinen Menge dunkelbrauner Flocken abfiltriert. Beim Erkalten und mehrstündigen Stehen krystallisierten 52 g hell sandfarbene, zwischen 100 und 113° schmelzende Kryställchen aus: gereinigtes ψ -Methysticin. Die gelb gefärbte Lauge wurde auf dem Dampfbad vom Tetrachlorkohlenstoff befreit, die zurückbleibende gelbe und etwas weiche Masse mit heißem Essigäther aufgenommen und von wenigen gelben Flocken abfiltriert; beim Erkalten schieden sich zunächst noch gelbe Flocken ab, aus der hiervon filtrierten Lösung dann langsam 0,5 g Yangonin. Der in der Lauge verbleibende Rest wurde vorläufig nicht weiter berücksichtigt.

Fraktion VI, vom Schmp. 108—120° und 150 g betragend, wurde mit 500 ccm heißem Methylalkohol aufgenommen; während einiger Stunden ruhigen Stehens krystallisierten wenig gefärbte, gleichmäßige Nadeln aus, über denen sich bereits einige gelbliche, plattenförmige Kryställchen zu lagern begannen. Ehe sich letztere weiter vermehrten, wurde die Lauge abgegossen, die Krystallmasse mit etwas Methylalkohol übergossen, abgesaugt und mit kaltem Methylalkohol gut nachgewaschen. Es waren 60 g sandfarbene Nadeln vom Schmp. 125—133°, also Rohmethysticin.

In der Lauge schritt die Krystallisation bereits weiter fort; sie wurde mit der methylalkoholischen Waschflüssigkeit vereinigt, durch Erwärmen völlige Lösung hergestellt und über Nacht der Krystallisation überlassen. Es krystallisierten 38 g in Gestalt brauner Platten vom Schmp. 102—115° aus: gereinigtes ψ -Methysticin. Aus der auf die Hälfte bis ein Drittel ihres Volumens konzentrierten Lauge wurden noch 18,5 g gereinigtes ψ -Methysticin von gleichem Aussehen und gleichem Schmelzpunkt gewonnen.

Der nach Eindampfen der hiervon erhaltenen Lauge verbleibende bräunlich gelbe und ein wenig schmierige Rückstand (23 g) wurde als Laugenrest VI bezeichnet und später weiter verarbeitet.

Fraktion V und ebenso III und I sind bereits fast einheitliches Yangonin; sie bedürfen keiner weiteren Zerlegung, sondern nur einer endgültigen Reinigung.

Die Fraktionen II und IV bilden, abgesehen von dem aus Fraktion VI schon erhaltenen Teil, das Material für die Gewinnung des Methysticins; sie wurden einer wiederholten systematischen Krystallisation aus Aceton unterzogen. Es wurde zunächst Fraktion II, 155,5 g vom Schmp. 128—135°, mit 600 ccm Aceton und etwas Blutkohle eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann im Warmwassertrichter blank filtriert; es krystallisierten 67,5 g nur noch wenig gefärbte Nadeln von Methysticin aus, die, von 130° an erweichend, bei 132—135° schmolzen. Aus der mit dem Wascheton vereinigten Lauge wurde nun Fraktion IV, 86 g vom Schmelzpunkt 115—130°, in gleicher Weise unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert und fast farblose Prismen von Methysticin erhalten, vermischt mit hellgelben derben Yangoninkrystallen. Durch Auslesen wurde dieses Gemisch zerlegt in 57 g Methysticin vom Schmelzpunkt 125—137° und 5,5 g Yangonin. Die auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingeengte Acetonlauge lieferte ein ähnliches Krystallgemisch, das sich durch Auslesen in 37,5 g Methysticin vom Schmp. 123—130° und 6,5 g Yangonin zerlegen ließ. Die so gewonnenen Mengen Methysticin wurden zusammen mit dem aus Fraktion VI erhaltenen

noch einmal einer fraktionierten Krystallisation aus 5 Volumteilen Aceton unter Zusatz von Blutkohle unterworfen und gegen Schluß auch die Laugenreste aus den Fraktionen VII, VI, II und IV hinzugenommen. Es wurden hierbei noch 13,5 g Yangonin abgeschieden und das Methysticin als fast farblose, glasglänzende, harte Prismen in drei Fraktionen von 142, 20 und 31,5 g gewonnen, die bei 132 bis 140°, bzw. 136—137° und 125—130° schmolzen. Der aus den letzten Laugen gewonnene, niedrig schmelzende Teil von 63,5 g wurde als Roh- ψ -Methysticin angesehen.

Die Ausbeute an diesen drei krystallisierten Substanzen aus 1 kg Betriebsrückstand betrug also:

118,0 g Yangonin	= 11,8 % d. Rückst., bez. 0,184%	} der Kawa- wurzel
193,5 „ Methysticin	= 19,35 „ „ „ 0,301 „	
172,0 „ ψ -Methysticin	= 17,2 „ „ „ 0,268 „	
Sa. 483,5 g	= 48,35% d. Rückst., bez. 0,753%	

Ehe in dem Aceton das geeignetste Trennungsmittel für das in den Betriebsrückständen enthaltene Krystallgemisch erkannt und das aus solchen Lösungen stattfindende wechselweise Auskrystallisieren von Yangonin und Methysticin gefunden wurde, waren neben dem Essigäther auch seltener benutzte Lösungsmittel wie Phenol, Acetessigester (dieser wegen seiner konstitutiven Verwandtschaft mit dem Methysticin), Dichlorhydrin und Epichlorhydrin versucht worden. Wenn auch die Ergebnisse nicht befriedigen konnten, so hatten diese Krystallisationsversuche doch das Gute, daß hierbei die Gegenwart eines dritten krystallisierten Körpers von größerer Löslichkeit und niedrigerem Schmelzpunkt erkannt und so das ψ -Methysticin aufgefunden wurde. Ueberraschen muß es jetzt, daß das Yangonin 14 Jahre später als das Methysticin entdeckt wurde, obwohl es in den meisten Lösungsmitteln schwerer löslich ist und ein bedeutender Teil von ihm stets zuerst und nur wenig verunreinigt auskrystallisiert.

Will man auf die Isolierung der Glykoside und der amorphen Säure verzichten, so kann die Gewinnung der drei krystallisierten Verbindungen dadurch vereinfacht werden, daß man den Betriebsrückstand sogleich mit der zweifachen Gewichtsmenge Aceton auskocht, warm filtriert und den ungelösten Teil noch einmal mit der einfachen Menge Aceton erschöpft. Auch hier krystallisiert aus den vereinigten Lösungen zunächst etwa die Hälfte des Yangonins (5,6% des in Arbeit genommenen Materials) in glänzend braunen, harten Rhomboedern aus. Der ganze Rest des Krystallgemisches (44%) fällt nach Abdestillieren von $\frac{4}{5}$ des angewandten Lösungs-

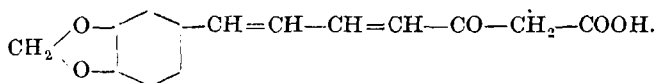
mittels beim Erkalten und mehrstündigen Stehen nieder, während der in der Lauge verbleibende dunkle Sirup keine krystallisierende Substanz mehr abgibt. Das hellsandfarbene Krystallgemenge wird dann mit 5 Volumteilen Aceton in Lösung gebracht und in der oben geschilderten Weise systematisch durchfraktioniert oder, wenn es nur auf die möglichst schnelle Gewinnung des Yangonins ankommt, dem bereits in Riedel's Berichten 1904 skizzierten Verseifungsverfahren unterworfen, das in verbesserter Form folgendes ist: 1 Teil des feingepulverten und gesiebten Krystallgemisches wird in 4 Teilen 5—6% igem alkoholischen Kali verteilt, unter öfterem Schütteln oder besser unter Benutzung eines Rührwerkes 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann durch Zusatz des doppelten Volumens Wasser das ausgeschiedene Kaliumsalz in Lösung gebracht. Nach dem Absaugen auf Leinwand wird der hellgelbe, feinkrystallinische Rückstand zunächst mit 50%igem Spiritus, dann mit Wasser ausgewaschen; er ist nur in geringem Maße verunreinigtes Yangonin. Aus dem alkalischen Filtrat fällt Essigsäure die Methysticinsäure, das Verseifungsprodukt des Methysticins und ψ -Methysticins. Früher hatten wir empfohlen, den größeren Teil des Spiritus auf dem Dampfbade zu verjagen; es ist vorteilhafter, dies zu unterlassen, da alkoholische Kalilauge in der Wärme einen Teil der Methysticinsäure in das alkaliunlösliche Methysticol überführt, letzteres hierbei auch stark verschmiert, andererseits die Methysticinsäure bei Abwesenheit von Alkohol in Alkali weniger löslich ist.

Methysticin.

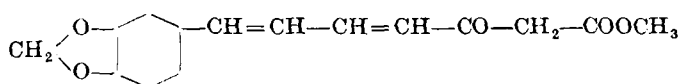
Das chemische Verhalten des Methysticins ist bereits von P o m e r a n z¹⁾ studiert worden. Er erhielt diese Verbindung, als er das aus dem konzentrierten alkoholischen Auszug der Kawawurzel beim Abkühlen sich niederschlagende, feste Substanzgemisch mehrmals aus 70% igem Spiritus unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte, in Form blendend weißer, seidenglänzender, geruch- und geschmackfreier, prismatischer Nadeln, die stickstofffrei waren und bei 137° schmolzen. Er bestimmte die empirische Formel zu $C_{15}H_{14}O_5$ und stellte das Vorhandensein einer Methoxylgruppe fest. Mittels Kalilauge verseifte er die neutrale Verbindung zur M e t h y s t i c i n s ä u r e $C_{14}H_{12}O_5$ und erkannte so das Methysticin als den M e t h y l e s t e r dieser Säure. Beim Erhitzen der Methysticinsäure über ihren Schmelzpunkt, wie auch durch Einwirkung von Mineralsäuren auf diese Säure oder auf das Methysticin selbst erhielt er unter Ab-

¹⁾ Monatshefte für Chemie 9, 863 (1888); 10, 783 (1889).

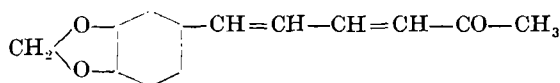
spaltung von Kohlendioxyd das *Methysticol* $C_{13}H_{12}O_3$, das zur Bildung eines Phenylhydrazons befähigt war. Die Oxydation der Methysticinsäure mit Kaliumpermanganat lieferte ihm neben etwas Piperonal hauptsächlich Piperonylsäure. In diesem chemischen Verhalten der Methysticinsäure und des Methysticins erkannte *Pomeranz* eine auffallende Analogie mit den β -Keton-säuren und ihren Estern, namentlich mit der Benzoylessigsäure, die ebenfalls unter Kohlensäureabspaltung schmilzt und deren Ester beim Erwärmen mit Mineralsäuren Methylphenylketon (Acetophenon) liefert. Unter der Voraussetzung, daß die Methysticinsäure eine β -Keton-säure sei, war *Pomeranz* geneigt, diese Säure als Piperinylessigsäure anzusprechen, sie also durch die folgende Formel auszudrücken:



Das *Methysticin* wäre alsdann durch die Formel:



und das *Methysticol* als



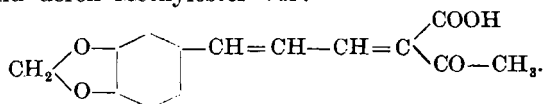
zu interpretieren.

Wir können die Richtigkeit der für das *Methysticol* aufgestellten Formel bestätigen, da es uns gelungen ist, die Identität dieser Verbindung mit dem von *M. Scholtz*¹⁾ synthetisch gewonnenen Piperonylenaceton nachzuweisen. Diesem Piperonylenaceton aber, das *Scholtz* im Anschluß an seine in Gemeinschaft mit *Ladenburg* durchgeführte Synthese der Piperinsäure aufbaute, kann auf Grund seiner Synthese aus Aceton und Piperonylakrolein $\text{CH}_2\text{O}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, dem Kondensationsprodukt von Piperonal und Acetaldehyd, nur die bereits für das *Methysticol* angenommene Strukturformel zukommen²⁾. Für die Methysticinsäure wäre allerdings neben der von *Pomeranz* befürworteten Formel auch eine mit verzweigten Ketten in Erwägung zu ziehen, bei welcher das Karboxyl nicht am endständigen Methyl,

¹⁾ Berichte d. d. chem. Gesellschaft 1895, S. 1193.

²⁾ Die ausführlichen Daten dieses Identitätsnachweises sollen demnächst an anderem Orte veröffentlicht werden.

sondern an der dem Carbonyl benachbarten Methingruppe haftet; es läge dann in der Methysticinsäure und dem Methysticin eine in α -Stellung durch einen Aldehydrest (Piperonylakroleinrest) substituierte Acetessigsäure, eine Piperonylenacetessigsäure und deren Methylester vor:



Methysticin. Um diese Verbindung farblos zu erhalten, ist wiederholtes und längeres Kochen mit Blutkohle erforderlich; schneller führt Umkrystallisieren aus Eisessig, der die färbenden Verunreinigungen in Lösung hält, zum Ziel. Wir erhielten das Methysticin aus Methylalkohol in weichen, feinen Nadelchen oder dünnen Prismen, aus Aceton in glasglänzenden, harten, sechseckigen Säulen. Niemals besaß es einen scharfen Schmelzpunkt; 133—134,5°, 135—137°, auch bis zu 141° wurden beobachtet. Auf welche Verhältnisse diese Differenzen in den Schmelzpunkten zurückzuführen sind, bedarf noch der Aufklärung.

Methysticinsäure. Pomeranz erhielt diese Säure durch 20 Minuten langes Kochen von 10 g Methysticin mit 300 ccm 6% iger wässriger Kalilauge, Füllen der Lösung mit Essigsäure und zweimaliges Umkrystallisieren des Niederschlages aus heißem, 90% igen Spiritus in einer Ausbeute von 5 g. Er beschreibt sie als gelblich gefärbte, seidenglänzende, prismatische Nadeln, der Piperinsäure sehr ähnlich und bei 180° unter Verlust von Kohlendioxyd schmelzend. Wir stellten die Säure dar, indem wir 20 g feingepulvertes Methysticin mit 80 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge unter öfterem Schütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen ließen, wobei ein Teil sich bald mit zitronengelber Farbe löste und schließlich das Kalisalz als Brei silberglänzender Schüppchen sich ausschied. Durch Zugabe von 160 ccm Wasser brachten wir das Salz in Lösung, filtrierten von geringen Verunreinigungen ab und übersättigten das hellgelbe Filtrat, aus dem wieder etwas Kalisalz ausfiel, mit Essigsäure. Nach längerem Stehen nutschten wir den hellgelben, voluminösen Niederschlag ab, wuschen mit Wasser gut nach und trockneten ihn auf Ton. Dieses, bei 173—175° schmelzende Rohprodukt wurde dann mit etwas absolutem Alkohol befeuchtet, zwecks Entfernung geringer Mengen Methysticol mit Aether verrührt, abgesaugt und mit Aether nachgewaschen. So erhielten wir die Methysticinsäure in einer Ausbeute von 17 g als hellgelbes, weiches und voluminöses Pulver, das bei 183,5—184,5° unter Auf-

schäumen schmolz. Umkrystallisieren aus 90% igem Alkohol, der die Säure auch in der Wärme nur schwer löst, erhöhte den Schmelzpunkt nicht mehr. Eine Esterifizierung der Säure, wie sie bei der Benzoylessigsäure durchführbar ist, ist uns weder mittels Alkohol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure noch mit Hilfe von Dimethylsulfat gelungen.

Methysticol. Dieses Keton stellte P o m e r a n z durch Kochen der Methysticinsäure mit verdünnter Salzsäure dar und erhielt es aus Alkohol in flachen, auch in Aether leicht löslichen Prismen vom Schmp. 94° ; sein Phenylhydrazon schmolz bei 143° . Da wir fanden, daß Mineralsäuren stets zu mehr oder weniger starker Verschmierung, wohl infolge Bildung polymerisierter Produkte, Veranlassung geben, bereiteten wir uns das Keton in der Weise, daß wir die Methysticinsäure mit 4 Volumteilen Eisessig auf dem Dampfbad erhitzen; unter gleichmäßiger Entwicklung von Kohlensäure entsteht nach kurzer Zeit eine klare, rötlich gelbe Lösung. Aus dieser wurde das Methysticol durch Wasser ausgefällt und bereits in fast reinem Zustande in guter Ausbeute erhalten. Aus Alkohol krystallisiert es in strohgelben, langgestreckten, in Aether leicht löslichen Blättern, die den konstanten Schmp. $89,5$ — $90,5^{\circ}$ besitzen. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit blutroter Farbe aufgenommen.

$0,1421$ g exsikkatortrockene Substanz gaben $0,3755$ g CO_2 und $0,0734$ g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$:

C 72,19

H 5,60

Gefunden:

72,07%

5,78,,

Das P h e n y l h y d r a z o n wurde aus molekularen Mengen der Komponenten in eisessigsaurer oder alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur dargestellt und krystallisiert aus Alkohol in kanariengelben, weichen Nadelchen vom Schmp. 152 — $152,5^{\circ}$.

Das p - B r o m p h e n y l h y d r a z o n wurde in analoger Weise gewonnen und aus Alkohol in gelben, bei 162 — 163° schmelzenden Krystallflittern erhalten.

Das S e m i k a r b a z o n wurde nach der Methode von B a e y e r¹⁾ dargestellt: aus Pyridin gelblich weiße Flitter vom Schmp. 199 — $199,5^{\circ}$.

Als Keton, dessen Karbonyl eine Methylengruppe benachbart ist, verbindet sich das Methysticol leicht mit einem Molekül aromatischer Aldehyde.

¹⁾ Berichte d. d. chem. Ges. 1894, S. 1918.

Benzalmethysticol. Zu der etwa 50° warmen Lösung von 21,6 g Methysticol und 12 g Benzaldehyd in 25 ccm Alkohol wurden 5 ccm Kalilauge vom spez. Gew. 1,340 zugefügt. Beim Schütteln stieg die Temperatur sogleich auf 60°, die Lösung färbte sich rasch rotbraun und ein schweres braunes Oel schied sich ab, welches nach wenigen Minuten erstarrte. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ. Zur Reinigung wurde es zunächst aus heißem Eisessig, dann aus Alkohol umkristallisiert. Es bildet leuchtend gelbe, flache Nadeln, die bei 110—111° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe gelöst werden.

0,1514 g Substanz gaben 0,4380 g CO_2 und 0,0733 g H_2O .

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C 78,91	78,90%
H 5,30	5,43 „

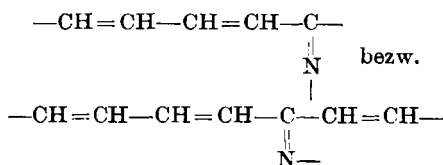
Benzalmethysticol-phenylhydrazon kristallisiert aus einer mit Alkohol überschichteten heißen Eisessiglösung in goldgelben, weichen, mattglänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 187,5—188°. Es ist in heißem Alkohol sehr schwer löslich; die alkoholische Lösung zeigt lebhaft gelbgrüne Fluorescenz, die Eisessiglösung aber fluoresciert nicht.

Piperonyliden-methysticol wurde in gleicher Weise wie die Benzalverbindung aus molekularen Mengen Methysticol und Piperonal dargestellt und zunächst aus Eisessig, der es selbst in der Hitze ziemlich schwer aufnimmt, umkrystallisiert. Aus einem Gemisch von Chloroform und absolutem Alkohol fällt es dann in gelben, weichen Nadelchen vom Schmp. 195—195,5° aus. Die schwefelsaure Lösung ist violettrot gefärbt.

0,1498 g Substanz gaben 0,3971 g CO_2 und 0,0612 g H_2O .

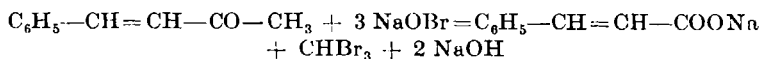
Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C 72,39	72,30%
H 4,63	4,57 „

Die Hydrazone des Methysticols und Benzalmethysticols sind, wie wir gesehen haben, intensiv gelb gefärbte Verbindungen; da die in ihnen enthaltenen Gruppen

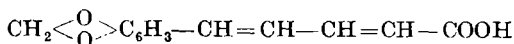


Chromophore sind¹⁾, war anzunehmen, daß diese Hydrazone durch Einführung einer salzbildenden Gruppe z. B. SO_3H in Farbstoffe übergehen würden. In der Tat färben die aus Methysticol und Benzalmethysticol mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure in alkalischer Lösung gewonnenen Phenylhydrazonsulfosäuren bezw. ihre als bräunlich gelbe Pulver ausgesalzenen Alkalisalze Wolle in essigsaurem Bade mit rein gelben Tönen an; allerdings ist die Farbintensität gering, stärker bei der Benzalverbindung, entsprechend dem verstärkten Chromophor, doch auch hier ist noch 4% ige Ausfärbung zur Erzielung eines vollen Tons erforderlich.

Bei der Einwirkung von Brom (2 und 4 Atomen) auf Methysticin, allerdings in Chloroform, nicht dem geeignetsten Lösungsmittel, wurde das Halogen zwar augenblicklich aufgenommen, aber die entstandenen Produkte spalteten bald Bromwasserstoff ab und waren nicht einheitlich zu erhalten. Um so wünschenswerter war es uns, auf direktem Wege den nahen Zusammenhang des Methysticins und der Methysticinsäure mit der Piperinsäure zu erweisen. Einen solchen Weg schien das Verfahren des D. R. P. 21 162 zu bieten, welches Zimmtsäure aus Benzalaceton durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung im Sinne folgender Gleichung:



darzustellen gestattet. Die gleiche Reaktion hätte beim Methysticol zur Piperinsäure



führen sollen; es wurde aber bisher neben einer winzigen Menge stark bromhaltiger Säure nur ein indifferentes, ebenfalls reichlich Brom enthaltendes Produkt gewonnen, das noch mit Phenylhydrazin reagierte.

ψ -Methysticin.

Das von der fraktionierten Krystallisation des Betriebsrückstandes (siehe S. 346) herrührende rohe ψ -Methysticin enthält, wie eine Probeverseifung ergab, noch etwa 5% Yangonin. Die vollständige Reinigung dieser von den früheren Untersuchern übersehenen Verbindung ist recht schwierig und es ist uns auch bis jetzt noch nicht gelungen, das gesamte Material mit scharfem Schmelzpunkt zu gewinnen. Das Rohmaterial wurde zunächst mehrmals

¹⁾ vgl. Wallach, Göttinger Nachrichten 1896, Heft 4.

aus 3 Volumteilen Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, bis eine Probeverseifung kein Yangonin mehr zurückließ. In den Mutterlaugen verbleibt das Yangonin, während das ψ -Methysticin schließlich in gelblich weißen, plattenförmigen, bei 108—115° schmelzenden Krystallen ausfiel. Zur vollständigen Reinigung wurde es dann noch mehrmals aus Benzol oder aus Methylalkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert. So dargestellt bildet das ψ -Methysticin gelblich weiße und mattglänzende Plättchen, die konstant bei 113—114° schmolzen. Es unterscheidet sich ferner durch wesentlich größere Löslichkeit von dem Methysticin; wie dieses wird es von konzentrierter Schwefelsäure mit purpurvioletter Farbe aufgenommen.

Bei der Verseifung mit kalter alkoholischer Kalilauge liefert das ψ -Methysticin die bei 184,5° schmelzende Methysticinsäure; ferner wurde das aus der ψ -Verbindung gewonnene Methysticol durch Analyse, Schmelzpunkt (89,5—90,5°) und Phenylhydrazon (Schmp. 152—153°) auf das genaueste mit dem aus Methysticin erhaltenen Methysticol identifiziert. Die Oxydation des ψ -Methysticins bzw. seiner Säure mittels Permanganat führte zur Piperonylsäure. Diese Ergebnisse zeigen, daß das ψ -Methysticin ein Ester der Methysticinsäure ist wie das Methysticin. Um die esterifizierende Alkoholgruppe kennen zu lernen, wurde die reine, sorgfältig getrocknete ψ -Verbindung mit wässriger verdünnter Kalilauge am abwärts geneigten Kühler gekocht; das Destillat gab mit Kalilauge und Jod versetzt eine reichliche Ausscheidung von Jodoform. Dies spräche für einen Aethylester, jedoch weist die eine bis jetzt vorliegende Analyse keine genügende Uebereinstimmung im Kohlenstoffgehalt auf. Die Substanz war über Schwefelsäure getrocknet worden.

0,1529 g Substanz gaben 0,3672 g CO₂ und 0,0800 g H₂O.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ O ₅ :	Gefunden:
C 66,64	65,50%
H 5,60	5,85 „

Der Methyl ester C₁₅H₁₄O₅ (Methysticin) verlangt 65,19% C und 5,10% H.

Daß eine in der Natur vorkommende Verbindung die Aethoxylgruppe enthält, wäre eine auffallende Erscheinung; es lag die Möglichkeit vor, daß bei der Perkolierung der Kawawurzel mit Spiritus ein teilweiser Austausch des Methyls im Methysticin gegen Aethyl stattgefunden habe. Zur Kontrolle wurde reines Methysticin mehrere Stunden mit 10 Teilen absolutem Aethylalkohol im Druckkölbchen

auf 100° erhitzt, doch konnte die Entstehung von ψ -Methysticin nicht beobachtet werden.

Wir behalten uns die weitere Untersuchung des von uns entdeckten ψ -Methysticins vor.

Yangonin.

Dieser krystallisierte Bestandteil der Kawawurzel wurde zuerst von Noeltling und Kopp¹⁾ in den Mutterlaugen des Methysticins aufgefunden und durch Auslesen der Krystalle abgetrennt. Nach häufigem Umkrystallisieren und Reinigen mit Tierkohle erhielten sie die Verbindung in prismatischen, bei 152° schmelzenden, neutralen und stickstofffreien Krystallen, welche nicht die für das Methysticin charakteristische purpurviolette Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure gaben. Die Elementaranalyse führte sie zu der empirischen Formel $C_{17}H_{17}O_5$, doch betrachteten sie diese nicht als sicher, da sie keine Abbauprodukte studieren konnten. Gegen die meisten Reagentien soll sich die Verbindung indifferent verhalten. Lewin²⁾ begegnete bei seinen Untersuchungen ebenfalls diesem Körper, den er nach vielfacher Reinigung in farblosen und harten, bei 151° schmelzenden Krystallen erhielt, die mit Schwefelsäure eine orange oder bräunlich rote Färbung lieferten. Er gab der Verbindung den Namen Yangonin.

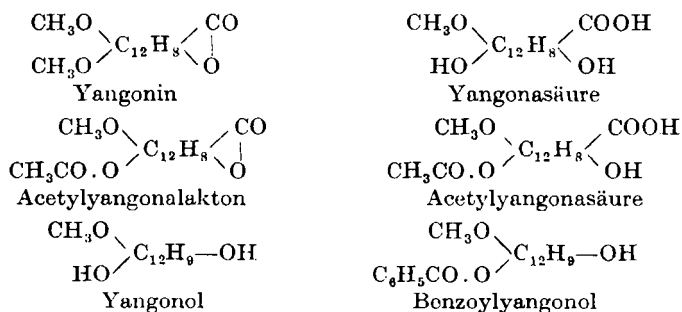
In Riedel's Berichten 1904 gaben wir jenes einfache Verfahren zur Gewinnung von größeren Mengen Yangonin an, das auf der Verseifung der Begleitkörper beruht. Für das so gewonnene Yangonin hatten wir auf Grund einer Elementaranalyse (gefunden 68,1% C und 4,9% H) die Formel $C_{10}H_8O_3$ (berechnet 68,1% C und 4,6% H) aufgestellt. Eine solche Formel hätte auf ein Methoxycumarin gepaßt, und auf diese Erklärung des Yangonins schien uns auch der unter bestimmten Umständen auftretende cumarinartige Geruch hinzuweisen.

Es hat sich nun bei der weiteren Bearbeitung des Gegenstandes herausgestellt, daß die damals angenommene Formel $C_{10}H_8O_3$ nicht zutreffend ist. Bei der Wiederholung der Elementaranalysen zeigte es sich, daß das Yangonin außerordentlich schwer verbrennbar ist. Eine Reihe neuer, unter Berücksichtigung dieses Verhaltens ausgeführter Analysen belehrte uns, daß dem Yangonin die empirische Formel $C_{15}H_{14}O_4$ zuzuweisen ist, eine Formel, die auch durch die Analyse einer Reihe von Abbauprodukten bestätigt werden konnte.

¹⁾ Le Monit. scientif. 1874, S. 920.

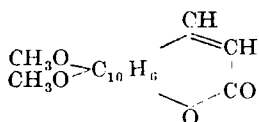
²⁾ Monographie S. 34.

Durch die Methoxylbestimmung nach Z e i s e l wurden 2 Methoxylgruppen nachgewiesen. Beim Erwärmen mit starker Kalilauge geht das Yangonin unter Aufnahme der Elemente des Wassers und gleichzeitiger Verseifung einer Methoxylgruppe in eine Säure $C_{14}H_{14}O_5$ über, die wir Y a n g o n a s ä u r e nennen. Mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit erwärmt, nimmt die Yangonasäure ein Acetyl auf und gibt A c e t y l y a n g o n a s ä u r e $C_{16}H_{16}O_6$. Daneben entsteht, abhängig von der Zeitdauer des Erwärmens, eine in Soda unlösliche Verbindung $C_{16}H_{14}O_5$, die sich von der Acetylyangonasäure durch einen Mindergehalt von H_2O unterscheidet. Da die Verbindung $C_{16}H_{14}O_5$ durch Alkalilauge leicht in Acetylyangonasäure übergeführt wird, bezeichnen wir sie als A c e t y l y a n g o n a l a k t o n. Die Yangonasäure spaltet außerordentlich leicht Kohlendioxyd ab; es entsteht das alkalilösliche Y a n g o n o l $C_{13}H_{14}O_3$, welches, nach S c h o t t e n - B a u m a n n mit Benzoylchlorid behandelt, eine M o n o b e n z o y l v e r b i n d u n g $C_{20}H_{18}O_4$ liefert. Da dieses Benzoylyangonol noch in Alkali löslich ist, muß das Yangonol zwei freie Hydroxyle besitzen. Diese müssen bereits in der Yangonasäure enthalten sein — wie es auch die Beziehungen zwischen der Acetylyangonasäure und dem Acetylyangonallakton zeigen — mithin muß bei dem Uebergang des Yangonins in die Yangonasäure außer dem durch Verseifung eines Methoxyls sich ergebenden ein neues Hydroxyl entstehen. Ein solches Verhalten entspricht dem Uebergang eines Laktons in eine Oxykarbonsäure; wir dürfen daher das Yangonin als L a k t o n ansprechen und die empirischen Formeln für dieses und für die Umwandlungsprodukte nun in folgender Weise auflösen:

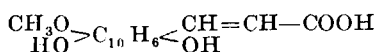


Bei der Kalischmelze des Yangonins wird neben alkalilöslichen, aber sonst indifferenten Verbindungen ein Gemisch mehrerer Säuren erhalten, aus dem sich eine bei 210—211° schmelzende Säure isolieren läßt. Sie enthält kein Methoxyl, ihre Analyse (allerdings liegt erst

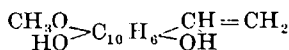
eine einzige vor) führte zu der Formel $C_{11}H_{10}O_5$. Diese unterscheidet sich von der empirischen Formel der Yangonasäure durch einen Mindergehalt von C_3H_4 ; davon gehen CH_2 auf Rechnung eines verseiften Methoxyls, die verbleibende Differenz von C_2H_2 aber kann auf Grund der beim Bromieren des Yangonins gemachten Erfahrungen in die Aethylengruppe $-CH=CH-$ aufgelöst werden. Nimmt man an, daß das Yangonin in der Kalischmelze zunächst in Yangonasäure übergeht, so würde die Entstehung der Säure vom Schmp. 210–211° dem Uebergang der Zimmtsäure in Benzoesäure entsprechen. Dies gestattet, unter der Voraussetzung, daß erneute Analysen der Säure die Formel $C_{11}H_{10}O_5$ bestätigen, eine weitere Auflösung der oben gegebenen Formelbilder:



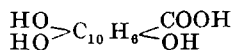
Yangonin



Yangonasäure

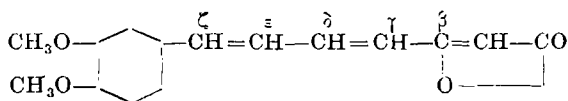


Yanganol



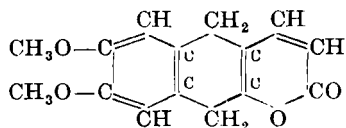
Säure vom Schmp. 210–211°

Es fällt auf, daß zwischen den Formeln des Yangonins $C_{15}H_{14}O_4$ und des Methysticins $C_{15}H_{14}O_5$ nur eine Differenz von einem O-Atom besteht. Wollte man hieraus auf eine nahe konstitutive Verwandtschaft der beiden Verbindungen schließen, so wäre folgendes zu berücksichtigen: Um die Gruppe $CH_2 < \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ des Methysticins in zwei Methoxyle zu verwandeln, sind 1 C- und 4 H-Atome erforderlich, es fallen also aus der Seitenkette des Methysticins CH_4O , d. h. die Elemente des Methylalkohols fort. Gibt man nun dem Methysticin, einem β -Ketonsäureester, die tautomere Hydroxylformel, so würde durch Abspaltung von Methylalkohol tatsächlich ein Laktone entstehen, und dem Yangonin dementsprechend das Formelbild



also eines β -Laktone entsprechen. Eine solche Verbindung und in gleicher Weise ein γ -, δ - usw. Laktone müßte aber wie das Methysticin einen Tropfen Permanganat augenblicklich entfärben, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Auch der milde Eingriff, den das Yangonin in der Kalischmelze bei der Bildung der Säure $C_{11}H_{10}O_5$ erfährt, steht

mit derartigen Formeln im Widerspruch. Dieses Verhalten deutet vielmehr auf das Vorhandensein widerstandsfähigerer kondensierter Komplexe hin, wie wir sie beispielsweise in der Formel



vor uns haben.

Wir bezweckten mit dem Diskutieren dieser noch durchaus problematischen Formeln nichts anderes, als damit die Richtung anzudeuten, in der sich unsere weiteren Untersuchungen bewegen sollen.

Yangonin $C_{15}H_{14}O_4$. Man erhält diese Verbindung in reinem Zustande, wenn man das bei der fraktionierten Krystallisation des Betriebsrückstandes gewonnene Rohmaterial aus Essigäther unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert; doch behält hierbei das Yangonin hartnäckig eine zitronengelbe Farbe. Fast ungefärbt wurde es erhalten, als eine kleine Menge in essigätherischer Lösung mehrere Tage mit Blutkohle gekocht wurde; die daraus erhaltenen Krystalle zeichneten sich durch besonders starke Lichtbrechung aus. Am schnellsten wird Entfärbung erzielt, wenn man 1 Teil fein gepulvertes Yangonin mit 2 Volumteilen 5—6% iger, alkoholischer Kalilauge unter öfterem Schütteln einen halben Tag stehen läßt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, absaugt und mit 50% igem Spiritus nachwäscht; aus Essigäther fallen dann mattglänzende, opalfarbene Prismen nieder. Hervorragend schön ist das Farbenspiel, welches die Krystalle während ihrer Ausscheidung bieten.

Das Yangonin schmilzt unzersetzt bei 153—154°; es ist in warmem Spiritus, Methylalkohol, Essigäther, Aceton und Eisessig gut löslich, wenig löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Benzin, unlöslich in Wasser, Sodalösung und kalten, verdünnten Aetzalkalien. Mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, färbt es sich orange, die Lösung ist gelb mit grüner Fluoreszenz. Auch rauchende Salzsäure färbt es intensiv gelb, beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Färbung. Ein Tropfen ½% iger Permanganatlösung wird von dem in Wasser suspendierten Yangonin erst im Laufe einiger Minuten entfärbt. Bei vorsichtigem Erwärmen entwickelt es einen an Cumarin erinnernden Geruch. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit und verbrennt mit stark rußender Flamme.

Für die Analysen wurde das Yangonin im Vakuum bei 100 bis 110° getrocknet; das Material rührte von verschiedenen Dar-

stellungen her, mit Ausnahme von Analyse 1 und 2 war es mit alkoholischem Alkali entfärbt worden. Bei Analyse 3 wurde im Platinschiffchen, sonst ohne Schiffchen in Mischung mit Kupferoxyd verbrannt.

	1.	0,1518 g	Substanz	gaben	0,3840 g	CO ₂	und	0,0739 g	H ₂ O
	2.	0,1718 „	„	„	0,4363 „	„	„	0,0831 „	„
	3.	0,1510 „	„	„	0,3849 „	„	„	0,0732 „	„
	4.	0,1562 „	„	„	0,3982 „	„	„	0,0768 „	„
	5.	0,1524 „	„	„	0,3910 „	„	„	0,0754 „	„
Berechnet für					Gefunden:				
C ₁₅ H ₁₄ O ₄ :	1.		2.		3.		4.		5.
C	69,74	69,00	69,26	69,52	69,53	69,97	69,46%		
H	5,47	5,45	5,40	5,42	5,50	5,53	5,46 „		

Methoxybestimmungen nach Zeisel:

1.	0,4004 g	Substanz	gaben	0,7126 g	AgJ	=	23,47%	CH ₃ O
2.	0,2730 „	„	„	0,4927 „	„	=	23,80 „	„
3.	0,2066 „	„	„	0,3736 „	„	=	23,87 „	„
Im Mittel 23,71%								CH ₃ O

Die Formel C₁₅H₁₄O₄ verlangt für 2 CH₃O: 24,0%.

Yangonasäure C₁₄H₁₄O₅. Für die Darstellung dieser Verbindung hat sich nach vielfachen Versuchen das folgende Verfahren am besten bewährt: 50 g gepulvertes Yangonin werden in 250 ccm 90% igem Spiritus verteilt und 250 ccm Kalilauge von 40° Bé. zugefügt, wodurch die Mischung sogleich eine zitronengelbe Farbe annimmt. Dann wird unter häufigem Schütteln auf dem Dampfbade erwärmt, so daß innerhalb 15 Minuten die Temperatur von 65° erreicht wird. Die Färbung wird intensiver, schließlich orange, ein Teil des Yangonins löst sich auf und bald beginnt die Ausscheidung des yangonasauren Kaliums in seideglänzenden Blättchen. Wenn die Temperatur auf 65° gestiegen ist, wird der Kolben vom Dampfbad entfernt und noch 15 Minuten lang tüchtig geschüttelt. Die Abkühlung erfolgt langsam, wird aber erst nach zwei Stunden durch kaltes Wasser beschleunigt. Dann wird der hellgelbe Brei auf Leinwand abgenutscht und einigemal mit wenig Alkohol nachgewaschen. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von yangonasaurem Kalium mit unverändertem Yangonin. Er wird mit einer hinreichenden Menge Wasser aufgenommen und die vom Yangonin (10 g) abgesaugte blanke Lösung mit Essigsäure übersättigt. Nach einigem Stehen wird die voluminöse Fällung der Yangonasäure abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. So dargestellt — die Ausbeute betrug 29 g —

bildet die Yangonasäure ein hellgelbes, weiches Pulver, das bei 115° unter Zersetzung schmilzt und sich in verdünnter Soda mit geringer Opalescenz löst. Für die weitere Verarbeitung ist diese Säure genügend rein, ihr Umkrystallisieren erfordert viel Vorsicht wegen der leichten Abspaltbarkeit des Karboxyls. Um die Yangonasäure analysenrein zu erhalten, krystallisierten wir sie in kleinen Portionen zwei- bis dreimal aus Methylalkohol um, wobei wir ein Wasserbad von ca. 65° benutzten und längeres Erwärmen vermieden. Aus Methylalkohol krystallisiert die Yangonasäure in hellgelben, mattglänzenden, weichen Nadelchen, die bei $126\text{--}126,5^{\circ}$ unter Verlust von Kohlensäure schmelzen. Sie löst sich in Alkohol, Essigäther und Aceton leicht, wenig in Aether. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgenommen. Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet.

0,1522 g Substanz gaben 0,3590 g CO_2 und 0,0716 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$:

C 64,10

H 5,38

Gefunden:

64,33%

5,26 „

0,2156 g Substanz gaben 0,1882 g $\text{AgJ} = 11,52\% \text{ CH}_3\text{O}$.

Die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ verlangt für 1 CH_3O : 11,83%.

Acetylyangonasäure $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Erwärmt man 1 g Yangonasäure mit einigen Kubikzentimetern Essigsäureanhydrid unter leichtem Schütteln und gelinde im Dampfbad, so tritt in wenigen Minuten mit gelbroter Farbe Lösung ein, sogleich aber scheiden sich kleine, glänzende Schüppchen der hellgelben Acetylyangonasäure ab; erwärmt man weiter, so mischen sich ihnen die orangegelben Prismen des Acetylyangonalaktone bei. Kalte verdünnte Sodalösung entzieht einem solchen Gemenge die acetylierte Säure und läßt das Lakton ungelöst und unverändert. Zur Gewinnung größerer Mengen von Acetylyangonasäure verfahren wir in folgender Weise: 30 g rohe Yangonasäure vom Schmp. 115° wurden mit 90 ccm Essigsäureanhydrid unter fleißigem Schwenken gelinde im Dampfbad erwärmt; völlige Lösung trat bei dieser Menge nicht ein, das Gemisch wurde nur dünnflüssiger. Das Erwärmen wurde einige Minuten fortgesetzt, bis der wieder dickflüssige Brei deutlich krystallinisch geworden war. Das nach dem Erkalten abgesaugte Produkt wurde mit absolutem Alkohol nachgewaschen; es waren 23,2 g hellgelbes krystallinisches Pulver, in Soda klar löslich und bei 225° schmelzend, also reine Acetylyangonasäure.

Das essigsäureanhydridhaltige Filtrat wurde, mit absolutem Alkohol versetzt, unter dem Abzuge abgedunstet und der Alkohol

öfters erneuert. Der abgesaugte und mit etwas Alkohol gewaschene orangefarbene Rückstand betrug 3 g und war Acetylyangonalakton, nur mit ganz wenig der acetylierten Säure verunreinigt. Das letzte Filtrat wurde mit Wasser gefällt und nach dem Absaugen das Gemisch durch verdünnte Sodalösung in 0,5 g unreine Acetylyangonasäure und 1,8 g unreines, schon unter 100° schmelzendes Acetylyangonalakton zerlegt.

Die Acetylyangonasäure ist in Alkohol, Essigäther und Eisessig auch in der Hitze schwer löslich; sie wurde aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Strohgelbe Krystallflitter, die bei 230° schmelzen¹⁾.

Permanganat wird von der sodaalkalischen Lösung der Acetylyangonasäure augenblicklich entfärbt, es tritt ein an Piperonal erinnernder Geruch auf; von der näheren Untersuchung der hierbei entstehenden Säuren sind wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution des Yangonins zu erwarten.

Acetylyangonalakton $C_{16}H_{14}O_5$. Diese, bei der Acetylierung der Yangonasäure gewonnene neutrale Verbindung wurde zunächst durch Ausziehen mit kalter verdünnter Sodalösung vorgereinigt und dann aus Essigäther, in dem es sich mit tief gelb-roter Farbe in der Wärme leicht löst, umkrystallisiert. Orangerote, stark glänzende und lichtbrechende Krystalle vom Schmp. $131-132^{\circ}$. Beim gelinden Erwärmen mit etwas mehr als einem Molekül wässriger Normalkalilauge geht es bald in Lösung, Essigsäure fällt daraus Acetylyangonasäure.

1. 0,1536 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0,3784 g CO_2 und 0,0705 g H_2O .

2. 0,1504 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0,3700 g CO_2 und 0,0671 g H_2O .

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_5$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	67,11	67,19	67,10%
H	4,93	5,13	4,99 „

Yangonol $C_{13}H_{14}O_3$. Die Yangonasäure spaltet beim Schmelzen, auch schon beim Kochen mit Alkohol Kohlensäure ab und geht in das Yangonol über. Zu seiner Darstellung wurden 45 g rohe Yangonasäure mit der doppelten Menge Alkohol etwa $\frac{1}{2}$ Stunde

¹⁾ Es sei bemerkt, daß bei der Analyse gut stimmende Resultate bisher nicht erhalten wurden. Die Verbindung löst sich nur in überschüssiger Sodalösung und langsam auf und wird bereits durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

im gelinden Sieden gehalten, bis die Abspaltung der Kohlensäure beendet war. Nach 24 stündigem Stehen der Lösung wurde die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt und mit kaltem Alkohol nachgewaschen. Es wurden 28 g Yangonol in gelblichen, bei 92° schmelzenden Blättchen erhalten. Der in der alkoholischen Lauge befindliche Rest war ein rotgelbes, nicht zur Krystallisation zu bringendes Harz, wahrscheinlich Polymerisationsprodukte des Yangonols. Aus Alkohol oder Essigäther krystallisiert das Yangonol in mattglänzenden, strohgelben Schüppchen, bei ganz langsamer Ausscheidung aus Essigäther auch in sechsseitigen, derben Platten. Der Schmelzpunkt liegt bei 92—92,5°. In Aether und den übrigen gebräuchlicheren Lösungsmitteln ist es leicht löslich, ebenso in Kali- und Natronlauge, unlöslich dagegen in kohlensauren Alkalien und in Ammoniak. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen.

1. 0,1529 g Substanz gaben 0,4011 g CO₂ und 0,0921 g H₂O.
2. 0,1496 „ „ „ 0,3919 „ „ „ 0,0881 „ „

Berechnet für C₁₃H₁₄O₃:

Gefunden:

		1.	2.
C	71,53	71,54	71,45%
H	6,47	6,74	6,59 „

3. 0,1821 g Substanz gaben 0,1958 g AgJ = 14,19% CH₃O.

Die Formel C₁₃H₁₄O₃ verlangt für 1 CH₃O: 14,22%.

Monobenzoylyangonol C₂₀H₁₈O₄. Wurde beim Schütteln der alkalischen Lösung des Yangonols mit Benzoylchlorid erhalten. Aus Alkohol krystallisiert es in gelben Schüppchen, aus Essigäther in leuchtend gelben, stark lichtbrechenden, rechteckigen Platten, bei ganz langsamer Verdunstung in kompakten, flächenreichen, sechsseitigen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 103°. In Aether ist die Verbindung leicht löslich, desgleichen in verdünnter Alkalilauge.

- 0,1510 g Substanz gaben 0,4135 g CO₂ und 0,0774 g H₂O.

Berechnet für C₂₀H₁₈O₄:

Gefunden:

C	74,50	74,68%
H	5,63	5,73 „

Für ein Dibenzoylyangonol C₂₇H₂₂O₅ werden berechnet 76,03% C und 5,20% H.

Säure C₁₁H₁₀O₅. Von den verschiedenen Kalischmelzen des Yangonins sei hier nur diejenige beschrieben, welche die vorstehende Säure ergab. 100 g Kalihydrat, mit etwas Wasser befeuchtet,

wurden in einer Nickelschale über freier Flamme zum Schmelzen gebracht und in kleinen Portionen unter fleißigem Rühren 20 g gepulvertes Yangonin eingetragen. Es wurde solange erhitzt, bis die braun gefärbte Schmelze einen gleichmäßig dünnen Brei bildete. Sie wurde nach dem Erkalten mit 400 g Wasser aufgenommen; beim Uebersättigen mit starker Salzsäure schied sich eine dunkle, die indifferenten Verbindungen enthaltende Masse aus. Die hiervon abfiltrierte hellgelbe, saure Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Der bräunlichen Aetherlösung wurde die aufgenommene Säure mittels verdünnter Soda-lösung entzogen, diese dann eingengt und die organische Säure durch Salzsäure ausgefällt; es waren 4 g eines dunkelbraunen, bei 207—208° schmelzenden Pulvers. Zur Reinigung wurde die Säure zunächst in Aether gelöst, die färbenden Verunreinigungen wurden durch vorsichtigen Zusatz von Petrolbenzin in braunen Flocken gefällt und abfiltriert; dies wurde mehrmals wiederholt und alsdann die Säure aus heißem Wasser, worin sie leicht löslich ist, unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert. Schwach gefärbte, harte, wetzsteinförmige Prismen, die im Vakuum über Schwefelsäure verwitterten. Schmp. 210—210,5°. Zur Analyse wurde sie im Vakuum bei 120° getrocknet.

0,1688 g Substanz gaben 0,3658 g CO₂ und 0,0637 g H₂O.

Berechnet für C₁₁H₁₀O₅:

Gefunden:

C 59,46

59,10%

H 4,54

4,22 „

Die Bestimmung nach Z e i s e l ergab kein Methoxyl.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Kawawurzel enthält neben Wasser, anorganischen Salzen, Gummi, Stärke und Cellulose: 5,3% Harze; 0,30% Methysticin; 0,268% ψ -Methysticin; 0,184% Yangonin; 0,022% Alkaloid; 2 Glykoside (0,69%), sowie freien Zucker; 0,7—0,8% amorphe, in Wasser unlösliche Säure.

2. Das Harzgemisch (α + β -Harz) enthält neben 23% freien Harzsäuren 77% Harzester (Resene).

3. Die mittels Petroläther erhaltenen, verschiedenen Fraktionen des Harzgemisches enthalten größere oder kleinere Mengen an festen, krystallisierenden Harzestern.

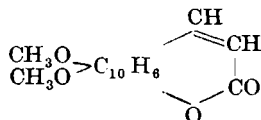
4. Das aus dem Spiritusextrakt der Kawawurzel gewonnene Krystallmenge läßt sich durch systematisch geleitetes Krystallisieren aus Aceton in Yangonin, Methysticin und ψ -Methysticin zerlegen.

5. Die einfachste Gewinnung des Yangonins geschieht durch Verseifung der es begleitenden Verbindungen mittels kalter alkoholischer Kalilauge.

6. Das Methysticin ist, wie P o m e r a n z angenommen, ein β -Ketonsäureester; es enthält den Rest der Pipêrinsäure, da die Identität des aus ihm gewonnenen Methysticols mit dem von S c h o l t z synthetisierten Piperonylenaceton erwiesen wurde.

7. Das ψ -Methysticin ist, wie das Methysticin, ein Ester der Methysticinsäure.

8. Das Yangonin ist ein Lakton der Formel $C_{15}H_{14}O_4$, die auf Grund der bis nun gewonnenen Ergebnisse aufgelöst werden kann in:



Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Strassburg i. E.

Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluss von Emulsin.

Von L. R o s e n t h a l e r.

(Eingegangen den 15. V. 1908.)

In einer unter obigem Titel vor kurzem in diesem Archiv¹⁾ erschienenen Abhandlung hat Herr K. F e i s t zu beweisen versucht, daß bei der Spaltung des Amygdalins durch Emulsin primär Benzaldehydcyanhydrin entstehe, weil er letzteres dabei in optisch aktivem Zustand isolieren konnte. Herr F e i s t hat aber einen Umstand nicht berücksichtigt. Es war denkbar, daß aus primär

¹⁾ Bd. 246, S. 206.