

gelb verblaßte. Nach weiterem Stehenlassen wurde die Lösung grün und eine dunkelrote Fluoreszenz trat auf. Die Verbindung mit *symm.* Trinitrobenzol bildete aus Alkohol goldorangefarbene Nadeln vom Schmp. 159—160° (Schmp. nach Cohen, Cook, Hewett u. Girard⁴): 161.5°, 161—162°).

Auf eine Beschreibung der im allgemeinen Teil erwähnten vergeblichen Versuche zur Gewinnung der Säuren X und XI sei hier verzichtet, da es sich um dieselbe Arbeitsweise handelt, die schon in der I. Mitteil.¹⁾ beschrieben wurde.

Bemerkung: Nach der Niederschrift der vorliegenden Arbeit erschien eine Abhandlung von A. Koebner und R. Robinson⁵), in der die Synthese von *x*-Nor-egonolin-methyläther nach einem von dem unsrigen verschiedenen Verfahren beschrieben wird. Unsere Arbeit war schon 1937 praktisch im wesentlichen abgeschlossen. Die plötzliche Schließung unseres Laboratoriums in Schanghai verzögerte ihre Veröffentlichung. Diese wurde nun ermöglicht durch das freundliche Entgegenkommen von Hrn. Dr. T. Q. CHOU, Direktor des Instituts de Materia Medica, Université Franco-Chinoise, Schanghai.

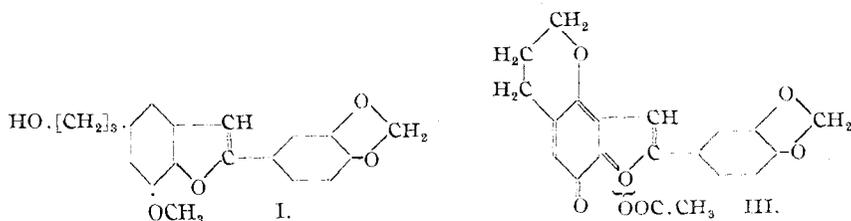
Alle Mikroanalysen wurden von dem einen von uns ausgeführt (Huang). Der China Foundation for the Promotion of Education and Culture dankt der eine von uns (Chuang) als Foundation Research Professor für finanzielle Unterstützung.

Schanghai, den 10. Februar 1939.

162. S. Kawai, K. Sugimoto und N. Sugiyama: Untersuchungen über Egonol, VIII. Mitteil. Über das Nor-egonolonidin-acetat und davon abgeleitete tief farbigte Verbindungen. Mit einer Berichtigung zur VII. Mitteilung*).

[Aus d. Chem. Institut d. Tokio-Bunrika Universität u. d. Forschungsinstitut für Physik u. Chemie, Komagome, Tokio.]
(Eingegangen am 27. März 1939.)

In der IV. Mitteil. hat der eine (K.) von uns mit Sugiyama über den tief violettroten Farbstoff, Nor-egonolonidin-acetat $C_{20}H_{16}O_7$, berichtet und für ihn eine Flavyliumsals-Formel¹⁾ vorgeschlagen. Da die richtige Formel (I) für das Egonol kürzlich sichergestellt worden ist²⁾, wurde die Flavyliumsals-Formel wieder verworfen und dafür entweder II (S. 955) oder III ins Auge gefaßt.



⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1938, 1994.

* Eingegangen am 5. April 1939.

¹⁾ Formel III der IV. Mitteil. B. 71, 2421 [1938].

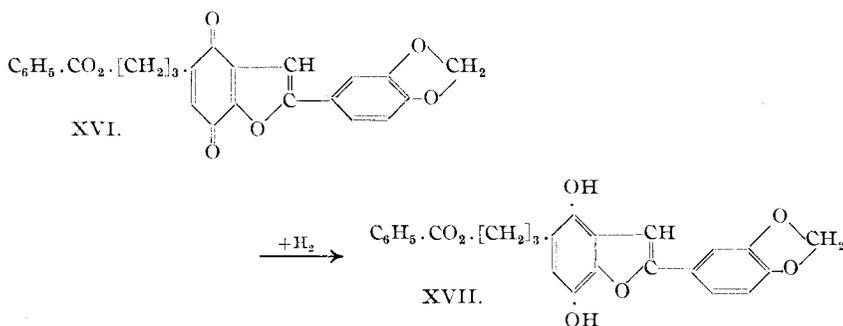
²⁾ VII. Mitteil. B. 72, 367 [1939]; Proceed. Imp. Acad., Tokyo 14, 348 [1938].

Zur Prüfung der Formel III ist eine Untersuchung im Gange, über deren Ergebnis später berichtet wird.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, die schon länger zurückliegt, konnten erst durch die in der VII. Mitteil. erfolgte Festlegung der Konstitutionsformel des Egonols ihre klare Deutung erfahren.

Da auf Grund der experimentellen Tatsachen die Formel II für das Nor-egonolonidin-acetat viel wahrscheinlicher als III ist, wollen wir unsere Versuchsergebnisse unter Zugrundelegung der Formel II erklären.

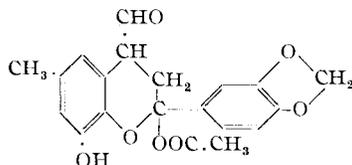
Das farblose Benzoyl-egonol¹⁾ wurde in Eisessig mittels Wasserstoffperoxyds oxydiert, wobei das tief violette, gut krystallisierte Nor-egonolonidin-benzoat (XVI) (seine Lösung ist weinrot) erhalten wurde. Der Farbstoff XVI wurde in Dioxan suspendiert und katalytisch hydriert, dabei wurde unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff das farblose 4.7-Dihydro-nor-egonolonidin-benzoat (XVII)³⁾ erhalten.



Nor-egonolonidin-acetat (II) verlor bei der Einwirkung von Diazomethan seine violettrote Farbe und gab bei 144° sich zersetzende braungelbe Krystalle, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_2$ (VII)⁴⁾. Da die Azogruppe⁵⁾ als Stickstoff leicht abspaltbar ist, verlief bei dieser Verbindung die gewöhnliche qualitative Stickstoffprobe vollkommen negativ. Aber die Ergebnisse der quantitativen C,H,N-Analyse stimmten mit der Formel VII gut überein.

Bei der Oxydation des Farbstoffs II mittels Wasserstoffperoxyds in Aceton-Suspension unter Zusatz von Spuren Alkalilauge bei Zimmertemperatur bekam man in fast quantitativer Ausbeute schöne gelbe Krystalle der Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (IV), die 2.3-Oxido-2.3-dihydro-nor-egonolonidin-acetat ge-

³⁾ Die in B. 71, S. 2422 unten, angegebene Formel enthält einen Druckfehler. Sie soll lauten:

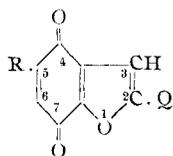
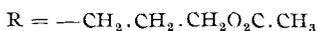


VIII. Dihydro-nor-egonolonidin-acetat (Leuko-Verbindung).

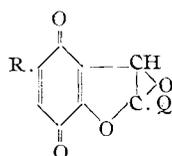
Diese Formel ist aber nunmehr zu verwerfen; es sei dafür die Hydrochinon-Formel XVII (CH_3 anstatt C_6H_5) vorgeschlagen.

⁴⁾ Betr. Kondensation von Diazomethan und Benzochinon vergl. v. Pechmann, B. 32, 2292 [1899]. ⁵⁾ C. Grundmann, A. 536, 29 [1938]; vergl. auch Fußn. 7.

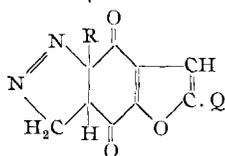
nannt werden soll. Der gelbe Farbstoff IV besitzt nur ein Sauerstoffatom mehr als der violettrote Ausgangsstoff II. Die gelbe Verbindung IV enthält auf Grund der Zerewitinoff-Bestimmung etwa 1 aktives Wasserstoffatom. Da bei Benzochinon etwa 0.6 aktive Wasserstoffatome gefunden wurden⁶⁾, erlaubt dieser Befund nicht, auf das Vorhandensein einer Oxy-Gruppe in IV zu schließen. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß das in IV neu eingetretene Sauerstoffatom in einer Äthylenoxyd-Gruppe vorliegt.



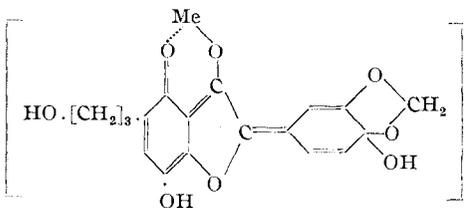
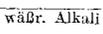
II. Nor-egonolonidin-acetat C₂₀H₁₆O₇
tief violettrote Krystalle



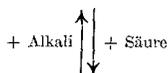
IV. C₂₀H₁₆O₈
gelbe Krystalle



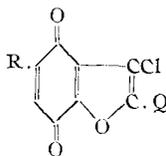
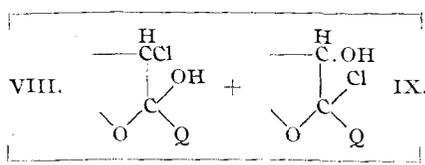
VII. C₂₁H₁₈O₇N₂
braungelbe Krystalle



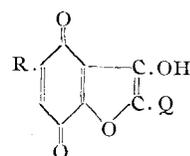
XIV. grüne Lösung



XV. Rote Krystalle
von Zers.-Pkt. 246°

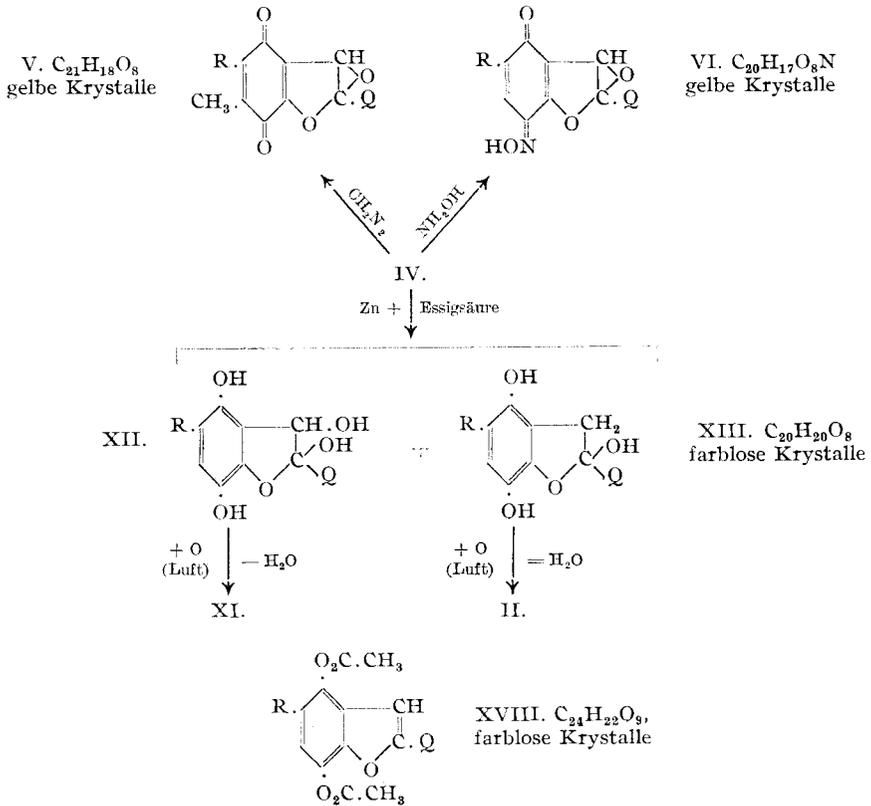


X. C₂₀H₁₆O₇Cl, tief rotviolette Krystalle



XI. C₂₀H₁₆O₈, tief violette Krystalle

⁶⁾ H. Fischer u. P. Rothemund, B. 61, 1274 [1928].



Wurde der fein gepulverte gelbe Farbstoff IV in verd. Laugen suspendiert und einige Stunden auf der Maschine geschüttelt, so entstanden mit Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxyd allmählich grüne Lösungen, mit Bariumhydroxyd tief grüne amorphe Niederschläge. Möglicherweise ist dabei die Oxido-Gruppe zu einem Glykol, $—\underset{3}{C}(OH)—\underset{2}{C}(OH)Q—$, hydrolytisch aufgespalten worden. Durch sofortige Entwässerung dürfte dann ein Enol, $—\underset{3}{C}(OH):\underset{2}{C}Q—$, entstanden sein. Dieses wäre in Alkali löslich und könnte durch intramolekulare Umwandlung in das grüne hypothetische innere Komplexsalz XIV übergehen. Beim Ansäuern der grünen Lösung XIV mit Mineral- oder Essigsäure entstanden sofort blaßviolettrote amorphe Niederschläge, die mittels Pyridins in hellrote Krystalle von Zers.-Pkt. 246° (XV) umgewandelt werden konnten. Die Analyse der Verbindung XV ergab leider keine zuverlässigen Anhaltspunkte für deren Zusammensetzung. Die roten Krystalle XV können durch Aufnehmen in verd. Alkali wieder in die grüne Lösung übergeführt werden (umkehrbare Umwandlung).

Die gelbe Verbindung IV liefert mit Diazomethan wieder gelbe Krystalle $C_{21}H_{18}O_8$ (V). Sie enthalten genau $1CH_2$ mehr als IV, aber keine Methoxylgruppe. Mit Hydroxylamin liefert IV ein Monoxim $C_{20}H_{17}O_8N$ (VI). Obwohl die Verbindungen IV, V und VI voneinander verschieden sind, besitzen sie alle die gleiche gelbe Farbe. Jede löst sich allmählich in verd. Alkali und

liefert eine grüne Lösung, die beim Ansäuern einen blaß violettroten amorphen Niederschlag gibt. Auf Grund dieser qualitativen Versuche könnte man wohl schließen, daß V und VI genau so wie IV noch die Äthylenoxydgruppe tragen; dann würde bei der Einwirkung von Diazomethan auf IV zuerst ein Pyrazolinderivat (ähnlich wie VII) entstehen, das sofort unter Abspaltung von Stickstoff ein C-Methyl-Derivat (V) liefert, ähnlich wie das aus Crotonsäure-ester⁷⁾ und Diazomethan entstandene Pyrazolinderivat beim Erhitzen auf 140° unter Abspaltung von Stickstoff mit 100-proz. Ausbeute zu einem C-Methyl-Derivat, dem β,β -Dimethyl-acrylsäure-ester, führt. Ein noch geeigneteres Beispiel stammt von E. und F. Bergmann⁸⁾. Wenn sie das aus 2.6.7-Trimethyl-5.8.9.10-tetrahydro- α -naphthochinon und Diazomethan dargestellte Pyrazolinderivat in Petroläther (Sdp. 130°) 1 Stde. kochten, bekamen sie unter Stickstoffabspaltung ein entsprechendes C-Methyl-Derivat.

Die gelbe Verbindung IV wurde nun in Chloroform-Äther gelöst und Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei die Lösung bald tief violettrot wurde; beim Einengen konnten wir zwei wohl krystallisierte Farbstoffe — das tief rotviolette 3-Chlor-nor-egonolonidin-acetat(X) und das tief violette 3-Oxy-nor-egonolonidin-acetat(XI) — isolieren. Die Verbindung IV hat dabei vielleicht auf zweierlei Art Chlorwasserstoff angelagert unter Bildung von VIII und IX; VIII wäre dann durch H₂O-Abspaltung in X, IX durch HCl-Abspaltung in XI übergegangen.

II, X, XI und XVI sind gleich gebaute und tief farbige Verbindungen, von denen nur XI ein Enol-Hydroxyl enthält, und zwar die Enolform eines Chino-cumaranons-(3). Deshalb kann man den Farbstoff XI von den anderen qualitativ unterscheiden. Er löst sich in verd. Alkalilauge sofort (!) (die Verbindung IV allmählich) mit tief grüner Farbe, während die Farbstoffe II, X und XVI darin unlöslich sind. Beim Ansäuern schlägt diese grüne Lösung nach Violettrot um und bald danach bilden sich schöne violettrote Niederschläge. Wenn man wieder alkalisch macht, entstehen tief grüne Niederschläge (!) (XV gibt dagegen nur eine grüne Lösung).

Die gelben Krystalle IV wurden dann mit Platinoyd und Wasserstoff katalytisch hydriert; wir konnten aber erst durch sehr mühsame Aufarbeitung das farblose 2-Oxy-tetrahydro-nor-egonolonidin-acetat C₂₀H₂₀O₈ (XIII) erhalten. Da die Hydrierung einen allzu komplizierten Verlauf nahm, verzichteten wir auf die weitere Untersuchung der Hydrierungsprodukte.

Wir reduzierten die Verbindung IV nun mit Zinkstaub und Eisessig und erhielten eine farblose Lösung. Auf Grund unserer Erfahrungen bei der katalytischen Hydrierung sahen wir von einer Isolierung des Reduktionsproduktes als solchem ab und leiteten Luft durch die farblose Lösung. Aus der durch die Autoxydation entstandenen tief farbigen Flüssigkeit konnten wir zwei Farbstoffe, II und XI, isolieren. Die Hydrierung erfolgte also wenigstens in zwei Richtungen: durch gleichzeitige Hydrierung und Wasseranlagerung entstand die farblose Verbindung XII und außerdem das reine Reduktionsprodukt XIII. Beide Hydrierungsprodukte wurden dann durch Luftydation⁹⁾ und spontane Wasserabspaltung in die Farbstoffe II bzw. XI übergeführt.

⁷⁾ K. v. Auwers u. F. König, A. **496**, 252 [1932].

⁸⁾ Journ. Organ. Chem. **3**, 125 [1938].

⁹⁾ Vergl. Autoxydation des Dihydro-nor-egonolonidin-acetats. IV. Mitteil. B. **71**, 2421, Fußn. 1.

Der gelbe Farbstoff IV wurde dann der reduzierenden Acetylierung unterworfen, wobei erwartungsgemäß das farblose 4.7-Diacetoxy-5-[ω -acetoxy-*n*-propyl]-2-[3'.4'-methylenedioxy-phenyl]-cumaron (XVIII) entstand.

Die tiefe Farbe der vier Verbindungen II, XVI, X, XI der Noregonolonidin-Reihe erklären wir uns auf folgende Weise: In diesen Farbstoffen liegt durch die Anwesenheit der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 ein ununterbrochenes konjugiertes System vor zwischen den Doppelbindungen des Benzochinons und des Methylenedioxy-phenyl-Kerns. Fehlt die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 wie in den Verbindungen IV, V und VI, so tritt nur die gelbe Farbe auf, welche dem Benzochinon zuzuschreiben ist; der Methylenedioxy-phenyl-Kern absorbiert nur im Ultraviolett. Der hypsochrome Effekt des Ringäther-Sauerstoffes¹⁰⁾ hat daher bei unserem Cumaron-Sauerstoff der Nor-egonolonidin-Reihe keinen wesentlichen Einfluß ausgeübt.

S. Kawai: Berichtigung zur VII. Mitteilung über Egonol¹¹⁾.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei darauf hingewiesen, daß sich meine Auffassung über die Entstehung der Flavylumsalze von der R. Robinsons nur in bezug auf die Chalkonstufe unterscheidet. Robinson nimmt als Zwischenstufe ein Oxoniumsalz, ich ein Carboniumsalz¹²⁾ an. Hinsichtlich der Feinstruktur der Flavylumsalze vertrete ich die Oxoniumsalztheorie nach Perkin, Willstätter und Robinson.

Beschreibung der Versuche.

Nor-egonolonidin-benzoat (XVI).

(Bearbeitet von Eiju Yamamoto.)

1 g Benzoyl-egonol wurde unter Erwärmung in 25 ccm Eisessig gelöst und in einem Wasserbad von 50—55° mit 1.5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Lösung wurde bald tief weinrot. Nach 11-stdg. Erwärmen wurde abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Der auskristallisierte Farbstoff (0.16 g) wurde aus Äthylenchlorid umkristallisiert. Tiefviolette mikroskopische Blättchen vom Schmp. 226—227°. In gewöhnlichen Lösungsmitteln sind sie wenig löslich. Die Lösungsfarbe ist weinrot, also etwas tiefer als beim Nor-egonolonidin-acetat (II).

3.635 mg Sbst.: 9.275 mg CO₂, 1.305 mg H₂O.

C₂₅H₁₈O₇. Ber. C 69.75, H 4.19. Gef. C 69.59, H 4.02.

4.7-Dihydro-nor-egonolonidin-benzoat (XVII).

0.102 g Nor-egonolonidin-benzoat wurden in Dioxan suspendiert und mit Platinschwarz und Wasserstoff katalytisch hydriert, wobei bei 30°, 759.8 mm, 7.74 ccm Wasserstoff absorbiert wurden (auf normal umgerechnet 6.67 ccm; ber. für 1 Mol Wasserstoff 5.32 ccm) und eine farblose Lösung entstand. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde mit etwa dem

¹⁰⁾ I. Lifschitz: „Spektroskopie und Kolorimetrie“. 2. Aufl., S. 240 [1927].

¹¹⁾ B. 72, 367 [1939], und zwar zu S. 372.

¹²⁾ S. 372 l. c., 87 mm v. o. muß es sinngemäß „Carboniumsalz“ und nicht „Carbeniumsalz“ heißen.

gleichen R.-Tl. Benzol verdünnt. Anderntags hatten sich farblose Nadeln (XVII) abgeschieden. Schmp. 196.5—197.5° (Schmelze tief rot).

4.205 mg Stbst.: 10.633 mg CO₂, 1.853 mg H₂O.

C₂₅H₂₀O₇. Ber. C 69.42, H 4.66. Gef. C 68.96, H 4.93.

5.6-Pyrazolino-5.6-dihydro-nor-egonolonidin-acetat (VII).

(Bearbeitet von Noboru Sugiyama.)

Das fein pulverisierte Nor-egonolonidin-acetat (II) wurde, in einer absol. ätherischen Lösung von Diazomethan suspendiert, unter zeitweiligem Umschütteln 3 Tage aufbewahrt; dabei verschwanden die violettrotten Krystalle und eine gelbe Lösung entstand. Die daraus abgeschiedenen Krystalle wurden aus Äthylacetat umgelöst; braungelbe Nadeln vom Zers.-Pkt. 144°. Beim Erwärmen mit verd. Alkalilauge trat keine äußerliche Veränderung ein.

4.083, 4.166 mg Stbst.: 9.245, 9.440 mg CO₂, 1.618, 1.697 mg H₂O. — 6.279, 6.012 mg Stbst.: 0.373 (21.1°, 765 mm), 0.362 (23.0°, 765 mm) ccm N.

C₂₁H₁₈O₇N₂. Ber. C 61.43, H 4.42, N 6.83.

Gef. „ 61.75, 61.80, „ 4.58, 4.56, „ 6.81, 6.85.

2.3-Oxido-2.3-dihydro-nor-egonolonidin-acetat (IV).

(Bearbeitet von Kaname Sugimoto.)

0.5 g fein pulverisiertes Nor-egonolonidin-acetat (II) wurden in 40 ccm über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton suspendiert, darauf 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd und 5 Tropfen¹³⁾ 2-n. Kalilauge zugefügt und das Ganze bei Zimmertemperatur 10 Min. gerührt, wobei der Farbstoff II fast vollständig verschwand und eine braungelbe Lösung entstand. Das Filtrat von dem noch unverändert gebliebenen Farbstoff II wurde mit dem 3-fachen R.-Tl. Wasser verdünnt, wobei sofort gelbe krystallinische Niederschläge auftraten; diese wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 0.45 g. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Äthylacetat in der Kälte, ziemlich löslich in Methanol, Äthanol und Eisessig in der Kälte. Mit konz. Schwefelsäure entstand eine tief schwarze Lösung, die aber beim Verdünnen mit Wasser wieder gelbe Niederschläge lieferte. EisenIII-chlorid und Cupriacetat gaben in alkoholischer Lösung keine Farbreaktion, die Legal-Probe war auch negativ. Phenylhydrazin verursachte nur Schwärzung, was für die Chinon-Natur der Carbonylgruppen in Verbindung IV spricht.

Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{C } 62.77^*, 62.55^*, 62.53, 62.45, 62.70^{**}, 62.41^{**} \text{ Durchschnitt } 62.57. \\ \text{H } 4.12^*, 4.14^*, 4.17, 4.13, 4.21^{**}, 4.30^{**} \text{ „ } 4.18. \end{array} \right.$

C₂₀H₁₆O₈. Ber. C 62.48, H 4.20.

Bestimmung des aktiv. Wasserstoffs nach Zerewitinoff mit CH₃MgI^{**}: 201.1 mg Stbst.: 18.4 ccm Methan, Blindversuch 8.6 ccm (25.5°, 768.4 mm). Lösungsmittel: Gereinigtes Pyridin und Isoamyläther. Das auf normal umgerechnete Volum für (18.4 bis 8.6) ccm ist 8.9 ccm.

1 aktives H-Atom in C₂₀H₁₆O₈ (IV). Ber. 0.262 %. Gef. 0.200 %.

Mikro-Acetyl-Bestimmung nach Kuhn-Roth: 21.992, 19.286 mg Stbst.: verbr. 5.88, 4.90 ccm 0.01013-n. NaOH.

1 CH₃CO in C₂₀H₁₆O₈ (IV). Ber. 11.20. Gef. 11.38, 10.92.

*) Ausgeführt von der Fabrik Takeda Chobei, Osaka.

***) Ausgeführt von N. Sugiyama.

¹³⁾ Bei Anwendung von zuviel Alkali bekam man kein krystallisiertes Oxydationsprodukt, ohne Alkali fand keine Oxydation statt.

2.3-Oxido-2.3-dihydro-nor-egonolonidin-acetat-monoxim (VI).

Eine Eisessig-Lösung von 0.5 g der Verb. IV wurde mit alkoholischer Hydroxylamin-acetat-Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich 0.4 g Oxim ab. Schöne gelbe Nadeln vom Zers.-Pkt. 180° aus Eisessig.

3.937, 3.560 mg Sbst.: 8.684, 7.835 mg CO₂, 1.522, 1.320 mg H₂O. — 13.276 mg Sbst.: 0.383 ccm N (11.5°, 758 mm).

C₂₀H₁₇O₈N. Ber. C 60.13, H 4.29, N 3.50.
Gef. „ 60.15, 60.02, „ 4.33, 4.15, „ 3.45.

Die saure Oximierung mißlang; es trat nur Rötung der Reaktionsmasse ein.

6-Methyl-2.3-oxido-2.3-dihydro-nor-egonolonidin-acetat (V).

In eine Suspension von 0.1 g der Verb. IV in 100 ccm absol. Äther wurde Diazomethan eingeleitet. Nach Stehenlassen über Nacht wurde eingengt, wobei das kristallinische C-Methyl-Derivat V auskristallisierte. Schwach gelbe, fadenartige Krystalle aus Alkohol, Schmp. 141.5—142°.

3.509, 3.640 mg Sbst.: 8.160, 8.415 mg CO₂, 1.403, 1.530 mg H₂O.

C₂₁H₁₈O₈. Ber. C 63.30, H 4.56. Gef. C 63.42, 63.68, H 4.47, 4.75.

Die Methoxyl-Bestimmung (Mikro-Zeisel) verlief negativ.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf
2.3-Oxido-2.3-dihydro-nor-egonolonidin-acetat (IV).

Eine Lösung von 0.8 g der Verb. IV in 50 ccm Chloroform wurde mit 50 ccm absol. Äther verdünnt und unter Eiskühlung während 2 Stdn. getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei die Lösung allmählich weinrot wurde. Das Ganze wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit über Nacht sich selbst überlassen. Die inzwischen abgesehenen tief violetten Krystalle (etwa die Hälfte davon schmolz bei 155°) wurden aus Eisessig umkristallisiert, wobei man das 3-Oxy-nor-egonolonidin-acetat (XI) in bei 222° schmelzenden, tief violetten Säulen bekam. Es löst sich nur wenig in kaltem Eisessig und Aceton. Die Lösungen sind weinrot.

3.252, 3.304 mg Sbst.: 7.432, 7.562 mg CO₂, 1.226, 1.328 mg H₂O.

C₂₀H₁₆O₈ (XI). Ber. C 62.48, H 4.12. Gef. C 62.35, 62.42, H 4.22, 4.49.

Mikro-Acetyl-Bestimmung nach Kuhn-Roth: 17.470, 18.904 mg Sbst. verbr. 4.57, 4.90 ccm 0.01013-n. NaOH.

1 CH₃CO in C₂₀H₁₆O₈ (XI). Ber. 11.20. Gef. 11.13, 11.03.

Die beim Umkristallisieren des Farbstoffes XI ablaufenden Filtrate wurden zur Beseitigung anfangs auftretender weniger löslicher Farbstoffe eingengt und mit Aceton verdünnt. Die nachher erschienenen tief farbigen Krystalle — das 3-Chlor-nor-egonolonidin-acetat (X) — wurden gesammelt. Tief violettrote lange Säulen aus Aceton; Schmp. 166.5°. Die Löslichkeit in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist fast gleich wie beim Farbstoff II. Die Lösungsfarbe in Eisessig ist schön carminrot und etwas tiefer als bei II.

3.452, 3.636 mg Sbst. 7.552, 7.992 mg CO₂, 1.062, 1.214 mg H₂O. — 13.363 mg Sbst.: 4.761 mg AgCl.

C₂₀H₁₅O₇Cl (X). Ber. C 59.62, H 3.76, Cl 8.81.
Gef. „ 59.67, 59.94, „ 3.44, 3.74, „ 8.81.

Mikro-Acetyl-Bestimmung nach Kuhn-Roth: 20.146 mg Sbst. verbr. 5.19 ccm 0.01013-n. NaOH.

1 CO₂.CH₃ in C₂₀H₁₅O₇Cl (X). Ber. 10.68. Gef. 10.96.

Katalytische Hydrierung des 2.3-Oxido-2.3-dihydro-nor-egonolonidin-acetats (IV).

(Bearbeitet von Sigeru Yosida.)

Eine Lösung von 0.5 g der Verb. IV in 70 ccm Äthylacetat nahm bei der katalyt. Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid¹⁴⁾ etwa 2 Mol. Wasserstoff (bei 22°, 751 mm 67 ccm, d. s. 61.4 ccm normal; ber. für 2 Mol. 67.6 ccm) auf. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die farblose Lösung unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom vom Lösungsmittel befreit; ein schwach rosa farbener Sirup blieb zurück. Dieser wurde so oft mit warmem Benzol behandelt, bis der Benzolextrakt sich durch Autoxydation nicht mehr rötete. Die in Benzol ungelöst gebliebenen und die aus der Benzol-Lösung wieder abgeschiedenen schwach gelben Massen wurden vereinigt (das rötliche Benzol-Filtrat wurde eingeengt und längere Zeit aufbewahrt, wobei sich die Autoxydationsprodukte, d. s. wenigstens zwei Farbstoffe¹⁵⁾, abschieden) und in Aceton (Tierkohle) gelöst. Daraus wurden farblose Krystalle erhalten, die aus Alkohol + Wasser das bei 175° bis 175.5° schmelzende Tetrahydro-2-oxy-nor-egonolonidin-acetat (XIII) in farblosen zugespitzten Säulen lieferten.

4.477, 4.379 mg Sbst.: 10.102, 9.892 mg CO₂, 2.016, 1.920 mg H₂O.

C₂₀H₂₀O₈ (XIII). Ber. C 61.82, H 5.19. Gef. C 61.54, 61.61, H 5.03, 4.91.

Außerdem wurde eine zweite schwach gelbe Substanz, welche in Benzol unlöslich war, isoliert. Sie schmolz bei 172—175.5°; ihre Lösungen in verschiedenen organischen Mitteln zeigten schöne blaue Fluorescenz. Sie bildete äußerst schwer lösliche innere Komplexsalze mit verschiedenen Schwermetallen. Leider war sie amorph, so daß auf weitere Untersuchung verzichtet wurde. Die katalytische Hydrierung der Verbindung IV verlief also sehr kompliziert und lieferte wenigstens drei Hydrierungsprodukte.

Hydrierung von 2.3-Oxido-2.3-dihydro-nor-egonolonidin-acetat (IV) mit Zinkstaub und Eisessig und nachherige Autoxydation.

(Bearbeitet von Takao Nakamura.)

0.1 g gelbe Krystalle IV wurden in Eisessig unter Zusatz von Zinkstaub auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 1—2 Min. verschwand die gelbe Farbe und eine farblose Lösung entstand, die wieder rosafarben und nach 1 Min. wieder farblos wurde; nach Abfiltrieren des Zinkschlammes wurde ein

¹⁴⁾ Der eine von uns (Sugimoto) beobachtete, daß bei Anwendung von Platinschwarz-Katalysator hydrierende Abspaltung der Acetylgruppe eintrat, was mit Platinoxid nicht der Fall war.

¹⁵⁾ Der eine dieser Farbstoffe war das Nor-egonolonidin-acetat (II) (Mischprobe!).

lebhafter Luftstrom während 1 Stde. durchgeleitet und die entstandene weinrote Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt, wobei das tiefviolette 3-Oxy-nor-egonolonidin-acetat (XI) auskrystallisierte. Ausb. 50 mg, Schmp. und Misch-Schmp. mit dem früher erhaltenen Farbstoff XI: 222°. Das Filtrat von diesem Farbstoff wurde weiter eingeeengt; dabei schieden sich tief violettrote Krystalle ab, die aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Ausb. 20 mg, Schmp. 179—181°. Gemischt mit Nor-egonolonidin-acetat (Schmp. 180—181°) wurde keine Schmp.-Depression beobachtet.

Reduzierende Acetylierung des Nor-egonolonidin-acetats (II).

(Bearbeitet von Noboru Sugiyama.)

0.5 g des Farbstoffs II, 3 g wasserfreies Natriumacetat und 5 g Zinkstaub wurden mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid unter Ausschluß von Feuchtigkeit 2 Stdn. rückfließend gekocht; die unlösliche feste Masse wurde heiß filtriert und mit wenig Aceton gewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden zusammen in viel Wasser eingegossen. Die abgeschiedene ölige Masse erstarrte bald krystallinisch. Das so erhaltene, aus Methanol umkrystallisierte 4.7-Acetoxy-5-[ω -acetoxy-*n*-propyl]-2-[3'.4'-methylen-dioxy-phenyl]-cumaron (XVIII) bildet farblose Nadeln vom Schmp. 111°; Ausb. fast quantitativ.

4.011 mg Sbst.: 9.302 mg CO₂, 1.779 mg H₂O. — 0.643, 0.528 mg Sbst. in 4.366, 4.549 mg Campher: $\Delta = 12.1^\circ, 10.1^\circ$.

C₂₄H₂₂O₉ (XVIII). Ber. C 63.41, H 4.88, Mol.-Gew. 454.2.

Gef. „ 63.25, „ 4.96, „ 463, 437.

Reduzierende Acetylierung des 2.3-Oxido-2.3-dihydro-nor-egonolonidin-acetats (IV).

0.5 g gelber Farbstoff IV, 3 g wasserfreies Natriumacetat, 5 g Zinkstaub wurden mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid unter Ausschluß von Feuchtigkeit 4 Stdn. rückfließend gekocht; die ungelöst gebliebene feste Masse wurde heiß filtriert und mit Eisessig gewaschen. Die Filtrate und die Waschflüssigkeit wurden zusammen in viel Wasser eingegossen, wobei sich eine ölige Masse abschied. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Bicarbonat schnell gewaschen und getrocknet. Das nach dem Abtreiben des Äthers zurückgebliebene Öl wurde in Benzol gelöst und unter Zusatz von Petroläther aufbewahrt. Die bald darin auftretenden Krystalle¹⁶⁾ wurden aus Methanol umkrystallisiert; die bei 111° schmelzende Substanz war mit der oben beschriebenen Verbindung XVIII identisch (Mischprobe).

Hrn. Prof. Dr. Rikō Majima möchten wir für seine vielseitige Unterstützung und der „Imperial Academy“ für das Stipendium herzlich danken.

¹⁶⁾ Das Filtrat von diesen Krystallen wurde bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther verdünnt und längere Zeit aufbewahrt. Die dabei abgeschiedenen schwach gelben Nadeln sind noch nicht untersucht worden, weil wir kein geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren finden konnten.