60. Studien über die Bestandteile der Santoninfreien Wurmsamen II.¹⁾

Von Harukiti NAKAMURA und Tatu OHTA.

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Sankyo-Tokyo.

(Comm. by Y. ASAHINA, M.I.A., April 12, 1934.)

Früher isolierten wir mit Hukuti aus einer santoninfreien Wurmsamen-Sorte einen krystallinischen Bestandteil von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_3$, den wir Temisin¹⁾ nannten. Nun haben wir in der Mutterlauge des letzteren eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_3$ entdeckt. Diese neue Substanz besitzt H_2 mehr als Temisin, ist ein Lakton und liefert ein Mono-acetyl-derivat. Da sich beim Oxydiren mit Chromsäure in Eisessig kein Keton oder Aldehyd erhalten lässt, so handelt es sich wohl um ein tertiäres Hydroxyl. Bei der katalytischen Hydrierung absorbiert die Substanz ein Mol Wasserstoff und geht in ein Dihydro-derivat. Bei der Dehydrierung mittels Selens liefert sie 1-Methyl-7-äthyl-naphtalin, woraus die nahe Verwandtschaft mit Temisin nicht zu leugnen ist. Also haben wir die neue Substanz „Dihydro-iso-temisin“ und das Dihydro-derivat „Tetrahydro-iso-temisin“ benannt.

Dihydro-iso-temisin.

Es scheidet aus der 20-proz. alkoholischen Mutterlauge des Temisins in Form von derben Prismen aus. Ausbeute ca 0.02%. Aus Aether oder 50-proz. Alkohol umkrystallisiert bildet farblose, wasserhaltige Prismen, die gegen 83° sintern und bei 86° schmelzen. Im Exsiccator werden die Krystalle wasserfrei und schmelzen dann bei $70-73^\circ$. In Aether und Alkohol ist die Substanz leicht, in kochendem Wasser ziemlich und, in kaltem Wasser schwer löslich. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die acetonische Lösung reducirt Permanganat in der Kälte nicht. Konz. Schwefelsäure löst sie anfangs mit rotbrauner, später gelbbraun werdender Farbe. In kalter Soda oder Alkalilösung ist sie unlöslich. Von heisser Alkalilauge wird sie leicht aufgelöst und fällt beim Ansäuern wieder aus.

0.0538 g Subst. (wasserfrei): 0.1415 g CO_2 , 0.0427 g H_2O .

1) I. Mitteilung: Nakamura, Ohta u. Hukuti, Über einen Bestandteil der santoninfreien Wurmsamen. Proc. **9** (1933), 91.

0.0562 g Subst. (wasserfrei): 0.1481 g CO₂, 0.0442 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₃. Ber. C 72.00 H 8.80.

Gef. C 71.75, 71.89 H 8.88, 8.80.

0.0487 g Subst. (wasserhaltig): 0.1198 g CO₂, 0.0385 g H₂O.

1.3347 g Subst. (wasserhaltig): 0.0952 g Gew.-Verlust (im evakuiert. Exsiccator).

C₁₅H₂₂O₃ · H₂O. Ber. C 67.16 H 8.95 H₂O. 6.71.

Gef. „ 67.11 „ 8.84 „ 7.13.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.0126 g Subst. (wasserfrei), 0.1203 g Kampfer, $\Delta = 16.5^\circ$.

C₁₅H₂₂O₃. Ber. Mol.-Gew. 250, Gef. 254.

Drehungs-vermögen: 0.3995 g Subst. (wasserfrei) gelöst in CHCl₃ auf 25 cc, $\alpha = -0.39^\circ$ (1 dm, 18°). Mithin $[\alpha]_D^{18} = -24.40^\circ$.

Beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid unter Zusatz von Calciumcarbonat in alkoholischer Lösung bildet die Substanz kein Oxim.

Mono-acetat: Wird dargestellt durch kochen mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln vom Schmp. 133° (aus 50-proz. Alkohol).

0.0546 g Subst.: 0.1395 g CO₂, 0.0395 g H₂O.

C₁₇H₂₄O₄. Ber. C 69.86 H 8.21. Gef. C 69.70 H 8.09.

Tetrahydro-iso-temisin.

Dihydro-iso-temisin absorbiert in alkoholischer Lösung (Pt-Schwarz als Katalysator) 1 Mol Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt bildet farblose Prismen vom Schmp. 90–91° (aus 50-proz. Alkohol), die ein Mol Krystallwasser enthalten. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 77°. Sie ist in meisten Lösungsmitteln leicht löslich.

0.0606 g Subst. (wasserhaltig): 0.1477 g CO₂, 0.0514 g H₂O.

0.5983 g Subst. (wasserhaltig): 0.0379 g Gew.-Verlust (im evakuiert. Exsiccator).

C₁₅H₂₄O₃ · H₂O. Ber. C 66.76 H 9.62 H₂O 6.66.

Gef. „ 66.49 „ 9.49 „ 6.33.

0.0500 g Subst. (wasserfrei): 0.1308 g CO₂, 0.0427 g H₂O.

C₁₅H₂₄O₃. Ber. C 71.42 H 9.52. Gef. C 71.37 H 9.55.

Drehungs-vermögen: 0.4520 g Subst. (wasserfrei) gelöst in CHCl₃ auf 25 cc, $\alpha = -0.45^\circ$ (1 dm, $t = 16^\circ$). Mithin $[\alpha]_D^{16} = -24.88^\circ$. Acetyl-tetrahydro-iso-temisin: Dargestellt durch Kochen von Tetrahydro-iso-temisin mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln vom Schmp. 140°.

0.0499 g Subst.: 0.1272 g CO₂, 0.0399 g H₂O.

C₁₇H₂₆O₄. Ber. C 69.39 H 8.84. Gef. C 69.54 H 8.94.

Dehydrirung von Dihydro-iso-temisin.

10 g Substanz werden mit 13 g Selen 32 Stunden auf 330–350° erhitzt. Das Produkt wurde zunächst in Aether aufgenommen und der Aether-auszug unter 3 mm Druck destillirt.

Das Destillat wurde nochmals unter Zusatz von Natrium rektificirt und die Fraktion (Sdp_{10} 120–130°) besonders aufgefangen. Die letztere liefert ein Pikrat vom Schmp. 95° und eine Mischprobe mit dem 1-Methyl-7-äthylnaphtalin aus Temisin zeigte keine Schmp.-Depression.

0.0644 g Pikrat : 6.1 cc N-Gas (20°, 762.2 mm).

$C_{13}H_{14} \cdot C_6H_5O_7N_3$. Ber. N 10.53. Gef. N 10.81.