

Über die Bildung der partiellen Acetate von Flavonen, Flavanonen, Anthrachinonen und dergleichen Verbindungen.

Von Masami SIMOKORIYAMA.

(Eingegangen am 2. Juli 1941.)

Bei der Methylierung von Flavonen, Flavanonen, Anthrachinonen und dergleichen Verbindungen, namentlich im Falle mit Diazomethan, stiessen wir gewöhnlich auf nicht kleinen Widerstand des der Carbonylgruppe ortho-ständigen Hydroxyls. Dies sollte, wie allegemein anerkannt, auf der Chelatbildung zwischen der letzteren Gruppe mit der ersteren beruhen. Falls diese von vielen Seiten vertretene Ansicht zutrifft, so müsste sich die Reaktionsträgheit der betreffenden Hydroxylgruppe auch bei Acetylierung geltend machen. In dieser Hinsicht untersuchte ich über das Verhalten von Substanzen oben genannter Stoffklasse in dem unter milden Bedingungen ausgeführten Acetylierungsverfahren, und fand, dass sie Acetate gaben, welche gegen Eisen(III)chlorid ausgezeichnete purpurbraune Farbreaktion zeigten. Wider Erwarten bildeten dabei jedoch *o*-Oxybenzoesäuren Ausnahmen, welche ohne Schwierigkeit vollständig acetylierte Derivate lieferten. Was die Ursache hierfür sei, ist mir zur Zeit unbekannt. Wohl ist die Chelatbildung in diesen Fällen viel lockerer.

Um den Essigsäurerest einzuführen, kann man sich natürlich über verschiedene Acetylierungsmethoden verfügen. Man acetyliert bisweilen in Gegenwart etwaigen indifferenten Verdünnungsmittels oder meistens ohne Verdünnungsmittel, d. h. durch unmittelbares Zusammenbringen der zu acetylierenden Substanz mit dem Acetyliermittel, z. B. Essigsäureanhydrid, ausführen, wobei die Reaktion in der Kälte nur langsam vor

sich geht. So ist dazu meist mehrstündiges Erwärmen in Anspruch genommen. Natürlich verläuft die Acetylierung glatt, wenn man eine kleine Menge Reaktionsbeschleuniger, wie z. B. konzentrierte Schwefelsäure⁽¹⁾, Natriumacetat⁽²⁾ oder Pyridin⁽³⁾, u. a. hinzufügt.

Den Zusatz von Pyridin bei Acetylierungen mittels Essigsäureanhydrids haben R. Behrend und P. Roth⁽³⁾ im Jahre 1904 zuerst für die Herstellung von Zuckeracetaten vorgeschlagen und diese Methode wurde nachher von E. Fischer und M. Bergmann⁽⁴⁾ als den mildesten Weg der Acetylierung empfohlen.

Ich bediente mich in vorliegender Untersuchung auch der oben erwähnten Pyridinmethode, in welcher aber das Pyridin nur im Sinne eines Katalysators⁽⁵⁾, nämlich in sehr kleiner Menge, verwendet wird.

Zur Untersuchung dienten einfache *o*-Oxyphenyl-aldehyde, -ketone u. -säuren, *o*-Oxy-flavone, -flavanone und -anthrachinone. Alle zur Untersuchung verwendeten Substanzen wurden in einem kleinen Röhrchen, den Zahlen der Hydroxylgruppen entsprechend, mit ca. 5–10 Mol. Essigsäureanhydrid gemischt, mit 2–3 Tropfen Pyridin versetzt und das Gemisch mit Glasstab gut umgerührt, wobei die Reaktion, mit schwacher Wärmeentwicklung begleitet, spontan vor sich geht, indem es sich entweder eine klare Lösung bildet oder Krystalle des Acetates sich ausscheiden und der Inhalt eventuell zu einer breiigen Masse erstarrt, je nachdem das gebildete Acetat in Essigsäureanhydrid leicht löslich ist oder schwer bzw. unlöslich ist. Im grossen und ganzen vollzieht sich die Reaktion innerhalb 2–3 Minuten. Dann wird das Gemisch mit Wasser versetzt und die abgeschiedene Reaktionsmasse abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und aus geeignetem Lösungsmittel umkrystallisiert. Auf diesem Wege kann man schon hinreichend reines Acetat in krystallisierter Form gewinnen. Durch diese Methode erhielt ich bei Verbindungen, welche nicht dem Carbonyl *o*-ständige Hydroxylgruppe tragen, Peracetate (Phloroglucin, Pyrogallol, Fisetin und ausnahmsweise Salicylsäure, β -Resorcylsäure, Brenzcatechin- und Pyrogallol-*o*-carbonsäure) und von solcher, welche u. a. dem Carbonyl *o*-ständige Hydroxylgruppe trägt, Acetat, in welchem die betreffende Hydroxylgruppe frei bleibt, worüber die purpurbraune Eisenchlorid-reaktion schon kundgibt.

Die so erhaltenen Acetylverbindungen werden im Vergleich mit Peracetaten in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

| | | |
|-----------------|------------|----------------------------------------------------------------|
| 1. Phloroglucin | Triacetat | 103–104° (104–106° ⁽⁶⁾). |
| 2. Pyrogallol | Triacetat | 162–163° (165° ⁽⁷⁾). |
| 3. Fisetin | Tetracetat | 198–200° (196–199° ⁽⁸⁾ , 200–201° ⁽⁹⁾). |

(1) A. P. N. Franchimont, *Ber.*, **12** (1879), 1941, **14** (1881), 1284, 1290; Zd. H. Skraup, *Monatsh. Chem.*, **19** (1898), 458.

(2) C. Liebermann u. O. Hörmann, *Ber.*, **11** (1878), 1619.

(3) R. Behrend u. P. Roth, *Ann.*, **331** (1904), 362; A. Verley u. Fr. Bölsing, *Ber.*, **34** (1901), 3354.

(4) E. Fischer u. M. Bergmann, *Ber.*, **50** (1917), 1048.

(5) R. Robinson u. K. Venkataraman, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2347.

(6) J. Herzig, *Monatsh. Chem.*, **6** (1885), 888.

(7) Knoll & Co., *Chem. Zentr.*, **1900** I, 270.

(8) J. Herzig, *Monatsh. Chem.*, **12** (1891), 178; J. Allan u. R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2335.

(9) J. Schmid, *Ber.*, **19** (1886), 1742; A. G. Perkin u. O. Gunnell, *J. Chem. Soc.*, **69** (1893), 1305.

| | | | | |
|------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------|
| 4. Phloroglucinaldehyd | Triacetat | 122–123° ⁽¹⁰⁾ , | Diacetat | 93–94°. |
| 5. Resacetophenon | Diacetat | 38° ⁽¹¹⁾ , | Monoacetat | 72–73° (72° ⁽¹²⁾ , 74° ⁽¹³⁾). |
| 6. Gallacetophenon | Triacetat | 83° ⁽¹⁴⁾ , 85° ⁽¹⁵⁾ , | Diacetat | 78–81°. |
| 7. Isosakuranetin | Diacetat | 138–140°, | Monoacetat | 173–175°. |
| 8. Hesperetin | Triacetat | 80–82° ⁽¹⁶⁾ , | Diacetat | 103–105°. |
| 9. Chrysin | Diacetat | 185° ⁽¹⁷⁾ , 192° ⁽¹⁸⁾ , 192–194° ⁽¹⁹⁾ , | Monoacetat | 160–165°. |
| 10. Apigenin | Triacetat | 181–182° ⁽²⁰⁾ , | Diacetat | 192–193°. |
| 11. Acacetin | Diacetat | 198–200° ⁽²¹⁾ , 203° ⁽²²⁾ , | Monoacetat | 203–208°. |
| 12. Baicalein | Triacetat | 191–192° ⁽²³⁾ , | Diacetat | 194°. |
| 13. Wogonin | Diacetat | 152–153° ⁽²⁴⁾ , | Monoacetat | 159–161°. |
| 14. Kämpferol | Tetracetat | 181–182° ⁽²⁵⁾ , | Triacetat | 177°. |
| 15. Quercetin | Pentacetat | 193–194° ⁽²⁶⁾ , | Tetracetat | 160–162°. |
| 16. Myricetin | Hexacetat | 214–216° ⁽²⁷⁾ , | Pentacetat | 189–190°. |
| 17. Purpurin | Triacetat | 200–201° ⁽²⁸⁾ , | Diacetat | 175–178°. |
| 18. Salicylsäure | Monoacetat | 134–135° (135° ⁽²⁹⁾ , 136–137° ⁽³⁰⁾). | | |
| 19. Brenzcatechin- <i>o</i> -carbonsäure | Diacetat | 146–170° (148–150° ⁽³¹⁾). | | |
| 20. β -Resorcylsäure | Diacetat | 136–137° (136–138° ⁽³²⁾). | | |
| 21. Pyrogallol- <i>o</i> -carbonsäure | Triacetat | 163–164° (164° ⁽³³⁾). | | |

An dieser Stelle spreche ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Sh. Hattori, meinen besten Dank für seine stetige Belehrung aus. Auch Herrn Dr. K. Hayashi des Iwata Institutes für Pflanzenbiochemie sage ich meinen besten Dank für sein liebenswürdiges Entgegenkommen zu dieser Arbeit aus.

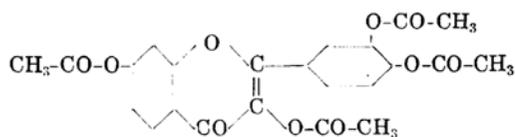
- (10) J. Herzig, F. Wenzel u. E. Kerényi, *Monatsh. Chem.*, **24** (1903), 865.
 (11) P. Friedländer u. H. Rüdte, *Ber.*, **29** (1893), 1754; J. Brüll u. P. Friedländer, *Ber.*, **30** (1897), 298.
 (12) M. Nencki u. N. Sieber, *J. prakt. Chem.*, (2) **23** (1881), 149.
 (13) A. Michael u. G. M. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **7** (1885–1886), 276.
 (14) Löwy, *Ber.*, **30** (1897), 1465.
 (15) Crépieux, *Bull. Soc. Chim.*, (3) **6** (1891), 159.
 (16) Y. Asahina, J. Shinoda u. M. Inubuse, *J. pharmac. Soc. Japan*, **48** (1928), 207.
 (17) St. v. Kostanecki, *Ber.*, **26** (1893), 2902.
 (18) R. Robinson u. K. Venkataraman, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2347.
 (19) Y. Hirose, *J. Chem. Soc. Japan*, **30** (1909), 1188.
 (20) J. Czajkowski, St. v. Kostanecki u. J. Tambor, *Ber.*, **33** (1900), 1996.
 (21) E. Vongerichten, *Ber.*, **33** (1900), 2908.
 (22) Sh. Hattori, *Acta Phytochim.*, **2** (1925), 99.
 (23) K. Shibata, Sh. Iwata u. M. Nakamura, *Acta Phytochim.*, **1** (1923), 127.
 (24) ebenda, 132.
 (25) J. Oesch u. A. G. Perkin, *J. Chem. Soc.*, **105** (1914), 2353; A. G. Perkin u. S. Phipps, ebenda **85** (1904), 57; St. v. Kostanecki; V. Lampe u. J. Tambor, *Ber.*, **37** (1904), 2099.
 (26) St. v. Kostanecki, V. Lampe u. J. Tambor, *Ber.*, **37** (1904), 1405.
 (27) M. Nierenstein, *Ber.*, **61** (1928), 362.
 (28) P. G. Marshall, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 3207; E. Schunck u. H. Roemer, *Ber.*, **10** (1877), 553.
 (29) J. Wohlgemuth, *Chem. Zentr.*, **1899** I, 1294.
 (30) A. Reyckler, *Chm. Zentr.*, **1908** I, 1042.
 (31) Bayer & Co., *Chem. Zentr.*, **1915** II, 1161.
 (32) M. Bergmann u. P. Dangschat, *Ber.*, **52** (1919), 379.
 (33) S. Fränkel, *Biochem. Z.*, **184** (1927), 383.

Experimenteller Teil.

1. **Phloroglucin-triacetat**, $C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3^{1,3,5}$. 0.5 g. Phloroglucin werden mit 2 ccm (5 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt. Nach ca. 1 Min. entsteht eine klare Lösung unter spontaner Temperaturerhöhung. Bald erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse. Phloroglucin-triacetat bildet lange weisse Nadeln aus 90-proz. Alkohol. Leicht löslich in heissem 90-proz. Alkohol. Schmp. 103-104°C. Ausbeute ca. 0.9 g.

2. **Pyrogallol-triacetat**, $C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_3^{1,2,3}$. 0.5 g Pyrogallol werden in 2 ccm (5 Mol.) Essigsäure-anhydrid gelöst und dazu 2-3 Tropfen Pyridin hinzugesetzt. Nach starker Wärmeentwicklung erstarrt die Reaktionsmasse zu einem Krystallbrei, welcher nach ca. 10 Min. Stehenlassen mit Wasser versetzt wird. Das ausgeschiedene wird abfiltriert und aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert. Farblose kurze Prismen vom Schmp. 162-163°C. Ausbeute ca. 0.9 g.

3. **Fisetin-3.7.3'.4'-tetracetat**, $C_{23}H_{18}O_{10}$. 0.2 g (1 Mol.) Fisetin werden mit 0.6 ccm. (10 Mol.) Essigsäureanhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt und mit Glasstab



gut umgerührt. Nach ca. 1.5-2 Minuten beginnt die Reaktion mit schwacher Wärmeentwicklung und beendigt sich in ca. 5 Minuten. Die nun farblos gewordene Reaktionsmasse wird mit Wasser versetzt, die weisse Acetylverbindung abgesaugt,

mit Wasser gewaschen und aus 90-proz. Alkohol umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmp. 198-200°C. Schwer löslich in kaltem Alkohol, nicht so leicht löslich in heissem Alkohol. Ausbeute etwa 0.25 g.

4. **Phloroglucinaldehyd-2.4-diacetat**, $C_6H_2(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CHO^{1,3,5,2}$. 0.2 g Phloroglucinaldehyd (1 Mol.) werden mit 0.65 ccm. (5 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt. In ca. 1-1.5 Min. kommt die Reaktion zum Abschluss, um unter Wärmeentwicklung klare Lösung zu geben. Man versetzt mit Wasser und krystallisiert den bald erstarrenden Niederschlag aus 90-proz. Alkohol um. Weisse Nadeln vom Schmp. 93-94°C. Ausbeute ca. 0.2 g.

Gef.: C 55.43, 55.88; H 4.27, 4.53. Ber. für $C_{11}H_{10}O_6$: C 55.48; H 4.23%.

5. **Resacetophenon-4-monoacetat**, $C_6H_3(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3^{1,3,6}$. Man erhält diese Verbindung, welche schon 1881 von M. Nencki und N. Sieber⁽¹²⁾ und A. Michael und G. M. Palmer⁽¹³⁾ aus Resacetophenon (1 Gew.-Tl.) durch eine Stunde langes Kochen am Rückflusskühler mit Essigsäure-anhydrid (3 Gew.-Tl.) und darauf folgende Destillation (Sdp. 303°C.) in der Vorlage krystallinisch (Schmp. 72°C.) erhalten wurde, wenn man 0.2 g. Resacetophenon (1 Mol.) in einem kleinen Röhrrchen mit 0.7 ccm. Essigsäure-anhydrid (10 Mol.) und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt und mit Glasstab umrührt. Mit schwacher Wärmeentwicklung beendigt sich die Reaktion in 2-3 Minuten. Dann versetzt man die Lösung mit Wasser und krystallisiert die entstehende farblose Krystallmasse aus verd. Alkohol um. Schmp 72-73°C. Ausbeute 0.15 g. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine purpurbraune Färbung.

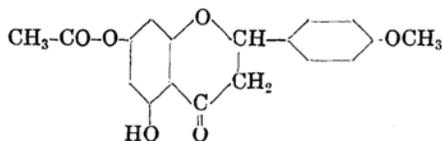
Gef.: C 61.72; H 5.36. Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$: C 61.84; H 5.19%.

6. **Gallacetophenon-3.4-diacetat**, $C_6H_2(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3^{1,2,3,6}$. Man versetzt 0.2 g. (1 Mol.) Gallacetophenon, gelöst in 0.6 ccm. Essigsäure-anhydrid (5 Mol.), mit 2-3 Tropfen Pyridin in einem kleinen Röhrrchen und rührt mit Glasstab um. In 0.5-1 Min. ist die Reaktion beendet und eine klare gelbe Lösung ergibt sich. Nach ca. 5-10 Min. Stehengelassen, versetzt man mit Wasser und krystallisiert die schwierig erstarrende gelbbraune Reaktionsmasse aus verd. Alkohol um. Schmp.

78–81°C. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine purpurbraune Färbung. Diese Substanz ist nicht mit der Verbindung identisch, welche von G. Heller⁽³⁴⁾ aus Pyrogallol-triacetat durch halbstündiges Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 130–135°C. erhalten wurde. Sie zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 217–219°C. und gab mit Ferrichlorid eine dunkelrote Färbung.

Gef.: C 56.68; H 4.37. Ber. für $C_{12}H_{12}O_6$: C 57.14; H 4.76%.

7. **Isosakuranetin-7-monoacetat**, $C_{18}H_{16}O_6$. Versetzt man 0.1 g. (1 Mol.) Isosakuranetin mit 0.35 ccm. (10 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2–3 Tropfen Pyridin in kleinem Probe-



röhrchen, so lösen sich die Krystalle von Isosakuranetin allmählich auf und es entsteht in 5 bis 6 Minuten eine klare Lösung. Dann wird diese Lösung mit Wasser versetzt, die abgeschiedene Acetyl-Verbindung abfiltriert und aus 80–90-proz. Alkohol umkrystallisiert. Weisse Nadeln von Schmp. 173–

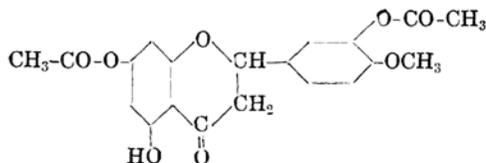
175°C. In alkoholischer Lösung gibt die Substanz mit Ferrichlorid eine purpurbraune Reaktion und bei der Reduktion mit Mg und konz. Salzsäure zeigt sie eine kirschrote Färbung. Ausbeute 0.1 g.

Gef.: C 59.32; H 5.44. Ber. für $C_{18}H_{16}O_6 \cdot 2H_2O$: C 59.34; H 5.53%.

8. **Isosakuranetin-5,7-diacetat**, $C_{20}H_{18}O_7$. 0.1 g Isosakuranetin wird mit 0.35 ccm. Essigsäure-anhydrid (10 Mol.) und 2–3 Tropfen Pyridin versetzt und auf dem siedenden Wasserbade 30 Minuten lang erhitzt. Das Produkt wird aus 90-proz. Alkohol umgelöst und erwies sich als schwer krystallisierbar. Schliesslich schieden sich farblose Nadeln vom Schmp. 138–140°C. Sehr leicht löslich in Alkohol. Eisenchloridreaktion negativ. Farbreaktion bei der Reduktion mit Mg und konz. Salzsäure stark positiv. Ausbeute ca. 0.05 g.

Gef.: C 59.09; H 5.25. Ber. für $C_{20}H_{18}O_7 \cdot 2H_2O$: C 59.11; H 5.46%.

9. **Hesperetin-7,3'-diacetat**, $C_{20}H_{18}O_8$. Versetzt man 0.2 g (1 Mol.) Hesperetin mit 0.7 ccm. (10 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2–3 Tropfen Pyridin, so gehen die Kry-

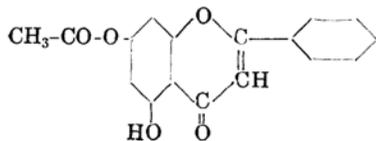


stalle von Hesperetin unter Wärmeentwicklung allmählich in Lösung innerhalb ca. 0.5–1 Minuten. Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so entsteht schwer erstarrende harzige Masse. Diese Verbindung krystallisiert aus Alkohol in

Nadeln oder prismatischen Krystallen vom Schmp. 103–105°C. Die alkoholische Lösung zeigt mit Ferrichlorid eine purpurbraune Färbung.

Gef.: C 62.00; H 5.03. Ber. für $C_{20}H_{18}O_8$: C 62.18; H 4.70%.

10. **Chrysin-7-monoacetat**, $C_{17}H_{12}O_5$. 0.15 g. Chrysin werden in einem kleinen Röhrenchen mit 0.6 ccm. (10 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2–3 Tropfen Pyridin gemischt



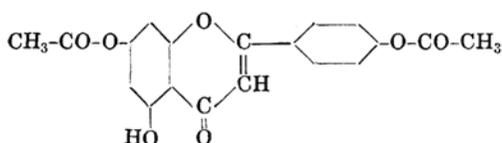
und mit Glasstab umgerührt, so dass sich nach 1–1.5 Min. das Gemisch verflüssigt und dann zu einer Krystallmasse erstarrt. Nach Ablauf weiterer 2–3 Minuten versetzt man die Reaktionsmasse mit Wasser. Die ausfallende Krystallmasse wird abgesaugt und aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene Monoacetyl-Verbindung schmilzt

bei 160–165°C. Leicht löslich in heissem Alkohol. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid purpurbraune Färbung. Ausbeute ca. 0.15 g.

Gef.: C 69.20; H 3.99. Ber. für $C_{17}H_{12}O_5$: C 68.91; H 4.08%.

(34) G. Heller, *Eer.*, 45 (1912), 2389.

11. **Apigenin-7,4'-diacetat**, $C_{19}H_{14}O_7$. 0.1 g. Apigenin (1 Mol.) wird mit 0.4 ccm. (10

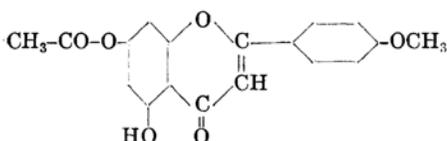


Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2 Tropfen Pyridin versetzt. In ca. 3 Minuten ist die Reaktion beendet. Schwache Wärmeentwicklung und Verflüssigung der Reaktionsmasse. Nach dem Versetzen mit Wasser wird die Acetylverbindung abgesaugt und aus 90-proz. Alkohol um-

krystallisiert. Weisse Nadeln vom Schmp. 192-193°C. Purpurbraune Eisenchloridreaktion. Ausbeute ca. 0.1 g.

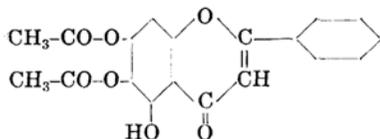
Gef.: C 64.47; H 3.96. Ber. für $C_{19}H_{14}O_7$: C 64.40; H 3.98%.

12. **Acacetin-7-monoacetat**, $C_{18}H_{14}O_6$. 0.1 g. (1 Mol.) Acacetin wird mit 0.35 ccm. (10 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2 Tropfen Pyridin versetzt. Die Reaktion wird nach ca. 2-3 Minuten beendet. Wie üblich mit Wasser versetzt und die abgeschiedene Krystalle aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert. Weisse kurze Nadeln vom Schmp. 203-208°C. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid



eine purpurbraune Färbung. Ausbeute ca. 0.1 g.

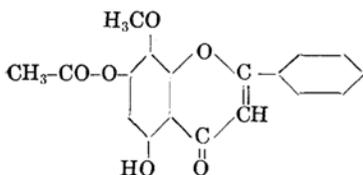
13. **Baicalein-6,7-diacetat**, $C_{19}H_{14}O_7$. 0.2 g. (1 Mol.) Baicalein werden mit 0.8 ccm. (10 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt und mit Glasstab vermischt. In 2-3 Minuten ist die Reaktion beendet, mit Wasser versetzt und abfiltrierte Acetylverbindung aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert. Weisse Nadeln vom Schmp. 194°C. Die alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid eine purpurbraune Färbung. Leicht



löslich in heissem Alkohol. Ausbeute ca. 0.2 g.

Gef.: C 64.34; H 3.91. Ber. für $C_{19}H_{14}O_7$: C 64.40; H 3.98%.

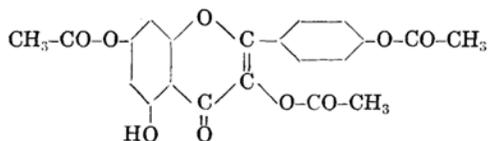
14. **Wogonin-7-monoacetat**, $C_{18}H_{14}O_6$. 0.15 g. Wogonin werden mit 0.55 ccm. (10 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt. Nach 1 Minuten Umrühren endet die Reaktion. Goldgelbe Wogoninkrystalle verwandelt sich zu schwach gelben Nadeln. Mit Wasser versetzt, abfiltriert, aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert, bildet das Acetylwogonin lange hellgelbe Nadeln vom Schmp. 159-161°C. Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung purpurbraun (olivengrünlich). Ausbeute ca. 0.15 g.



Ausbeute ca. 0.15 g.

Gef.: C 66.37; H 4.37. Ber. für $C_{18}H_{14}O_6$: C 66.26; H 4.32%.

15. **Kämpferol-3,7,4'-triacetat**, $C_{21}H_{16}O_9$. Zur Gewinnung des Triacetyl-kämpferols werden 0.2 g. (1 Mol.) Kämpferol mit 0.7 ccm. (10 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt und mit Glasstab gut umgerührt. In 1.5 Minuten wird die Acetylierung vollendet. Die Reaktionsmasse wird dann mit Wasser versetzt, das Acetylderivat abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert. Weisse Nadeln vom Schmp. 177°C. Leicht löslich in heissem Alkohol, aber schwer löslich in kaltem Alkohol. Eisenchloridreaktion purpurbraun. Ausbeute 0.2 g.

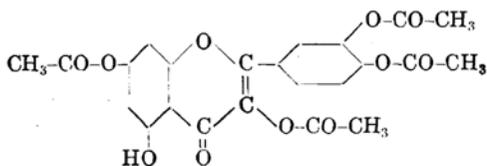


Ausbeute 0.2 g.

Alkohol umkrystallisiert. Weisse Nadeln vom Schmp. 177°C. Leicht löslich in heissem Alkohol, aber schwer löslich in kaltem Alkohol. Eisenchloridreaktion purpurbraun. Ausbeute 0.2 g.

Gef.: C 61.40; H 4.14. Ber. für $C_{21}H_{16}O_9$: C 61.17; H 3.91%.

16. **Quercetin-3.7.3'.4'-tetracetat**, $C_{27}H_{18}O_{11}$. 0.3 g. (1 Mol.) lufttrocknes Quercetin werden in ein kleines Röhrchen von etwa 5 ccm Inhalt eingeführt, mit 1 ccm. (10 Mol.)

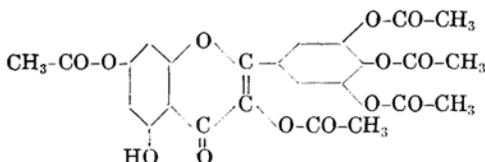


Essigsäure-anhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt und mit Glasstab bei Zimmertemperatur umgerührt, wobei sich gelbe Krystalle von Quercetin nach und nach in weissen Nadeln von Acetylverbindung umwandeln. Unter Wärmetönung ist die Reaktion nach 4-5 Minuten beendet. Nach 10 Minuten Stehenlassen wird die Reaktionsmasse mit Wasser gewaschen und aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert.

Farblose Nadeln. Das Tetracetatderivat schmilzt bei 160-162° und zeigt in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine purpurbraune Färbung. Ausbeute etwa 0.3 g.

Gef.: C 58.73; H 4.05. Ber. für $C_{27}H_{18}O_{11}$: C 58.70; H 3.86%.

17. **Myricetin-3.7.3'.4'.5'-pentacetat**, $C_{25}H_{20}O_{13}$. 0.2 g. Myricetin werden mit 0.65 ccm. (10 Mol.) Essigsäureanhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt. In ca. 1 Min.

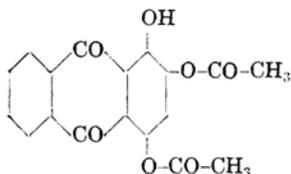


verflüssigt sich das Gemisch, nach einer weiteren Minuten Umrühren beginnt die Reaktion unter schwacher Wärmeentwicklung und Erstarrung der Reaktionsmasse. Aus 90-proz. Alkohol scheidet sich das Acetat in langen Nadeln vom Schmp.

189-190°C. ab. Schwer löslich in kaltem, aber leicht löslich in heissem Alkohol. Eisenchloridreaktion purpurbraun. Ausbeute ca. 0.2 g.

Gef.: C 57.23; H 3.81. Ber. für $C_{25}H_{20}O_{13}$: C 56.84; H 3.82%.

18. **Purpurin-2.4-diacetat**, $C_{18}H_{12}O_7$. 0.2 g. (1 Mol.) Purpurin werden mit 0.8 ccm. (10 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt. Nach ca. 1 Min. Umrühren mit Glasstab beginnt die Reaktion und nach 5-6 Minuten bleibt kein rotes Purpurinkryställchen mehr. Die orangefelbe Reaktionsmasse wird mit Wasser versetzt, abfiltriert und aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert. Orangefelbe Krystalle vom Schmp. 175-178°C. In alkoholischer Lösung zeigt die Acetylverbindung eine jodbraune Eisenchloridreaktion. Ausbeute ca. 0.2 g.



Gef.: C 63.29; H 3.52. Ber. für $C_{18}H_{12}O_7$: C 63.53; H 3.56%.

19. **Salicylsäure-acetat**, $C_6H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot COOH^{1,2}$. 0.5 g. Salicylsäure werden mit 1.85 ccm. (5 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt, wodurch bald klare Lösung entsteht. Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so entsteht schwer erstarrende ölige Masse. Das Produkt erstarrt, bald krystallinisch und wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln oder Prismen vom Schmp. 134-135°C. Eisenchloridreaktion völlig negativ.

20. **Brenzcatechin-o-carbonsäure-diacetat**, $C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot COOH^{1,2,3}$. 0.2 g. Brenzcatechin-o-carbonsäure werden mit 0.66 ccm. (5 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt. In ca. 1-2 Min. entsteht klare Lösung. Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so entsteht schwer erstarrende ölige Masse. Diese Verbindung krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 146-170°C. Eisenchloridreaktion ganz negativ.

21. **β -Resorcylsäure diacetat**, $C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot COOH^{1,2,3}$. 0.2 g. β -Resorcylsäure werden mit 0.66 ccm. Essigsäure-anhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin versetzt. In ca. 1-2 Min. entsteht klare Lösung. Beim Versetzen mit Wasser entsteht öliges Reaktionsprodukt, welches im Kühlraum bald krystallinisch erstarrt und aus wenigem Alkohol in

prismatischen Nadeln krystallisiert. Die alkoholische Lösung zeigt mit Ferrichlorid keine Färbung. Schmp. 136-137°C.

22. Pyrogallol-o-carbonsäure-triacetat, $C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3 \cdot COOH^{1,2,3,4}$. Die Herstellung des Triacetats erfolgt durch unmittelbares Zusammenbringen von Pyrogallol-o-carbonsäure (0.2 g.) mit 0.6 ccm. (5 Mol.) Essigsäure-anhydrid und 2-3 Tropfen Pyridin. In ca. 1 Min. entsteht braune Lösung unter Temperaturerhöhung. Diese Verbindung krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 163-164°. Prismatische Nadeln aus Xylol⁽³³⁾. In alkoholischer Lösung gibt die Substanz mit Eisenchlorid keine Färbung.

*Biochemisches Laboratorium, Botanisches Institut,
Tokyo Kaiserl. Universität, Tokyo.*
