

die anfangs dunkelbraune Lösung hellbraun wird. Dann dampft man den Alkohol ab und löst den krystallinen Niederschlag aus Alkohol um. Die so gereinigte Substanz bildet gelbliche Krystallwarzen vom Schmp. 202°. Ausb. 0.7 g. Sie sind in heißem Alkohol, heißem Benzol und Chloroform leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwärzlich grün. Die Substanz wird durch Lösen in konz. Schwefelsäure nicht verändert.

0.1438 g Sbst., gelöst in Chloroform zu 1.5 ccm,  $\alpha$ : +21.25° (1 dm, 18°).  $[\alpha]_D^{25}$ : +222.2°.

3.800 mg Sbst.: 8.710 mg CO<sub>2</sub>, 1.930 mg H<sub>2</sub>O. — 6.900 mg Sbst.: 0.252 ccm N<sub>2</sub> (22°, 761 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 62.61, H 5.51, N 4.06. Gef. C 62.51, H 5.68, N 4.23.

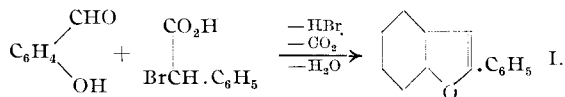
Das *d*-Dihydro-usninsäure-amid liefert beim Kochen mit 80-proz. Essigsäure (vergl. bei *d*-Usninsäure-amid) *l*-Dihydro-usninsäure zurück.

### 197. Sin'iti Kawai, Takao Nakamura und Noboru Sugiyama: Untersuchungen über Egonol, IX. Mitteil.\*): Über ein neues allgemeines synthetisches Verfahren zur Darstellung von 2-Phenyl-cumaron und seinen Derivaten und die Synthese des Egonols.

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

(Eingegangen am 2. Mai 1939.)

In der VII. Mitteil.<sup>1)</sup> wurde festgestellt, daß das Egonol die Konstitution IXb besitzt und deshalb als 2-Phenyl-cumaron-Derivat zu einer neuen Art von Pflanzenstoffen gehört. Zur Synthese des Egonols muß daher zuerst ein geeignetes allgemeines synthetisches Verfahren zur Herstellung von 2-Phenyl-cumaron-Derivaten gefunden werden. R. Stoermer<sup>2)</sup> erhielt zwar 2-Phenyl-cumaron in schlechter Ausbeute (14% des angewandten Salicylaldehyds), als er Salicylaldehyd und  $\alpha$ -Brom-phenylessigsäure mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 195° erhitze nach folgender Reaktion, wobei aber der Reaktionsmechanismus der Zwischenstufen ungeklärt geblieben war.



Bei der Oxydation von 3-Phenyl-flavyliumsals mit Wasserstoffperoxyd und nachfolgender Hydrolyse bekamen W. Diltthey und F. Quint<sup>3)</sup> zufälligerweise 2-Phenyl-cumaron. St. v. Kostanecki und J. Tambor<sup>4)</sup> erhielten 2-Phenyl-cumaron, wenn sie 2-Acetoxy-stilbendibromid mit Alkali kochten.

\*) vergl. Proceed. Imp. Acad. (Tokyo) **15**, 45 [1939]; VIII. Mitteil.: B. **72**, 953 [1939].

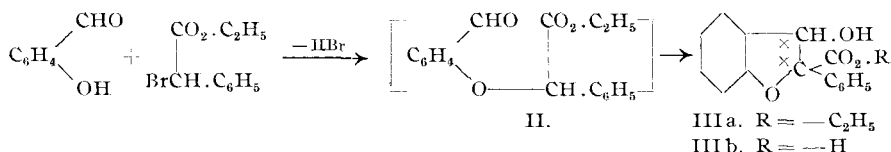
<sup>1)</sup> B. **72**, 367 [1939]; vergl. auch die Berichtigung B. **72**, 958 [1939]; Proceed. Imp. Acad. (Tokyo) **14**, 348 [1938].

<sup>2)</sup> B. **36**, 3979 [1903]. Stoermer hat es zwar als 1-Phenyl-cumaron bezeichnet, aber nach der heutigen Nomenklatur für heterocyclische Verbindungen muß es 2-Phenyl-cumaron genannt werden. <sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **131**, 1 [1931].

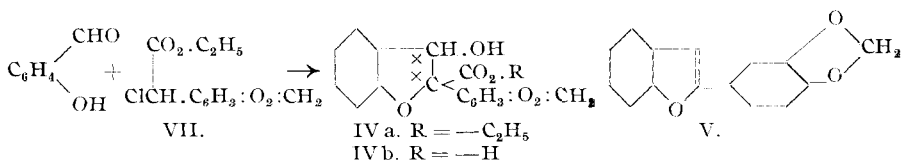
<sup>4)</sup> B. **42**, 825 [1909].

Die beiden letzten Methoden sind zu einer allgemeinen Synthese von 2-Phenyl-cumaron-Derivaten unbrauchbar, da zu viele Zwischenstufen durchlaufen werden müssen. Das erste Verfahren ist zwar einfach, aber es ist allzu grob und gewaltsam, um als solches für die Synthese des Egonols Verwendung zu finden.

Um Anhaltspunkte über die Zwischenstufen bei der 2-Phenyl-cumaron-Synthese Stoermers zu gewinnen, haben wir nun Salicylaldehyd und  $\alpha$ -Brom-phenylessigsäure-ester bei Anwesenheit von Kaliumcarbonat in einem geeigneten Lösungsmittel auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei erhielten wir jedoch anstatt der erwarteten Verbindung II das Cumaranderivat IIIa.



Als das Cumaranderivat IIIa mit Alkali verseift und die so entstandene Carbonsäure IIIb in Chinolin erhitzt wurde, fand gleichzeitig Entcarboxylierung und Entwässerung statt und das 2-Phenyl-cumaron (I) entstand in viel besserer Ausbeute als im Falle von Stoermer. Um zu sehen, ob unsere Methode als allgemeines Verfahren für die Darstellung der 2-Phenyl-cumaron-Derivate anwendbar ist oder nicht, haben wir dann Salicylaldehyd und  $\alpha$ -Chlor-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-essigsäure-äthylester (VII) auf ganz gleiche Weise behandelt, wobei wir glatt das 2-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-cumaron (V) erhielten.

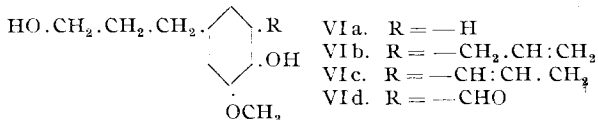


Bei unserer neuen Kondensation untersuchten wir zunächst den Einfluß des Lösungsmittels und wandten der Reihe nach absol. Alkohol, gut entwässertes Aceton und schließlich Methyl-äthylketon an. Absol. Alkohol gab öfters Gemische von IIIa und IIIb, Aceton lieferte bisweilen außer IVa eine noch undefinierte Substanz, Methyl-äthylketon jedoch erwies sich, wenigstens im Bereich unserer Versuche, als das beste Lösungsmittel.

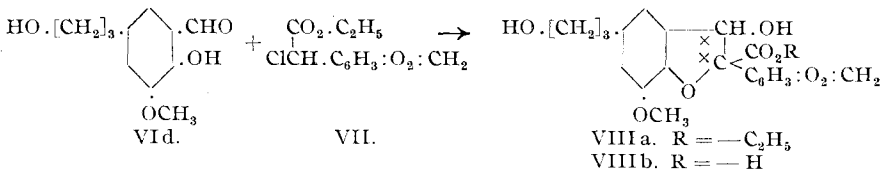
Zur Aufklärung der Zwischenstufen bei der Cumaron-Synthese haben wir zwar die Cumaranderivate (IIIa, b, IVa, b) in krystallinischem Zustande einzeln isoliert und analysiert, was aber vom praktischen Gesichtspunkt aus, besonders hinsichtlich der Erhöhung der Ausbeute an Cumaron, durchaus unnötig ist. Da nun die Zwischenstufen bei der 2-Phenyl-cumaron-Synthese völlig aufgeklärt waren, gingen wir dazu über, den rohen, öligen Cumarancarbonsäure-ester (IIIa, IVa) ohne weiteres zu hydrolysieren und die so erhaltenen rohen und ebenfalls öligen Cumarancarbonsäuren (IIIb, IVb) sofort mit Chinolin zu behandeln. Auf diese Weise erhielten wir die Cumarone (I, V) in einer Ausbeute von 40—50% der Theorie.

Da die Cumaranderivate III und IV zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und darum beide theoretisch als Gemische von vier optischen Isomeren vorliegen müssen, war es vielleicht ein Zufall, daß es uns gelang, das eine der beiden Racemate krystallinisch zu isolieren und zu analysieren. Auf Grund dieser Überlegung haben wir das Filtrat (ein Öl, das mit IVa' bezeichnet werden soll) von dem krystallinischen Cumarancarbonsäure-ester IVa getrennt, hydrolysiert und die so entstehende krystallinische Carbonsäure IVb ohne weiteres mit Chinolin erhitzt, wodurch wir ebenfalls in guter Ausbeute dasselbe Cumaronderivat V erhielten.

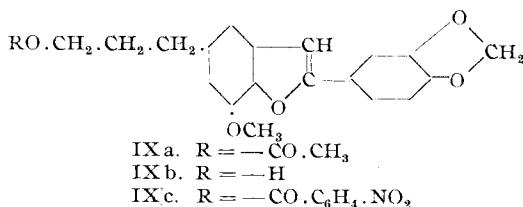
Wir wollen nun auf die Synthese des Egonols zu sprechen kommen. Der Styraxinolaldehyd VI d, welcher nach der VII. Mitteilung<sup>1)</sup> nach dem Reimer-Tiemannschen Verfahren<sup>5)</sup> in schlechter Ausbeute<sup>6)</sup> (Höchstausbeute 19% d. Th.) hergestellt worden war, ließ sich nach einer anderen Methode in ziemlich guter Ausbeute gewinnen.



Der nach H. Nomura und S. Hotta<sup>7)</sup> hergestellte Dihydro-coniferylalkohol (VIa) wurde in seinen Phenol-allyläther übergeführt und dann mittels der Claisenschen Phenol-allyläther-Umlagerung in die C-Allylverbindung (VIb) umgewandelt. Nachfolgende Propenylierung (VIc) und Ozonolyse lieferte den Styraximoaldehyd (VI d).



Unter den gleichen Bedingungen wie oben wurde dann Styraxinolaldehyd mit einer äquivalenten Menge von  $\alpha$ -Chlor-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-essigsäure-ester (VII) kondensiert, der entstehende ölige Cumarancarbonsäure-ester VIIIa ohne weiteres hydrolysiert und die so erhaltene ölige Carbonsäure VIIIb mit Chinolin erhitzt. Die so erhaltene dickflüssige Masse wurde, da sie keine Neigung zur Krystallisation zeigte, acetyliert und schließlich im



<sup>5)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 80195 (Frdl. 4, 1287 [1894]).

<sup>6)</sup> Betr. der Ursache vergl. B. 71, 324 [1938].

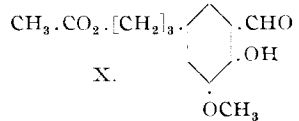
<sup>7)</sup> Science Rep. Tôhoku Imp. Univ. [I] 17, 693 [1928] (C. 1928 II, 1325).

Hochvakuum destilliert. Das dabei erhaltene, vollkommen klare und äußerst dickflüssige Destillat wurde unter Digerieren mit Aceton zur Krystallisation gebracht. Diese Krystalle erwiesen sich als vollkommen identisch mit dem Acetyl-egonol (IXa) aus Naturstoff. Das so entstandene Acetyl-egonol lieferte bei der Verseifung mit methylalkohol. Kali Egonol; ein Teil davon wurde dann in das *p*-Nitro-benzoat übergeführt.

	Egonol (IX b)	Acetyl-egonol (IX a)	<i>p</i> -Nitro-benzoyl-egonol (IX c)
Natürliches .....	117.5—118°	107°	129—130° <sup>8)</sup>
Synthetisches .....	116.5—117°	107°	129°

Wie man aus der Schmp.-Tabelle ersieht, waren das synthetische Egonol und dessen Derivate identisch mit denjenigen aus Naturstoff. Die drei Farbreaktionen — tief orangefarbene Halochromie mittels konz. Schwefelsäure, schöne violettblaue Antimontrichlorid-Reaktion<sup>8)</sup> und tiefrote „Egonol-Reaktion“<sup>8)</sup> — verliefen beim synthetischen Egonol ganz analog wie beim natürlichen. Die Totalsynthese des Egonols<sup>9)</sup> war somit durchgeführt.

Da die Ausbeute an Egonol sehr gering war, wurden folgende Versuche unternommen. Der partiell acetylierte Styraxinolaldehyd (X) wurde unter Benutzung der Esterifizierungsmethode von R. Locquin und F. Elghozy<sup>10)</sup> dargestellt.



Wurde der so entstandene, bei 89° schmelzende schön krystallisierte orangegelbe(!) Monoacetyl-styraxinolaldehyd (X) anstatt des Styraxinolaldehyds (VI d) mit dem gechlorten Ester VII kondensiert und in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet, so erhielten wir zwar Acetyl-egonol, aber ohne Steigerung der Ausbeute. Die schlechte Ausbeute an Egonol scheint daher ihre Ursache in der sterischen Hinderung durch die der Oxygruppe benachbarte Methoxygruppe des Styraxinolaldehyds zu haben.

**Beschreibung der Versuche.**

**α-Brom-phenylessigsäure-äthylester.**

(Bearbeitet von Takao Nakamura.)

162 g Phenylessigsäure wurden nach R. Anschütz<sup>11)</sup> bromiert und dann verestert. Unser Präparat, ein schwach gelbes Öl, siedet scharf bei 157—158°/30 mm. Ausb. 261 g (86.6% d. Th.).

4.393, 4.585 mg Sbst.: 7.905, 8.250 mg CO<sub>2</sub>, 1.770, 1.740 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 49.38, H 4.52. Gef. C 49.08, 49.07, H 4.51, 4.25.

**3-Oxy-2-phenyl-cumaran-carbonsäure-(2)-äthylester (IIIa).**

2.5 g Salicylaldehyd und 5 g α-Brom-phenylessigsäure-äthylester wurden unter Zusatz von 3.2 g entwässertem Kaliumcarbonat in 10 ccm gut getrocknetem Methyl-äthyl-keton am Rückflußkühler 4 Stdn. gekocht. Dann wurde der größte Teil des Methyl-äthyl-ketons abdestilliert, der zurück-

<sup>8)</sup> IV. Mitteil.: B. 71, 2421 [1938].

<sup>9)</sup> Betr. d. biogenetischen Beziehung d. Egonols s. Proceed. Imp. Acad. (Tokyo), vergl. Fußn. \*). <sup>10)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 41, 445 [1927].

<sup>11)</sup> A. 354, 129 [1907]. Anschütz gibt den Sdp.<sub>13</sub> 150—152° an.

gebliebene Anteil in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen, mit Soda, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erstarrte die ganze Masse des zurückgebliebenen Öls bald krystallinisch. Ausb. an rohem Produkt (Gemisch von optischen Isomeren) 5.4 g (90% d. Th.). Es wurde aus Benzol umkrystallisiert, wobei farblose lange Säulen vom Schmp. 116° erhalten wurden. Es zeigt keine Farbreaktionen mit Tollensschem Reagens und Fuchsin-schwefliger Säure. Phenylhydrazin und Hydroxylamin gaben kein Kondensationsprodukt. Daher handelt es sich nicht um die Verbindung II, sondern um ihr Isomeres IIIa.

3.685, 3.870 mg Sbst.: 9.690, 10.180 mg CO<sub>2</sub>, 1.940, 1.970 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (IIIa). Ber. C 71.79, H 5.68. Gef. C 71.72, 71.74, H 5.89, 5.70.

### 3-Oxy-2-phenyl-cumaran-carbonsäure-(2) (IIIb).

0.4 g des oben beschriebenen Esters IIIa wurden in *n*-Natronlauge suspendiert und auf dem Wasserbad erwärmt, bis vollkommene Lösung entstanden war. Nach dem Erkalten wurde das Ganze mit Mineralsäure angesäuert, wobei sich Kryställchen abschieden. Zers.-Pkt. 95°, Ausb. 0.15 g. Es wurde zuerst aus Äther dann aus Äthylchlorid umkrystallisiert. Farblose Säulen, Zers.-Pkt. 99.5°.

16.900 mg Sbst. verbr. in alkohol. Lösg. 6.09 ccm 0.010764-*n*. NaOH (Indicator Phenolphthalein).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (IIIb). Ber. 6.59 ccm. Gef. 6.09 × 1.0764 = 6.55 ccm.

### 2-Phenyl-cumaron (I).

Eine Lösung von 0.7 g Carbonsäure IIIb in 3 ccm Chinolin wurde im Ölbad erwärmt, wobei die Kohlensäure- und Wasserdampf-Entwicklung bei 175—195° (Badtemperatur) am stärksten war. Schließlich wurde die Badtemperatur auf 240° erhöht, bis keine Gasentwicklung mehr merkbar war (40 Min.). Nach dem Erkalten wurde mit Äther verdünnt, mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und vom Äther befreit. Der dabei erhaltene Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert und die in dem Destillat auftretenden Kryställchen abgesaugt. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Schüppchen vom Schmp. 120° (nach Stoermer Schmp. 120—121°), Ausb. 0.45 g (84.8% d. Th.). 2-Phenyl-cumaron löst sich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe<sup>12)</sup>, wie schon Stoermer beobachtet hat. Es entfärbt Brom in Chloroform sofort. Die Egonolreaktion verlief negativ.

3.730 mg Sbst.: 11.790 mg CO<sub>2</sub>, 1.705 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O (I). Ber. C 86.55, H 5.15. Gef. C 86.20, H 5.11.

### α-Chlor-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-essigsäure-äthylester (VII). (Bearbeitet von Kisaburo Yamagami.)

20 g pulverisierter 3.4-Methylenedioxy-mandelsäure-äthylester<sup>13)</sup> wurden mit 43 g Thionylchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem Wasserbad 5 Stdn. rückfließend erhitzt. Nach dem vollkommenen Abtreiben von Thionylchlorid im Vak. wurde das zurückgebliebene Öl unter ver-

<sup>12)</sup> Betr. der Konstitution des Halochromsalzes des 2-Phenyl-cumaron's s. VII. Mitteil., FuBn. <sup>1)</sup>

<sup>13)</sup> G. Berger u. A. J. Ewins, Journ. chem. Soc. London **95**, 552 [1909].

mindertem Druck 2-mal rektifiziert. Schwach gelbes Öl vom Sdp. 178—180°/17 mm, 176—177°/12 mm. Ausb. 18.6 g.

3.755 mg Sbst.: 7.480 mg CO<sub>2</sub>, 1.460 mg H<sub>2</sub>O. — 7.978 mg Sbst.: 4.532 mg AgCl.  
C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl (VII). Ber. C 54.22, H 4.12, Cl 14.63. Gef. C 54.33, H 4.35, Cl 14.35.

### 3-Oxy-2-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-cumaran-carbonsäure-(2)-äthylester (IVa).

(Bearbeitet von Takao Nakamura.)

3.8 g Ester (VII), 2 g Salicylaldehyd, 2.6 g entwässertes Kaliumcarbonat und 0.12 g wasserfreies Jodnatrium wurden mit 10 ccm Methyläthylketon unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem Wasserbad 4 Stdn. gekocht; dann wurde ganz ähnlich wie bei der Verbindung IIIa aufgearbeitet und so ein Gemisch von vier optischen Isomeren (IVa) als zähe Flüssigkeit erhalten. Ausb. 4.65 g (86.6% d. Th.). Etwa die Hälfte dieses Öls, mit wenig Alkohol digeriert, konnte zur Krystallisation gebracht werden. Die Krystalle (Schmp. 141—143°) wurden abgesaugt (das erhaltene ölige Filtrat soll als IVa' bezeichnet werden) und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Täfelchen vom Schmp. 146°.

3.480, 4.600 mg Sbst.: 8.375, 11.110 mg CO<sub>2</sub>, 1.490, 2.015 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> (IVa). Ber. C 65.82, H 4.90. Gef. C 65.63, 65.87, H 4.79, 4.90.

### 3-Oxy-2-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-cumaran-carbonsäure-(2) (IVb).

A. Aus krystallisiertem Ester IVa: Der bei 146° schmelzende Ester IVa wurde in bekannter Weise durch Erwärmen mit 1-proz. methylalkohol. Kali verseift und wie bei der Verbindung IIIb aufgearbeitet. Dadurch wurde eine bei 171.5° sich zersetzende Carbonsäure in quantitativer Ausbeute erhalten. Umkrystallisation aus Äthylchlorid lieferte farblose Säulen vom Zers.-Pkt. 177°.

13.218 mg Sbst. verbr. in alkohol. Lösung 4.40 ccm 0.010764-n. NaOH (Indicator Phenolphthalein).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (IVb). Ber. 4.18 ccm. Gef. 4.40 × 1.0764 = 4.73 ccm.

3.760 mg Sbst.: 8.815 mg CO<sub>2</sub>, 1.370 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (IVb). Ber. C 63.97, H 4.03. Gef. C 63.94, H 4.08.

B. Aus öligem Ester IVa': Der oben beschriebene ölige Ester IVa' wurde in ganz gleicher Weise mittels methylalkohol. Kalis verseift und dieselbe krystallisierte Carbonsäure IVb, Zers.-Pkt. 177°, wie oben erhalten. Ausb. 81% d. Theorie.

### 2-[3.4-Methylenedioxy-phenyl]-cumaron (V).

0.7 g der Carbonsäure IVb wurden in Chinolin erhitzt, mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen. Nach der Behandlung mit Tierkohle wurde der Äther abgedampft, das dabei erhaltene Cumaron V wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose, bei 102—102.5° schmelzende Säulen. Ausb. 0.45 g (81% d. Th.). Es zeigt mit konz. Schwefelsäure gelbe Halochromie und entfärbt Brom in Chloroform. Egonolreaktion negativ.

4.170, 3.510 mg Sbst.: 11.560, 9.750 mg CO<sub>2</sub>, 1.625, 1.290 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (V). Ber. C 75.60, H 4.23. Gef. C 75.60, 75.76, H 4.36, 4.11.

Synthese des Styraxinolaldehyds (VI<sub>d</sub>).

(Bearbeitet von Noboru Sugiyama.)

6-Allyl-4-[ω-oxy-*n*-propyl]-guajacol (VI<sub>b</sub>).

44 g Dihydro-coniferylalkohol (VI<sub>a</sub>)<sup>7</sup>, 34.5 g entwässertes Kaliumcarbonat und 30 g Allylbromid wurden in 88 g absol. Alkohol auf dem Wasserbad unter Vermeidung von Feuchtigkeit 13 Stdn. gekocht. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels wurde das Ganze in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit verd. Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit im Vak. destilliert. Dabei ging 4-[ω-Oxy-*n*-propyl]-guajacol-monoallyläther bei 195—198°/10 mm über. Die ganze Menge dieses flüssigen Allyläthers wurde dann 2.5 Stdn. auf dem Metallbad (Badtemperatur 236° bis 240°) erhitzt. Die entstandene, braune dickflüssige Masse wurde im Vak. 2-mal rektifiziert. Die Verbindung VI<sub>b</sub> wurde so als bei 193—195°/10 mm siedende, farblose Flüssigkeit erhalten. Ausb. 34 g. Ihre alkohol. Lösung gibt mit alkohol. EisenIII-chlorid blaugrüne Farbreaktion. Sie löst sich spielend in verd. Alkali.

4.064 mg Sbst.: 10.464 mg CO<sub>2</sub>, 3.024 mg H<sub>2</sub>O.C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (VI<sub>b</sub>). Ber. C 70.24, H 8.17. Gef. C 70.22, H 8.31.6-Propenyl-4-[ω-oxy-*n*-propyl]-guajacol (VI<sub>c</sub>).

Das Gemisch von 11 g der oben beschriebenen Allyl-Verbindung VI<sub>b</sub>, 18 g KOH und 11 ccm Wasser wurde in einem Ölbad 3 Stdn. auf 170—175° erhitzt<sup>14</sup>). Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, mit Äther gewaschen und dann mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der zurückgebliebene Anteil 2-mal im Vak. rektifiziert. Dabei wurde die Propenyl-Verbindung VI<sub>c</sub> als eine fast farblose, äußerst zähe Flüssigkeit erhalten. Sdp.<sub>10</sub> 209—211°, Ausb. 9.4 g. Dieser Sirup wurde aus Benzol + Petroläther zur Krystallisation gebracht. Farblose, feine Säulen von Schmp. 67°.

3.849 mg Sbst.: 9.913 mg CO<sub>2</sub>, 2.882 mg H<sub>2</sub>O.C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (VI<sub>c</sub>). Ber. C 70.24, H 8.16. Gef. C 70.24, H 8.36.

Ein kleiner Anteil der Propenyl-Verbindung VI<sub>c</sub> wurde in üblicher Weise in das Bis-*p*-nitrobenzoat übergeführt. Aus Äthylacetat unter Zutropfen von Alkohol umkrystallisiert: Schwach gelbe lange Täfelchen vom Schmp. 148—149°.

6.840 mg Sbst.: 0.325 ccm N (22.5°, 767 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 5.39. Gef. N 5.43.Styraxinolaldehyd (VI<sub>c</sub>).

3.5 g der Propenyl-Verbindung VI<sub>c</sub> wurden in 100 ccm getrocknetem Essigester gelöst und unter Eiskühlung mit 1-proz. ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Als die Lösung sich schwach grünlichgelb färbte, wurde die Ozonisierung unterbrochen und bei Zimmertemperatur im Vak. das Lösungsmittel entfernt. Das so erhaltene orangerote sirupöse Ozonid wurde mit Wasser ver-

<sup>14</sup>) vergl. F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. **148**, 95 [1935].

setzt und über Nacht stehen gelassen, wobei fast vollkommene Hydrolyse stattfand. Am anderen Morgen wurde das Ganze auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stde. erwärmt und mit Wasserdampf destilliert. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil wurde in Äther aufgenommen und mit gesättigter Bisulfitleösung gut gewaschen. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt, unter Zusatz von verd. Schwefelsäure erwärmt, mit Kochsalz gesättigt und dann ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Bicarbonat und dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abreiben des Äthers wurde der rohe Styraxinolaldehyd als gelber Sirup erhalten. Ausb. 2.19 g. Alle Farbreaktionen und das daraus abgeleitete Phenylhydrazon (Schmp. 152—152.5<sup>0</sup>) bewiesen, daß der vorliegende Sirup durchaus identisch war mit dem auf anderem Weg<sup>1)</sup> synthetisierten und auch aus Naturstoff durch Abbau<sup>15)</sup> erhaltenen Styraxinolaldehyd.

### Synthese des Egonols (IXb).

Eine Lösung von 1.64 g Styraxinolaldehyd (VI d) und 1.95 g Ester VII in 15 ccm getrocknetem Methyl-äthylketon wurde, unter Zusatz von 1.08 g fein pulverisiertem wasserfreien Kaliumcarbonat und 0.15 g Kaliumjodid auf dem Wasserbad unter Ausschluß von Feuchtigkeit 15 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und dann mit Wasserdampf destilliert. Nach dem Abtreiben des größten Teils des Lösungsmittels wurde der nicht flüchtige Anteil in Äther aufgenommen. Der Äther-Rückstand, ein gelber Sirup (VIII a), wurde mit 1-proz. methylalkohol. Kali 1.5 Stdn. erwärmt, eingengt und in Wasser gegossen; die wäßrige Lösung wurde mit Äther gewaschen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Äther-Äthylacetat-Mischung extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit; dabei wurde ein weinroter Sirup (VIII b) erhalten. Er wurde in 5 ccm Chinolin gelöst, die Lösung in einem Metallbad (Badtemperatur 180—190<sup>0</sup>) 40 Min. erhitzt und das Ganze mit Wasserdampf destilliert. Der so vom Chinolin befreite, mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Der zurückgebliebene braune Sirup (Gemisch von rohem Egonol und Polymerisationsprodukten) wurde mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid acetyliert und in bekannter Weise aufgearbeitet. Der erhaltene Sirup (Acetylierungsprodukt) lieferte bei der Destillation bei 0.003 mm und 240—260<sup>0</sup> (Badtemperatur) eine kleine Menge einer farblosen, äußerst zähen Flüssigkeit. Das Destillat erstarrte beim Digerieren mit wenig Aceton krystallin. Das aus Äthanol in farblosen Säulen erhaltene Acetylegonol wie auch das Gemisch mit natürlichem Acetylegonol schmolzen bei 107<sup>0</sup>; Ausb. 200 mg (Maximal-Ausb. von 3 Versuchen).

3.747 mg Sbst.: 9.382 mg CO<sub>2</sub>, 1.880 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (IX a). Ber. C 68.44, H 5.48. Gef. C 68.29, H 5.60.

Ein Teil dieses Acetyl-egonols wurde durch Erwärmen mit 2-proz. methylalkohol. Kali verseift und das so erhaltene Egonol aus Methanol umkrystallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 116.5—117<sup>0</sup>; Misch-Schmp. 117<sup>0</sup>.

3.912 mg Sbst.: 10.063 mg CO<sub>2</sub>, 1.958 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (IX b). Ber. C 69.92, H 5.56. Gef. C 70.15, H 5.60.

<sup>15)</sup> III. Mittel.: B. 71, 2415 [1938].



60 mg dieses Egonols lieferten mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin 73 mg *p*-Nitro-benzoyl-egonol. Orangefelbe Täfelchen aus Aceton. Schmp. und Misch-Schmp. 129°.

#### Partielle Acetylierung des Styraxinolaldehyds (VI).

1.2 g synthetischer roher Styraxinolaldehyd (VI) wurden mit 5 ccm Benzol (nicht mischbar) zusammengebracht, darauf wurden 0.313 g Eisessig und 2 Tropfen konz. Salzsäure zugefügt und das Ganze auf dem Wasserbad 2 Std. rückfließend erwärmt. Die azeotrope Mischung von Benzol und Wasser wurde abdestilliert. Der mit Benzol nicht flüchtige Sirup wurde in Äther gelöst, mit Bicarbonat und Wasser schnell gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet; der nach dem Abtreiben des Äthers zurückgebliebene orangefarbene Sirup erstarrte beim Digerieren mit wenig Äthanol krystallinisch. Aus Äthanol (Tierkohle!) umkrystallisiert, bildete der 2-Oxy-3-methoxy-5-[ $\omega$ -acetoxy-*n*-propyl]-benzaldehyd (X) orangefelbe Säulen vom Schmp. 89°. Ausb. 0.76 g. Der Aldehyd löst sich mit der für Salicylaldehyd-Derivate charakteristischen citronengelben Farbe in verd. Alkalilauge. Fuchsin-schweflige Säure- bzw. Silberspiegel-Reaktion positiv; seine alkohol. Lösung färbt sich mit alkohol. EisenIII-chlorid blau.

4.150 mg Sbst.: 9.396 mg CO<sub>2</sub>, 2.359 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 61.88, H 6.40. Gef. C 61.75, H 6.35.

#### Verbesserte Herstellungsmethode des Egonols aus „Egonoki“-Öl.

100 g Kaliumhydroxyd wurden am Rückflußkühler mit 400 ccm 95-proz. Äthanol bis zur fast vollkommenen Lösung erwärmt. Darauf wurden 400 g „Egonoki“-Öl zugefügt und das Ganze auf dem Wasserbad 4 Std. rückfließend gekocht, in 2 l Wasser eingegossen und in der Kälte 3—4 Tage sich selbst überlassen. Die inzwischen abgesehenen Egonol-Krystalle wurden abgesaugt (das dabei ablaufende Filtrat sei mit „A“ bezeichnet), mit viel Wasser 10 Min. gekocht um die anhaftenden Seifen zu beseitigen und wieder abgesaugt (das erhaltene Filtrat sei mit „B“ bezeichnet). 1—2-malige Umkrystallisationen aus Methanol oder Äthanol lieferten fast reines Egonol. Die beiden Filtrate „A“ und „B“ wurden dann zusammengebracht und wie schon erwähnt<sup>16)</sup> im Extraktionsapparat 7 Arbeitstage mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde vom Äther befreit und das so erhaltene rohe Egonol aus Methanol mehrmals umkrystallisiert. Wenn der Schmp. etwa 110° erreicht hatte, wurde das rohe Egonol acetyliert und das Acetylierungsprodukt 2-mal aus Aceton umkrystallisiert, wobei schon reines Acetyl-egonol erhalten wurde.

Hrn. Prof. Dr. Rikō Majima möchten wir für seine vielseitige Unterstützung und der „Imperial Academy, Tokyo“ für die Gewährung eines Stipendiums unseren herzlichsten Dank aussprechen.

<sup>16)</sup> I. Mitteil., B. 71, 1461 [1938].