

ÜBER EIN UMLAGERUNGSPRODUKT DES
FUKUGETINS (FUKUGENETIN).

Von Masuo MURAKAMI und Tōsi IRIE.

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

Fukugetin ist ein Farbstoff, der in der Rinde von *Garcinia spicata* oder *Xanthocynus ovalifolia* aufgefunden wird. Wir⁽¹⁾ 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. Fukugenitin ist eines von seinen Isomeren. Über die Natur dieses Isomers stellten wir einige Untersuchungen an.

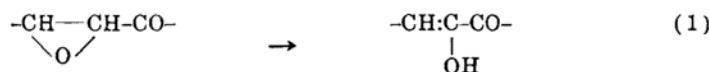
Beim Erhitzen des Fukugetins mit 50%iger Kalilauge erhielt J. Shinoda⁽²⁾ zuerst Fukugenitin und stellte einige Derivate her. Für diese Isomerisierung ist Erhitzen mit 30%iger Kalilauge geeignet. Wir gewannen dabei in ziemlich guter Ausbeute ein saures Produkt, welches Roh-Fukugenitin genannt wurde und 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⁽³⁾ des reinen Fukugenitins auch gewonnen. Das andere (B) vom Schmp. 199–200° wird auch bei Methylierung aus dem später erwähnten Anhydro-isofukugenitin oder Triacetyl-anhydro-isofukugenitin erhalten. Nach der Zeiselschen Methoxyl-bestimmung 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⁽⁴⁾ 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.

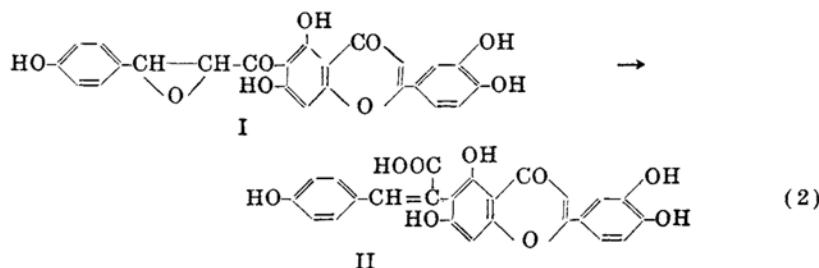
(2) (3) J. Shinoda, *J. Pharm. Soc. Japan*, **52** (1932), 1009.

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

In der zweiten Mitteilung⁽⁵⁾ berichteten wir die Umlagerung des Pentamethylfukugetins mit 5%igem alkoholischem Kali und erklären 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⁽⁶⁾ sehr ähnlich sind, erklären wir sie mit Reaktion (2).

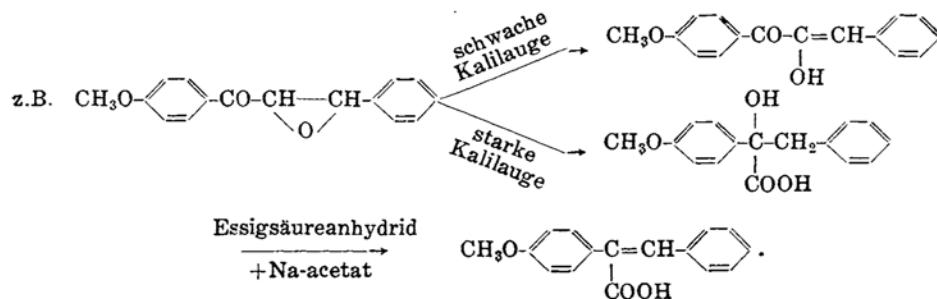


Mit Konstitution II lassen sich die obigen Eigenschaften des B-Isomers deutlich erklären. Methylderivat A hat eine mit B gleiche Molekularformel, also ist es wahrscheinlich eine Stereoisomer von B in Bezug auf die aufs neue gebildete Doppelbindung. Das rohe Fukugenitin enthält daher zweifellos neben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

Isofukugenitin kann nicht aus dem rohen Fukugenitin 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.*



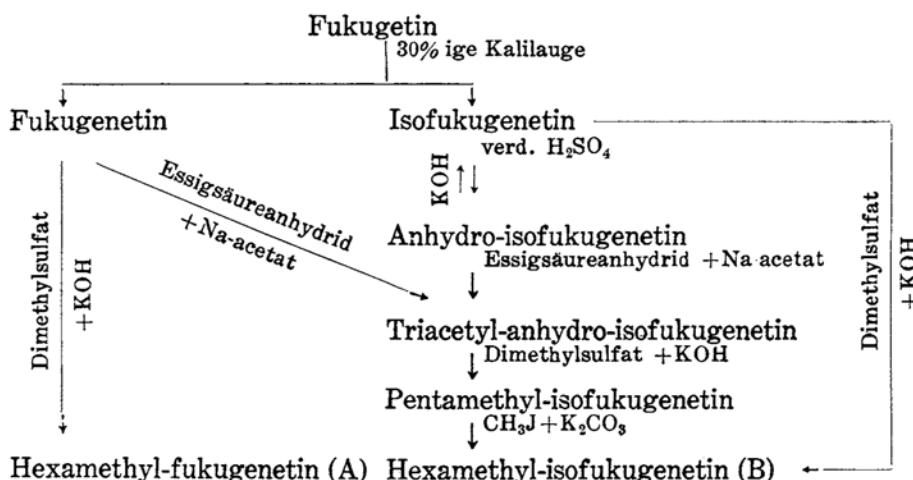
isofukugenin⁽⁷⁾, aus dem beim Behandeln mit verd. Kalilauge wieder Isofukugenin rückgebildet werden kann, während Fukugenin unverändert bleibt.

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

Fukugenin wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Anhydro-isofukugenin verändert, während aber aus der Isofukugeninreihe eine Rückveränderung bisher nicht möglich war.

In Tabelle 1 werden diese Veränderungen schematisch dargestellt.

Tabelle 1.



Versuche.

Roh-Fukugenin. 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 Fukugenin in kleiner Menge (0.2 g.) zurückgewonnen. Sein Pentamethylderivat schmolz bei 203–4°. Aus der Bicarbonatlösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure das rohe Fukugenin erhalten. Ausbeute 2.1 g.

Acetylierung des rohen Fukugenins. (Triacetyl-anhydro-isofukugenin). 2 g. rohes Fukugenin 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-fukugenin 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.⁽⁸⁾ 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-isofukugenin gewonnen.

Darstellung des Anhydro-isofukugenins aus rohem Fukugenin. 3.5 g. rohes Fukugenin wurden in 35 c.c. Äthanol gelöst, mit 20 c.c. verd. Schwefelsäure versetzt und 3 Stunden lang gekocht. Das enthaltene Isofukugenin wurde dabei als Anhydro-isofukugenin 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, 3.28%).

Isofukugenin aus Anhydro-isofugenin. Wenn man eine rote Lösung von 0.1 g. Anhydro-isofukugenin mit 5 c.c. 10%iger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur eine Weile stehen lässt, so schlägt die Farbe in gelb um. Beim Einleiten eines CO₂-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 Fukugenins. 2.2 g. rohes Fukugenin 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 Fukugenins erhalten (Hexamethyl-fukugenin). (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%).

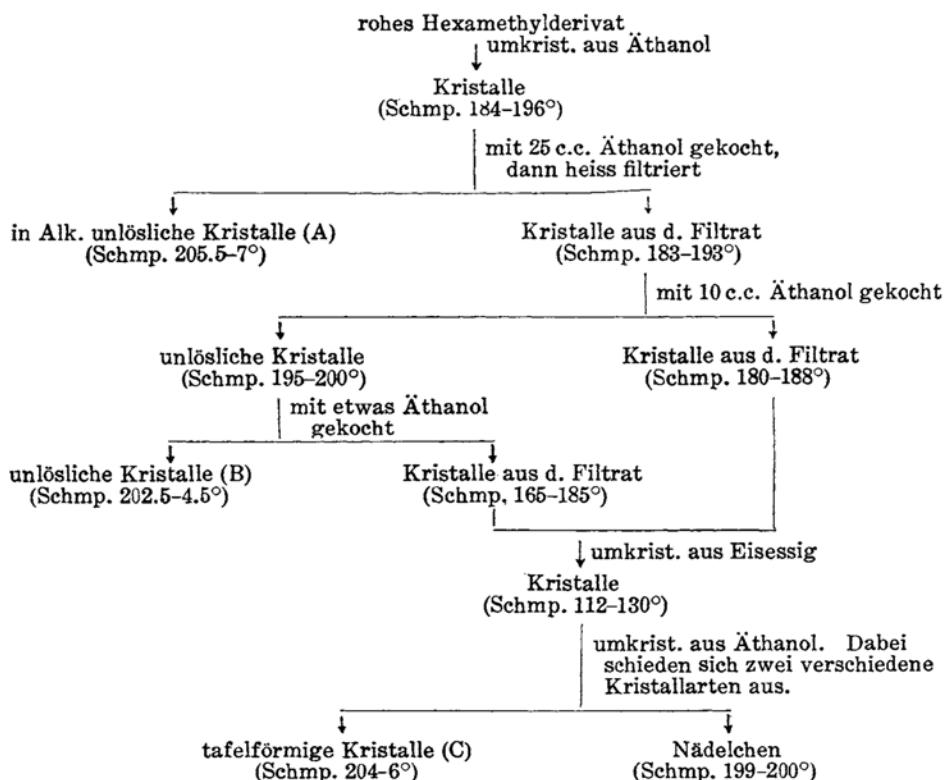
Nadelförmige Kristalle vom Schmp. 199–200° wurden auch bei der Methylierung des Anhydro-isofukugenins und des Triacetyl-anhydro-isofukugenins erhalten (Hexamethyl-isofukugenin). (Gefunden: C, 67.40, 67.70; H, 5.60, 5.63. Berechnet für $C_{30}H_{28}O_9$: C, 67.64; H, 5.33%. Gefunden als gesamte Werte bei Zeiselsche Methode und Imidomethyl-Bestimmung: OCH₃, 33.85. Berechnet für $C_{24}H_{10}O_3(OCH_3)_6$: 34.9%).

Pentamethyl-isofukugenin aus Triacetyl-anhydro-isofukugenin. Die Methylierungsmethode war die gleiche wie bei rohem Fukugenin. Wenn die Kalilauge in der Kälte sehr langsam hinzugefügt wurde, so wurde Hexamethyl-isofukugenin (Schmp. 198°) gewonnen. Wenn die Kalilauge aber in der Wärme hinzugefügt wurde, so wurde Pentamethyl-isofukugenin erhalten, das nach dem Umlösen aus Äthanol oder Essigsäureanhydrid bei 178.5–179° schmolz. (Gefunden: OCH₃, 30.86. Berechnet für $C_{24}H_{11}O_4(OCH_3)_5$: 29.94%. Gefunden für 0.2042 g. Subst.: CH₄, 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-isofukugenin.

(8) Da sich alles Fukugenin, das in dem rohen Fukugenin enthalten ist, unter den gleichen Bedingungen in Isofukugenin umwandelt, 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 $C_{28}H_{34}O_9$: 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.*