

## ÜBER DIE FARBSTOFFE IM HOLZTEILE DES "HINOKI"-BAUMES. I. HINOKITIN UND HINOKITIOL.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Tetsuo NOZOE.

Eingegangen am 20. November 1935. Ausgegeben am 28. März 1936.

Über die ätherischen Öle im Holze des "Hinoki"-baumes (*Chamaecyparis obtusa*, Sieb. et Zucc.), einem der wichtigsten Baumaterialien in Japan, insbesondere in Formosa, wurden bisher ziemlich eingehende Untersuchungen durchgeführt, während über die in demselben Holze enthaltenen Farbstoffe kaum Berichte vorliegen. Hirao<sup>(1)</sup> isolierte aus dem sauren Teile des ätherischen Öles des Formosanischen "Hinoki"-holzes eine ungesättigte Fettsäure, Chamaensäure von der Formel  $C_{10}H_{16}O_2$ . Bei der Oxydation dieser Säure mit Ferrichlorid erhielt er Hinokitin, einen roten Farbstoff vom Schmelzpunkt 250-1°, für den die Molekularformel  $C_{30}H_{34}O_{10}$  angenommen wurde. Er schrieb übrigens die Farbe des "Hinoki"-öles, so wie des "Hinoki"-holzes diesem Farbstoff zu, wofür aber die Bestätigung noch gänzlich fehlt.

Früher als Hirao isolierten Tsuchihashi und Tasaki<sup>(2)</sup> aus dem Formosanischen "Hinoki"-öl eine Säure  $C_9H_{16}O_2$  und ein Phenol  $C_{10}H_{14}O_2$ . Da die physikalischen Konstanten dieser Säure ganz verschieden von denen der Chamaensäure sind, untersuchten Kafuku und der Verfasser dieser Arbeit<sup>(3)</sup> den sauren Teil des ätherischen Öles im Holze, sowie in den Blättern und Wurzeln des "Hinoki"-baumes, um über diese Diskrepanz der physikalischen Konstanten sichere Daten zu gewinnen. Unsere Ergebnisse stimmten aber im wesentlichen mit den von Tsuchihashi und Tasaki<sup>(2)</sup> überein, und liessen überdies erkennen, dass die so genannte Chamaensäure und die von uns erhaltene phenolische Substanz die gleichen physikalischen Konstanten miteinander gemein haben.

Der nach der üblichen Weise abgetrennte und anfangs als rein angenommene saure und phenolische Teil zeigt jeweils eine identische Farbenreaktion mit Ferrichlorid, aber nach den näheren Untersuchungen hat die Säure selbst nichts mit der betreffenden Farbenreaktion zu tun, sondern nur die phenolische Substanz färbt sich unter Bildung des Hinokitins rot.

(1) *J. Chem. Soc. Japan*, **47** (1926), 666, 743.

(2) *Report of Govern. Research Inst. Formosa*, **1** (1920).

(3) Dieses Bulletin, **6** (1931), 40. Zum Teil noch unpubliziert.

Der unter Bildung von Hinokitin völlig vom phenolischen abgetrennte saure Teil weist in seinen physikalischen Konstanten keinen grossen Unterschied von demselben vor der Behandlung auf, zeigt aber im Gegensatz zu dem letzteren die Farbenreaktion nicht, und die eingehenden Untersuchungen lassen erkennen, dass die Säure 1-Rhodinsäure  $C_{10}H_{18}O_2$  ist.

Die Hauptfraktion des phenolischen Teiles entspricht nach Elementaranalyse und Titration einem einwertigen Phenol von der Formel  $C_{10}H_{12}O_2$  oder  $C_{10}H_{14}O_2$ . Um die Funktion des zweiten Sauerstoffatoms des Phenols zu erklären, wurde die Substanz mit Alkohol- bzw. Keton-reagenzien behandelt. Sie reagierten sämtlich damit, aber die Reaktionsprodukte konnten nie kristallinisch erhalten werden. Die phenolische Substanz enthält auch keine Methoxylgruppe.

Wenn man die phenolische Substanz in der Anwesenheit von Natriumacetat mit einer Ferrichloridlösung behandelt, so kann man sehr leicht in guter Ausbeute Kristalle des oben erwähnten Hinokitins darstellen. Da es von grossen Vorteil schien, zur Aufklärung der Konstitution jener phenolischen Substanz das Hinokitin Prüfung zu unterziehen, wurde zuerst eine genauere Untersuchung darüber in Angriff genommen.

Hinokitin löst sich in Wasser, Pyridin, heissem Aceton, Chloroform und Benzol und ist in sonstigen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Es bildet prachtvolle dunkelrote Kristalle vom Schmelzpunkt  $251^\circ$ , sublimiert im Hochvakuum schönen Nadeln und lässt sich allem Anschein nach fast unzersetzt destillieren. Selbst in einer sehr verdünnten Lösung ist es ziemlich intensiv rot gefärbt und hat zwei Absorptionsmaxima bei  $584$  und  $540\text{ m}\mu$  im sichtbaren Gebiet des Spektrums. Nach der Analyse ist seiner Formel nicht  $C_{30}H_{34}O_{10}$ , sondern  $C_{30}H_{33}O_6\text{Fe}$ , d.h. es enthält entgegen allen Annahmen Eisen.

Wenn man aus dem Hinokitin das Eisen entfernt, so erhält man wieder ein flüchtiges Öl, das der Formel  $C_{10}H_{12}O_2$  entspricht und in seinen physikalischen, aber auch übrigen Eigenschaften mit der ursprünglichen phenolischen Substanz ziemlich gut übereinstimmt. Beim Behandeln dieses Öles mit Ferrichlorid erhält man quantitativ wieder das Hinokitin.

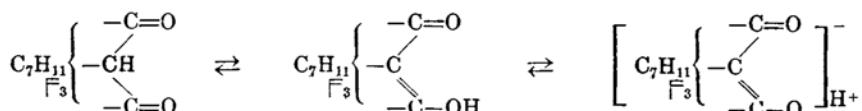
Das auf diese Weise mit dem Hinokitin in Beziehung stehende Öl wurde Hinokitiol genannt. Das Hinokitin ist also kein Oxydationsprodukt des Hinokitiols, sondern ein inneres Komplexsalz, Eisen (III)-Hinokitiolat. Die von uns abgetrennte und zuerst als rein angenommene phenolische Substanz war ebenso wie die Chamaensäure Hiraos<sup>(1)</sup> etwas 1-Rhodinsäure enthaltendes Hinokitiol. Die Beziehung zwischen dem Hinokitiol und Hinokitin ist also folgendermassen anzunehmen :



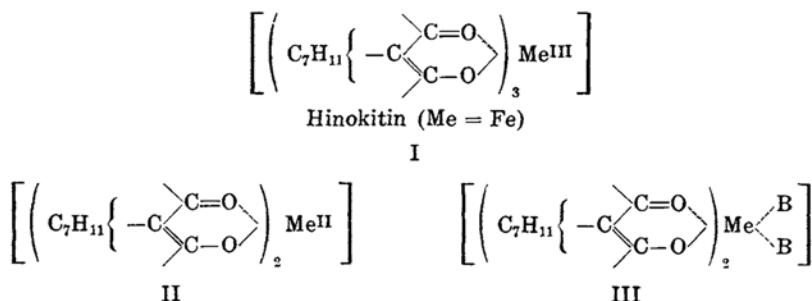
Über die Konstitution des über Hinokitin rein dargestellten Hinokitiols ist die Untersuchung noch im Gange. Mittels Alkohol-bzw. Keton-reagenzien erhaltene Derivate des Hinokitiols sind noch nicht kristallinisch erhalten worden. Immerhin konnten innere Komplexsalze desselben mit mehreren Metallen in gut kristallisiertem Zustand leicht hergestellt werden, worunter alle ausser denen der Alkalimetalle in Wasser unlösliche, in organischen Lösungsmitteln lösliche bzw. leicht lösliche neutrale Substanzen sind und allgemeine Eigenschaften eines neutralen inneren Komplexsalzes zeigen. Die inneren Komplexsalze des Hinokitiols mit zwei wertige Metallen bilden im allgemeinen mit zwei Mol organischen Basen kristallinische Verbindungen von konstantem Schmelzpunkt. Einige wichtige Metallkomplexsalze des Hinokitiols seien im folgenden angegeben :

Metalle	Schmp.	Pyridin-deriv.	Chinolin-deriv.	Anilin-deriv.
Cr <sup>++</sup>	230°	—	—	—
Fe <sup>++</sup>	251°	—	—	—
Co <sup>++</sup>	208°	—	—	—
Cu <sup>++</sup>	177°	107°	96°	89°
Ni <sup>++</sup>	242°	210°		162°
Co <sup>++</sup>	210°	209°		113°
Mn <sup>++</sup>	>300°	>300°		
Cd <sup>++</sup>	>300°	>300°		
Zn <sup>++</sup>		164°		
Mg <sup>++</sup>	>300°	>300°		

Das Hinokitiol absorbiert bei katalytischer Reduktion 3-4 Mol Wasserstoff, die so erhaltene Substanz bildet im Gegenteil zum Hinokitiol nicht mehr innere Metallkomplexsalze, woraus folgt, dass das Hinokitiol eine ungesättigte 1,2- oder 1,3-Oxyoxo- oder Dioxoverbindung sein sollte. Die vergleichenden Studien zeigten aber, dass das Hinokitiol ein zwei Doppelbindungen enthaltendes monocyclisches 1,3-Diketon — wahrscheinlich mit einem Fünfring — ist, und folgendes Gleichgewicht vorliegen dürkte :



Zusammenfassend haben also Hinokitin und Metall-hinokitiol-Komplexsalze im allgemeinen folgende Formel I bzw. II und demnach die Verbindungen der Komplexsalze mit organischen Basen Formel III :



Der Verfasser hat festgestellt, dass die rote Färbung des "Hinoki"-öles hauptsächlich dem Hinokitin zuzuschreiben ist; es ist aber gut möglich, dass das im "Hinoki"-öl gefundene Hinokitin aus dem im Öl vorkommenden Hinokitiol a posteriori, also z.B. aus dem Hinokitiol und dem Eisen des gebrauchten eisernen Gefäßes, gebildet wurde. Da aber das Hinokitiol, eine mit Metallen ausserordentlich leicht Komplexsalze bildende Substanz, im "Hinoki"-holze vorkommt, ist es ganz leicht möglich, dass Metallhinokitiolate wie Hinokitin auch als eigentliche Farbstoffe des "Hinoki"-holzes selbst vorliegen. In dieser Hinsicht sind jetzt Versuche, die Farbstoffe des Hinokiholzes direkt zu trennen und rein zu erhalten, im Gange.

Es scheint noch nicht bekannt zu sein, dass eine fast farblose Substanz wie das Hinokitiol mit einem Metall unter Bildung eines Komplexsalzes schon als Farbstoff in der Natur vorkommt; das Hinokitin dürfte also zu einem neuen Typus der natürlichen Farbstoffe gehören.

Der Verfasser hat noch mikroskopisch festgestellt, dass auch im ätherischen Öl des "Beniki"-baumes (*Chamaecyparis formosensis*, Matsum.) das Hinokitiol vorkommt, und ist mit Rücksicht darauf, dass Hinokitiol, Hinokitin und mit ihnen verwandte Verbindungen in der Natur weitverbreitet sein dürften, augenblicklich mit Arbeiten weitere derartige Verbindungen aufzufinden beschäftigt.

Herren Prof. K. Kafuku ist der Verfasser für seine Leitung und den Herren Prof. R. Majima von der Universität zu Osaka und Prof. Y. Nakatsuka für die ihm gewährten Erleichterungen bei dieser Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet. Der Kaiserlichen Akademie spricht er auch seinen Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aus.