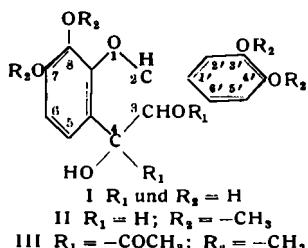


Symposium über Fortschritte in der Chemie natürlicher vorkommender Pyrone und verwandter Verbindungen

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 148 °C) und dieser ein krist.



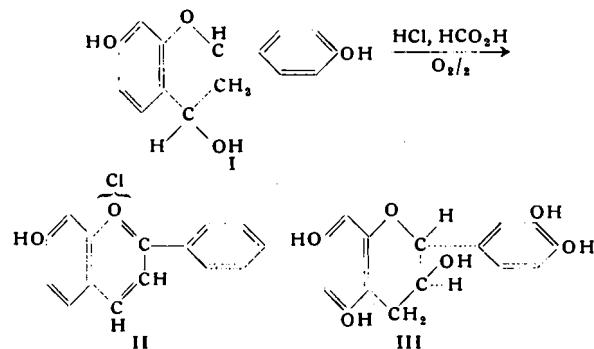
Diacetat III (Fp 193—194 °C). Unterwirft man den Tetramethyläther II der Oppenauer-Oxydation, so erhält man das 3',4',7,8-Tetramethoxy-flavonol. Mineralsäure führt das Melacacidin in einer Ausbeute von 0,3 % in das entspr. Anthocyanidin über, welches mit synthetischem 3',4',3,7,8-Pentaoxy-flavyliumchlorid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

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. FREUDEMBERG, 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 Dihydrorobinetin 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 Benzalumaranonen („Auronen“)⁴) zu Flavonen und Flavonolen bewirken. Die Behandlung von gewissen Benzalumaranonen, z. B. I, mit Kaliumcyanid in Äthanol ergeben die

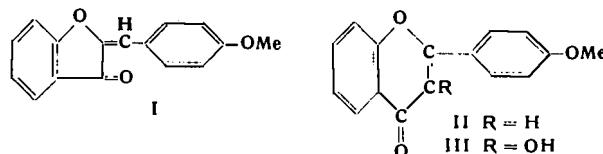
¹) Vgl. a. F. E. King u. W. Bottomley, J. chem. Soc. [London] 1954, 1399.

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 oxidative Ringerweiterung mit Alkali-peroxyden führt zu Flavonolen III.



T. R. SESHADRI, Delhi: *Vorkommen von Chalkonen und Flavanolen 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. Chal-
kone 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 (Fla-
vanonglycosid, 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 Fla-
vanone 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 De-
carboxylierung 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 Be-
weis für die Möglichkeit der Arbeitskoordinierung mehrerer wis-
senschaftlicher Disziplinen unter Beteiligung der Forschungs-
gremien 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 prakti-
scher 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 wer-
den 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-phenylen-diamin, wohl zahlreiche, jedoch kei-
neswegs 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 Be-
mühungen immer noch keine einheitliche Deutung zu. Die anti-
oxydative Aktivität ist sicher ein sehr bedeutsamer, aber nicht der
ausschließliche Bestandteil des Vitamin-E-Gesamteffekts. Be-
züglich des Schicksals des Vitamins E im Organismus ist interes-
sant, daß als Ausscheidungsprodukt bei Kaninchen kürzlich eine
Substanz gefunden wurde, die möglicherweise mit α -Toco-
pheryl-hydrochinon identisch ist. Mason (Rochester/USA)
fügte ergänzend hinzu, daß infolge der antioxydativen Wirkung
des Vitamins E die schädliche Peroxyd-Bildung durch unge-
sättigte Fettsäuren im Gewebe verhindert wird. Eine Belas-
tung des Stoffwechsels („Stoffwechsel-Streß“), wie z. B. die An-
wesenheit leicht oxydabler Fette, aber auch eine zu geringe
Eiweißaufnahme, die Aufnahme von wenig Eiweiß mit größeren
Mengen Fett bzw. mit leberschädigenden Substanzen (o-Trikre-
sylphosphat, CCl_4), Mangel an Cystin sowie an den Vitaminen A,
B₆ und K, erhöht den Bedarf an Vitamin E. Ein solcher „Stoff-
wechsel-Streß“ ist besonders in den ersten Lebensperioden gege-
ben; er kann mit Vitamin-E-Zulagen behoben werden.

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