

kleinere Geschwindigkeitskonstante als die β -Verbindung besäße. Das ist jedoch deshalb unwahrscheinlich, weil Versuche ergeben haben, daß das 2.3.4.6-Tetramethyl- α -methylglucosid nicht viel langsamer gespalten wird als die zugehörige β -Verbindung.

Wir haben aus diesen Beobachtungen die Folgerung gezogen, daß der Aufschluß von Polysacchariden mit Methanol-Chlorwasserstoff mit Vorsicht angewendet werden muß, und daß bei der Glucosidierung längeres Erhitzen nach Möglichkeit zu vermeiden ist.

Der Zellstoff-Fabrik Waldhof danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

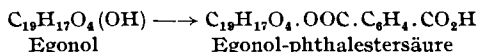
403. Sin'iti Kawai und Kisaburo Yamagami: Untersuchungen über Egonol, V. Mitteil.*): Über die Natur der Hydroxylgruppe des Egonols und die Oxydation des Acetyl-egonols mittels Seldioxyds.

[Aus d. Chem. Institut d. Tokio-Bunrika Universität.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1938.)

Die Hydrierung des Egonols mittels Aluminium-Amalgams und feuchten Äthers wurde vergeblich versucht; ein anderer Versuch, das Egonol ohne Veränderung der Anzahl der Kohlenstoff-Atome mittels der R. V. Oppenauerschen Oxydation¹⁾ in Isopropylalkohol²⁾ in irgendein ungesättigtes Keton oder einen Aldehyd überzuführen, scheiterte auch.

Da das Egonol, wenn es mit Phthalsäureanhydrid in Benzol gekocht wurde, keine entsprechende Phthalestersäure gab, hatte der eine von uns (K.) mit Miyoshi*) die Ansicht geäußert, daß die Egonol-Hydroxylgruppe sekundärer oder tertiärer Natur sein dürfte. Nach R. Willstätter³⁾ wurde die Phytol-phthalestersäure nur erhalten, wenn das Phytol und Phthalsäureanhydrid in Benzol auf dem Wasserbad (!) erhitzt worden waren; wurde auf dem Babetrichter erhitzt, so ließ sich nur Phytadien gewinnen. Ohne Rücksicht auf diese Vorsichtsmaßregeln kochten wir nun das Egonol und Phthalsäureanhydrid in Toluol (!) auf dem Drahtnetz und konnten dabei die Egonol-phthalestersäure mit fast quantitativer Ausbeute erhalten.



Auf Grund dieser Esterbildung halten wir das Egonol-Hydroxyl doch für ein primäres. Da ein sekundärer Alkohol⁴⁾ gelegentlich eine Phthalestersäure gibt, wurde nun nach der kürzlich durch S. Murahashi⁵⁾ ausgearbeiteten schönen Mikro-Methode die Anfangsgeschwindigkeit der

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

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 137 [1937].

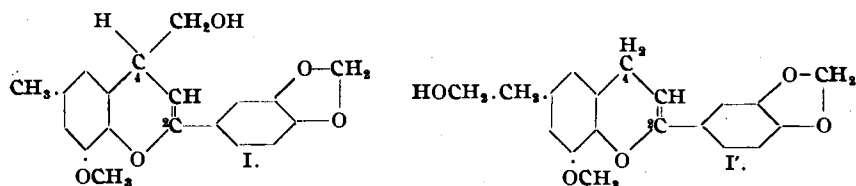
²⁾ Tertiärer Butylalkohol als Lösungsmittel konnte wegen seines hohen Preises in Japan nicht verwendet werden. ³⁾ A. **378**, 87 [1911].

⁴⁾ z. B. D. I. Duveen u. J. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1451.

⁵⁾ Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res. (Komagome, Tokio) **30**, 272 [1936] (C. **1937** I, 1743).

Egonol-phenylessigester-Bildung gemessen. Egonol zeigt die Anfangsgeschwindigkeit 67.7 bzw. 61.1. Nach Murahashi ergibt sich die Anfangsgeschwindigkeit für primäre Alkohole zu 62.3—57.8, für sekundäre zu 30.6—24.5 und für tertiäre zu 6.1—1.1. Höchstwahrscheinlich ist daher die Egonolhydroxylgruppe primär.

In der III. und IV. Mitteilung hat der eine von uns (K.) mit Yoshimura und Sugiyama die Ansicht geäußert, daß als Egonolformel entweder I oder I' in Betracht kommt, und daß I etwas plausibler sei als I'.



Da die bisherigen Versuche, Egonol oder Acetyl-egonol durch Oxydation mittels Selenioxyds⁶⁾ in irgendein Flavonderivat überzuführen, erfolglos geblieben waren, wurde nun versucht, durch Oxydation mit Selenioxyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid⁷⁾ den am 4-Kohlenstoffatom des Acetyl-egonols haftenden aktiven (!) Wasserstoff⁸⁾ durch die Acetoxy-Gruppe zu ersetzen und so 4-Acetoxy-acetyl-egonol darzustellen. Hierbei wurden drei krystallisierte Oxydationsprodukte erhalten; davon war das erste das violettrote Nor-egonolonidin-acetat, das schon in der IV. Mitteilung beschrieben worden ist. Die beiden anderen waren farblose Verbindungen, $C_{42}H_{38}O_{12}Se$, die wir wie folgt benennen möchten:

Schmp. 159—160°, α -Bis-[acetyl-egonolyl]-selenid (III).

Schmp. 150—150.5°, β -Bis-[acetyl-egonolyl]-selenid (IV oder IV').

Die α -Verbindung III entfärbt zwar Kaliumpermanganat in Eisessig, aber nicht Brom in Chloroform, und färbt sich mit Tetranitromethan gelb; daraus schließen wir, daß die von Anfang an im Acetyl-egonol vorhandene Doppelbindung auch noch in III vorhanden ist. Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung und der Analyse stimmen gut mit der Formel III ($C_{42}H_{38}O_{12}Se$) überein. Die isomere β -Verbindung (IV oder IV') verhält sich ebenso.

Die Isomerie ist wahrscheinlich nicht mit derjenigen der *meso*- u. *racem*. Weinsäure zu vergleichen, da die charakteristische „Egonolreaktion“⁹⁾ beim β -Selenid äußerst empfindlich verläuft, beim α -Selenid dagegen gar nicht auftritt. Wie schon in der IV. Mitteilung erwähnt worden ist, ist die Antimontrichlorid-Farbreaktion nur beim freien Egonol positiv, jedoch nicht beim Acetyl-egonol; die Egonolreaktion dagegen tritt ebenso beim Egonol wie

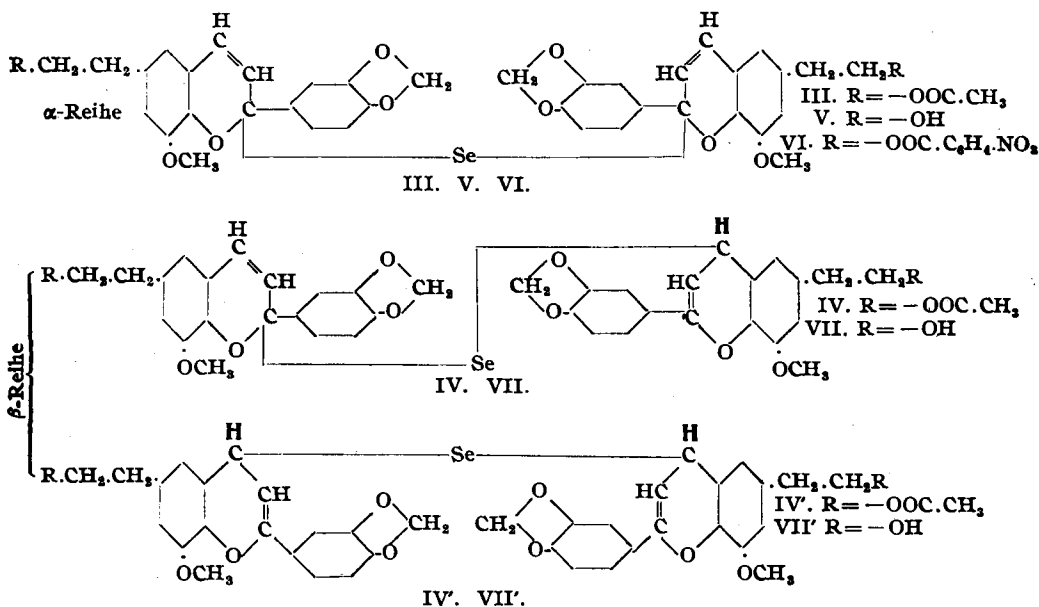
⁶⁾ E. Borgwardt u. E. Schwenk, B. **65**, 1601 [1932]; H. L. Riley, J. F. Morley u. N. A. C. Friend, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1875.

⁷⁾ K. Alder u. G. Stein, A. **504**, 208 [1933].

⁸⁾ Näheres darüber in der nachfolgenden VI. Mitteilung.

⁹⁾ Wird zu der Eisessiglösung des β -Selenids ein Tropfen Perhydrol zugefügt und das Ganze auf dem Wasserbad erwärmt, so entwickelt sich schon nach 1 Min. eine tiefrote Farbe; vergl. IV. Mitteilung.

beim Acetyl-egonol oder Egonol-Öl selbst auf. Darum möchten wir vorläufig annehmen, daß die Egonolreaktion von dem Vorhandensein des aktiven Wasserstoffs an dem 4-Kohlenstoffatom des Egonols und seiner Derivate abhängt. Wenn diese Annahme richtig wäre, könnte man dem α -Selenid die Formel III geben, die keinen aktiven Wasserstoff¹⁰⁾ trägt. Dem β -Selenid käme dagegen entweder die wenigstens ein aktives Wasserstoffatom enthaltende Formel IV oder die zwei aktive Wasserstoffatome enthaltende Formel IV' zu.



α -Bis-[acetyl-egonolyl]-selenid (III) wurde nun durch Erwärmen mit methylalkohol. Kali verseift, wobei das erwartete α -Di-egonolyl-selenid (V) in farblosen Kryställchen erhalten wurde; viel energischere Verseifungsversuche mit Ätzkali und kochendem Amylalkohol oder Äthylenglykolmono-äthyläther lieferten die gleichen Ergebnisse. α -Di-egonolyl-selenid (V) wurde dann mit *p*-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin behandelt und dadurch das entsprechende bei 186—188° schmelzende α -Bis-[*p*-nitro-benzoyl-egonolyl]-selenid (VI) gewonnen.

β -Bis-[acetyl-egonolyl]-selenid (IV oder IV') lieferte, mit methylalkohol. Kali verseift, das mit Verbindung V isomere β -Di-egonolyl-selenid (VII oder VII').

Das gewünschte 4-Acetoxy-acetyl-egonol wurde also nicht erhalten, sondern es entstand das noch nicht als solches isolierte 4-Oxy-acetyl-egonol, welches sich wahrscheinlich unmittelbar nach seiner Entstehung weiter in Nor-egonolonidin-acetat umwandelte; die Oxydation des Acetyl-egonols mit Selenioxyd verlief in der Hauptsache in einer ganz unerwarteten Richtung unter Bildung der isomeren α - und β -Bis-[acetyl-egonolyl]-selenide.

¹⁰⁾ Das am 4-Kohlenstoff haftende aktive Wasserstoffatom kann an das 2-Kohlenstoffatom nach dem sogenannten „prototropic change“ der englischen Forscher wandern.

Beschreibung der Versuche ¹¹⁾.

Egonol-phthalestersäure.

3.26 g Egonol, 1.48 g Phthalsäureanhydrid und 20 ccm Toluol wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler 15 Stdn. gekocht. Dann wurde das Toluol unter vermindertem Druck abgedampft und so 4.4 g Egonol-phthalestersäure erhalten. Farblose Säulen aus Essigester. Schmp. 153—153.5°.

7.70, 11.20 mg Sbst. verbr. 1.45, 2.18 ccm 1.1-n. NaOH.

$C_{27}H_{22}O_8$. Ber. Mol.-Gew. 474.1, gef. 482.7, 467.0.

37.2 mg Egonol-phthalestersäure wurden in Alkohol gelöst, mit n_{100}^- -Natronlauge genau neutralisiert und mit 13.2 mg Silbernitrat in alkohol. Lösung versetzt. Das entstandene farblose egonol-phthalestersäure Silber wurde getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 177°.

11.67 mg Sbst.: 2.17 mg Ag.

$C_{27}H_{21}O_8Ag$. Ber. Ag 18.56. Gef. Ag 18.59.

Bestimmung der Ordnungszahl der Egonolhydroxyle nach der Murahashischen Methode.

Egonol	Äquivalente Phenylessigsäure (Ber.)	Angewandte Phenylessigsäure	n_{100}^- NaOH	Unveränderte Phenylessigsäure (Ber.) ¹²⁾	Anfangsgeschwindigkeit
6.04 mg	2.52 mg	2.49 mg	0.70 ccm	0.95 mg	61.1
5.96 mg	2.48 mg	2.79 mg	0.82 ccm	1.11 mg	67.7

Oxydation des Acetyl-egonols mittels Selendioxyds.

α -Bis-[acetyl-egonolyl]-selenid (III): In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 30 g Acetyl-egonol in 150 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert und durch Erwärmen gelöst. Eine Lösung von 20 g Selendioxyd in 5 ccm Wasser, die mit 20 ccm Eisessig versetzt war, wurde ohne äußere Erwärmung, aber unter stetem Umschütteln eintropfen gelassen. Unter tiefer Rotfärbung erfolgte sofort Reaktion. Wenn sie zu heftig verlief, wurde der Kolben mit Wasser gekühlt. Nachdem die gesamte Selenige Säure zugefügt war (nach 20 Min.), wurde 30 Min. im Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das inzwischen abgeschiedene Selen und ausgefallene Selendioxyd abfiltriert, das Filtrat in 500 ccm Wasser eingegossen und über Nacht stehengelassen. Die abgeschiedene rote harzartige Masse wurde durch Dekantieren abgetrennt, zuerst mit Eisessig zur Krystallisation gebracht und dann aus Äthylacetat umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt war α -Bis-[acetyl-egonolyl]-selenid (III), farblose, bei 159—160° schmelzende feine Säulen. Ausb. 2.2 g. Dieses Produkt wurde vorsichtshalber mit 10-proz. Natriumcyanid-Lösung erwärmt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet; ein kleiner Anteil des α -Selenids wurde in ein knieförmig gebogenes, an seinem unteren Ende zugeschmolzenes Glasrohr eingeführt und mit dem Bunsenbrenner erhitzt. Dabei entwickelte sich ein unangenehmer Geruch, und rotes elementares Selen sublimierte in den

¹¹⁾ Bearbeitet von K. Yamagami als Abgangsarbeit an der Tokio-Bunrika-Universität. ¹²⁾ 1 ccm n_{100}^- -NaOH entspricht 1.3606 mg Phenylessigsäure.

kalten gebogenen Teil des Rohrs, was bewies, daß die bei 159—160° geschmolzene Substanz das Selen in gebundenem Zustand enthalten hatte.

Die Mikroanalyse des Selen wurde entspr. der Pregl'schen Methode für die Schwefelbestimmung mit einem Platin-Kontakt ausgeführt, die entstandene Selenige Säure mit Wasser in ein Gefäß gespült, mit 5-proz. Silbernitrat behandelt und das entstandene Silberselemit gewogen.

4.212, 3.647 mg Sbst.: 9.592, 8.274 mg CO₂, 1.863, 1.600 mg H₂O. — 5.388, 4.195 mg Sbst.: 2.242, 1.740 mg Ag₂SeO₃. — 3.332, 2.838 mg Sbst.: 2.023, 1.895 mg AgJ. — 0.22, 0.25 mg Sbst. in 3.67, 2.50 mg Campher: $\Delta = 3.0, 4.6^\circ$ (nach Rast).

C₄₂H₃₆O₁₂Se (III).

Ber. C 61.97, H 4.70, Se 9.70, (OCH₃)₂ 7.62, Mol.-Gew. 813.
Gef. „ 62.10, 61.87, „ 4.94, 4.90, „ 9.58, 9.55, „ 8.02, 8.82, „ 799, 869.

Nor-egonolonidin-acetat: Wenn die von dem α -Selenid (III) befreiten Filtrate eine Weile stehengelassen wurden, so bildeten sich bald violettrote Tafeln, die aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Ausb. 1 g. Schmp. 180—180.5°. Dieser Farbstoff zeigte keine Schmelzpunktsdepression, wenn er mit dem Nor-egonolonidin-acetat (Schmp. 180—181°), das in der IV. Mitteil. beschrieben worden ist, gemischt wurde.

β -Bis-[acetyl-egonoly]-selenid (IV od. IV'): Das vom Nor-egonolonidin-acetat befreite Filtrat wurde stehengelassen; die darin alsbald abgeschiedenen, mit etwas Farbstoff vermengten Kryställchen wurden aus Tetrachlorkohlenstoff umgelöst, wobei nur die anfangs auftretenden farblosen Krystalle gesammelt und aus Äthylacetat umkrystallisiert wurden. Farblose lange Säulen. Schmp. 150—150.5°. Ausb. 4 g.

3.815, 3.572 mg Sbst.: 8.678, 8.113 mg CO₂, 1.611, 1.575 mg H₂O. — 4.099 mg Sbst.: 1.759 mg Ag₂SeO₃. — 3.320, 3.515 mg Sbst.: 1.935, 2.012 mg AgJ. — 0.30, 0.50 mg Sbst.: 2.07, 1.79 mg Campher: $\Delta = 7.0, 13.7^\circ$ (nach Rast).

C₄₂H₃₆O₁₂Se (IV od. IV').

Ber. C 61.97, H 4.70, Se 9.70, (OCH₃)₂ 7.62, Mol.-Gew. 813.
Gef. „ 62.04, 61.94, „ 4.72, 4.93, „ 9.88, „ 7.70, 7.56, „ 828, 815.

α -Di-egonoly]-selenid (V).

0.1 g α -Bis-[acetyl-egonoly]-selenid (III) wurde mit 10 ccm *n*-methylalkohol. Kali auf dem Wasserbad 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt, wobei der Kolbeninhalt anscheinend ungelöst blieb. Nach dem Erkalten wurde in 100 ccm Wasser eingegossen, die ungelöst gebliebene Substanz abgesaugt und mit Wasser durchgewaschen. Ausb. 0.09 g. Diese Substanz war in den meisten organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich (Unterschied gegenüber der isomeren Verbindung VII oder VII'), ziemlich leicht dagegen in warmem Pyridin oder Amylalkohol. Die gesamte Menge wurde aus 50 ccm Äthanol umkrystallisiert. Farblose lange Säulen, Schmp. 224—225°.

4.225, 4.176 mg Sbst.: 9.700, 9.593 mg CO₂, 1.751, 1.777 mg H₂O.

C₃₈H₃₄O₁₀Se (V). Ber. C 62.53, H 4.69. Gef. C 62.61, 62.65, H 4.64, 4.76.

α -Bis-[*p*-nitrobenzoyl-egonoly]-selenid (VI).

0.11 g α -Di-egonoly]-selenid (V) wurden mit 0.14 g *p*-Nitrobenzoylchlorid und 5 ccm entwässertem Pyridin unter Abschluß von Feuchtigkeit 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und der abgeschiedene

blaßgelbe Niederschlag mit Bicarbonat und dann mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.18 g. Blaßgelbe mikroskopische Säulen aus Aceton, Schmp. 186—188°.

6.29, 7.08 mg Sbst.: 0.145, 0.159 ccm N (11.5°, 755 mm), (12.0°, 755 mm). — 0.33, 0.41 mg Sbst.: 4.71, 4.96 mg Campher: $\Delta = 2.8, 3.3^\circ$ (nach Rast).
 $C_{32}H_{40}O_{16}N_2Se$ (VI). Ber. N 2.73, Mol.-Gew. 1023. Gef. N 2.74, 2.67, Mol.-Gew. 1000, 1001.

β -Di-egonoly-selenid (VII oder VII').

0.1 g β -Bis-[acetyl-egonoly]-selenid (IV oder IV') wurde mit 10 ccm *n*-methylalkohol. Kali auf dem Wasserbade 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, der Kolbeninhalt nach dem Erkalten in Wasser gegossen und der dabei abgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Das β -Selenid war in organischen Lösungsmitteln viel leichter löslich als das entsprechende α -Selenid (V). Aus Aceton farblose Nadeln, Schmp. 174—175°.

2.226, 1.670 mg Sbst.: 5.071, 3.811 mg CO₂, 0.936, 0.706 mg H₂O.
 $C_{38}H_{34}O_{10}Se$ (VII oder VII'). Ber. C 62.53, H 4.69. Gef. C 62.13, 62.24, H 4.70, 4.73.

Hrn. Prof. Dr. Rikō Majima möchten wir für seine vielseitige Unterstützung unseren gebührenden Dank aussprechen. Auch dem Unterrichtsministerium (Monbusyō) sind wir für die Gewährung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.

404. Sin'iti Kawai und Noboru Sugiyama: Untersuchungen über Egonol, VI. Mittel.*): Über das optische Drehungsvermögen und die aktiven Wasserstoffatome des Egonols.

[Aus d. Forschungsinstitut für Physik u. Chemie, Komagome, Tokio.]
 (Eingegangen am 14. Oktober 1938.)

In der I. Mittel. hat der eine von uns mit Miyoshi mitgeteilt, daß sich aus dem dunkelgrünen Öl, das durch Äther-Extraktion von Egonokifrüchten erhalten wird, bei längerem Stehenlassen etwas freies Egonol abscheidet. Aus diesem dargestelltes Acetylegonol zeigt die Drehung $[\alpha]_D^{20}$: —0.27°.

Wir haben nun das schwach gelbe Egonoki-Öl (α_D^{20} : +0.29°, 1-dm-Rohr), das durch Kaltpressung¹⁾ erhalten worden war, mittels Äthylenglykol-monoäthyläthers²⁾ und der nach seiner Verseifungszahl berechneten Menge Ätzkali in der Kälte (!) verseift, das so erhaltene rohe Egonol 7-mal aus Aceton + Wasser in der Kälte und 2-mal aus Methanol + Wasser unter Erwärmen umkrystallisiert und seine Eigenschaften geprüft (s. Tafel 1).

Tafel 1.

Umkryst.-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Schmp.	100— 106°	103— 107°	108— 109°	108— 109.5°	108.5— 110°	108.5— 110°	108.5— 110°	111— 112°	111— 112°
α_D	+0.11°	+0.11°	—	+0.25°	+0.15°	+0.26°	+0.03°	+0.12°	0
$[\alpha]_D$	+1.88°	+1.36°	—	+2.31°	+1.52°	+2.79°	+0.31°	+1.33°	0
Digitonin....	+	+	+	+	+	+	+	+	—

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

¹⁾ Hrn. Dr. Yasota Kawakami von der Kao Seifenfabrik Tokio möchten wir für die kostenlose Beschaffung dieses Öls unseren herzlichsten Dank aussprechen.

²⁾ W. R. Steet, Analyst 61, 687 [1936].