

240. Sin'iti Kawai und Takashige Miyoshi¹⁾: Untersuchungen über Egonol, I. Mitteil.: Die Konstitutionsfrage des Egonols und ein neues Permanganat-Oxydationsverfahren, die „Benzol-Methode“.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Sendai, Japan.]

(Eingegangen am 30. Mai 1938.)

„Egonoki“ (*Styrax japonicum* Sieb. et Zucc.) ist eine im mittleren und nordöstlichen Japan einheimische sehr verbreitete Pflanze. H. Okada²⁾ isolierte aus den „Egonoki“-Früchten durch Verseifung des Samenöls eine unverseifbare Substanz in Gestalt seidenartiger, farbloser Krystalle (Schmp. 116°) und machte dabei die Beobachtung, daß diese Krystalle mit konz. Schwefelsäure eine der Farbreaktion des Phytosterins ähnliche Reaktion zeigten. M. Tsujimoto³⁾ untersuchte diese Substanz eingehender und gab ihr den Namen Egonol, da er fand, daß sie eine Hydroxylgruppe enthält.

Im folgenden fassen wir die Ergebnisse der Untersuchungen Tsujimotos über das Egonol kurz zusammen: Schmp. 116°, optisch inaktiv, Jodzahl 88.5, Mol.-Gew. 359 bzw. 350 (ebullioskopisch in Aceton bestimmt). Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_5$. Egonol enthält eine Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe (nach Zeisel). Wenn man in die Essigsäure-anhydrid-Lösung des Egonols konz. Schwefelsäure eintropfen läßt, entsteht eine orangegelbe, ins bräunliche spielende Färbung. Bei der Acetylierung gibt Egonol Acetyl-egonol ($C_{19}H_{17}O_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$, Schmp. 107°). Das Bromadditionsprodukt (Schmp. 164°) des Egonols enthält viel weniger Brom, als sich aus der Formel $C_{19}H_{18}O_5Br_2$ berechnet. Egonol nimmt fast gar keinen durch Platinschwarz katalytisch angeregten Wasserstoff auf. Auf Grund dieser beiden ungewöhnlichen Tatsachen hat Tsujimoto angenommen, daß die Egonol-Doppelbindung auf keinen Fall eine gewöhnliche einfache Äthylen-Doppelbindung sein kann. Semicarbazid gibt mit Egonol kein krystallisiertes Kondensationsprodukt. Der genannte Autor ist der Meinung, daß Egonol nicht als solches, sondern als Fettsäureester in dem Samenöl vorhanden ist. Er hat auch gefunden, daß die Früchte von *Styrax Obassia* Sieb. et Zucc.⁴⁾ Egonol in weit größerer Menge (17% des Öls) enthalten. Betreffs der Konstitution des Egonols hat Tsujimoto^{4a)} keine weiteren Angaben gemacht.

Als Mol.-Gew. des Acetyl-egonols wurde von uns nach der Rastschen Methode 385.9 gefunden. Hieraus berechnet sich das Mol.-Gew. des Egonols zu 344. Aus den Werten der Stickstoffanalyse von Egonol-*p*-nitrophenylurethan wurde das Mol.-Gew. 336 ermittelt. Die Ergebnisse der Kohlenstoff- und Wasserstoffanalyse des Egonols stimmten gut auf die Formel $C_{20}H_{18}O_5$ (336). Diese enthält also ein Kohlenstoffatom mehr als die Tsujimotosche Formel $C_{19}H_{18}O_5$. Von den fünf Sauerstoffatomen gehört eines einer Methoxylgruppe, ein anderes einer Hydroxylgruppe an, wie schon Tsujimoto beobachtet hat. Die übrigen drei Sauerstoffatome sind als Äther-Sauerstoff gebunden. Hierfür spricht schon die Indifferenz des Egonols

¹⁾ In japanischer Sprache veröffentlicht: Journ. chem. Soc. Japan **57**, 1233 [1936].

²⁾ Journ. pharm. Soc. Japan. **1915**, 657 (Japanisch).

³⁾ Tokyo-Kōgyō-Shikenjo Hōkōku **24**, 33 [1929] (Japanisch).

⁴⁾ Tokyo-Kōgyō-Shikenjo Hōkōku **25**, 33 [1930] (Japanisch).

^{4a)} Hr. Dr. Mitsumaru Tsujimoto war so liebenswürdig, uns die Bearbeitung dieses interessanten Arbeitsfeldes, insbesondere die Konstitutions-Ermittlung des Egonols zu überlassen. Wir sprechen ihm hierfür unseren herzlichsten Dank aus.

gegenüber den gewöhnlichen Carbonyl-Reagenzien. Die Gaebelsche Reaktion verlief negativ, doch wurde durch eine neue Oxydationsmethode mittels Permanganats die „Benzolmethode“ (s. S. 1460), aus Egonol Piperonylsäure erhalten. Zwei Sauerstoffatome sind daher als Methylendioxygruppe vorhanden. Das fünfte Sauerstoffatom wurde als Brückensauerstoff eines Phenoläthers erkannt, da bei der Kalischmelze des Egonols ein Phenolderivat erhalten wurde.

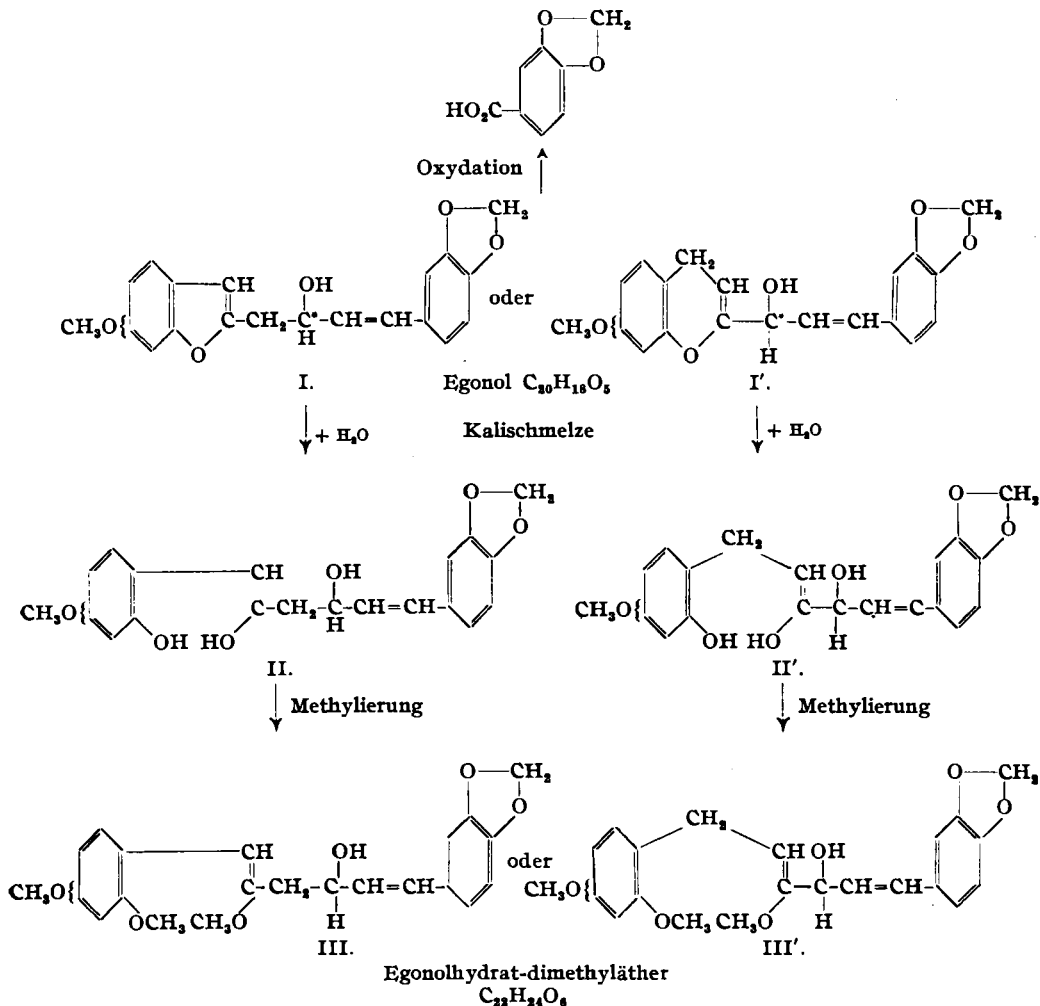
Beim Kochen von Egonol mit Phthalsäureanhydrid in Benzol-Lösung erhielten wir keine Phthalestersäure, sondern das Egonol unverändert quantitativ zurück. Egonol verändert sich auch nicht bei Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali. Es liegt demnach weder eine primäre alkoholische, noch eine phenolische, sondern entweder eine sekundäre oder eine tertiäre Hydroxylgruppe vor. Wenn man Egonol unter schonendsten Bedingungen (kalt) mit einer berechneten Menge von 1-proz. Chromsäure in Eisessig oxydiert, bekommt man in quantitativer Ausbeute nur ein sehr hochschmelzendes, schmutzig gelbes amorphes Pulver (Polymerisationsprodukt), jedoch kein kleineres, zur Konstitutionsermittlung brauchbares Spaltstück. Eine endgültige Entscheidung zwischen sekundärem oder tertiärem Alkohol möchten wir uns bis zum Abschluß weiterer Untersuchungen vorbehalten.

Das Egonol, welches durch alkalische Verseifung des „Egonoki“-Öls erhalten worden war, war in Übereinstimmung mit der Beobachtung Tsujimotos optisch inaktiv. Da jedoch, wie oben erwähnt, die Hydroxylgruppe des Egonols vermutlich sekundärer oder tertiärer Natur ist und ein Kohlenstoffatom, welches eine derartige Hydroxylgruppe trägt, nur in ganz seltenen Fällen mit zwei oder mehr gleichartigen Atomgruppen direkt verbunden ist, so nehmen wir an, daß das native Egonol zum mindesten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, daß aber das von uns gewonnene Egonol durch die alkalische Behandlung völlige Racemisierung erlitten hat. Wir stimmen mit Tsujimoto in der Annahme überein, daß Egonol in dem Samenöl als Fettsäureester vorkommt. „Egonoki“-Öl, welches unter hohem Druck aus „Egonoki“-Früchten mechanisch erhalten worden ist, bleibt bei langem Aufbewahren klar. Dagegen setzt sich aus dem Öl, welches durch Äther-Extraktion von „Egonoki“-Früchten erhalten worden ist, bei längerem Stehenlassen stets mehr oder weniger freies Egonol ab. Dieses, vielleicht durch teilweise Hydrolyse von Egonol-Fettsäureester in Gegenwart der in den Samen vorhandenen Lipase in Freiheit gesetzte Egonol wurde abgesaugt, gereinigt und acetyliert. Das auf diese Weise erhaltene Acetyl-egonol (Schmp. 107⁰) zeigte die zwar kleine, doch merkliche optische Aktivität von $[\alpha]_D^{20}$: -0.27^0 .

Wir glauben nicht, daß diese geringe Aktivität die ursprüngliche Aktivität des Acetyl-egonols darstellt, sondern daß der größte Teil des aktiven Acetyl-egonols während der Umkrystallisierung und Acetylierung racemisiert wird. Zur Reindarstellung von optisch aktivem Egonol oder dessen Derivaten sind noch weitere Untersuchungen nötig.

Durch milde Alkalischmelze (mit alkohol. Kali unter Druck) wurde aus Egonol ein phenolhaltiger Sirup erhalten, welcher sich mittels Dimethylsulfats und Alkalis methylieren ließ und farblose Kryställchen vom Schmp. 125—126⁰ ergab. Wir halten diese für Egonolhydrat-dimethyläther und wollen ihnen vorläufig die Konstitution III oder III' geben. Egonolhydrat-dimethyläther kondensiert sich nicht mit Semicarbazid und gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, und zwar eine etwas schwächere als das Egonol selbst.

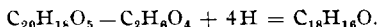
In der Egonolformel $C_{20}H_{18}O_5$ ist das Verhältnis der Wasserstoffatome zu den Kohlenstoffatomen außerordentlich klein. Daraus ergibt sich, daß Egonol entweder eine Verbindung mit vielen konjugierten Doppelbindungen oder mit vielen Benzolkernen sein muß. Der erste Fall ist ausgeschlossen,



weil Egonol farblos ist, und außerdem Acetyl-egonol kein Maleinsäureanhydrid-Addukt gibt. Da methoxylierte Benzol-Derivate in der Natur häufig vorkommen, könnte man das Vorhandensein eines methoxylierten Benzolkerns im Egonolmolekül in Betracht ziehen. Bei der Oxydation von Egonol mit Kaliumpermanganat („Benzolmethode“) ließ sich jedoch nur Piperonylsäure und eine kleine Menge Oxalsäure, dagegen keine Substanz, die von einem methoxylierten Benzolkern stammen könnte, gewinnen. Man könnte dies vielleicht so erklären, daß zuerst durch Phenolätherring-Öffnung ein die Methoxylgruppe enthaltendes Phenol entstanden war, welches bei der alkalischen Oxydation unmittelbar nach seiner Entstehung zertrümmert

wurde. Zieht man die auf die Methylendioxy- und Methoxygruppe entfallenden beiden Kohlenstoffatome von den Kohlenstoffatomen des Egonols $C_{20}H_{18}O_5$ ab, so bleiben 18 bzw. 6×3 Kohlenstoffatome. Auf Grund der biogenetischen Annahme, daß solche Pflanzenstoffe aus Hexose aufgebaut sind, schlagen wir als vorläufige Egonolformel eine Formel (I oder I') vor, in der eine Kette von 6 C-Atomen mit zwei Benzolkernen verbunden ist.

Da der Bromierungsversuch Tsujimotos keine Aufklärung über die ungesättigte Natur des Egonols brachte, haben wir versucht, die Zahl der Doppelbindungen im Egonolmolekül rechnerisch abzuleiten. Ersetzt man in der Egonol-Bruttoformel $C_{20}H_{18}O_5$ den Methylendioxyrest, den Methoxyrest und den Hydroxylrest durch Wasserstoff, so gelangt man zu einer Bruttoformel $C_{18}H_{16}O$.



Da die allgemeine Formel der C_{18} -Verbindungen mit zwei Benzolkernen und einem gesättigten Phenoläther-Ring $C_{18}H_{20}O$ ist, ergibt sich



Daraus schließen wir, daß im Egonol-Molekül außer den sechs Doppelbindungen der aromatischen Kerne zwei echte Doppelbindungen vorhanden sind. Da das Egonol gut krystallisiert, ist es wahrscheinlich, daß sich die eine der zwei Doppelbindungen in dem Phenoläther-Ring befindet. Für die Konstitution des letzteren kommt ein Fünfring (Cumaron-Derivat) oder ein Sechsring (Chromen-Derivat) in Frage. Wir schlagen für das Egonol vorläufig die Konstitutionsformel I oder I' vor. Der Verlauf der Alkalischmelze und der weiteren Methylierung sei durch die unten angegebenen Schemata (II, II', III, III') wiedergegeben. Von den beiden Formeln könnte I', welches die Atom-Gruppierung eines doppelt α - β -ungesättigten Alkohols besitzt, eine Erklärung für die orangefelbe Halochromsalz-Bildung des Egonols mit konz. Schwefelsäure geben, so wie dies bei Dibenzalacetone oder Triphenylcarbinol der Fall ist.

Über ein neues Permanganat-Oxydationsverfahren, die „Benzolmethode“.

Zur Bestimmung der Haftstellen von Seitenketten in einem Benzol-Derivat oxydiert man manchmal die Substanz mit Permanganat zur Benzolcarbonsäure. Ist die zu oxydierende Substanz wasserlöslich — Carbonsäuren werden durch Überführung in die Alkalisalze wasserlöslich gemacht —, so nimmt dieses bekannte Verfahren einen ganz glatten Verlauf. Ist sie dagegen wasserunlöslich oder schwerlöslich, so stößt die Permanganatoxydation in Wasser auf Schwierigkeiten. R. Majima⁵⁾ hat daher den Abbau des wasserunlöslichen Urushiol-dimethyläthers mit Permanganat in Gegenwart von Natriumpalmitat als Emulgierungsmittel vorgenommen. In gleicher Weise führte S. Furukawa⁶⁾ die Permanganatoxydation von Gingolsäure-dimethyläther und von Bilobol-methyläther in Natriumpalmitat-Emulsion aus.

P. Karrer und A. Helfenstein⁷⁾ nahmen das Auftreten eines starken Ionon-Geruchs wahr, als sie die Benzol-Lösung des Carotins mit wäßrigem Permanganat in der Kälte (!) (in der Hitze gelingt es nicht) behandelten. Als wir das in Wasser unlösliche Egonol, in Wasser suspendiert,

⁵⁾ B. 55, 172 [1922]. ⁶⁾ Scient. Pap. Inst. physic. chem. Res. 26, 178 [1935].

⁷⁾ Helv. chim. Acta 12, 1142 [1929].

mit Kaliumpermanganat unter stetigem Rühren in der Hitze zu oxydieren versuchten, gelang es uns ebensowenig wie bei Benutzung einer Anzahl organischer Lösungsmittel, Benzolcarbonsäure-Derivate zu erhalten. Als wir jedoch nach der Karrerschen Carotinabbaumethode die in Wasser emulgierte Benzol-Lösung des Egonols unter starkem, mechanischem Rühren mit wäbr. Permanganat im Wasserbade behandelten, erhielten wir unter gleichzeitiger oxydativer Zerstörung des Benzols (!) Piperonylsäure mit einer Ausbeute von 41% d. Th. Diese Permanganat-Oxydationsmethode, welche das große Emulgierungsvermögen des Benzols in alkalischen wäßrigen Medien ausnützt, hat wohl weniger präparative Bedeutung, da sie viel Benzol verbraucht, und auch zur völligen Oxydation des Benzols große Mengen von Permanganat nötig sind. Aber sie wird sicherlich für die Gewinnung von Benzolcarbonsäure-Derivaten aus geringen Mengen wasserunlöslicher organischer Verbindungen in guter Ausbeute wertvolle Dienste leisten. Die von der Piperonylsäure befreite Mutterlauge wurde mit Vorsicht weiter behandelt, aber daraus nur eine ganz kleine Menge von Oxalsäure gewonnen. Daraus darf man wohl schließen, daß das Permanganat-Oxydationsverfahren keine Abbauprodukte des Benzols selbst liefert, die etwa mit den erwarteten Benzolcarbonsäure-Derivaten reagieren könnten.

Beschreibung der Versuche⁸⁾.

„Egonoki“-Öl.

Die gegen Ende November gut ausgereiften Früchte von *Styrax japonicum* Sieb. et Zucc., welche in der Miyagi-Provinz (nordöstliches Japan) gesammelt worden waren⁹⁾, wurden von den blaßgrünen Schalen befreit, die dabei erhaltenen harten braunen Kerne, welche weiche blaßgelbe Samen enthielten, zerkleinert und mit Äther extrahiert¹⁰⁾. Nach Verdampfen des Äthers erhielt man ein dunkelgrünes Öl (aus 4 kg Samen zusammen mit den harten Kernen 672 g Rohöl). Nach Tsujimoto stammt die grüne Farbe aus den ganz dünnen grünlichgelben Samenhäuten. Betreffs der Konstanten des „Egonoki“-Öls verweisen wir auf die Originalmitteilung von Tsujimoto.

Egonol.

400 g Rohöl wurden mit 120 g Kaliumhydroxyd, 120 g Wasser und 400 ccm 95-proz. Äthanol unter Rückfluß im Wasserbade 20 Stdn. gekocht. Wir verdünnten dann mit 4 l Wasser und extrahierten im Extraktionsapparat mit Äther. Der Extrakt wurde vom Äther befreit und die erhaltene hellgelbe Flüssigkeit¹¹⁾ in eine Schale abgegossen. Die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle von rohem Egonol (Ausb. 7–8% des rohen Öls, Schmp. etwa 100^o) wurden abgesaugt (aus dem Filtrat vom rohen Egonol läßt sich noch weiteres Egonol gewinnen) und zuerst aus Methanol, dann aus Äther und schließlich nochmals aus Methanol oder Butanol umkrystallisiert.

⁸⁾ Der erste Teil ist ein Teil der „Abgangsarbeit“ von T. Miyoshi an der Universität Sendai. Der zweite Teil ist von S. Kawai bearbeitet.

⁹⁾ Hrn. Shun Hasunuma, der das Sammeln der „Egonoki“-Früchte ausführen ließ, sind wir zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

¹⁰⁾ Hrn. Dr. Shiro Akabori, der uns einen Messing-Extraktionsapparat aus seinem Privatbesitz zur Verfügung gestellt hat, danken wir ebenfalls bestens.

¹¹⁾ Diese Flüssigkeit besitzt einen stark an Äpfel erinnernden, angenehmen Geruch.

Reines farbloses Egonol krystallisiert aus Butanol in langen Säulen. Schmp. 117.5—118°.

4.601, 4.617 mg Sbst.: 11.986, 12.009 mg CO₂, 2.131, 2.281 mg H₂O.

C₂₀H₁₈O₆. Ber. C 71.00, H 5.30.

C₁₉H₁₈O₆ (Tsujiimoto). „ „ 69.91, „ 5.56. Gef. C 71.04, 70.93, H 5.18, 5.51.

Egonol destilliert rückstandslos bei 228—230°/0.15 mm. Das Destillat bildet eine vollkommen wasserklare harte Masse, welche beim Reiben mit Benzol wieder krystallinisch wird. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Butanol schmilzt dieses Produkt bei 117.5—118°.

Acetyl-egonol.

1 g Egonol und 25 g Essigsäure-anhydrid wurden nach Tsujimoto¹²⁾ unter Zusatz von 1.3 g wasserfreiem Natriumacetat unter Rückflußkühlung 2 Stdn. in einem Ölbad von 140—145° gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Wasser gegossen. Das abgeschiedene Acetyl-egonol wurde abgesaugt und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Farblose Säulen. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 107—107.5°.

4.187, 4.441 mg Sbst.¹³⁾: 10.624, 11.275 mg CO₂, 1.924, 2.161 mg H₂O.

C₂₂H₂₀O₆. Ber. C 69.47, H 5.25.

C₂₁H₂₀O₆ (Tsujiimoto). „ „ 68.45, „ 5.48. Gef. C 69.19, 69.23, H 5.14, 5.44.

Wenn man Acetyl-egonol verseift, erhält man wieder Egonol. Daraus kann man wohl schließen, daß Egonol während der Acetylierung keine Linolol-Geraniol-Isomerisation erlitten hat.

Egonol-*p*-nitrophenylurethan.

4 g Egonol und 2 g *p*-Nitrophenylisocyanat¹⁴⁾ (Schmp. 56—57°) wurden in Benzol unter Rückflußkühlung 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Egonol-*p*-nitrophenylurethan, das sich schon in der Hitze abschied, wurde nach dem Erkalten abgesaugt. Ausb. 5.7 g. Blaßgelbe Tafeln aus Äthylenchlorid. Schmp. 208.5—209°.

9.57, 9.35, 9.12 mg Sbst.: 0.454 ccm (8°, 758.3 mm), 0.412 ccm (8.8°, 757 mm), 0.423 ccm (10.6°, 754.1 mm) N₂.

C₂₇H₂₂O₈N₂. Ber. N₂ 5.58.

C₂₆H₂₂O₈N₂ (Tsujiimoto). „ „ 5.85. Gef. N₂ 5.79, 5.38, 5.60.

Das Egonol-*p*-nitrophenylurethan gab beim Verseifen mit alkohol. Kali ohne Isomerisierung wieder Egonol.

Molekulargewicht des Egonols: Wir haben das keine freien Hydroxylgruppen enthaltende Acetyl-egonol der Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast unterworfen.

Acetyl-egonol	Campher	Δ	Mol.-Gew.	
0.606 mg	4.229 mg	14.75°	388.5	} Durchschnitt 385.9.
0.582 „	6.599 „	9.20°	383.3	
		Ber. für C ₂₂ H ₂₀ O ₆	380.16	

Daher liegt das Mol.-Gew. des Egonols bei 385.9—42(C₂H₂O) = 344.

Ber. für C₂₀H₁₈O₆ 338. Ber. für C₁₉H₁₈O₆ (Tsujiimoto) 326.

¹²⁾ loc. cit.

¹³⁾ Acetyl-egonol ist äußerst schwer verbrennbar. Um die oben wiedergegebenen Analysenzahlen zu erhalten, muß man die Verbrennung mit ungewöhnlich großen Mengen Sauerstoff (etwa 240 ccm) vornehmen.

¹⁴⁾ Dargestellt durch Erhitzen einer Lösung von *p*-Nitranilin in Toluol und Phosgen in einem emaillierten Autoklaven, allerdings in schlechter Ausbeute.

Alkalischmelze des Egonols: 44 g KOH in Pulverform, 10 g Egonol und 110 ccm absol. Alkohol wurden in einem kleinen eisernen Autoklaven, welcher in ein Ölbad von 170—180° eingetaucht wurde, 4 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch sofort mit Salzsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge wurden zuerst mit Natriumbicarbonatlösung¹⁴⁾, dann mit Kalilauge¹⁵⁾ gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat von dem Lösungsmittel befreit. Die dabei erhaltene geringe Menge eines angenehm riechenden gelblichen Öls (A) kondensierte sich nicht mit 1.3-Dimethyl-barbitursäure¹⁶⁾, woraus man wohl schließen kann, daß kein Piperonal oder wenigstens kein aromatischer Aldehyd vorlag. Wegen Substanzmangels mußten wir auf weitere Untersuchungen verzichten. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil blieb in dem Kolben in bedeutenden Mengen als tiefblaue amorphe Substanz (etwa 8 g) zurück. Diese wurde abgesaugt, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Abdampfen des Alkohols im Vak. blieb ein braunes Harz zurück. Es wurde in Äther gelöst und zuerst mit Natriumbicarbonatlösung¹⁷⁾ und dann mit Kalilauge gewaschen. Die letzte Waschflüssigkeit wurde sofort mit Salzsäure angesäuert, wobei sich große Mengen eines braungelben amorphen Niederschlags (B) abschieden. Die ätherische Lösung dagegen, welche mit Bicarbonat und Kalilauge durchgewaschen worden war, hinterließ keine Substanz von Bedeutung. Der größte Teil der Alkalischmelze bestand daher aus der phenolischen Komponente. Der ganze phenolische Teil (B), welcher keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde mit 30 g Dimethylsulfat, 60 g 50-proz. Kalilauge und 80 ccm Methanol methyliert. Nach Beendigung der Methylierung wurde eine große Menge Wasser zugefügt, um das abgeschiedene Kaliumsulfat aufzulösen, und dabei ein in Wasser unlösliches braungelbes amorphes Pulver (7.8 g) gewonnen. Dieses erweicht gegen 60°, zersetzt sich bei 98° und ist selbst in warmen Alkalien unlöslich. Daher darf man annehmen, daß kein Methylester, sondern ein Phenolmethyläther vorliegt. Das gelbe Pulver wurde mit Tierkohle in Aceton-Lösung entfärbt, vom Aceton befreit und aus Methanol umkrystallisiert, wobei eine kleine Menge von farblosen Kryställchen gewonnen wurde. Diese ergaben, aus Essigester umkrystallisiert, farblose Säulen vom Schmp. 125—126°. Ausb. 0.2 g. Auf Grund der gefundenen Analysenzahlen bezeichnen wir vorläufig diese Kryställchen als Egonolhydrat-dimethyläther (III oder III').

4.934, 4.291, 4.552 mg Sbst. : 11.085, 10.776, 11.456 mg CO₂, 2.59, 2.534, 2.404 mg H₂O.

C₂₂H₂₄O₆ (III oder III'). Ber. C 68.72, H 6.30.

Gef. „ 68.80, 68.49, 68.64, „ 6.60, 6.60, 5.91.

Egonolhydrat-dimethyläther entfärbt in der Kälte sofort Kaliumpermanganat in Eisessig.

Methoxyl-Bestimmung (Mikro-Zeisel)¹⁸⁾. 3.318 mg Egonol gaben 2.435 mg AgJ.

Ber. für 1 OCH₃ in C₂₀H₁₈O₆ 9.17.

„ „ 1 „ „ C₁₉H₁₈O₆ (Tsuji moto) 9.51. Gef. 9.70.

3.849 mg Acetyl-egonol gaben 2.560 mg AgJ.

Ber. für 1 OCH₃ in C₂₂H₂₀O₆ 8.16.

„ „ 1 „ „ C₂₁H₂₀O₆ (Tsuji moto) 8.43. Gef. 8.79.

¹⁴⁾ Die beiden Waschflüssigkeiten gaben beim nachherigen Aufarbeiten keinerlei erwähnenswerten Substanzen. ¹⁵⁾ S. Akabori, B. 66, 141 [1933].

¹⁷⁾ Diese Waschflüssigkeit ergab keine erwähnenswerte Substanz.

¹⁸⁾ von hier an bearbeitet von S. Kawai.

Wie man sieht, stimmt die Methoxyl-Bestimmung besser auf die C_{18} -Formel (Tsujiimoto) als auf die C_{20} -Formel.

Optisches Drehungsvermögen des Acetyl-egonols.

Die ätherischen Auszüge der „Egonoki“-Früchte wurden zuerst unter gewöhnlichem und dann unter vermindertem Druck von Äther befreit. Das hierbei erhaltene rohe „Egonoki“-Öl setzte als Bodenkörper Egonol ab, wenn es lange Zeit aufbewahrt wurde. Der Egonol-Niederschlag (das Egonol, welches durch alkalische Verseifung des „Egonoki“-Öls erhalten worden war, ist nicht für optische Messungen verwendbar, weil dieses Egonol schon vollkommen racemisiert ist) wurde abgenutzt und aus Aceton umkrystallisiert. Dann wurde das gereinigte Egonol mit Essigsäure-anhydrid und Natrium-acetat umgesetzt und so Acetyl-egonol (Schmp. 107⁰) erhalten.

1.6116 mg Sbst. in 14.70 ccm Chloroform, 2-dm-Rohr: α_D : -0.06° , $[\alpha]_D^{20}$: -0.27° .

Oxydation des Egonols mittels der „Benzolmethode“.

In einen dreihalsigen Kolben, welcher mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter und einem mit Quecksilberschluß abgedichteten Rührer versehen war, wurden 100 ccm Wasser, 10 ccm Benzol¹⁹⁾ und 0.85 g Egonol²⁰⁾ eingebracht. Der Kolben wurde in ein Wasserbad (Badtemperatur über 85⁰) eingetaucht und unter stetigem Umrühren langsam 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung eingetroppt. Als keine Kondensation von Benzol im Kühler mehr zu erkennen war, wurde die Oxydation unterbrochen. Der Verbrauch an Permanganat-Lösung betrug 350 ccm. Der Kolbeninhalt, welcher noch nach Benzol roch, wurde vom Mangandioxyd abfiltriert, dieses noch einmal mit warmem Wasser ausgekocht und wieder abfiltriert. Die alkalischen wäßrigen Filtrate wurden mit Äther gewaschen und auf etwa 30 ccm eingedampft. Bei vorsichtigem Ansäuern der eingeeengten Lösung mit Salzsäure schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Dieser wurde abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Ausb. 0.15 g (41% d. Th.). Schmp. 228⁰. Bei Mischung mit Piperonylsäure (Schmp. 228⁰) wurde keine Schmelzpunktsdepression beobachtet.

4.726 mg Sbst.: 9.985 mg CO_2 , 1.58 mg H_2O .

$C_9H_8O_4$. Ber. C 57.81, H 3.64. Gef. C 57.62, H 3.74.

Die sauren Filtrate der Piperonylsäure wurden mit Kochsalz gesättigt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Die ätherischen Auszüge wurden abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Die zurückbleibenden gelblichen Krystalle (0.08 g) wurden mit wenig Wasser behandelt, die unlösliche Substanz abfiltriert und die wäßrige Lösung im Vakuum-exsiccator aufbewahrt. Die nach einiger Zeit erhaltenen weißen Kryställchen schmolzen bei 101—105⁰, ihre wäßrige Lösung gab mit Calciumacetat-Lösung einen weißen Niederschlag; die Substanz wurde somit als Oxalsäure erkannt.

Hrn. Prof. Dr. R. Majima sprechen wir für seine vielseitige Unterstützung bei dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank aus.

¹⁹⁾ Nach unseren späteren Erfahrungen möchten wir die Anwendung der doppelten Menge Benzol (20 ccm) empfehlen.

²⁰⁾ Egonol ist nicht löslich in kaltem, aber leicht löslich in warmem Benzol.