

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.

$\beta$ -Di-egonoly-selenid (VII oder VII').

0.1 g  $\beta$ -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  $\beta$ -Selenid war in organischen Lösungsmitteln viel leichter löslich als das entsprechende  $\alpha$ -Selenid (V). Aus Aceton farblose Nadeln, Schmp. 174—175°.

2.226, 1.670 mg Sbst.: 5.071, 3.811 mg CO<sub>2</sub>, 0.936, 0.706 mg H<sub>2</sub>O.  
 $C_{38}H_{34}O_{10}Se$  (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 ( $\alpha_D^{20}$ : +0.29°, 1-dm-Rohr), das durch Kaltpressung<sup>1)</sup> erhalten worden war, mittels Äthylenglykol-monoäthyläthers<sup>2)</sup> 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°
$\alpha_D$ .....	+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].

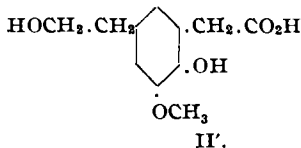
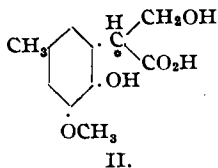
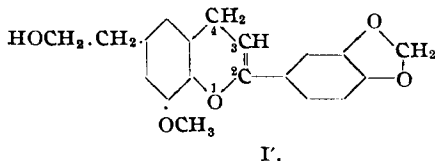
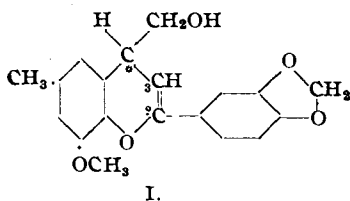
<sup>1)</sup> Hrn. Dr. Yasota Kawakami von der Kao Seifenfabrik Tokio möchten wir für die kostenlose Beschaffung dieses Öls unseren herzlichsten Dank aussprechen.

<sup>2)</sup> W. R. Steet, Analyst 61, 687 [1936].

Wie die Tafel zeigt, verliert das Egonol von der 9. Umkrystallisation an nicht nur seine optische Aktivität, sondern auch seine Fällbarkeit mit Digitonin. Man kann daher annehmen, daß die optische Aktivität des kaltgepreßten Egonoki-Öls und die des hieraus gewonnenen rohen Egonols auf das Vorhandensein von Phytosterin zurückzuführen ist.

Dann wurde versucht, die in der V. Mitteil. erwähnte Egonolphthal-estersäure durch Verknüpfung mit Brucin, Strychnin oder Cinchonin in die entsprechenden Salze überzuführen; es war jedoch kein gut krystallisierendes Salz zu gewinnen. Besseren Erfolg hatten wir mit der Styraxinol-säure (II oder II'), die mit *l*-Brucin ein gut krystallisierendes Salz ( $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5][\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2]$ ) vom Zers.-Pkt. 212.5—213° ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +16.8°) lieferte. Dieses gab aber beim Verseifen mit kaltem Ammoniakwasser wieder optisch inaktive Styraxinolsäure.

Wie schon in der III. und IV. Mitteil. erwähnt wurde, muß man für das Egonol entweder die Formel I oder I' annehmen; dementsprechend kommt für die Styraxinolsäure die Formel II oder II' in Betracht.



Wenn ein optisch aktives Egonol oder eine optisch aktive Styraxinol-säure erhalten worden wäre, könnte man daraus wohl schließen, daß dem Egonol oder der Styraxinolsäure I bzw. II entsprächen. Den umgekehrten Schluß darf man aber nicht ohne weiteres ziehen; mit anderen Worten, man kann nicht nur deshalb, weil wir nur optisch inaktives Egonol bzw. optisch inaktive Styraxinolsäure erhalten haben, behaupten, daß dem Egonol oder der Styraxinolsäure die keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Formeln I' bzw. II' entsprächen. Denn der an dem 4-Kohlenstoffatom des Egonols (I) haftende Wasserstoff muß mit Rücksicht auf den von der englischen Schule eingeführten Begriff der „prototropen Umwandlung“ als beweglich angenommen werden, und darum ist auch das asymmetrische 4-Kohlenstoffatom leicht racemisierbar. Bei der Styraxinolsäure (II), welche ein Tropasäurederivat darstellt, ist auch zu erwarten, daß sie leicht racemisierbar ist, da das zu dem asymmetrischen Kohlenstoffatom gehörige Wasserstoffatom infolge des Einflusses der benachbarten Carboxylgruppe ebenfalls beweglich ist.

Der aktive Wasserstoff im Egonol und Acetylegonol wurde nach Zerewitinoff bestimmt. Von Isoamyläther als Lösungsmittel wurde wegen seiner geringen Lösungsfähigkeit Abstand genommen und entwässertes Pyridin an seiner Stelle angewandt. Für jede Messung wurde ein entsprechender blinder Versuch mit dem gleichen Volumen Pyridin und Grignard-Reagens angesetzt; die Differenz der in beiden Fällen entwickelten Methan-Volumina wurde auf Normalbedingungen umgerechnet und in Tafel 2 eingetragen. Als Grignard-Reagens wurde Methylmagnesiumjodid angewandt.

Nach den bisher beobachteten Tatsachen enthielt das Egonol nur eine Hydroxylgruppe, und darum war zu erwarten, daß beim Egonol ein aktives Wasserstoffatom und beim Acetylegonol keines nachzuweisen sein würde. Zu unserer Überraschung ließen sich beim Egonol tatsächlich zwei aktive Wasserstoffatome und beim Acetylegonol eines nachweisen. Um unsere Arbeitsweise zu prüfen, wurde die Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome unter ganz gleichen Bedingungen bei folgenden Verbindungen vorgenommen: Salicylsäure, Malonsäure-diäthylester, Diphenylmethan, Xanthidrol und *p*-Oxy-acetophenon. Dabei ergab sich die besonders bemerkenswerte Tatsache, daß Malonsäure-diäthylester zwei aktive Wasserstoffe, Diphenylmethan<sup>3)</sup> dagegen keinen aufzuweisen hat. Daraus, daß *p*-Oxy-acetophenon nur ein aktives Wasserstoffatom besitzt, kann man wohl schließen, daß die Carbonylgruppe des *p*-Oxy-acetophenons wenigstens in Pyridin-Lösung nicht in enolisierem Zustand<sup>4)</sup> im Sinne  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OH})$ — vorhanden ist.

Tafel 2.

Substanz	Substanzmenge (mg)	Methan ccm Normalbedingungen	aktiver H (Gef. %)	aktiver H (Ber. %)	Formel	Anzahl aktiver H-Atome
Egonol .....	150.5	19.3	0.583	0.618	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$	2
Acetylegonol .....	194.8	7.5	0.174	0.274	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5$	1
Acetylegonol .....	251.0	11.8	0.212	0.274	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5$	1
Salicylsäure .....	71.4	24.2	1.53	1.46	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	2
Malonsäure-diäthylester .....	74.6	17.9	1.08	1.26	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	2
Diphenylmethan .....	80.3	0.8	0.05	1.11 *)	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	1
Xanthidrol .....	80.6	8.1	0.451	0.509	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$	1
<i>p</i> -Oxy-acetophenon...	131.1	19.6	0.672	0.741	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	1
<i>p</i> -Oxy-acetophenon...	132.9	21.0	0.710	0.741	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	1

\*) Ber. für 1 aktives Wasserstoffatom.

Wenn man Methyl-magnesiumjodid oder Äthyl-magnesiumbromid auf Cyclopentadien<sup>5)</sup>, Inden<sup>6)</sup> oder Fluoren<sup>7)</sup> einwirken läßt, wird nur ein Wasser-

<sup>3)</sup> Vergl. dazu den Befund, daß Fluoren ein aktives Wasserstoffatom besitzt; s. Fußnote 7.

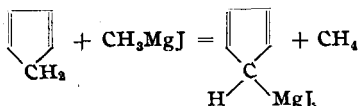
<sup>4)</sup> Betreffs der Enolisierbarkeit der Methyl-keto-Gruppe vergl. C. Schöpf u. K. Heuck, A. **459**, 242 [1927].

<sup>5)</sup> V. Grignard u. Ch. Courtot, Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1763 [1914].

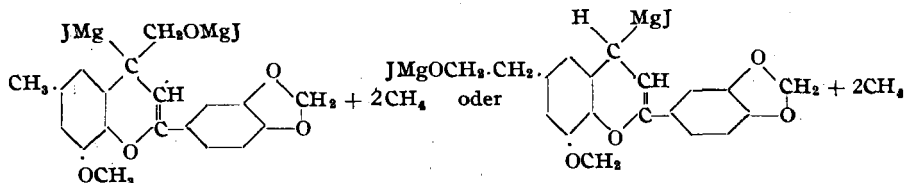
<sup>6)</sup> V. Grignard u. Ch. Courtot, ebenda **152**, 272 [1911].

<sup>7)</sup> V. Grignard u. Ch. Courtot, ebenda **152**, 1493 [1911].

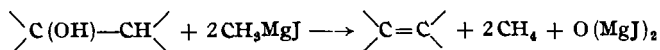
stoffatom des aktiven Methylens durch —Mg-Hal. ersetzt und 1 Mol. Methan oder Äthan erhalten, z. B.:



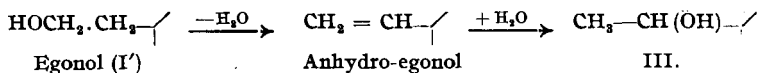
In gleicher Weise möchten wir den Verlauf beim Egonol deuten:



Die Annahme, daß das Grignard-Reagens eine Wasserabspaltung<sup>8)</sup> verursacht hätte und dadurch zwei Mol. Methan und eine ungesättigte Verbindung entstanden wären, ist weniger wahrscheinlich, wenigstens beim Egonol.



Denn wir konnten das Egonol quantitativ wiedererhalten, wenn das Reaktionsprodukt mit Methyl-magnesiumjodid in Eiswasser eingegossen wurde. Wenn die Grignardierung ein ungesättigtes Anhydro-egonol ergeben hätte, wäre kaum anzunehmen, daß dieses wieder in reversibler Weise ein Mol. Wasser aufnähme. Selbst wenn die reversible Wasseranlagerung beim Anhydro-egonol wirklich eintreten sollte, könnten wir erwarten, daß die Wasseranlagerung nach der Markownikoffschen Regel nicht zum Egonol, sondern zu dem sekundären Alkohol III<sup>9)</sup> führen würde.



Egonol hat also zwei aktive Wasserstoffatome, deren eines als Hydroxyl-Wasserstoff vorliegt, während das andere direkt an Kohlenstoff gebunden zu sein scheint. Egonol hat wahrscheinlich kein asymmetrisches Kohlenstoffatom; jedoch reichen die experimentellen Tatsachen noch nicht aus, um dem Egonol die Formel I' mit Sicherheit zuerteilen zu können. Der Befund, daß das Egonol bei der Selenioxydoxydation kein Flavonderivat gibt, läßt sich mit der Formel I' schwer vereinigen. Die Untersuchungen sollen daher fortgesetzt werden.

<sup>8)</sup> W. Borsche u. J. Niemann, A. **499**, 65 [1932].

<sup>9)</sup> Wenn man für Egonol die Formel I annimmt, würde man anstatt III einen tertiären Alkohol erhalten.

### Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von N. Sugiyama.)

Verseifung des „Egonoki“-Öls in der Kälte: 60 g kaltgepresstes Öl wurden in 150 ccm Äthylenglykol-monoäthyläther gelöst, darauf eine Lösung von 12 g Ätzkali in demselben Lösungsmittel (150 ccm) unter zeitweiligem Umschütteln portionsweise zugefügt und bei Zimmertemperatur 9 Stdn. stehengelassen; dabei nahm die Lösung orangerote Farbe an. Unter Kühlung mit fließendem Wasser wurde mit etwa dem 3-fachen Volumen Wasser verdünnt und mit Äther geschüttelt. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Als Äther-Rest blieb ein schwach gelbes Öl, das mit 100 ccm Wasser digeriert wurde; die leicht gerübbte Lösung wurde im Eisschrank aufbewahrt. Am anderen Morgen hatten sich etwa 2 g rohes Egonol abgeschieden, die nach Tafel 1 umkrystallisiert wurden. Alle Messungen des Drehungsvermögens erfolgten in Chloroform.

Styraxinolsäure-Brucinsalz: 113 mg Styraxinolsäure und 215 mg *l*-Brucin wurden in 10 ccm 95-proz. Alkohol gelöst, am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 1 Stde. erwärmt und dann auf etwa 2 ccm eingeeengt. Nach dem Erkalten wurde das auskrystallisierte Salz abgesaugt und aus Alkohol + Äther umkrystallisiert; Zers.-Pkt. 212.5—213°, farblose Säulen, Ausb. 226 mg.

4.151, 4.070 mg Sbst.: 10.014, 9.832 mg CO<sub>2</sub>, 2.459, 2.417 mg H<sub>2</sub>O.

(C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>)(C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>). Ber. C 65.77, H 6.50. Gef. C 65.79, 65.88, H 6.63, 6.64.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0.40^{\circ} \times 475.2}{0.5 \times 15.37 \times 1.4732} = +16.97^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

200 mg Brucinsalz wurden unter Erwärmen in 6 ccm Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wurden 3 ccm konz. Ammoniakwasser unter Eis-Kühlung zugesetzt. Nach 40 Min. langem Stehenlassen wurde das entstandene Brucin abfiltriert, das Filtrat mit Kochsalz gesättigt und die darin bald auftretende Styraxinolsäure ohne weiteres in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers wurde farblose Styraxinolsäure (Schmp. 171°) erhalten. Die gesättigte Aceton-Lösung dieser Säure erwies sich in einem 0.5-dm-Rohr als optisch inaktiv. Der Mischschmelzpunkt dieser Säure mit dem Ausgangsmaterial (Schmp. 171°) war derselbe.

Dem Unterrichtsministerium (Monbusyō) danken wir für die Gewährung eines Stipendiums herzlichst. Auch Hrn. Prof. Dr. Rikō Majima möchten wir für seine vielseitige Unterstützung unseren Dank aussprechen.