

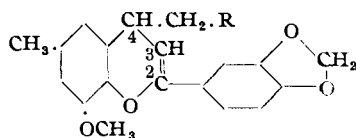
399. Sin'iti Kawai und Noboru Sugiyama: Untersuchungen über Egonol, IV. Mitteil.*): Oxydation des Acetylegonols mittels Wasserstoffperoxyds.

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

(Eingegangen am 14. Oktober 1938.)

In der II. Mitteil. hat der eine von uns (K.) mit Suga die Ansicht geäußert, daß die bis damals angenommene Formel für Egonol I oder I' nicht mehr haltbar sei. Wir haben nunmehr Benzoylegonol, Egonol-phenylurethan und *p*-Nitrobenzoyl-egonol dargestellt, Egonol und Acetylegonol unter vermehrter Sorgfalt analysiert und festgestellt, daß die Bruttoformel für Egonol anstatt der früheren $C_{20}H_{18}O_5$ jetzt $C_{18}H_{16}O_5$ lauten muß.

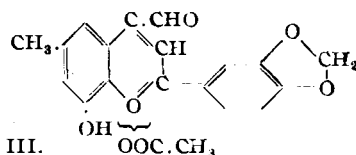
In der II. Mitteil. wurde berichtet, daß bei der Oxydation von Egonol mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig eine intensiv carminrote Färbung auftritt. Unsere Hoffnung, dieses färbende Prinzip zu isolieren, erfüllte sich jetzt; wir erhielten es mit einer Ausbeute von durchschnittlich 11% des angewandten Acetylegonols. Der tiefviolettrote Farbstoff wurde Nor-egonolonidinacetat¹⁾ (III) genannt. Aus dem vom Nor-egonolonidinacetat befreiten essigsäuren Filtrat wurde Piperonylsäure und eine bei 168° schmelzende farblose Säure IV, die Acetyl-styraxinsäure genannt werden soll, isoliert.



I, II.

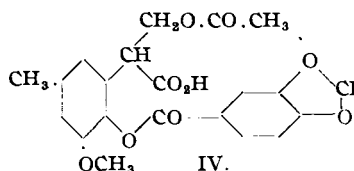
Egonol I, R = —OH

Acetylegonol II, R = —OOC.CH₃



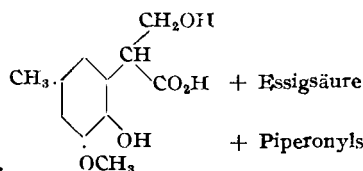
III.

Nor-egonolonidinacetat



IV.

Acetyl-styraxinsäure



V.

Styraxinolsäure

Es wurde festgestellt, daß sich das am 4-Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom des Acetylegonols bei Anwendung der Zerewitinoffschen Methode²⁾ und der Oxydation mittels Selendioxyds³⁾ als äußerst reaktionsfähig erweist. Wir wollen daher vorläufig den Mechanismus der Entstehung von Nor-egonolonidinacetat folgenderweise deuten: Acetylegonol (II) wird vielleicht in der ersten Stufe der Oxydation in das hypothetische 4-Oxy-

* I. Mitteil.: B. 71, 1457 [1938]; II.: B. 71, 2071 [1938].

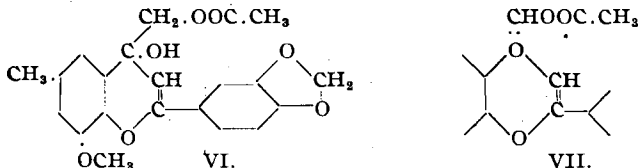
¹⁾ Dieser Farbstoff wurde unmittelbar nach der Isolierung so genannt, weil wir damals dachten, daß er eine Methylketo- und nicht, wie jetzt angenommen werden muß, eine Aldehyd-Gruppe enthält. Vergl. Journ. chem. Soc. Japan 58, 438 [1937].

²⁾ Näheres darüber in der VI. Mitteil., B. 71 [1938], im Druck.

³⁾ Näheres darüber in der V. Mitteil., B. 71 [1938], im Druck.

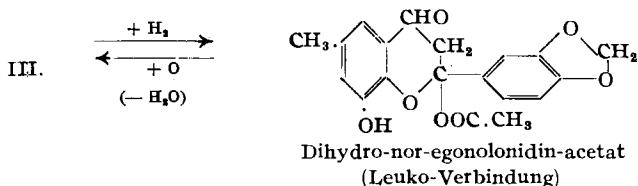
acetylegonol (VI) übergeführt, genau so, wie Triphenylmethan durch Oxydation Triphenylcarbinol gibt.

In der Verbindung VI tritt eine spontane Wasserabspaltung ein, und dadurch entsteht das Enolacetat eines Aldehyds (VII). Die noch nicht als solche isolierte und daher hypothetische Verbindung VII wird zum größten Teil in das bei der Reaktion auftretende hochschmelzende schmutzig-gelbe amorphe Polymerisationsprodukt übergehen, da sie eine konjugierte Doppelbindung enthält. Aber der Teil der Verbindung VII, der nicht der Polymerisierung anheimgefallen ist, wird durch spontane Hydrolyse des Enolacetats VII in das heteropolare Nor-egonolonidin-acetat (III) übergehen.



Zu unserer Überraschung enthält Nor-egonolonidin-acetat keine Methoxylgruppe. Die Methoxylgruppe des Acetylegonols dürfte wahrscheinlich beim Oxydationsvorgang unter dem Einfluß der neu auftretenden Enolacetat-Doppelbindung entfernt worden sein. Eine so ungewöhnlich leichte Entmethylierung unter dem Einfluß einer benachbarten Aldehydgruppe wurde z. B. beim 2,6-Dimethyl-phloroglucinaldehyd beobachtet, der bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung 2-Methyl-phloroglucinaldehyd⁴⁾ gab. 2-Methoxy-3-alkoxy-benzaldehydanil lieferte bei gelinder Erwärmung mit Anilin-hydrojodid auf dem Wasserbad 2-Oxy-3-alkoxy-benzaldehydanil⁵⁾.

Bei der katalytischen Hydrierung von Nor-egonolonidin-acetat entsteht nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff eine farblose Lösung, die durch Einengen ein farbloses Dihydro-nor-egonolonidin-acetat vom Schmp. 185—186° liefert. Das Vorhandensein einer salzartig gebundenen Acetylgruppe im Dihydro-nor-egonolonidin-acetat wurde qualitativ festgestellt. Dieses Leuko-Salz bildet sich allmählich an der Säuredampf enthaltenden Laboratoriumsluft wieder zum Nor-egonolonidin-acetat zurück. In essigsaurer Lösung findet diese Autoxydation noch schneller statt. Eine ähnliche Beobachtung in bezug auf die reversible Reduktion des Cyanidins durch Zinkstaub und Eisessig in Pyridin ist zwar bekannt⁶⁾, es handelt sich aber nur um eine qualitative Feststellung. Auf Grund der weiter unten beschriebenen quantitativen Versuche möchten wir die Reduktion des Nor-egonolonidin-acetats und die Autoxydation der Leukoverbindung vorläufig nach folgendem Schema erklären.

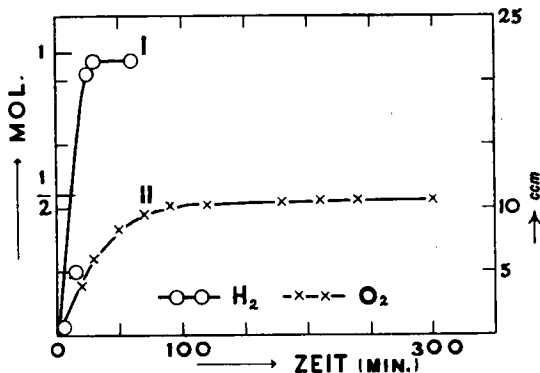


⁴⁾ D. G. Pratt u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **125**, 196 [1924].

⁵⁾ Y. Ashahina u. I. Yosioka, B. **69**, 1367 [1936].

⁶⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, B. **65**, 1742 [1932].

Nor-egonolonidin-acetat wurde in gereinigtem³⁰⁾ Dioxan suspendiert (wobei sich ein Teil löste) und das Ganze mit Platinschwarz in Wasserstoff geschüttelt (Abbild. 1). Die Wasserstoffabsorption hörte nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff auf, und es entstand eine farblose Lösung (Kurve I); der Wasserstoff wurde zuerst durch Stickstoff, dann durch Sauerstoff ersetzt und wieder geschüttelt, wobei sich die Lösung rot färbte und die Sauerstoffabsorption nach Aufnahme von $\frac{1}{2}$ Mol. zum Abschluß kam (Kurve II). Dann wurde der Katalysator abfiltriert und die rote Lösung eingengt, wobei wieder Nor-egonolonidin-acetat erhalten wurde (Mischprobe). Der Oxydationsverlauf des Leukoacetats (VIII) ließ sich so in Dioxan in einfacher Weise beobachten.

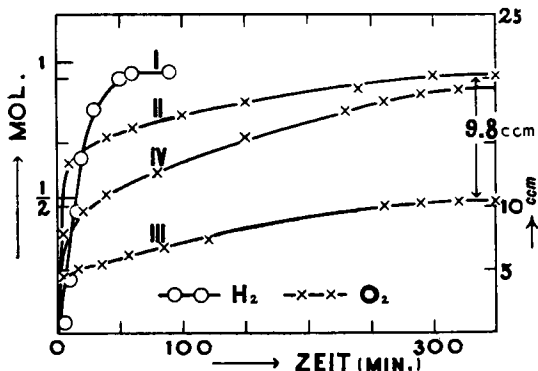


Abbild. 1. Hydrierung von Nor-egonolonidin-acetat (I) und Dehydrierung der Leuko-Verbindung in Dioxan. Angewandte Mengen: 35 ccm Dioxan, 50 mg Platinschwarz, 363 mg Farbstoff.

Wasserstoff-Verbrauch 21.5 ccm, ber. auf 1 Mol. 22.1 ccm (Kurve I).

Sauerstoff-Verbrauch 10.6 ccm, ber. auf $\frac{1}{2}$ Mol. 11.1 ccm (Kurve II).

Derselbe Versuch wurde nun in Eisessig vorgenommen (Abbild. 2), wobei das Nor-egonolonidin-acetat genau 1 Mol. Wasserstoff aufnahm (Kurve I); bei der wie oben durchgeführten anschließenden



Abbild. 2. Hydrierung von Nor-egonolonidin-acetat (I) und Dehydrierung der Leuko-Verbindung (II) mit Blindversuchen (III, IV) in Eisessig.

Angewandte Mengen: 35 ccm Eisessig, 50 mg Platinschwarz, 350 mg Farbstoff.

Wasserstoff-Verbrauch 20.5 ccm, ber. auf 1 Mol. 21.3 ccm (Kurve I).

Sauerstoff-Verbrauch 20.1 ccm, ber. auf $\frac{1}{2}$ Mol. 10.7 ccm (Kurve II).

Dehydrierung wurde nicht $\frac{1}{2}$, sondern zufälligerweise etwa 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen (Kurve II). Wie die im Versuchsteil beschriebenen Blindversuche ergaben, handelte es sich aber bei der $\frac{1}{2}$ Mol. Sauerstoff übersteigenden Menge nicht um zur Oxydation verbrauchten, sondern um in Eisessig in Lösung gegangenen Sauerstoff (Kurve III u. IV).

Die Rückoxydation ist allerdings streng genommen keine Autoxydation sondern eine katalytische Oxydation. Zweifellos würde aber auch bei der Autoxydation $\frac{1}{2}$ Mol. Sauerstoff verbraucht werden.

Nun wollen wir auf das farblose, zweite Oxydationsprodukt des Acetyl-egonols zu sprechen kommen.

Obwohl die oxydative Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf das Acetyl-egonol (II) in der Hauptsache in der Richtung VI—VII verlief, erfolgte unabhängig davon eine oxydative Ringsprengung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 unter Bildung einer kleinen Menge Acetyl-styraxinsäure (IV). Diese enthält eine Acetylgruppe, welche nach der Methode von Kuhn und Roth einwandfrei festgestellt wurde. Durch alkalische Verseifung erhielten wir neben Essigsäure und Piperonylsäure eine bei 171° schmelzende Oxy-phenol-carbonsäure (V), Styraxinolsäure genannt, die mit Eisenchlorid eine außerordentlich empfindliche tiefblaue Farbreaktion gab. Bemerkenswerterweise gaben die Säuren IV und V im Gegensatz zu Acetyl-egonol eine deutliche Liebensche Jodoformreaktion⁷⁾. Da dieser Befund also nicht auf die Existenz der Acetylgruppe zurückzuführen war, mußte man feststellen, welcher Atomgruppierung er zuzuschreiben ist.

Da der bei 104° schmelzende Acetyl-styraxinsäure-methylester, der durch Behandlung der Acetyl-styraxinsäure mittels Diazomethans erhalten worden war, sich nicht mit Phenylhydrazin, *p*-Nitro- bzw. *p*-Brom-phenylhydrazin kondensierte, erscheint das Vorhandensein der Methylketogruppe in den Molekülen der Säuren IV bzw. V sehr fraglich; die Existenz der Atomgruppierung $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})-$ ist auch ausgeschlossen, weil das Egonol-Hydroxyl nicht Sekundär- sondern Primäralkoholnatur besitzt; ebenso unsicher ist die Existenz der Epoxygruppe, $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-$, da der Styraxinsäure-methylester bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in absol. ätherischer Lösung kein entsprechendes Chlorhydrin⁸⁾ gab, sondern das Ausgangsmaterial ohne Veränderung lieferte. Da Citronensäure (α -Oxy- und gleichzeitig β -Oxy-säure) eine positive Jodoformreaktion⁹⁾ zeigt, vermuten wir als deren Ursache vorläufig das Vorhandensein der Atomgruppierung einer β -Oxy-säure im Molekül der Styraxinolsäure (V).

Wenn man 2-Oxy-phenyl-essigsäure destilliert, erhält man das entsprechende Lacton¹⁰⁾; unter Erwartung einer ähnlichen Lactonbildung wurde Styraxinolsäure(V) im Vak. destilliert. Das dabei gewonnene Destillat bildete eine vollkommen wasserklare weiche glasartige Masse, deren Analysenzahlen aber zwischen den beiden Bruttoformeln $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ lagen, weshalb die erstere dem Entwässerungsprodukt der Styraxinolsäure ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$) und die andere dem Entcarboxylierungsprodukt der Säure entsprechen würde. Da das genannte Destillat ungesättigte Eigenschaften aufwies, möchten wir den Schluß ziehen, daß es, zum Teil wenigstens, aus einem Styrol-derivat bestehen dürfte. Wenn man für Egonol die Formel I' wählt, welche schon in der III. Mitteilung angenommen worden war, entspricht Styraxinolsäure der Formel V'.

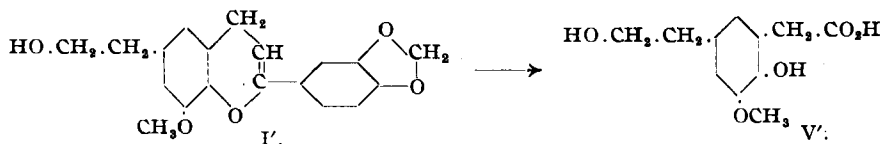
Die Formel V' kann zwar auch ein Styrol-derivat durch Wasserabspaltung geben, sie erscheint aber auf Grund der positiven Jodoformreaktion, da die

⁷⁾ Unter Ausnutzung dieser Eigenschaft wurde der Methyläther der Styraxinolsäure mittels Hypobromits oxydiert und dadurch Isohemipinsäure erhalten; s. die vorangehende Mitteilung. ⁸⁾ A. Michael u. V. L. Leighton, B. **39**, 2789 [1906].

⁹⁾ H. Meyer, „Analyse u. Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“, 5. Aufl., S. 245 [1931].

¹⁰⁾ S. Czapliski, St. v. Kostanecki u. V. Lampe, B. **42**, 829 [1909].

Carboxyl- und die Oxygruppe voneinander so entfernt stehen, weniger plausibel als die Formel V; dementsprechend scheint die Formel I für Egonol dem experimentellen Befund etwas mehr gerecht zu werden als die Formel I'.



Besonders interessant ist die Tatsache, daß Egonol verschiedene sterin-ähnliche Farbreaktionen zeigt. Wenn man Egonol (mit Acetylegonol gelingt diese Farbreaktion nicht) in Chloroformlösung mit Antimontrichlorid zusammenbringt, so nimmt die anfangs farblose Lösung nach $\frac{1}{2}$ —1-stdg. Stehenlassen eine schöne violettblaue Farbe an. 7-Oxy-stigmasterin¹¹⁾, 7-Oxy-7-methyl-cholesterin¹²⁾ und 7-Oxy-cholesterin¹³⁾ färbten sich mit Antimontrichlorid in Chloroformlösung blau. Wir haben nun dieselbe Antimontrichlorid-Farbreaktion an Cholesterin in Chloroform geprüft. Die anfangs farblose Lösung färbte sich stufenweise, indem sie nach einigen Minuten gelb, nach 1 Stde. tiefrot und nach 2 Tagen violett wurde. Die violette Endfarbe, die einige Wochen lang unverändert blieb, ist mehr oder weniger der mit Egonol erhaltenen ähnlich. Die Egonol-Formel I ähnelt der des Cholesterins nur in der Atomgruppierung des β , γ -ungesättigten Alkohols. Die Formel I' dagegen ist unter Berücksichtigung der genannten Farbreaktion weniger wahrscheinlich.

Die Bildung des Nor-egonolonidin-acetats läßt sich als spezifische Farbreaktion, die Egonol-Reaktion genannt werden soll, verwenden. Erwärmt man eine Lösung von 1 mg Egonol oder Acetylegonol in Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen 30-proz. Wasserstoffperoxyds gelinde auf dem Wasserbad, so entwickelt sich nach einigen Minuten eine tiefrote Färbung. Bei der Verwendung von Egonoki-Öl selbst, das in Eisessig unlöslich ist, muß ständig geschüttelt werden; hierbei tritt zuerst Gelbfärbung auf, die bald nach Tiefrot umschlägt.

Dem Nor-egonolonidin-acetat wollen wir vorläufig die Flavyliumsalz-Formel III¹⁴⁾ geben. Mit freundlicher Erlaubnis von Hrn. Dr. Hayashi entnehmen wir dessen Arbeit das Absorptionsspektrum des 5.7-Dioxy-3'.4'-methylendioxy-flavyliumchlorids¹⁵⁾ und vergleichen es in Abbild. 3 mit dem des Nor-egonolonidin-acetats¹⁶⁾. Obwohl die Absorptionsmaxima der beiden Verbindungen fast völlig übereinstimmen, bemerkt man bei dem ersten Absorptionsband des Nor-egonolonidin-acetats einen außerordentlich starken hypochromen Effekt. Das kann man wohl dahin deuten, daß das gesamte konjugierte System des Benzopyrankerns infolge der Aldehyd-Doppelbindung

¹¹⁾ O. Linsert, Ztschr. physiol. Chem. **241**, 126 [1936].

¹²⁾ B. Bann, I. M. Heilbron u. F. S. Spring, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1275.

¹³⁾ T. Barr, I. M. Heilbron, E. G. Parry u. F. S. Spring, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1438.

¹⁴⁾ Betreffs der Feinstruktur der Flavyliumsalze vergl. D. W. Hill, Chem. Reviews **19**, 27 [1936].

¹⁵⁾ K. Hayashi, Acta phytochim. VII, 150 [1933].

¹⁶⁾ Hrn. Dr. Suetō Sakurai und dem verstorbenen Frl. Setsuko Yoshimura verdanken wir die freundliche Ausführung der Spektral-Messungen.

in ein „gestörtes konjugiertes System“ übergegangen ist. Allerdings ist es ungewöhnlich, an die Existenz eines Flavylumacetats zu denken. Diese kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß die Carbonylgruppe des Aldehyds die basischen Eigenschaften des Benzopyranks ver­stärkt und so die Salzbildung mit der schwachen Essigsäure ermöglicht; denn Benzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal oder andere α , β -ungesättigte Carbonylverbindungen¹⁷⁾ bilden mit Halogenwasserstoff oder Pikrinsäure auch Salze.

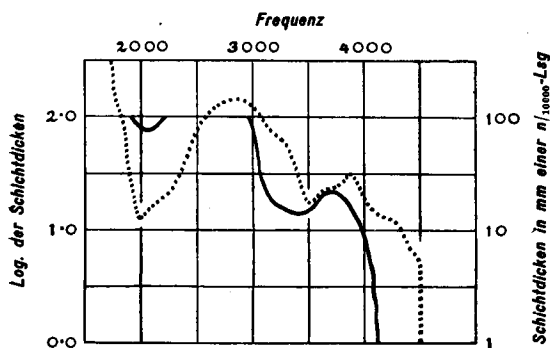


Abbildung 3.

- Nor-egonolonidin-acetat (in Eisessig Abs.-Max. 2058, 3446).
 - - - - 5.7-Dioxy-3',4'-methylenedioxy-flavylumchlorid (in Äthanol Abs.-Max. 2000, 3500).

Schichtdicken in mm einer 1-prozentigen Lösung

Hr. Prof. Dr. Tetsuo Nozoe an der Universität zu Taihoku war so liebenswürdig, uns eine große Menge von Egonol aus den Früchten des „Taiwan-egonoki“ (*Styrax formosanum* Sieb. et Zucc.) zur Verfügung zu stellen.

Egonol (Schmp. 117—118°) und Acetylegonol (Schmp. 107.5°) aus „Taiwan-egonoki“ erwiesen sich bei den Mischproben als identisch mit den entsprechenden Verbindungen aus „Egonoki“.

Beschreibung der Versuche.

Benzoyl-egonol (I, $R = .OOC.C_6H_5$).
 (Bearbeitet von N. Sugiyama.)

0.35 g Egonol, in 2 ccm getrocknetem Pyridin gelöst, wurden tropfenweise mit 0.2 g Benzoylchlorid versetzt und das Ganze über Nacht sich selbst überlassen. Nach 20 Min. langem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde in Wasser gegossen, das dabei abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und eingeeengt. Das so erhaltene Öl wurde in Essigester gelöst; durch Zutropfenlassen von Äthanol krystallisierten farblose Tafelchen aus. Schmp. 117.5—118°.

4.022, 4.079 mg Sbst.: 10.705, 10.878 mg CO_2 , 1.900, 1.908 mg H_2O .

$C_{26}H_{22}O_6$. Ber. C 72.52, H 5.16.

$C_{27}H_{22}O_6$. Ber. C 73.27, H 5.02. Gef. C 72.62, 72.73, H 5.29, 5.23.

p-Nitrobenzoyl-egonol (I, $R = .OOC.C_6H_4.NO_2$).

0.35 g Egonol und 0.2 g *p*-Nitrobenzoylchlorid wurden mit 2 ccm getrocknetem Pyridin zusammengebracht und der sofort entstehende gelbe Krystallbrei nach 30 Min. langem Stehenlassen in Wasser gegossen. Die allmählich auskrystallisierende Masse wurde aus Aceton umgelöst. Gelbe Tafelchen. Schmp. 129—130°.

4.290, 4.187 mg Sbst.: 10.309, 10.071 mg CO_2 , 1.707, 1.677 mg H_2O .

$C_{26}H_{21}O_6N$. Ber. C 65.66, H 4.46.

$C_{27}H_{21}O_6N$. Ber. C 66.50, H 4.35. Gef. C 65.54, 65.60, H 4.45, 4.48.

¹⁷⁾ D. Vorländer, A. 341, 20 [1905].

Egonol-phenylurethan (I, R = .OOC.NH.C₆H₅).

Zu 0.4 g Egonol und 0.2 g Phenylisocyanat in 2 ccm getrocknetem Pyridin wurden nach Stehenlassen über Nacht 30 ccm Wasser gegeben; der bald aufgetretene Niederschlag wurde aus Methanol umgelöst. Farblose lange Täfelchen. Schmp. 132—132.5°.

3.774, 3.913 mg Sbst.: 9.617, 9.978 mg CO₂, 1.757, 1.799 mg H₂O.

C₂₆H₂₃O₆N. Ber. C 70.08, H 5.21.

C₂₇H₂₃O₆N. Ber. C 70.87, H 5.07. Gef.¹⁸⁾ C 69.50, 69.54, H 5.21, 5.14.

Egonol (I) und Acetylegonol (II).

Acetylegonol geht unter 0.004 mm bei 216—221° über. Das anfangs wasserklare dickflüssige Destillat wird allmählich krystallinisch, Schmp. 107—108°, umkrystallisiert aus Äthanol, Schmp. 108.5°; dieser liegt also um etwa 1° höher, als in der I. Mitteilung angegeben. So gereinigtes Acetylegonol wurde mit methylalkohol. Kali erwärmt. Das dabei erhaltene Egonol wurde 3-mal aus Methanol, 2-mal aus Äther und schließlich wieder 2-mal aus Methanol umkrystallisiert. Der Schmp. des Egonols lag bei 117° und konnte trotz aller Bemühungen nicht weiter erhöht werden.

Acetylegonol: 4.033, 3.844, 3.762, 4.294 mg Sbst.: 10.140, 9.612, 9.454, 10.749 mg CO₂, 2.015, 1.865, 1.844, 2.069 mg H₂O.

C₂₁H₂₀O₆. Ber. C 68.44, H 5.48.

C₂₂H₂₀O₆. Ber. C 69.44, H 5.30. Gef. C 68.57, 68.20, 68.54, 68.28, H 5.59, 5.43, 5.48, 5.39.

Egonol: 4.127, 3.880 mg Sbst.: 10.552, 9.313 mg CO₂, 2.066, 1.874 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₅. Ber. C 69.92, H 5.56.

C₂₀H₁₈O₅. Ber. C 70.98, H 5.37. Gef. C 69.79, 69.68, H 5.60, 5.40.

Nor-egonolonidin-acetat (III).

(Bearbeitet von S. Kawai unter teilw. Mitwirkung von Isamu Tsubaki.)

20 g Acetylegonol wurden in 200 ccm Eisessig, der über Chromsäure destilliert worden war, suspendiert und unter Zusatz von 17.5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd (Mercks „Perhydrol“) einige Minuten auf etwa 80° erwärmt, bis alles gelöst war, und dann 11 Stdn. im Wasserbad bei 50—55° gehalten. Die Lösung färbte sich bald tief carminrot. Nach dem Erkalten und Stehenlassen über Nacht hatten sich 1.88 g krystallinischer Farbstoff (Schmp. 179°) ausgeschieden; das tief gefärbte Filtrat lieferte beim Einengen im Vak. weitere 0.97 g vom Schmp. 168°. (Das hierbei erhaltene kräftig rote essigsäure Filtrat soll mit „A“ bezeichnet werden.) Der rohe Farbstoff kam aus Eisessig in langen rechteckigen Täfelchen von tief violetter Farbe. Schmp. 180—181°, Ausb. 2.2 g¹⁹⁾. Aus Eisessig entsteht zuweilen eine hellrote Modifikation, die sich bei 131° in die tief violettrote umwandelt; diese schmilzt dann bei 179°. Die Methoxyl-Bestimmung (Mikro-Zeisel) war negativ.

¹⁸⁾ Die Analyse des Urethans ergab häufig zu niedrige Zahlen.

¹⁹⁾ Es wurden auch Oxydationsversuche (1) unter Belichtung mit ultraviolettem Licht in einem Quarzgefäß, 2) ohne Belichtung in einem braunen Glasgefäß unternommen. Die Ergebnisse waren immer gleich; damit ist gezeigt, daß das Licht auf die Ausbeute keinen Einfluß ausübt.

Beim Erhitzen des Farbstoffs mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure entwickelte sich der Geruch des Äthylacetats.

4.254, 3.854 mg Sbst.: 10.208, 9.194 mg CO₂, 1.812, 1.636 mg H₂O.

C₂₀H₁₆O₇. Ber. C 65.20, H 4.38. Gef. C 65.44, 65.06, H 4.77, 4.75.

Acetyl-Bestimmung nach Kuhn u. Roth: 18.412 mg Sbst.²⁰⁾: 5.21 ccm 0.0121-n. NaOH.

Ber. für 1 CO.CH₃ in C₂₆H₁₆O₇ (III) 11.69. Gef. 14.70.

0.176 g Sbst.²¹⁾ in 24.641 g gereinigtem Dioxan³⁰⁾: Δ = 0.100°, (K = 47; kryoskop.²²⁾. C₂₀H₁₆O₇ (III). Ber. Mol.-Gew. 368.1, gef.²³⁾ 336.

Die essigsäure Lösung dieses Farbstoffes ist carminrot, die Lösung in Aceton oder Dioxan tiefrot. Die maximale Absorption des Nor-egonolonidinacetats in Eisessig liegt bei den Schwingungszahlen 2058 und 3446.

Dihydro-nor-egonolonidin-acetat (VIII).

Nor-egonolonidin-acetat wurde in gereinigtem³⁰⁾ Dioxan suspendiert (unter teilweiser Lösung) und in Gegenwart von Platinschwarz hydriert²⁴⁾. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff war die Hydrierung beendet und eine völlig farblose Lösung entstanden; der Katalysator wurde schnell abfiltriert und das durch teilweise Autoxydation rosa gewordene Filtrat ohne weiteres unter vermindertem Druck in Wasserstoff-Atmosphäre eingengt. Das übergegangene Dioxan war indifferent gegen Lackmus- und Kongorot, was darauf hinweist, daß das Dihydro-nor-egonolonidin die Acetylgruppe noch irgendwie gebunden enthält. Als der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert war, begann das grauweiße Dihydro-nor-egonolonidinacetat in dem Kolben auszukristallisieren. Dann wurde Benzol zugegeben, der unmittelbar darauf entstandene Krystallbrei abgesaugt, nochmals in wenig Aceton unter Erwärmung gelöst, ohne Rücksicht auf die auftretende Rosafärbung sofort mit Benzol versetzt und die sich bildenden völlig farblosen langen Nadeln abgesaugt. Ausb. fast quantitativ. Das Produkt gibt bei 185—186° eine rote Schmelze.

4.450, 4.677 mg Sbst.: 10.583, 11.129 mg CO₂, 1.981, 2.028 mg H₂O.

C₂₀H₁₈O₇ (VIII). Ber. C 64.83, H 4.90. Gef. C 64.86, 64.90, H 4.98, 4.85.

Dihydro-nor-egonolonidin-acetat ist in Lösung autoxydabel, und zwar besonders schnell in Eisessig, aber in festem Zustand verhältnismäßig indifferent. In der sauren Laboratoriumsluft wird es allmählich rosa. Im Exsiccator über Ätzkali bleibt es viele Monate unverändert. Dihydro-nor-egonolonidin-acetat ist leicht löslich in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie Äthanol, Methanol, Aceton oder Dioxan, unlöslich in mit Wasser nicht mischbaren, wie Benzol, Toluol, Äther oder Petroläther. Daraus kann man wohl schließen, daß Dihydro-nor-egonolonidinacetat heteropolar ist. Mit Rücksicht auf diese Frage wurde das Vorhandensein der Acetylgruppe in salzartigem Zustand wie folgt nachgewiesen:

²⁰⁾ Ausgeführt von Kaname Sugimoto.

²¹⁾ Ausgeführt von Koichi Ashino.

²²⁾ A. E. Oxford, Biochem. Journ. **28**, 1325 [1934].

²³⁾ Die zu klein befundenen Werte könnte man darauf zurückführen, daß der Farbstoff teilweise dissoziiert ist.

²⁴⁾ Es wurde darauf verzichtet, die genaueren Zahlenverhältnisse für diese Hydrierung an dieser Stelle wiederzugeben, da im nachfolgenden Teil wieder darauf eingegangen wird; vgl. Abbild. 1.

0.29 g möglichst fein gepulvertes Dihydro-nor-egonolonidin-acetat wurden in 200 ccm Äther suspendiert und geschüttelt (unlöslich, farblos), dann überschüss. 2-n. Natronlauge zugegeben und wieder durchgeschüttelt; dabei wurde die Ätherschicht sofort schwach scharlachrot und die wäßrige Schicht gelbstichig dunkelgrün. Die bald darauf in der Ätherschicht auskrystallisierende kleine Menge eines tief violettroten Farbstoffs wurde als Nor-egonolonidin-acetat (Schmp. 181⁰, Mischprobe) erkannt. Ein der im Scheidetrichter befindlichen Sauerstoffmenge entsprechender Anteil des Dihydro-nor-egonolonidin-acetats war also trotz des Vorliegens in alkalischer Lösung (heterogener Zustand!) zum Nor-egonolonidin-acetat zurückoxydiert worden. Die außerordentlich große Neigung des Nor-egonolonidins zur Salzbildung mit Essigsäure ist darum besonders bemerkenswert.

Die grüne wäßrig-alkalische Schicht wurde abgetrennt, Wasserdampf²⁵⁾ eingeleitet, dann mit Schwefelsäure angesäuert und das Ganze wieder der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das dabei erhaltene saure Destillat wurde mit Natronlauge gegen Phenolphthalein genau neutralisiert und auf dem Wasserbad abgedampft. Die so erhaltene weiße Masse wurde in etwa 3 ccm Wasser gelöst und eine Probe davon der Jod-Lanthan-Reaktion²⁶⁾ unterworfen. Die sofort auftretende Blaufärbung zeigte das Vorhandensein einer Acetylgruppe im Dihydro-nor-egonolonidin-acetat an.

Acetyl-styraxinsäure (IV).

Das von dem oben beschriebenen Nor-egonolonidin-acetat befreite tiefrote Filtrat („A“) wurde unter vermindertem Druck eingengt und der dabei erhaltene tiefrote Sirup mit 500 ccm Äther behandelt. Eine beträchtliche Menge von rotem Harz²⁷⁾ blieb an der Gefäßwand zurück. Die stark rot gefärbte ätherische Lösung wurde abgegossen, mit Tierkohle entfärbt, eingengt und der erhaltene braungelbe Sirup mit Äthylacetat digeriert. Die anfänglich ausgefallenen Kryställchen der Piperonylsäure wurden beseitigt, die nachher auskrystallisierten Anteile abgesaugt (Filtrat „B“) und mit kochendem niedrigsiedenden Petroläther behandelt, wobei die noch vorhandene Piperonylsäure in den Petroläther überging. Die im Petroläther ungelöst gebliebenen Kryställchen wurden aus Essigester umkrystallisiert. Die Acetyl-styraxinsäure bildet farblose viereckige Tafeln, Schmp. 168⁰. Ausb. 0.65 g.

4.057 mg Sbst.²⁸⁾: 9.048 mg CO₂, 1.864 mg H₂O.

C₂₁H₂₀O₉ (IV). Ber. C 60.55, H 4.84. Gef. C 60.82, H 5.14.

Acetyl-styraxinsäure zeigt mit alkohol. Eisenchlorid oder Cupriacetat keine Farbreaktion. Die Jodoform-Reaktion ist dagegen deutlich positiv. Die Säure löst sich leicht in wäßrigem Alkali, ist aber in Bicarbonat-Lösung weniger löslich. Sie entfärbt Brom in Eisessig nicht.

Acetyl-styraxinsäure-methylester: Die Säure wurde pulverisiert, in absol. Äther suspendiert und mit Diazomethan behandelt. Am nächsten Morgen waren schöne Tafeln abgeschieden. Farblose Rhomboeder aus Methanol. Schmp. 104⁰.

²⁵⁾ Das wäßrige Destillat enthielt keine organische Substanz.

²⁶⁾ D. Krüger u. E. Tschirch, B. **62**, 2776 [1929]; **63**, 826 [1930].

²⁷⁾ Das Harz wurde in Alkali gelöst und dann mit Mineralsäure angesäuert. Dabei fiel ein hochschmelzendes schmutzig-gelbes amorphes Pulver (Polymerisationsprodukt) aus, welches das Hauptprodukt bei der Wasserstoffperoxyd-Oxydation des Acetyl-egonols ist.

²⁸⁾ Ausgeführt von Frl. Fumiko Yoshimura.

4.097, 4.104 mg Sbst.: 9.240, 9.267 mg CO₂, 1.921, 1.942 mg H₂O. — 6.299, 5.719 mg Sbst.: 6.774, 6.353 mg AgJ.

C₂₂H₂₂O₉. Ber. C 61.37, H 5.16, 2OCH₃ 14.35.
Gef. „, 61.51, 61.58, „, 5.25, 5.29, „, 14.21, 14.68.

Das Filtrat „B“ hinterließ, im Vak. eingengt, einen gelben Sirup, der in Äther gelöst und stufenweise mit Bicarbonat und Kalilauge gewaschen wurde. Die Bicarbonat-Lösung wurde ohne weiteres mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung lieferte Piperonylsäure und eine bei 162—163° schmelzende saure Substanz (Ausb. 0.13 g). Die letztere war aber trotz des scharfen Schmelzpunktes nicht einheitlich, sondern eine Mischung von Acetyl-styraxinsäure und einer anderen Substanz (Piperonylsäure?); denn sie gab bei Oxydation mit Peressigsäure oder Bleiperoxyd reine Acetyl-styraxinsäure, mit Diazomethan Acetyl-styraxinsäure-methylester.

Styraxinolsäure (V).

0.056 g Acetyl-styraxinsäure wurden in 3 ccm 2-*n*. KOH gelöst, wobei eine citronengelbe Lösung entstand. Die Lösung wurde 1 Stde. im Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten einmal ausgeäthert. Dann wurde die alkalische wäßrige Schicht abgetrennt und mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich sofort Piperonylsäure (0.01 g) abschied. Das von Piperonylsäure befreite Filtrat gab bei der Sättigung mit Kochsalz farblose Tafeln, die aus Aceton umkrystallisiert wurden. Schmp. 171°, Ausb. 0.02 g.

3.921, 5.018 mg Sbst.²⁹⁾: 8.428, 10.776 mg CO₂, 2.019, 2.801 mg H₂O. — Zur Äquiv.-Gew.-Bestimmung wurde die Säure in 95-proz. Alkohol gelöst und mit 0.0117-*n*. wäßriger Natronlauge titriert (Phenolphthalein). Die Werte wurden auf Mono-carbonsäure umgerechnet: 5.849, 10.636, 7.670 mg Sbst.: 2.31, 4.26, 2.96 ccm NaOH.

C₁₁H₁₄O₅ (V). Ber. C 58.38, H 6.24. Äquiv.-Gew. 226.1.
Gef. „, 58.62, 58.57, „, 5.76, 6.25, „, 213, 214, 219.

Die Styraxinolsäure ist ziemlich löslich in heißem Wasser und zeigt mit Eisenchlorid eine außerordentlich empfindliche tiefblaue Farbreaktion. Die Jodoformreaktion ist deutlich positiv.

Vakuum-Destillation der Styraxinolsäure (bearbeitet von N. Sugiyama): 0.3 g Styraxinolsäure wurden 2-mal unter 7 mm destilliert (Badtemperatur 200—230°). Das Destillat bildete eine wasserklare plastische glasartige Masse, die mit alkohol. Eisenchlorid eine blaugüne Farbreaktion zeigte. Dieses Destillat absorbierte zwar schwach, aber immerhin merklich, durch Platin katalytisch erregten Wasserstoff und entfärbte Brom in Chloroform und Kaliumpermanganat in Aceton. Wie im folgenden gezeigt wird, liegen die Analysenzahlen dieses Destillats zwischen denen des Entcarboxylierungs- und Entwässerungs-Produktes der Styraxinolsäure.

4.663, 4.346, 4.074 mg Sbst.: 11.052, 10.230, 9.621 mg CO₂, 3.237, 3.024, 2.864 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₅ (V) — CO₂ = C₁₀H₁₄O₃. Ber. C 65.93, H 7.75.

C₁₁H₁₄O₅ (V) — H₂O = C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 63.46, H 5.81.

C₁₁H₁₄O₅ (V) — [H₂O + CO₂] = C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.13, H 7.38.

Gef. C 64.63, 64.20, 64.41. H 7.71, 7.79, 7.87.

Wegen Materialmangels mußten wir auf die weitere Untersuchung dieses Destillats verzichten.

Styraxinolsäure-*p*-brom-phenacylester.

270 mg Styraxinolsäure wurden in 20 ccm 95-proz. Alkohol gelöst, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und das Ganze unter Zusatz von 332 mg *p*-Bromphenacylbromid auf dem Wasserbad unter Rückfluß $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt. Die so entstandene gelbe Lösung wurde eingengt und erkalten lassen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden aus Alkohol (Tierkohle), dann aus Benzol und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, farblose Nadeln, Schmp. 137.5—138°.

4.134 mg Sbst.: 8.146 mg CO₂, 1.755 mg H₂O.

C₁₉H₁₉O₆Br. Ber. C 53.89, H 4.52. Gef. C 53.74, H 4.75.

Nachweis der Acetylgruppe der Acetyl-styraxinsäure (IV).

1 g Acetyl-styraxinsäure wurde durch $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit 15 ccm 2-n. Kalilauge auf dem Wasserbad verseift. Nach dem Erkalten wurde mit Phosphorsäure angesäuert und die dabei entstandene Piperonyl- und Styraxinsäure, wie schon erwähnt, abgetrennt. Das Filtrat wurde mit Wasserdampf so lange destilliert, bis das Destillat gegen Lackmus nicht mehr sauer reagierte. Das Destillat wurde mit Natronlauge genau neutralisiert und auf dem Wasserbad eingedampft. Der weiße Rückstand (0.18 g) wurde mit 0.45 g *p*-Bromphenacylbromid²⁹⁾ in 95-proz. Alkohol 45 Min. unter Rückfluß gekocht, das Ganze auf etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens eingengt und dann mit etwas Wasser versetzt. Die bald aufgetretenen gelblichen Blättchen (0.02 g) schmolzen bei 85—85.5° und zeigten keine Schmp.-Depression, wenn sie mit aus Natriumacetat und *p*-Bromphenacylbromid dargestelltem Essigsäure-*p*-brom-phenacylester vom Schmp. 85—85.5° gemischt wurden.

Acetylbestimmung der Acetyl-styraxinsäure nach Kuhn und Roth²⁹⁾:

16.688 mg Sbst.: 4.25 ccm 0.0101-n. NaOH.

C₂₁H₂₀O₉. Ber. CO.CH₃ 10.33. Gef. 10.83.

Acetyl-styraxinsäure-amid.

0.2 g Acetyl-styraxinsäure wurden mit 1 g Thionylchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Die so entstandene gelbe Flüssigkeit wurde im Vak. von überschüssigem Thionylchlorid befreit und in eiskaltes konz. Ammoniakwasser gegossen. Die abgeschiedene anfangs ölige, später festgewordene Masse wurde gesammelt, gewaschen, getrocknet und mit Äthylacetat behandelt, wobei der darin ungelöst gebliebene Anteil verworfen wurde. Wurde die Äthylacetat-Lösung nach dem Behandeln mit Tierkohle unter vermindertem Druck eingengt, so entstand ein Sirup, der stufenweise aus Methanol, Äthanol und schließlich aus Pyridin + Wasser umkrystallisiert wurde. Farblose, lange Tafeln. Schmp. 134—135°.

3.538, 4.082 mg Sbst.: 7.858, 9.038 mg CO₂, 1.616, 1.806 mg H₂O. — 5.060 mg Sbst.: 0.180 ccm N (14.8°, 752.4 mm).

C₂₁H₂₁O₈N. Ber. C 60.69,

H 5.10,

N 3.45.

Gef. „ 60.57, 60.39, „ 5.11, 4.95, „ 4.08.

Katalytische Reduktion des Nor-egonolonidin-acetats und Rückoxydation der dabei erhaltenen Leuko-Verbindungen.

Das als Lösungsmittel angewandte Dioxan, Sdp. 100—101°, war nach E. Eigenberger³⁰⁾, der Eisessig, Sdp. 114—116°, durch Umkrystallisieren und Destillation über Kaliumpermanganat gereinigt worden. Da die Gase, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, nach dem Hindurchleiten durch eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche in die Schüttelbirne geleitet und alle Volumina über Quecksilber abgelesen worden waren, ließen sich die Wasserdampf-Drucke in den Messungen eliminieren. Da-

²⁹⁾ W. L. Judefind u. E. E. Reid, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1043 [1920]; C. G. Moses u. E. E. Reid, ebenda **54**, 2101 [1932].

³⁰⁾ Journ. prakt. Chem. **130**, 75 [1931].

gegen mußten die Dampfdrucke von Dioxan und Eisessig in Rechnung gezogen werden. Jedes abgelesene Gas-Volum wurde auf Normalbedingungen umgerechnet (Kurve I).

Hierbei muß noch erwähnt werden, daß in einem anderen gleichartig ausgeführten Versuch die farblose Lösung der Leukoverbindung in Wasserstoff-Atmosphäre vom Katalysator befreit und dann 4 Std. mit Sauerstoff geschüttelt wurde. Die Lösung bekam zwar einen Stich nach Rosa, verbrauchte aber fast gar keinen Sauerstoff. Fügte man aber etwas Platinschwarz zu, so trat die Sauerstoff-Absorption plötzlich ein, und zwar mit fast gleicher Geschwindigkeit bei Kurve II, wobei sich die Lösung gleichzeitig tiefrot färbte. Es handelt sich also in Dioxan um eine rein katalytische Oxydation der Leuko-Verbindung. In Eisessig findet aber wirklich Autoxydation statt.

Die durch Oxydation entstandene tiefrote Lösung lieferte, filtriert und im Vak. eingengt, Noregonolomidin-acetat. Schmp. und Misch-Schmp. 180—181°.

Blindversuch 1: 35 ccm Eisessig und 50 mg Platinschwarz wurden erst mit Wasserstoff geschüttelt (keine Absorption beobachtet), dann der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt und nach Ersatz des Stickstoffs durch Sauerstoff wieder geschüttelt; hierbei wurden 10.3 ccm Sauerstoff absorbiert (Kurve III).

Blindversuch 2: 70 ccm Eisessig und 50 mg Platinschwarz wurden in ganz gleicher Weise behandelt und festgestellt, daß hierbei fast die doppelte Sauerstoffmenge verbraucht wurde (Kurve IV).

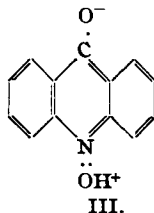
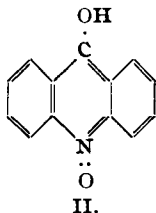
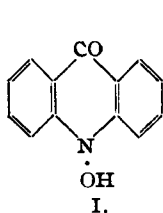
Zum Schluß möchten wir Hrn. Prof. Dr. Rikō Majima für seine vielseitige Unterstützung bestens danken. Dem Unterrichtsministerium (Mon-busyō) sind wir für die Gewährung eines Stipendiums auch zu großem Dank verpflichtet.

400. Kurt Lehmstedt und Franz Dostal: Die Absorptionsspektren des *N*-Oxy-acridons und seines Natriumsalzes (XIX. Mittell. über Acridin*).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1938.)

In letzter Zeit ist die Konstitution des Oxyacridons $C_{13}H_9O_2N$, das A. Kliegl und A. Fehrl¹⁾ durch Einwirkung von *o*-Nitro-benzaldehyd auf Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhalten haben, verschiedentlich diskutiert worden. Für die Verbindung sind die Formeln I und II erörtert



Ia und IIa:
CH₃ statt H

worden. Wie der eine von uns in einer Übersicht über das bisher vorliegende Versuchsmaterial gezeigt hat²⁾, sprechen manche Tatsachen für das Vorliegen

*) XVIII. Mittell.: B. **71**, 808 [1938]; s. a. B. **71**, 1609 [1938].

¹⁾ B. **47**, 1629 [1914].

²⁾ K. Lehmstedt, B. **70**, 172 [1937].