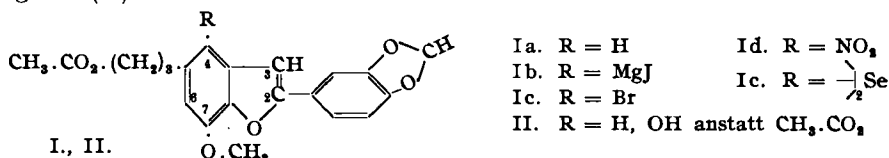


**96. Sin'iti Kawai, Noboru Sugiyama, Takao Nakamura und Kano Komatsu: Untersuchungen über Egonol, XI. Mitteil.: Über die an Kohlenstoff direkt gebundenen aktiven Wasserstoffatome des Egonols.**

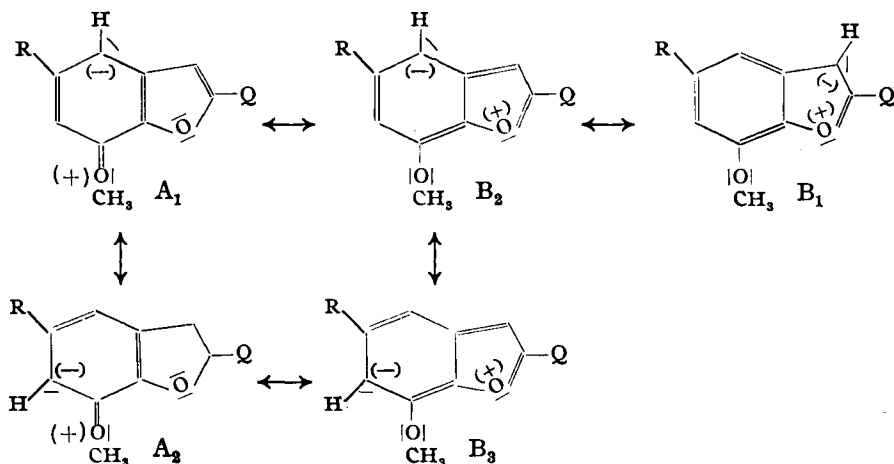
[Aus d. Chem. Institut d. Tokio-Bunrika Universität u. d. Forschungsinstitut für Physik u. Chemie, Komagome, Tokio.]

(Eingegangen am 9. April 1940.)

In der VI. Mitteilung<sup>1)</sup> wurde berichtet, daß das nur eine Hydroxylgruppe tragende Egonol (II) 2 Mol. Methan und das keine freie Hydroxylgruppe enthaltende Acetylegonol (Ia) etwa 1 Mol. Methan entwickeln, wenn man Methylmagnesiumjodid darauf einwirken läßt. Auf Grund dieser Beobachtungen wurde damals angenommen, daß das Egonol ein aktives Wasserstoffatom enthalten müsse und die Formel eines 2-Phenyl-chromen-Derivates für dasselbe vorgeschlagen. Da sowohl der Konstitutionsbeweis<sup>2)</sup> als auch die Totalsynthese<sup>3)</sup> des Egonols kürzlich durchgeführt worden sind, ergibt sich nun die Frage, wo das aktive Wasserstoffatom in der neuen Formel des Egonols (II) zu suchen ist.



Im Gegensatz zum 2-Phenyl-chromen stellen die gesamten Doppelbindungen der 2-Phenyl-cumaron-Derivate ein ununterbrochenes konjugiertes System dar. Infolgedessen vermehren die drei Kohlenstoffatome der 3-, 4- und 6-Stellungen des Egonols ihre Elektronendichte durch die „+M“-Effekte<sup>4)</sup> der einsamen Elektronenpaare der Methoxyl- und Furan-Sauerstoffatome. Dieser Zusammenhang wird durch die unten angegebenen mesomeren Zustände des Acetylegonols (A<sub>1,2</sub>, B<sub>1,2,3</sub>) veranschaulicht (R =  $\cdot(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Q = 3'.4'-Methylendioxyphenyl-).



<sup>1)</sup> B. 71, 2443 [1938].

<sup>2)</sup> VII. Mitteil. B. 72, 367 [1939].

<sup>3)</sup> IX. Mitteil. B. 72, 1146 [1939].

<sup>4)</sup> C. K. Ingold, Chem. Reviews 15, 1 [1934].

Demnach müßten die drei Wasserstoffatome in 3-, 4- und 6-Stellung mehr oder weniger aktiviert werden. Unter den in Betracht kommenden verschiedenen mesomeren Zuständen scheint der mit der mesomeren Formel  $A_1$  (betriffts der linken Hälfte dieser Formel, vergl. die Anschauungen von Eistert<sup>5)</sup>) ausgedrückte Zustand unter Mitwirkung der zwischen dem 2. und 3. Kohlenstoff liegenden Doppelbindung (!) am leichtesten aufzutreten, so daß das in Frage stehende aktive Wasserstoffatom in 4-Stellung des Acetylegonols (Ia), wenn es mit  $\text{CH}_3^- \text{Mg}^{++} \text{J}^-$  umgesetzt wird, als ein Proton unter Bildung von Methan und organometallischer Verbindung (Ib) das Molekül verläßt.

Um diese Anschauung zu prüfen, wurde einer absol. ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid eine wasserfreie Pyridinlösung von Acetylegonol<sup>6)</sup> zugefügt, wobei wirklich Methan-Entwicklung beobachtet wurde. Die entstandene Organomagnesiumverbindung Ib aber bildete mit grignardiertem Pyridin und Äther doppelt gebundene äußerst schwer lösliche farblose Niederschläge. Auf diese ließ man bei einem Versuch Benzoylchlorid und bei einem anderen Versuch Kohlensäure einwirken, wobei weder das erwartete 4-Benzyl-acetylegonol noch die Acetylegonol-carbonsäure-(4) entstanden. Bei einem dritten Versuch wurde, um die Unlöslichkeit der organometallischen Komplexverbindung in Äther auszuschalten, der Äther unmittelbar nach der Grignardierung des Acetylegonols abgetrieben und durch wasserfreies Pyridin ersetzt, wobei der metallorganische Komplex auch unlöslich blieb. Das hierin eingeleitete Kohlendioxyd war wieder wirkungslos und durch Hydrolyse wurde das unveränderte Acetylegonol quantitativ wieder gewonnen.

Daher wurde folgender indirekter Nachweis versucht: Da der Cumaronkern zur Annahme naphthalinähnlicher aromatischer Eigenschaften neigt, nehmen die olefinischen Eigenschaften der zwischen dem 2- und 3-Kohlenstoffatom liegenden Doppelbindung ab. So sollte man erwarten, daß bei der Bromierung von Acetylegonol, das Brom vor seiner Addition an Kohlenstoff 2 und 3 über die Zwischenstufe  $A_1$  auf den aktiven Wasserstoff am Kohlenstoff 4 substituierend<sup>7)</sup> wirkt. Wurde 1 Mol.<sup>8)</sup> Brom der Eisessiglösung des Acetylegonols zugetropft, so fand sofortige Bromentfärbung statt, und man sah dabei schwache weiße Dämpfe (Bromwasserstoffsäure) aus der Eisessiglösung aufsteigen (ein Zeichen, daß wirklich Bromsubstitution erfolgt war). Man erhielt das farblose, bei 124.5—125° schmelzende, mit Tetranitromethan gelb werdende 4-Brom-acetylegonol (Ic). Die Ausbeute war aber viel schlechter als 100%, da ein Gemisch von Polybrom-acetylegonolen als Nebenprodukt entstand. Ein zweiter Versuch, die ebenfalls zu den „elektrophilen“ Substituenten<sup>4)</sup> gehörende Nitrogruppe einzuführen, wurde vorgenommen. Wurde Acetylegonol in Essigsäureanhydrid<sup>9)</sup> nitriert, so erhielt man äußerst glatt das bei 160° schmelzende citronengelbe Mononitro-acetylegonol. Dieses war aber nicht das erwartete 4-Nitro-acetylegonol (Id), sondern wahrscheinlich das isomere 3-Nitro-acetylegonol (III a):

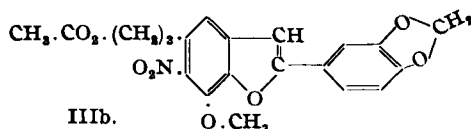
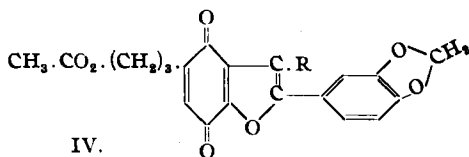
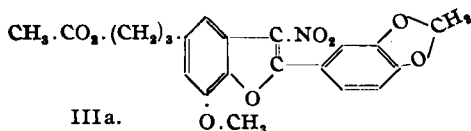
<sup>5)</sup> B. Eistert, „Tautomerie und Mesomerie“, S. 89 [1938].

<sup>6)</sup> Acetylegonol ist schwer löslich in Äther.

<sup>7)</sup> Das hierbei in den Kern eintretende Bromatom verhält sich als „Kation“.

<sup>8)</sup> Wurden 2 Mol. Brom zugefügt, so fand auch Entfärbung statt. Das hierbei entstandene weiße amorphe Bromierungsprodukt ist ein kompliziertes Gemisch von Polybrom-acetylegonol.

<sup>9)</sup> T. G. Johnes, R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **111**, 916 [1917].



- a. R = NO<sub>2</sub>,    b. R = OH  
c. R = Cl,      d. R = H

Die Nitroverbindung wies, wie die unten stehende Tafel 1 zeigt, eine positive Egonolreaktion auf, und, wenn diese oxydative Farbreaktion in etwas größerem Maßstab ausgeführt wurde, konnten wir aus den Oxydationsprodukten den wohl krystallisierten tief orangefarbenen Farbstoff, 3-Nitro-nor-egonolonidinacetat (IVa)<sup>10)</sup> isolieren. Die Nitrogruppe saß daher nicht am Kohlenstoffatom 4. Nach der Hypothese von H. Wieland und E. Sakellarios<sup>11)</sup> über den Nitrierungsmechanismus von aromatischen Verbindungen ist dieser Mononitrokörper einfach als 3-Nitro-acetylegonol anzusprechen. Als wir aber das Filtrat des 3-Nitrokörpers weiter untersuchten, konnten wir aus diesem auch citronengelbes, krystallinisches 4-Nitro-acetylegonol (Id) und 6-Nitro-acetylegonol (IIIb) in geringen Mengen isolieren, so daß wir annehmen möchten, daß die Nitrierung über die mesomeren Zustände  $B_1 \leftrightarrow B_2 \leftrightarrow B_3$  abläuft, und zwar daß B<sub>1</sub> die Hauptrolle spielt. Da nur die Nitrogruppe des 3-Nitrokörpers (IIIa) von den gewöhnlichen aromatischen Nitroverbindungen stark abweichende Eigenschaften zeigt, möchten wir die Hauptverbindung vorläufig als 3-Nitrokörper bezeichnen, worauf in der späteren Mitteilung näher eingegangen wird. Wie man aus der untenstehenden Tafel 1 ersieht,

Tafel 1.

Substanz	Schmp.	Egonol- reaktion	Halochromfarbe mittels konz. Schwefelsäure
4-Brom-acetylegonol (Ic) ..	124.5—125°	—	tieforangefarot
3-Nitro-acetylegonol (IIIa)	160°	+*)	tiefindigoblau (schwärzt sich nach einigen Sekunden)
4-Nitro-acetylegonol (Id) ..	161°	—	Smaragdgrün (schwärzt sich nach einigen Sekunden)
6-Nitro-acetylegonol (IIIb)	139°	+**)	citronengelb (bräunt sich nach einigen Sekunden)

\*) Alle bis heute geprüften Egonolreaktionen (eine Eisessiglösung mit einigen Tropfen von Wasserstoffperoxydlösung zusammengebracht) zeigten rote Färbung nach 2—3 Min. gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad. 3-Nitro-acetylegonol dagegen zeigte bei derselben Reaktion erst nach 30 Min. Erwärmen auf 70—80° auf dem Wasserbad eine nur orangefarbene Färbung.

\*\*) Auch erst nach 30 Min. Erwärmen orangefarot.

<sup>10)</sup> Hierbei wurde Piperonylsäure als Nebenprodukt erhalten, was das Nichtvorhandensein der Nitrogruppe am Methylenedioxyphenylkern bewies.

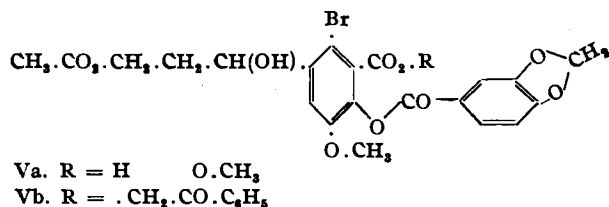
<sup>11)</sup> B. 53, 201 [1920].

fehlt dem 4-Nitrokörper (Id) die „Egonolreaktion“ (trotz 20-stdg. Erwärmung mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig blieb die ursprüngliche citronengelbe Farbe unverändert); dagegen weist der 6-Nitrokörper (IIIb) eine positive Egonolreaktion auf.

Wir haben früher beobachtet, daß 3-Oxy-noregonolonidinacetat<sup>12)</sup> (IVb) und 3-Chlor-noregonolonidinacetat<sup>12)</sup> (IVc) etwas tiefer gefärbt sind als das Noregonolonidinacetat<sup>12)</sup> (IVd). Wenn in dieser Farbstoffreihe (IV) der Kohlenstoff 3 mit einem negativen Rest gebunden ist, ergibt sich ein bathochromer Effekt, wenn er aber mit einem positiven Rest gebunden ist, entsteht ein hypsochromer Effekt. Die nachfolgende Reihenfolge ist so zu verstehen, daß der links stehende Rest einen stärkeren bathochromen Effekt zeigt:  $\text{OH} > \text{Cl} > \text{H} > \text{NO}_2$ .

Wir haben schon allein aus der negativen Egonolreaktion auf die Lage des Bromatoms des 4-Brom-acetylegonols geschlossen. Wir wollen uns nun noch weiter mit der Konstitutionsfrage des 4-Brom-acetylegonols beschäftigen. Wurde das Gemisch von 4-Brom-acetylegonol und Kaliumacetat mit kochendem Alkohol behandelt, so konnten wir keine Änderung bemerken; aber wenn dasselbe Gemisch mit kochendem Amylalkohol behandelt wurde, fand eine Verseifung der Acetylgruppe statt und es wurde das bei 164–165° schmelzende 4-Brom-egonol erhalten; diese Verbindung ergab durch Acetylierung wieder das 4-Brom-acetylegonol. Es trat also hierbei kein Austausch des Bromatoms gegen die Acetylgruppe ein. Daraus kann man schließen, daß das Bromatom nicht am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der  $\gamma$ -Acetoxy-*n*-propyl-Seitenkette des Acetylegonols sitzt.

Wenn das 4-Brom-acetylegonol in Äthylacetatlösung 10 Stdn. ozonisiert wurde, wurde fast quantitativ das Ausgangsmaterial wiedergewonnen, woraus sich eine im Vergleich zum Acetylegonol viel stärkere Widerstandsfähigkeit des 4-Brom-acetylegonols gegen Ozon ergibt. Die mit Vorsicht ausgeführten Oxydationen mit Chromsäure und Kaliumpermanganat (in Aceton) verliefen ebenfalls erfolglos. Schließlich wurde eine Oxydation des 4-Brom-acetylegonols in Eisessig mit Wasserstoffperoxyd bei etwas höherer Temperatur als bei Acetylegonol<sup>13)</sup> vorgenommen; unter den Oxydationsprodukten war die Piperonylsäure die einzige krystallisierte Substanz. Die erhaltenen flüssigen Säuren (ein Gemisch von Va und anderen Säuren) wurden mit



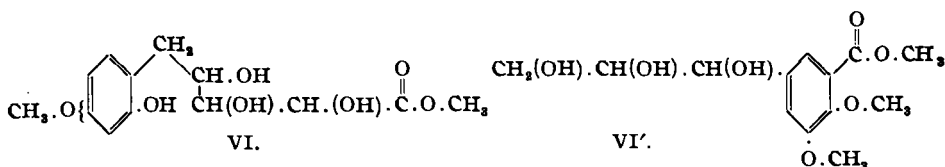
Phenacylbromid kondensiert, wobei ein schön krystallisierter Phenacyl-ester (Vb, ein Racemat) erhalten wurde. Wegen der geringen Ausbeute wurde auf die Wiederholung dieses Oxydationsversuchs verzichtet; aber es ergab sich mit Sicherheit, daß das Bromatom, weder an den Methylendioxyphenyl-Kern noch an den Kohlenstoff 3 gebunden ist. Der Phenacylester (Vb)

<sup>12)</sup> VIII. Mitteil. B. 72, 953 [1939].

<sup>13)</sup> IV. Mitteil. B. 71, 2421 [1938].

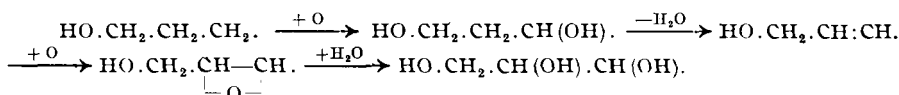
wurde weiter mittels methylalkohol. Kalis verseift; die dabei entstandenen beiden krystallisierten Produkte,  $\omega$ -Oxyacetophenon und Piperonylsäure, abfiltriert und so eine flüssige, bromhaltige, gegen Eisenchlorid dunkelblaue Farbreaktion zeigende Phenolcarbonsäure erhalten; von dieser Verbindung konnte leider wegen Substanzmangels und Reinigungsschwierigkeiten keine Analyse ausgeführt werden.

Die Formel VI für den flüssigen Styraxsäuremethylester<sup>14)</sup> ( $C_{13}H_{18}O_7$ ), welcher durch Wasserstoffperoxyd-Oxydation des Egonols bei 80° und nachherige Methylierung mittels Diazomethans erhalten worden war, muß jetzt durch die isomere Formel VI' (es sind 4 optische Isomere möglich) ersetzt werden. Die damals beobachtete schwach grüne Eisenchlorid-Farbreaktion muß durch eine unvollständig methylierte phenolische Verunreinigung verursacht worden sein. Bei der Bestimmung der Mol.-Refraktion wurde ge-



funden: für VI  $E\Sigma_D + 0.59$  und für VI'  $E\Sigma_D + 0.55$ . Da  $E\Sigma_D$  für Benzoesäuremethylester<sup>15)</sup>  $+ 0.45$  ist, muß die Formel VI' angenommen werden. Dagegen muß die keine konjugierte Doppelbindung enthaltende Formel VI keine solch große spezifische Exaltation zeigen.

Durch Oxydation der Egonolderivate mittels Wasserstoffperoxyds in Eisessig bei 50—55° (IV. Mitteil.) wurde Acetylstyraxinsäure (Formel VIII der VII. Mitteil.<sup>2)</sup>) erhalten, d. h. an den  $\omega$ -Oxypropyl-Seitenketten fand keine Oxydation statt. Bei 60—70° (vergl. Formel V dieser Mitteil.) aber wurde dort eine Oxygruppe eingeführt und bei 80° (II. Mitteil., vergl. auch Formel VI' dieser Mitteil.) wurde bis zum Glycerinrest weiter oxydiert. Da Allylalkohol<sup>16)</sup> mittels Wasserstoffperoxyds in Glycerin übergeführt worden ist, läßt sich die oxydative Überführung der  $\omega$ -Oxy-*n*-propyl-Seitenkette des Egonols in den Glycerinrest der Styraxsäure wohl durch folgende stufenweise Reaktionen darstellen:



Bei der Bestimmung der an Kohlenstoff gebundenen aktiven Wasserstoffatome mittels der Zerewitinoff-Mikromethode ergab das Acetylegonol, bei welchem ein aktives Wasserstoffatom zu erwarten war, etwas kleinere Zahlen (0.57, 0.62, 0.56, 0.55)<sup>17)</sup>; unter den folgenden drei Verbindungen —

<sup>14)</sup> II. Mitteil. B. 71, 2071 [1938].

<sup>15)</sup> F. Eisenlohr: „Spektrochemie organischer Verbindungen“, S. 122, Stuttgart [1912].

<sup>16)</sup> N. A. Milas, P. F. Kurz u. W. P. Anslow jr., Journ. Amer. chem. Soc. 59, 543 [1937].

<sup>17)</sup> Die in den Klammern stehenden Zahlen bedeuten die gefundene Zahl für aktiven Wasserstoff.

4-Brom-acetylegonol (0.24, 0.06), 3.4.6-Tribrom-acetylegonol<sup>18)</sup> (0.31, 0.35) und 6-Methoxy-2-phenyl-cumaron<sup>19)</sup> (0, 0.02) — bei denen kein aktives Wasserstoffatom erwartet wurde, ergab nur die letzte wirklich keinen aktiven Wasserstoff. Zwar muß bei diesem Verfahren wegen des verhältnismäßig kleinen Gehaltes an aktivem Wasserstoff die Versuchsfehler-Grenze ziemlich groß sein, doch zeigt das Ergebnis dieser Versuche, daß die Methoxylgruppe des Egonols im Kohlenstoff 7 einen großen Einfluß auf die Aktivierung des an den Kohlenstoff 4 gebundenen Wasserstoffatoms ausübt, indem das 6-Methoxy-2-phenyl-cumaron den kleinsten, das Acetylegonol (7(!)-Methoxy-Verbindung) dagegen den größten Wert für den Gehalt an aktivem Wasserstoff ergeben hat.

In der V. Mitteilung<sup>20)</sup> wurde berichtet, daß das Acetylegonol, wenn es mittels Selenodioxyds dehydriert wird, die isomeren  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Bis-[acetyl-egonolyl]-selenide  $C_{42}H_{38}O_{12}Se$  lieferte. Die damals angenommenen Formeln für die beiden Selenide sind jetzt zu verwerfen. Das  $\alpha$ -Bis-[acetyl-egonolyl]-selenid, welches die Egonolreaktion nicht gibt, muß dem Bis-[acetyl-egonolyl-4.(4)]-selenid (Ic) entsprechen. Das  $\beta$ -Bis-[acetyl-egonolyl]-selenid, welches noch positive Egonolreaktion aufweist, muß einer der untenstehenden 5 Teilformeln entsprechen: 3-Se-(3), 3-Se-(4), 3-Se-(6), 4-Se-(6) und 6-Se-(6). Da die Aufstellung einer vollkommenen Formel für das  $\beta$ -Isomere sehr schwierig zu sein scheint, möchten wir davon absehen.

Zusammenfassung: Die Orientierung der Nitrogruppen bei der Nitrierung zu 3-Nitro- bzw. 4-Nitro-acetylegonol soll später untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit nehmen wir an, daß die mesomeren Zustände des Acetylegonols hauptsächlich als  $A_1$ -Typus (Grignardreaktion, Selenioxyd- und Wasserstoffperoxydoxydation und Anfangsstufe der Bromierung) und B-Typen (Nitrierung und zweite Stufe der Bromierung, d. h. Polybromidbildung) auftreten. Infolgedessen möchten wir annehmen, daß das an Kohlenstoff gebundene aktive Wasserstoffatom des Acetylegonols, welches mit Methylmagnesiumjodid das Methan entwickelt, am Kohlenstoff 4 gebunden ist. Die wesentliche Stütze für das Auftreten der Mesomerie  $A_1 \leftrightarrow I_a$  dürfte dadurch geliefert werden, daß der Farbstoff Noregonolonidinacetat (über  $A_1$  entstanden) und gleichzeitig (!) die Acetylstyraxinsäure (Formel VIII der VII. Mitteil., über  $I_a$  entstanden) sich durch Wasserstoffperoxyd-Oxydation des Acetylegonols (IV. Mitteil.) bilden.

### Beschreibung der Versuche.

4-Brom-acetylegonol (Ic). (Bearbeitet von N. Sugiyama.)

0.63 g Acetylegonol wurden in 10 ccm über Chromsäure destilliertem Eisessig gelöst und 8 ccm einer Eisessiglösung von 0.28 g Brom langsam zugetropft, wobei das Brom sofort entfärbt wurde. Am andern Morgen wurde bis zur beginnenden Trübung Wasser zugefügt und mit Eiswasser abgekühlt. Das dabei auskristallisierte rohe 4-Brom-acetylegonol (Ausb. 0.57 g, Schmp.

<sup>18)</sup> Noch nicht veröffentlicht. Wurde Acetylegonol in Eisessig mit überschüssigem Brom gemischt, so entstand äußerst glatt das bei 168° schmelzende Tri-brom-acetylegonol. Aus der schon besprochenen Ursache dürfte die Bromsubstitution an den aktivierten Wasserstoffatomen 3, 4 und 6 stattgefunden haben. Diese Frage soll später untersucht werden.

<sup>19)</sup> X. Mitteil. B. 73, 581 [1940].

<sup>20)</sup> B. 71, 2438 [1938].

113—116°) wurde aus Eisessig in farblosen langen Tafeln krystallisiert. Schmp. 124.5—125°.

3.470 mg Sbst.: 7.170 mg CO<sub>2</sub>, 1.300 mg H<sub>2</sub>O. — 19.706 mg Sbst.: 8.213 mg AgBr.  
C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>Br. Ber. C 56.37, H 4.28, Br 17.88. Gef. C 56.35, H 4.19, Br 17.73.

3-Nitro-acetylegonol (IIIa) und 4-Nitro-acetylegonol (Id).  
(Bearbeitet von T. Nakamura.)

Eine Lösung von 3 g Acetylegonol in 70 ccm Essigsäureanhydrid wurde mit Eis-Kochsalz auf — 5 bis — 10° abgekühlt und unter Umschütteln eine Lösung von 1g Salpetersäure (d 1.38) in 30 ccm Essigsäureanhydrid langsam zugetropft. Bald krystallisierte der Nitrokörper IIIa aus der Lösung aus. Nach Beendigung des Zutropfens von Salpetersäurelösung wurde 1 Stde. unter Kühlung und dann 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach dem Absaugen des Nitrokörpers IIIa wurde das dabei ablaufende Filtrat über zerkleinertes Eis gegossen. Die dabei erhaltenen Krystalle wurden mit den oben beschriebenen Krystallen (die beiden ursprünglichen Krystallisationen schmolzen bei 159°) zusammengebracht und einmal aus Aceton umkrystallisiert, dabei wurde schon analysenreines 3-Nitro-acetylegonol in glänzenden citronengelben langen Säulen erhalten. Schmp. 160°, Ausb. 1.3 g (40% d.Th.). Die Mutterlauge lieferte weiter 0.45 g etwas verunreinigtes Produkt. Diese Nitrokörper waren in den meisten Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur schwerer löslich, aber leicht löslich in warmem Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Aceton und Eisessig.

4.436, 4.251 mg Sbst.: 9.940, 9.497 mg CO<sub>2</sub>, 1.818, 1.637 mg H<sub>2</sub>O. — 5.065 mg Sbst.: 0.139 ccm N (16°, 766 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N (IIIa). Ber. C 60.97, H 4.63, N 3.38.  
Gef. „ 61.11, 60.93, „ 4.59, 4.31, „ 3.27.

Das Filtrat der IIIa-Umkrystallisationen lieferte noch reichliche Menge von niedrig schmelzenden gelben Krystallen. Ein bei 143—145° schmelzender Anteil wurde mit viel warmem Aceton behandelt, wobei der größte Teil in Lösung ging, eine kleine Menge von gelben Würfeln jedoch ungelöst blieb. Die letzteren wurden durch Dekantierung von der Lösung abgetrennt und aus Eisessig umkrystallisiert. Das 4-Nitro-acetylegonol (Id) wurde so in citronengelben Säulen vom Schmp. 161° erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit dem 3-Nitro-Isomeren (Schmp. 160°) war 149—154°.

5.112 mg Sbst.: 11.482 mg CO<sub>2</sub>, 2.205 mg H<sub>2</sub>O. — 5.760 mg Sbst.: 0.167 ccm N (23°, 765 mm). — 2.444 mg Sbst.: 1.334 mg AgJ.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N (Id). Ber. C 60.97, H 4.63, N 3.38, 1 CH<sub>3</sub>O 7.50.  
Gef. „ 61.24, „ 4.83, „ 3.37, „ 7.86.

6-Nitro-acetylegonol (IIIb). (Bearbeitet von Kaname Sugimoto.)

Das von dem 3-Nitrokörper (IIIa) abgelaufene Filtrat lieferte, wie schon erwähnt, verschiedene Fraktionen von tiefer als IIIa schmelzenden krystallisierten Nitroverbindungen. Der zuletzt erhaltene, mit gelben Krystallen durchsetzte braunrote Sirup wurde in warmem Aceton gelöst, mit Tierkohle gereinigt und eingeeengt, wobei die erst abgeschiedenen gelben Krystalle (Schmp. 140—150°) abfiltriert und das Filtrat eingeeengt wurden. Die zuerst abgeschiedene Verbindung Id wurde abfiltriert, und die erhaltene

Mutterlauge nach dem Einengen lange Zeit aufbewahrt; hierbei schieden sich allmählich grobe Krystalle aus. Diese wurden aus Aceton umkrystallisiert. Citronengelbe Tafeln vom Schmp. 139°. Unter den drei isomeren Nitro-körpern ist die Ausbeute an 6-Nitrokörper (IIIb) am geringsten. Der Mischschmelzpunkt mit IIIa war 130—135°, während der Mischschmelzpunkt mit Id 130—145° betrug.

3.900\*), 3.335\*) mg Sbst.: 8.725, 7.470 mg CO<sub>2</sub>, 1.595, 1.345 mg H<sub>2</sub>O. — 4.870\*), 5.080\*) mg Sbst.: 0.137 ccm N (15°, 766 mm), 0.148 ccm N (16°, 763 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N (IIIb). Ber. C 60.97, H 4.63, N 3.38.  
Gef. „ 61.02, 61.09, „ 4.58, 4.51, „ 3.36, 3.46.

### 3-Nitro-nor-egonolonidin-acetat (IVa).

(Bearbeitet von T. Nakamura.)

Eine Lösung von 3 g 3-Nitro-acetylegonol in 150 ccm Eisessig und 6 ccm wäbr. 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung wurde in ein Wasserbad von 70—75° gesetzt; erst nach 30 Min. begann die Lösung orangerote Farbe anzunehmen. Nach 20-stdg. Erwärmen (nachdem die Lösung tief orangerot geworden war) wurde sie im Vakuum vom Eisessig befreit, der dabei erhaltene rote Sirup wurde mehrmals mit Äther gewaschen und der hierbei ungelöst gebliebene Anteil aus Aceton zur Krystallisation (Ausgangsstoff 0.9 g, Schmp. 158—159°) gebracht. Das von diesen Krystallen abgelaufene Filtrat wurde vom Aceton befreit, in Äthylenchlorid gelöst und unter Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gebracht. Der erhaltene krystallisierte Farbstoff wurde in gleicher Weise gereinigt. Orangerote Tafeln vom Schmp. 144—145°, Ausb. 0.23 g. Die Methoxy-Mikrobestimmung nach Zeisel verlief negativ. Dieser Farbstoff löste sich leicht in Chloroform, Äthylenchlorid, Aceton und Benzol, aber sehr schwer in Alkohol und Kohlenstofftetrachlorid.

3.770\*), 3.565\*), 4.194, 5.353 mg Sbst.: 8.010, 7.600, 8.934, 11.348 mg CO<sub>2</sub>, 1.250, 1.180, 1.338, 1.731 mg H<sub>2</sub>O. — 4.305\*), 4.420\*) mg Sbst.: 0.132 ccm N (30°, 762 mm), 0.132 ccm N (30°, 761 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N (IVa). Ber. C 58.09, H 3.66, N 3.39.  
Gef. „ 57.95, 58.14, 58.10, 57.82, „ 3.71, 3.70, 3.57, 3.62, „ 3.46, 3.37.

Die oben beschriebene ätherische Waschflüssigkeit wurde in gewöhnlicher Weise in phenolische, neutrale und saure Anteile zerlegt; von den letztgenannten wurden 0.13 g Piperonylsäure und von den neutralen 0.17 g Ausgangsmaterial gewonnen.

### Verseifung des 4-Brom-acetylegonols (Ic).

(Bearbeitet von Frl. Matsuko Shinkai.)

0.316 g 4-Brom-acetylegonol wurden in Isoamylalkohol gelöst und unter Zusatz von 0.09 g wasserfreiem Kaliumacetat auf dem Drahtnetz 5 Stdn. rückfließend gekocht; dann wurde Wasserdampf eingeleitet, um den Amylalkohol zu vertreiben. Der nicht flüchtige Anteil wurde ausgeäthert, getrocknet, vom Äther befreit und aus Benzol umkrystallisiert. Das 4-Brom-

\*) Alle mit einem Stern versehenen Analysen wurden von der Firma Takeda Chobei, Osaka, ausgeführt.



egonol wurde in farblosen feinen Säulen vom Schmp. 164—165° erhalten. Ausb. 0.22 g.

4.075 mg Sbst.: 8.383 mg CO<sub>2</sub>, 1.511 mg H<sub>2</sub>O. — 20.860 mg Sbst.: 9.820 mg AgBr.  
C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>Br. Ber. C 56.28, H 4.23, Br 19.73. Gef. C 56.10, H 4.15, Br 19.83.

Ein Teil dieses 4-Brom-egonols wurde in bekannter Weise mittels Essigsäureanhydrids und Natriumacetats acetyliert, wodurch bei 124° schmelzende farblose Krystalle erhalten wurden. Der Mischschmelzpunkt mit 4-Brom-acetylegonol zeigt keine Erniedrigung.

Oxydativer Abbau des 4-Brom-acetylegonols (Ic) mittels Wasserstoffperoxyds. (Bearbeitet von K. Komatsu.)

10 g 4-Brom-acetylegonol wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und unter Zusatz von 37 ccm wäßr. 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung 8 Stdn. in einem Wasserbad von 60—70° gehalten. Nach dem Abtreiben der Essigsäure im Vakuum wurde der so erhaltene schwach gelbe Sirup über Ätzkali unter Vakuum aufbewahrt. Dann wurde in Äther gelöst und mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Die Bicarbonatlösung wurde unmittelbar angesäuert und ausgeäthert. Die dabei abgeschiedene Piperonylsäure wurde abfiltriert. Die ätherischen Auszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet, vom Äther befreit und so 1.5 g gelber Sirup erhalten. Dieser wurde unter Tupfen mit Kongorot mittels alkohol. Kali neutralisiert, mit einer Menge von Phenacylbromid (1.3 g) zusammengebracht und dann auf dem Wasserbad 4 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Abdampfen des größten Teiles des Alkohols wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, mit Bicarbonat gewaschen und getrocknet. Der nach dem Abtreiben des Äthers erhaltene gelbe Sirup wurde aus Äthylacetat umkrystallisiert und die erhaltenen Krystalle aus Methanol umkrystallisiert, wodurch die Verbindung Vb in farblosen langen Nadeln vom Schmp. 172—173° erhalten wurde. Ausb. 0.2 g.

4.472, 4.094 mg Sbst.: 9.084, 8.330 mg CO<sub>2</sub>, 1.657, 1.515 mg H<sub>2</sub>O. — 10.219 mg Sbst.: 3.036 mg AgBr.

C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>O<sub>11</sub>Br (Vb). Ber. C 55.32, H 4.01, Br 12.70.  
Gef. „ 55.39, 55.48, „ 4.15, 4.14, „ 12.64.

Methoxyl-Mikrobestimmung nach Zeisel. 3.313 mg Sbst.: 1.047 mg AgJ.

C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>O<sub>11</sub>Br (Vb) (1 CH<sub>3</sub>O). Ber. CH<sub>3</sub>O 4.93. Gef. CH<sub>3</sub>O 4.18.

Bei der Untersuchung dieser Oxydationsprodukte erhielt man in verschiedenen sauren Anteilen Piperonylsäure, insgesamt 1.3 g. Die Oxydationsprodukte wurden weiter in bekannter Weise in neutrale, phenolische und wasserlösliche Anteile zerlegt und einzeln für sich — leider vergeblich — untersucht.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs.

(Bearbeitet von N. Sugiyama.)

Die Bestimmung wurde nach der Mikromethode<sup>21)</sup> ausgeführt. Das Pyridin aus dem „Laboratorium Fränkel-Landau“ wurde durch Über-

<sup>21)</sup> Pregl-Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse (Berlin 1935), S. 192.

führung in Perchlorat gereinigt und mit Bariumoxyd getrocknet und alle Bestimmungen in gereinigter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Da die Grignard-Reaktion für die Entwicklung eines konstanten Volumens Methan bei gewöhnlicher Temperatur<sup>22)</sup> allzu zeitraubend verläuft, brachten wir die Substanz statt dessen in einem Wasserbad von 95° 5 Min. zur Reaktion, hielten sie dann 10 Min. in einem Wasserbad von 18° und lasen das Volumen ab. Zur Umrechnung des Volumens wurden als Dampfdruck des Pyridins bei 18° 13.4 mm zugrunde gelegt.

Tafel 2.

Substanz	1	2	3	4	5	6	7
	Sbst.	Methan	Blind- versuch Methan	Atmosph. Druck	Akt. H. Gef.	theoret. 1 akt. H.	Akt. H. Gef.
	mg	ccm	ccm	mm	%	%	Atomzahl
4-Brom-acetyl- egonol . . . . .	17.218	0.218	0.687	767.8	0.053	0.226	0.24
	17.053	0.053	0.687	767.8	0.013	0.226	0.06
3.4.6-Tri-brom- acetylegonol . . . . .	17.390	0.218	0.510	765.7	0.052	0.167	0.31
	17.167	0.238	0.510	765.7	0.058	0.167	0.35
	15.039	0.560	0.523	768.1	0.156	0.274	0.57
Acetylegonol . . . . .	14.823	0.601	0.523	768.1	0.170	0.274	0.62
	16.982	0.625	0.515	768.3	0.155	0.274	0.56
	17.010	0.607	0.515	768.3	0.150	0.274	0.55
6-Methoxy-2- phenyl-cumaron	8.614	(-0.253)*	0.520	768.3	(-0.124)	0.45	0
	8.677	0.017	0.520	768.3	0.008	0.45	0.02

\*) Da der gefundene Wert kleiner war als der des Blindversuches, wurde eine negative Größe erhalten, was offenbar auf einem Versuchsfehler beruht.

#### Bemerkungen zur Tafel:

2. Reihe. Die Zahlen geben die Differenz zwischen dem wirklich entwickelten Methanvolumen und dem des Blindversuchs. Sie sind noch nicht für normale Bedingungen umgerechnet worden.
3. Reihe. Zwischen je 2 Bestimmungen desselben Materials wurde immer ein Blindversuch ausgeführt.
6. Reihe. Theoret. Gehalt (%) an Wasserstoff unter der Annahme, daß jedes Versuchsmaterial ein aktives Wasserstoffatom enthalten hätte.
7. Reihe. Die Zahl der 5. Reihe dividiert durch die Zahl der 6. Reihe; d. h. die gefundene Atomzahl an aktivem Wasserstoff.

Der „Imperial Academy, Tokyo“ und dem Unterrichtsministerium (Monbusyō) danken wir für die Gewährung von Stipendien herzlichst.

<sup>22)</sup> Bei den Versuchen der VI. Mitteil. wurden die Messungen bei Zimmertemperatur mittels Makromethode ausgeführt.