

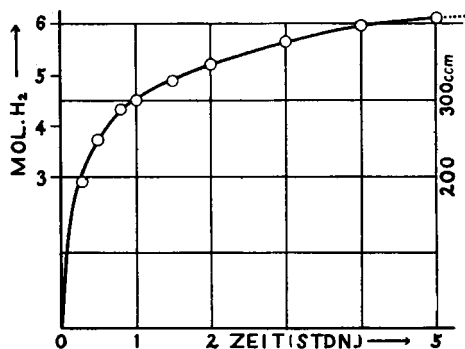
342. Sin'iti Kawai und Masaichi Suga*): Untersuchungen über Egonol, II. Mittel.): Katalytische Hydrierung des Acetylegonols und oxydativer Abbau des Egonols durch Wasserstoffperoxyd.**

[Aus d. Chem. Institut d. Tokyo-Bunrika Universität u. d. Forschungsinstitut für Physik u. Chemie, Komagome, Tokio.]

(Eingegangen am 30. August 1938.)

In der I. Mitteilung berichteten S. Kawai und T. Miyoshi, daß das Egonol der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_5$ entspricht und auf Grund rechnerischer Überlegung außer den sechs Doppelbindungen der zwei aromatischen Kerne noch zwei echte Doppelbindungen besitzen muß. Zur Bestätigung dieser Annahme versuchten wir nun, die katalytische Hydrierung des Acetylegonols durchzuführen, da das Egonol der Reduktion mittels Natriums und absol. Alkohols widerstand. Wie Tsujimoto¹⁾ und auch Kawai und Miyoshi¹⁾ schon beobachtet hatten, nimmt Egonol in Gegenwart von Platinschwarz und nach unseren neuen Untersuchungen auch mit Platinoxid als Katalysator keinen Wasserstoff auf. Da wir vermuteten, daß die Widerstandsfähigkeit auf die freien Hydroxylgruppen des Egonols zurückzuführen sei, versuchten wir die katalytische Hydrierung des Acetylegonols mittels Platinoxids. Die Hydrierung kam zwar dabei in Gang, aber der Katalysator ermüdete außerordentlich schnell. Wenn man wie gewöhnlich den Katalysator in Mengen von $\frac{1}{10}$ Gew.-Tl. des Substrats anwandte, so hörte die

Wasserstoffabsorption bereits auf, wenn erst etwa 1 Mol. Wasserstoff verbraucht worden war. Dabei enthielt das Reaktionsprodukt noch viel unverändertes Acetylegonol. Das deutete darauf hin, daß es sich dabei nicht um einen Abschluß der Hydrierung, sondern um eine Katalysator-Ermüdung handelte. Benutzte man aus diesem Grund ungewöhnlich große Katalysatormengen, d. h. die gleiche Gewichtsmenge wie das Substrat, so schritt die Hydrierung sehr weit fort, wie die nebenstehende Kurve der Wasserstoffabsorption zeigt. Sie verlief bis zur Aufnahme von 4 Mol. verhältnismäßig schnell und von da ab viel langsamer. Die Hydrierung wurde nach 5 Stdn. unterbrochen, wobei die Wasserstoffabsorption schon 6 Mol. überschritten hatte. Daraus folgern wir, daß diese Hydrierung möglicherweise nach Aufnahme von 7 Mol. Wasserstoff zum Abschluß gekommen wäre (entspr. Formel II).



Hydrierung von 1.000 g Acetylegonol, in Gegenwart von 1 g Platinoxid in Eisessig bei 26° 761.5 mm.

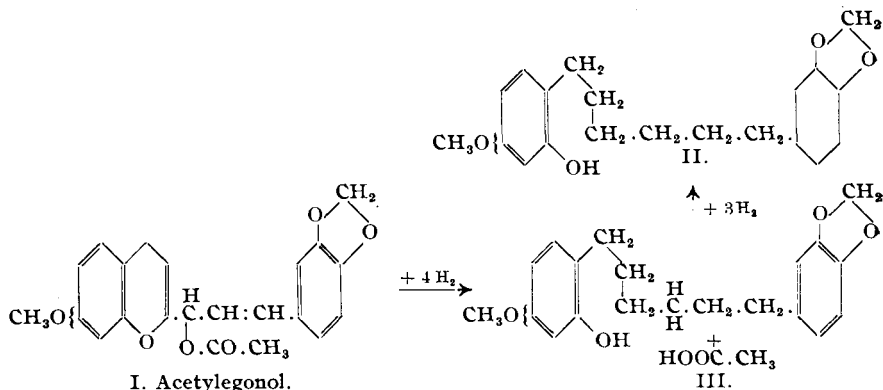
Da sich ein flüssiges Hydrierungsprodukt wie II zur Bestimmung der Anzahl der Doppelbindungen nicht eignet, unterbrachen wir die Hydrierung in einem anderen Versuch nach Verbrauch von etwa 4 Mol. Wasserstoff. Dem dabei erhaltenen zähflüssigen Hydrierungsprodukt, das mit Eisenchlorid

*) Abgangsarbeit Sugas an d. T.-B. Universität.

**) In japanischer Sprache veröffentlicht: Journ. chem. Soc. Japan 58, 88 [1937].

1) vergl. I. Mittel. B. 71, 1457 [1938].

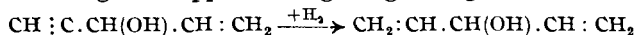
schwach grüne Farbreaktion gab und sich durch geringe Löslichkeit in wäbr. Alkalien, aber ausgeprägte Leichtlöslichkeit in methylalkohol. Kali²⁾ auszeichnete, könnte man zwar Formel III zuschreiben. Aber mit Rücksicht auf den unscharfen Knick der Wasserstoffabsorptions-Kurve, der ungefähr



bei einem Verbrauch vom 4 Mol. Wasserstoff liegt, nehmen wir an, daß in diesem Hydrierungsprodukt nicht die einheitliche Substanz III, sondern ein Gemisch von schwächer und stärker hydrierten Stoffen vorlag.

Böeseken und Mitarbeiter³⁾ beobachteten einen ähnlichen Fall bei der katalytischen Hydrierung der Zimtsäure in Gegenwart von Platinschwarz; sobald die Doppelbindung der Seitenketten abgesättigt war, wurde der Benzolkern ebenfalls mit fast gleicher Geschwindigkeit weiter hydriert. Deshalb glauben wir, daß wenigstens die eine der Doppelbindungen des Egonols wohl mit der Methylendioxy-phenyl-Doppelbindung konjugiert ist wie bei der Zimtsäure.

Der starke Widerstand, den das Egonol der katalytischen Hydrierung entgegensetzt, wird vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß es die Gruppierung eines α, β -ungesättigten Alkohols, $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{CH}-$, enthält. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß M. Bourguet⁴⁾ und später R. Lespieau und R. Lombard⁵⁾ gefunden haben, daß die Wasserstoffabsorption bei der katalytischen Hydrierung von Vinyl-äthynylcarbinol mittels Palladiumkolloids an dem Punkt zum Stillstand kommt, an dem 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen ist; es wird also nur die zur Hydrierung der Acetylenbindung zur Doppelbindung nötige Menge Wasserstoff verbraucht.



Weiterhin haben Karrer und Mitarbeiter⁶⁾ berichtet, daß Vitamin-A aus Lebertran gegen die katalytische Hydrierung mittels Platinoxids wider-

²⁾ *o*-Allyl-phenol zeigt gleiche Löslichkeit gegenüber Alkalien; vergl. L. Claisen, A. **418**, 96 [1919].

³⁾ J. Böeseken, O. B. van der Weide und C. P. Mom, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **35**, 285 [1915].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1449 [1927].

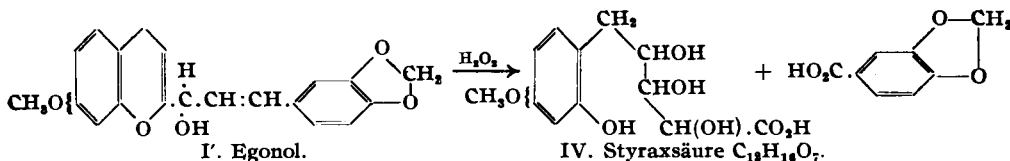
⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 371 [1935]. Unter anderen Bedingungen gelang es auch den beiden Autoren (L., L.), das genannte Vinyl-äthynyl-carbinol vollständig zu hydrieren. Dabei wurde bis zur Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff eine maximale Hydrierungsgeschwindigkeit beobachtet.

⁶⁾ P. Karrer, R. Morf u. K. Schöpp, Helv. chim. Acta **14**, 1039, 1434 [1931].

standsfähiger ist als Carotin; ihrer Ansicht nach dürfte der starke Widerstand durch ein im Lebertran vorhandenes Katalysatorgift verursacht werden. Wir möchten jedoch darauf hinweisen, daß die oben genannte Atomgruppierung des α,β -ungesättigten Alkohols im Vitamin-A-Molekül selbst die Ursache sein kann. Die Atomgruppierung eines doppelt α,β -ungesättigten Alkohols, $-\text{CH}:\text{CH}.\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\text{CH}:\text{CH}-$, deren Vorhandensein wir im Egonol-Molekül vermuten, vermag nicht nur den starken Widerstand des Egonols gegen katalytische Hydrierung zu erklären, sondern auch zweckmäßig die Bildung eines orangeroten Halochromsalzes durch Egonol oder Acetylegonol, das genau so wie beim Dibenzalacetone, Chalkon oder Triphenylcarbinol durch konz. Schwefelsäure entsteht.

Da das Unterbrechen der Hydrierung des Acetylegonols zum Zeitpunkt, als 4 Mol. Wasserstoff aufgenommen worden waren, kein einheitliches Produkt ergab, verzichteten wir auf weitere Hydrierungsversuche und entschlossen uns, die Zahl der Doppelbindungen und die Konstitution des Egonols durch Oxydation zu ermitteln. Bei der Oxydation des Egonols in Eisessig mittels Wasserstoffsperoxyds erhält man zwei Säuren — Piperonylsäure und eine flüssige Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$ —, der wir den Namen Styraxsäure geben möchten.

Wenn man die oxydative Abbaureaktion des Egonols mit Hilfe der Egonolformel I' der ersten Mitteilung deutet, so entspricht die Styraxsäure der Formel IV. Die Löslichkeitsverhältnisse der Styraxsäure, die in Wasser leicht, aber in Äther sehr schwer löslich ist, könnten zwar mit der angegebenen Polyoxy-Formel IV erklärt werden.



Die oxydative Bildung von Verbindung IV aus I' ist aber schwer zu verstehen. Die Egonolformeln I oder I', die in der I. Mitteilung als Arbeitshypothese vorgeschlagen worden waren, sind daher wohl unrichtig und weitere Untersuchungen zur Aufstellung neuer Formeln für Egonol und Styraxsäure notwendig.

Beschreibung der Versuche.

Katalytische Hydrierung des Acetylegonols.

In einer Schüttelbirne wurden 50 ccm über Chromsäure destillierter Eisessig und 1.5 g Platinoxyd in Wasserstoff-Atmosphäre so lange geschüttelt, bis kein Wasserstoff mehr absorbiert wurde. Dann wurden unter Vermeidung von Luftzutritt 1.500 g Acetylegonol eingeführt und wieder geschüttelt. Als 387 ccm (16° , 771 mm, entspr. etwa 4.2 Mol.) Wasserstoff absorbiert waren, wurde die Hydrierung abgebrochen und das Filtrat vom Katalysator durch Destillation unter vermindertem Druck von Essigsäure befreit und über Ätzkali im Vak.-Exsiccator aufbewahrt. Der dabei erhaltene wasserklare Sirup (1.56 g), der mit alkohol. Eisenchlorid schwach grüne Farbreaktion zeigte, war fast unlöslich in wäßriger, aber leicht löslich in Claisenscher methylalkohol. Kalilauge. Er entfärbte in der Kälte sofort Kaliumpermanganat (Aceton-Lösung). Mittels Benzoylchlorids oder *p*-Nitrobenzoylchlorids gelang es nicht, den Sirup in krystallinische Derivate überzuführen (sterische Hinderung?). Die weitere Untersuchung wurde aufgegeben, weil er allen Anzeichen nach uneinheitlich war.

Oxydation des Egonols durch Wasserstoffperoxyd.

5 g Egonol wurden in 150 ccm Eisessig, der über Chromsäure destilliert worden war, gelöst und unter Zusatz von überschüss. (50 ccm) „Perhydrol“ (Merck, 30-proz.) im Wasserbade auf etwa 80° erwärmt. Die Lösung färbte sich anfangs rosa, wurde aber später violettstichig und tiefrot. Nach 4-stdg. Erwärmen wurde in die erkaltete, noch tief-farbige Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet und dann erwärmt, um den überschüss. Schwefelwasserstoff auszutreiben. Am nächsten Tage wurde die Lösung vom abgeschiedenen Schwefel befreit, unter vermindertem Druck eingengt und der erhaltene Sirup über Nacht in einem Vak.-Exsiccator über Ätzkali aufbewahrt. Der mit fester Substanz durchsetzte Sirup wurde mit Äther versetzt; dabei schied sich ein fester Körper ab (Schmp. 215°, unreine Piperonylsäure), der mit verd. Alkalilauge gewaschen wurde. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure konnte eine weitere Menge gewonnen werden. Die Piperonylsäure wurde aus Eisessig umkrystallisiert; Schmp. 228°, Ausb. 1.9 g (93% d. Th.).

4.858, 5.056 mg Sbst.: 10.362, 10.774 mg CO₂, 1.622, 1.672 mg H₂O.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.82, H 3.62. Gef. C 58.03, 58.12, H 3.73, 3.70.

Die von Piperonylsäure befreite Schwefelsäure-Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt und im Extraktionsapparat 10 Arbeitstage mit Äther erschöpft. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft. Der erhaltene gelbe Sirup war wasserlöslich, aber fast unlöslich in Äther. Er wurde in 20 ccm Amylalkohol gelöst; dabei schieden sich beträchtliche Mengen eines gelbbraunen Körpers (Polymerisationsprodukt) ab. In die Lösung wurde überschüss. Diazomethan eingeleitet und das Ganze sich selbst überlassen. Am nächsten Morgen wurde der entstandene braune amorphe Niederschlag (Polymerisationsprodukt) beseitigt und unter vermindertem Druck eingengt. Der erhaltene gelbe Sirup wurde bei 0.05 mm destilliert, wobei bei 160—161° schwach gelber Styraxsäure-methylester übergang. Ausb. 1.35 g, d_4^{20} 1.1792, n_D^{20} 1.4865.

3.793, 5.411 mg Sbst.: 7.589, 10.864 mg CO₂, 2.291, 3.211 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₇ (Methylester von IV). Ber. C 54.52, H 6.34,

Gef. „ 54.57, 54.76, „ 6.67, 6.64.

Styraxsäure-methylester löst sich spielend in lauwarmem, aber schwerer in kaltem Wasser. In Benzol löst sich der Ester nicht. Wenn man den Ester mit warmem wäbr. Alkali behandelt, bleibt die entstehende Lösung sogar nach dem Erkalten klar. Der Ester färbt sich mit wäbrig-alkoholischem Eisenchlorid schwach grün, entfärbt in der Kälte Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung, ist aber nicht imstande, Brom in Eisessig zu entfärben. Er absorbiert bei der katalytischen Hydrierung mit Platinschwarz keinen Wasserstoff.

Bei der oben erwähnten Hochvakuumdestillation haben wir als Vorlauf einen bis 127°/0.05 mm in einem sehr weiten Bereich siedenden Anteil gewonnen. Ausb. 0.2 g. Da diese Flüssigkeit keine Eisenchlorid-Reaktion zeigte, vermuten wir, daß sie aus einem Gemisch von Styraxsäuremethylester-monomethyläther und anderen Substanzen von kleinerem Molekulargewicht bestand.

Unseren verbindlichsten Dank sagen wir Hrn. Prof. Dr. R. Majima für seine freundliche Unterstützung und Hrn. Bunya Kanatsuka an der Kaiserl. Universität in Osaka für die Ausführung der Mikroanalysen.