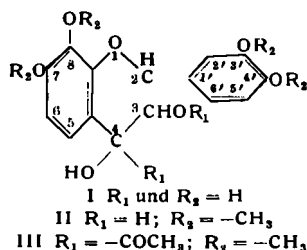


Symposium über Fortschritte in der Chemie natürlich vorkommender Pyrone und verwandter Verbindungen

Dublin, 12.—14. Juli 1955

F. E. KING, Nottingham: Konstitution und Synthese von Leucoanthocyanidinen¹).

Aus dem Holz von *Acacia melanoxylon* wurde das 3',4',7,8-Tetraoxy-flavandiol(3,4) I, Melacacidin, isoliert. Es bildet einen kristallinen Tetramethyläther II (Fp 146 °C) und dieser ein krist.



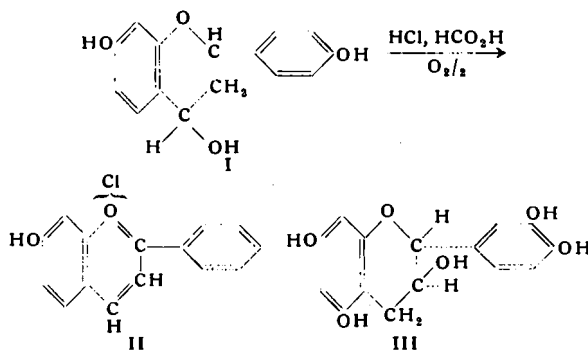
Diacetat III (Fp 193—194 °C). Unterwirft man den Tetramethyläther II der Oppenauer-Oxydation, so erhält man das 3',4',7,8-Tetramethoxy-flavonol. Mineralsäure führt das Melacacidin in einer Ausbeute von 0,3 % in das entspr. Anthocyanidin über, welches mit synthetischem 3',4',3,7,8-Pentaoxy-flavyliumchlorid im Papierchromatogramm den gleichen R_F-Wert zeigt. Damit ist das Melacacidin das erste in der Natur aufgefundene sog. Leucoanthocyanidin.

Das dl-3',4',7,8-Tetramethoxy-flavandiol (3,4), eines der vier theoretisch möglichen Racemate, wurde durch katalytische Reduktion synthetischen 3',4',7,8-Tetramethoxyflavonols erhalten.

K. FREUDENBERG, Heidelberg: Catechine und verwandte Verbindungen.

Durch synthetische, Hydroxyl-ärmere Oxyflavane und neu entdeckte, natürlich vorkommende Glieder dieser Gruppe hat sich die Zahl der bekannten Catechine erhöht. Die Empfindlichkeit der Catechine gegenüber Säuren ist durch die Gegenwart der Hydroxyl-Gruppen in 4'- und 7-Stellung bedingt. Die möglichen Wege der Säurepolymerisation wurden diskutiert²).

Catechin-Charakter haben auch die Polyoxy-flavandiole(3,4), wie z. B. das von F. E. King¹) und W. Bottomley isolierte 3',4',7,8-Tetraoxy-flavandiol(3,4) und das aus Dihydrobinetin gewonnene kristalline 3',4',5',7-Tetraoxy-flavandiol(3,4)³). Während diese mit Mineralsäuren zum Hauptteil Polymerisationsprodukte und nur zu einem geringen Teil das entspr. Anthocyanidin bilden, wird das 7-Oxyflavanol(4) I quantitativ mit Salzsäure in Ameisensäure bei 0 °C in das 7-Oxyflavyliumchlorid II übergeführt.



Ferner wurde über die Synthese des Heptacetyl-(+)-catechin-3-gallats berichtet. Die absolute Konfiguration des (+)-Catechins (III) wurde von der Mandelsäure und dem Ephedrin her abgeleitet. (—)-Epicatechin hat am C-Atom 3 die umgekehrte Anordnung.

T. S. WHEELER, Dublin: Synthese von γ-Pyronen.

Neuerdings wurden zwei Verfahren entdeckt, die eine Ringvergrößerung von Benzaleumaranonen („Auronen“)⁴) zu Flavonen und Flavonolen bewirken. Die Behandlung von gewissen Benzaleumaranonen, z. B. I, mit Kaliumcyanid in Äthanol ergeben die

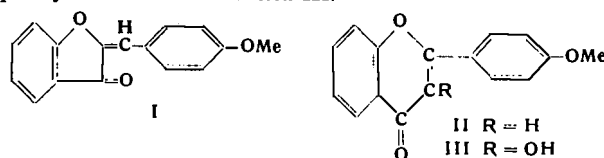
¹) Vgl. a. F. E. King u. W. Bottomley, J. chem. Soc. [London] 1954, 1399.

²) Vgl. diese Ztschr. 67, 84 [1955].

³) K. Freudenberg u. D. G. Roux, Naturwissenschaften 41, 450 [1954].

⁴) E. C. Bate-Smith u. T. A. Geissman, Nature [London] 167, 688 [1951].

entspr. Flavone II. Eine oxydative Ringerweiterung mit Alkali-peroxyden führt zu Flavonolen III.



T. R. SESHADRI, Delhi: Vorkommen von Chalkonen und Flavonolen in Pflanzen.

Aus dem Verhalten der wichtigsten Flavanolglycoside Narin- gin, Hesperidin und Butrin und ihrer Aglycone gegen Säuren und Alkali wird gefolgert, daß eine Hydroxyl-Gruppe in der 5-Stellung die Struktur der Flavanone so stabil macht, daß die entspr. Chalkone nicht in der Natur vorkommen. Wenn aber dieses Hydroxyl fehlt, so können Flavanone und Chalkone zusammen vorkommen und auch ineinander übergeführt werden. Diese Annahme wurde bei der Untersuchung von Pflanzenmaterial bestätigt, z. B. wurde in den trockenen Blüten von *Butea frondosa* sowohl Butrin (Flavanoglycosid, welches in 5-Stellung keine Hydroxyl-Gruppe hat) als auch iso-Butrin (entspr. Chalkonglycosid) gefunden.

H. ERDTMAN, Stockholm: Flavone und Flavanone in Coniferen.

Bei der Untersuchung der Coniferen, hauptsächlich der Pinus- arten, wurden zahlreiche bekannte und neue Flavone und Flavanone isoliert. Diese Untersuchungen wurden unternommen, um chemische Beweise in Bezug auf die Phylogenie der Klasse der Coniferen zu erbringen⁵).

W. BAKER, Bristol: Neue Synthese der Isoflavone.

Verschiedene Benzyl-o-oxyphenylketone werden mit Äthoxalyl- chlorid in Pyridin zu 2-Carbäthoxy-isoflavonen umgewandelt. Milde alkalische Verseifung der Ester und anschließende Decarboxylierung der entstandenen Säuren führen zu Isoflavonen. Es wurden gute Ausbeuten erzielt, und es ist unnötig die Hydroxyl- Gruppen zu schützen. [VB 730]

Dritter Internationaler Vitamin-E-Kongreß

Venedig, 5. bis 8. September 1955

Ein Zeichen zunehmender Spezialisierung, aber auch ein Beweis für die Möglichkeit der Arbeitskoordination mehrerer wissenschaftlicher Disziplinen unter Beteiligung der Forschungsgremien der Industrie war dieser Kongreß. Vier Tage wurden die Probleme der Vitamin-E-Forschung von human- und veterinär- medizinischer, biochemischer und ernährungskundlicher Seite, auf Grund theoretischer Überlegungen, experimenteller und praktischer Erfahrungen beleuchtet. Die Frage nach dem Wirkungs- mechanismus des Vitamins E stand dabei im Vordergrund des Interesses, weiß man doch durch neuere Untersuchungsergebnisse, daß viele Funktionen des Vitamins E im Stoffwechsel auch von Methylenblau und von anderen Antioxydantien übernommen werden können. So lag es nahe, die Hauptfunktion des Vitamins E einfach in seinem antioxydativen Effekt zu suchen.

Harris (Rochester/USA) hob demgegenüber in seinem Vortrag hervor, daß Methylenblau und eine Reihe anderer Substanzen, insbes. Diphenyl-p-phenylendiamin, wohl zahlreiche, jedoch keineswegs alle Wirkungen des Vitamins E ersetzen können. Die Vielzahl der verschiedenen Befunde, die für das Eingreifen des Vitamins in weitreichende Funktionen des Stoffwechsels sowie des Ferment- und Hormon-Haushalts sprechen, läßt trotz aller Bemühungen immer noch keine einheitliche Deutung zu. Die antioxydative Aktivität ist sicher ein sehr bedeutsamer, aber nicht der ausschließliche Bestandteil des Vitamin-E-Gesamteffekts. Bezüglich des Schicksals des Vitamins E im Organismus ist interessant, daß als Ausscheidungsprodukt bei Kaninchen kürzlich eine Substanz gefunden wurde, die möglicherweise mit α-Tocopheryl-hydrochinon identisch ist. Mason (Rochester/USA) fügte ergänzend hinzu, daß infolge der antioxydativen Wirkung des Vitamins E die schädliche Peroxyd-Bildung durch ungesättigte Fettsäuren im Gewebe verhindert wird. Eine Belastung des Stoffwechsels („Stoffwechsel-Streß“), wie z. B. die Anwesenheit leicht oxydabler Fette, aber auch eine zu geringe Eiweißaufnahme, die Aufnahme von wenig Eiweiß mit größeren Mengen Fett bzw. mit leberschädigenden Substanzen (o-Trikresylphosphat, CCl₄), Mangel an Cystin sowie an den Vitaminen A, B₆ und K, erhöht den Bedarf an Vitamin E. Ein solcher „Stoffwechsel-Streß“ ist besonders in den ersten Lebensperioden gegeben; er kann mit Vitamin-E-Zulagen behoben werden.

⁵) Vgl. Holz-, Roh- u. Werkstoff 11, 245 [1953].