

## ÜBER EIN UMLAGERUNGSPRODUKT DES FUKUGETINS (FUKUGENETIN).

Von Masuo MURAKAMI und Tôsi IRIE.

Eingegangen am 19. November 1935. Ausgegeben am 28. März 1936.

Fukugetin ist ein Farbstoff, der in der Rinde von *Garcinia spicata* oder *Xanthocymus ovalifolia* aufgefunden wird. Wir<sup>(1)</sup> untersuchten seit längerem die chemische Konstitution (I) dieses Farbstoffes und konnten sie mit ziemlicher Sicherheit festlegen. Da Fukugetin in seinem Molekül eine aktive Gruppe,  $-\text{COCH}-\text{CH}-$  enthält, wird es durch Alkalien oder Säuren



leicht isomerisiert. Fukugenetin ist eines von seinen Isomeren. Über die Natur dieses Isomers stellten wir einige Untersuchungen an.

Beim Erhitzen des Fukugetins mit 50%iger Kalilauge erhielt J. Shinoda<sup>(2)</sup> zuerst Fukugenetin und stellte einige Derivate her. Für diese Isomerisierung ist Erhitzen mit 30%iger Kalilauge geeignet. Wir gewannen dabei in ziemlich guter Ausbeute ein saures Produkt, welches Roh-Fukugenetin genannt wurde und aus zwei Isomeren besteht, die aber nicht direkt voneinander getrennt werden konnten. Bei seinem Methylderivat konnte aber die zwei Isomeren gefasst werden. Das eine Produkt (A) schmilzt bei 208° und wird durch Methylierung<sup>(3)</sup> des reinen Fukugenetins auch gewonnen. Das andere (B) vom Schmp. 199–200° wird auch bei Methylierung aus dem später erwähnten Anhydro-isofukugenetin oder Triacetyl-anhydro-isofukugenetin erhalten. Nach der Zeiselschen Methoxylbestimmung scheint dieses Isomer 5 Methoxylgruppen zu enthalten, während aber die Imidomethylbestimmung die Existenz einer weiteren Methoxylgruppe zeigt. Wir stellten andererseits ein Methylderivat vom Schmp. 178.5–9° her, dessen Zeiselsche Bestimmung zu dem für 5 Methoxylgruppen berechneten Wert führte. Dieses Pentamethylderivat hat einen aktiven Wasserstoff und geht bei Methylierung in das obige Isomer B unter Verschwinden des aktiven Wasserstoffes über. Aus diesen Gründen müssen 6 Methoxylgruppen im B-Isomer<sup>(4)</sup> vorhanden sein. Beim Verseifen mit 10%igem alkoholischem Kali liefert es Tetramethylderivat vom Schmp. 258–260°, das eine Carbonsäure ist, also muss ein Methylester der Carbonsäure vorliegen.

(1) M. Murakami, *Proc. Imp. Acad. Japan*, **8** (1932), 500. M. Murakami und T. Irie, *ibid.*, **10** (1934), 568.

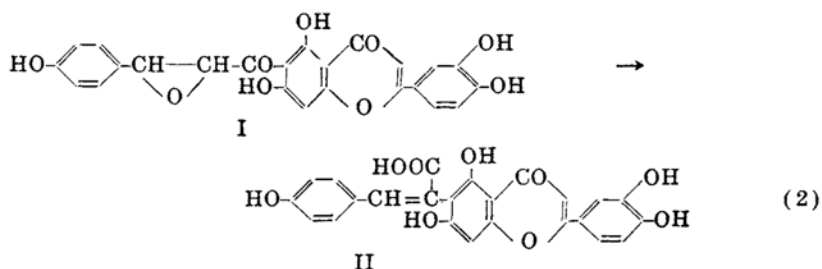
(2) (3) J. Shinoda, *J. Pharm. Soc. Japan*, **52** (1932), 1009.

(4) J. Shinoda gab das Isomer als Pentamethylderivat an.

In der zweiten Mitteilung<sup>(5)</sup> berichteten wir die Umlagerung des Pentamethylfukugetins mit 5%igem alkoholischem Kali und erklärten sie mit der Reaktion (1).



Während die schwache Kalilauge zur Bildung der enolischen Hydroxylgruppe führt, verursacht die starke die Bildung der Carboxylgruppe. Da diese Umlagerungen den Keto-oxidoumlagerungen<sup>(6)</sup> sehr ähnlich sind, erklären wir sie mit Reaktion (2).

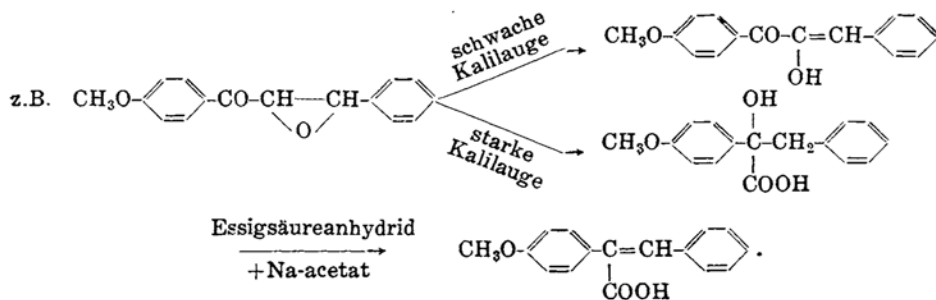


Mit Konstitution II lassen sich die obigen Eigenschaften des B-Isomers deutlich erklären. Methylderivat A hat eine mit B gleiche Molekularformel, also ist es wahrscheinlich eine Stereoisomer von B in Bezug auf die aufs neue gebildete Doppelbindung. Das rohe Fukugenetin enthält daher zweifellos neben dem von J. Shinoda isolierten Fukugenetin ein Isomer (Isokukugenetin), welcher das Methylderivat B gibt.

Isofukugenetin kann nicht aus dem rohen Fukugenetin isoliert werden, aber beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure verwandelt es sich in Anhydro-

(5) M. Murakami und T. Irie, *loc. cit.*

(6) O. Widman, *Ber.*, **49** (1916), 477. Jörlander, *Ber.*, **50** (1917), 406, 1458. M. Murakami und T. Irie, *loc. cit.*



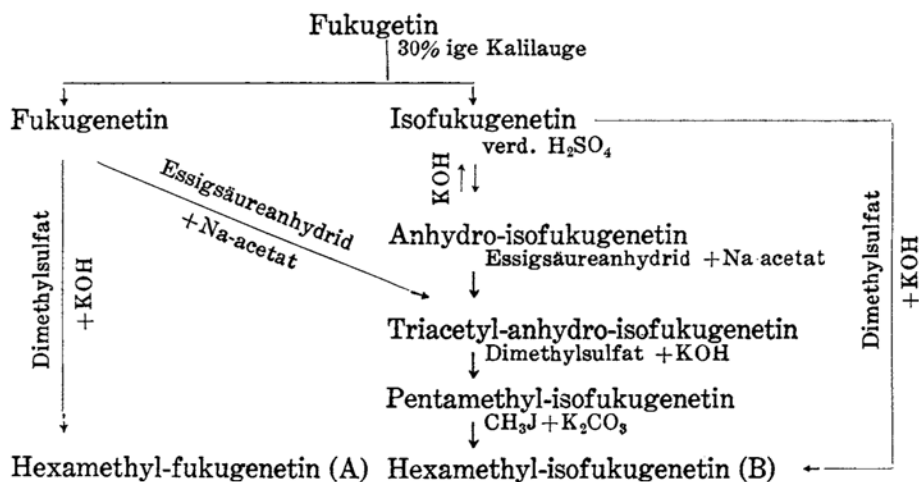
isofukugenetin<sup>(7)</sup>, aus dem beim Behandeln mit verd. Kalilauge wieder Isofukugenetin rückgebildet werden kann, während Fukugenetin unverändert bleibt.

Da das Anhydro-isofukugenetin schon die saure Natur verliert, und bei der Acetylierung merkwürdigerweise nur Triacetyl-anhydro-isofukugenetin liefert, muss es noch dazu einen aktiven Wasserstoff unabhängig von der Laktonebildung verlieren.

Fukugenetin wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Anhydro-isofukugenetin verändert, während aber aus der Isofukugenetinreihe eine Rückveränderung bisher nicht möglich war.

In Tabelle 1 werden diese Veränderungen schematisch dargestellt.

Tabelle 1.



### Versuche.

**Roh-Fukugenetin.** 5 g. Fukugetin wurden mit 50 g. 30%iger Kalilauge im Wasserstoffstrom 30 Minuten lang gekocht. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurden die Produkte in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit wässriger Bicarbonatlösung geschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurde Fukugetin in kleiner Menge (0.2 g.) zurückgewonnen. Sein Pentamethylderivat schmolz bei 203–4°. Aus der Bicarbonatlösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure das rohe Fukugenetin erhalten. Ausbeute 2.1 g.

**Acetylierung des rohen Fukugenetins. (Triacetyl-anhydro-isofukugenetin).** 2 g. rohes Fukugenetin wurden mit 20 c.c. Essigsäureanhydrid und 3 g. Natriumacetat 2 Stunden lang gekocht. Dabei schieden sich gelbe Kristalle aus, die allmählich zu einem Kristall-

(7) Das Anhydro-fukugenetin von J. Shinoda.

brei erstarrten. Das Produkt wurde filtriert, zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 267°. Ausbeute 2 g.<sup>(8)</sup> Die alkoholische Lösung zeigte mit Eisenchlorid keine Färbung. (Gefunden: Acetyl, 23.13, 23.96, 23.98. Berechnet für  $C_{24}H_{11}O_5(OCOCH_3)_3$ : 23.28%. Gefunden: C, 64.89; H, 3.87. Berechnet für  $C_{30}H_{20}O_{11}$ : C, 64.73; H, 3.62%.)

Die Substanz wurde auch aus Anhydro-isofukugenetin gewonnen.

**Darstellung des Anhydro-isofukugenetins aus rohem Fukugenetin.** 3.5 g. rohes Fukugenetin wurden in 35 c.c. Äthanol gelöst, mit 20 c.c. verd. Schwefelsäure versetzt und 3 Stunden lang gekocht. Das enthaltene Isofukugenetin wurden dabei als Anhydro-isofukugenetin ausgeschieden. Es kristallisierte aus Pyridin in orangegelben Nadeln, die bei 380° noch nicht schmolzen. (Gefunden: C, 66.41, 66.67; H, 3.72, 3.54. Berechnet für  $C_{24}H_{14}O_8$ : C, 66.96; H, 3.23%.)

**Isofukugenetin aus Anhydro-isofukugenetin.** Wenn man eine rote Lösung von 0.1 g. Anhydro-isofukugenetin mit 5 c.c. 10%iger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur eine Weile stehen lässt, so schlägt die Farbe in gelb um. Beim Einleiten eines  $CO_2$ -Stroms schied sich aus der gelben Lösung ein gelber Niederschlag ab, der das Kaliumsalz der Carbonsäure war. Nach Ansäuern und Umkristallisieren wurde es in gelben, nadelförmigen Kristallen erhalten, die bei 380° noch nicht schmolzen. (Gefunden: C, 63.82; H, 3.77. Berechnet für  $C_{24}H_{16}O_9$ : C, 64.27; H, 3.60%.)

**Methylierung des rohen Fukugenetins.** 2.2 g. rohes Fukugenetin wurden in 40 c.c. Methanol und 40 g. Dimethylsulfat gelöst und allmählich mit Kalilauge (32 g. in 64 c.c. Wasser) versetzt. Das rohe Methylderivat, das aus zwei Isomeren besteht, wurde dabei ausgeschieden. Seine alkoholische Lösung zeigte mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Trennung der beiden Isomeren wird in Tabelle 2 entworfen.

Kristalle A, B, und C waren identisch, und wurden auch bei der Methylierung des Fukugenetins erhalten (Hexamethyl-fukugenetin). (Gefunden: C, 67.93, 67.52; H, 5.64, 5.68. Berechnet für  $C_{30}H_{28}O_9$ : C, 67.64; H, 5.33%.)

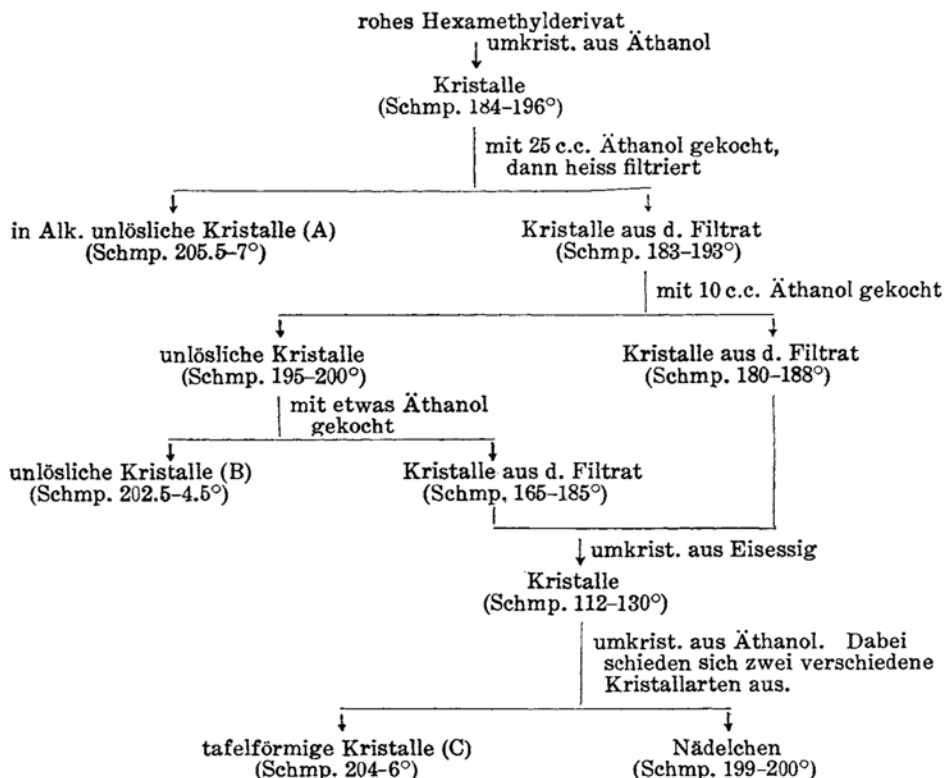
Nadelförmige Kristalle vom Schmp. 199–200° wurden auch bei der Methylierung des Anhydro-isofukugenetins und des Triacetyl-anhydro-isofukugenetins erhalten (Hexamethyl-isofukugenetin). (Gefunden: C, 67.40, 67.70; H, 5.60, 5.63. Berechnet für  $C_{30}H_{28}O_9$ : C, 67.64; H, 5.33%. Gefunden als gesamte Werte bei Zeiselsche Methode und Imidomethyl-Bestimmung:  $OCH_3$ , 33.85. Berechnet für  $C_{24}H_{10}O_3(OCH_3)_6$ : 34.9%.)

**Pentamethyl-isofukugenetin aus Triacetyl-anhydro-isofukugenetin.** Die Methylierungsmethode war die gleiche wie bei rohem Fukugenetin. Wenn die Kalilauge in der Kälte sehr langsam hinzugefügt wurde, so wurde Hexamethyl-isofukugenetin (Schmp. 198°) gewonnen. Wenn die Kalilauge aber in der Wärme hinzugefügt wurde, so wurde Pentamethyl-isofukugenetin erhalten, das nach dem Umlösen aus Äthanol oder Essigsäureanhydrid bei 178.5–179° schmolz. (Gefunden:  $OCH_3$ , 30.86. Berechnet für  $C_{24}H_{11}O_4(OCH_3)_5$ : 29.94%. Gefunden für 0.2042 g. Subst.:  $CH_4$ , 8.0 c.c. Berechnet für  $C_{24}H_{10}O_3(OCH_3)_5OH$ :  $CH_4$ , 8.8 c.c. Gefunden: C, 67.03; H, 5.26. Berechnet für  $C_{29}H_{26}O_9$ : C, 67.16; H, 5.06%.)

Bei der Methylierung nach der Claisenschen Methode lieferte die Substanz Hexamethyl-isofukugenetin.

(8) Da sich alles Fukugenetin, das in dem rohen Fukugenetin enthalten ist, unter den gleichen Bedingung in Isofukugenetin umwandelte, wurde solch eine gute Ausbeute erzielt.

Tabelle 2.



**Verseifung des Hexamethyl-isofukugenetins.** 0.5 g. Hexamethyl-isofukugenetin wurden mit 10%iger alkoholischer Kalilauge 2 Stunden lang gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurde der Rückstand in Wasser gelöst, und dann mit Salzsäure gefällt. Nach Umkristallisieren aus Äthanol schmolz der Körper bei 258–260°. Seine alkoholische Lösung färbte Lackmuspapier rot. Er löste sich allmählich in Bicarbonatlösung. (Gefunden: C, 66.54, 66.50; H, 4.89, 4.98. Berechnet für  $C_{28}H_{24}O_9$ : C, 66.62; H, 4.79%.)

Zum Schluss möchten wir Herrn Prof. Rikō Majima für seine überaus freundliche Leitung bei der Ausführung dieser Untersuchung bestens danken und auch gleichzeitig der Kaiserlichen Akademie für ihre finanzielle Beihilfe unseren Dank aussprechen.

*R. Majima Laboratorium der  
Forschungsanstalt für Physik und Chemie.*