

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 42 1452—1453 (1969)

Die Absolutkonfiguration des (−)-Isosakuranetins

Hisao ARAKAWA und Yukio MASUI

Science Education Institute of Osaka Prefecture, Karita-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka

(Eingegangen am 18. September, 1968)

In der letzten Mitteilung¹⁾ ist die Absolutkonfiguration der optisch aktiven Flavanone, (−)-Hesperetin(III), (−)-Liquiritigenin(IV) und (+)-Sakuranetin(I), bestimmt worden. Als die Flavanone wurden die Aglycone der schwer löslichen, durch fraktioniertes Umkristallisieren erhaltenen Glykoside benutzt.²⁾

In dem vorliegenden Bericht sind die Bestimmung der Absolutkonfiguration des als optisch aktiven Flavanon bekannten Isosakuranetins, das durch säure Hydrolyse von Poncirin zu gewinnen ist,³⁾

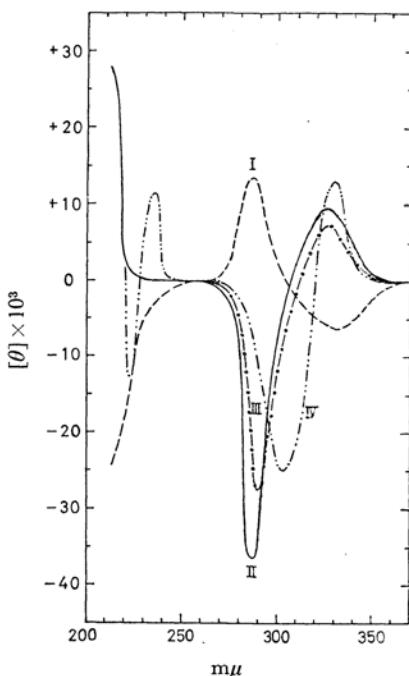
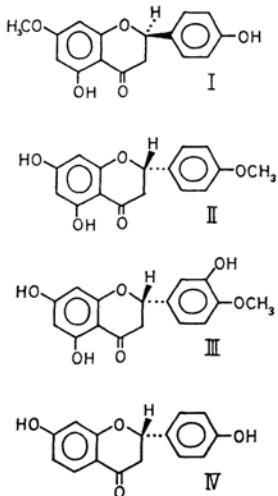


Abbildung 1. CD der optisch aktiven Flavanone in Methanol.

und das Circulardichrogramm der optisch aktiven Flavanone beschrieben.

Poncirin, Isosakuranetin-7-rhamno-glukosid, wurde mit Schwefelsäure in Methanol verseift²⁾ und dadurch erhaltene Nadeln von Isosakuranetin mit dem Drehwert $[\alpha]_D^{20} = -25^\circ$ (Methanol) wurden ozonisiert und mit Persäure oxydiert. Die so erhaltene Äpfelsäure wurde dann mit Diazomethan in Äpfelsäuredimethylester von $[\alpha]_D^{20} = -5.75^\circ$ (Me-

1) H. Arakawa und M. Nakazaki, *Ann.*, **636**, 111 (1960); *Chem. Ind.*, **1960**, 73.

2) S. Hishida, *Nippon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.)*, **79**, 709 (1958).

3) S. Hattori, M. Hasegawa und M. Shimokoriyama, *ibid.*, **65**, 61 (1944).

thanol) übergeführt. Aus dem Ester wurde mit Hydrazinhydrat in Äthanol L-(-)-Äpfelsäure-dihydrazid von $[\alpha]_D^{25} = -51.3^\circ$ (50-proz. Äthanol), Schmp. 173–174.5°C erhalten. Das Dihydrazid wurde durch $[\alpha]_D$, Misch-Schmelzpunkt und IR-Spektrum identifiziert.

Damit ist (–)-Isosakuranetin als (2S)-konfiguriert (II) bestimmt worden. Diese Tatsache zeigt, dass, wie der Verfasser schon annahm¹⁾, alle (–)-Flavanone (S)-Konfiguration haben müssen. Das CD der (S)-(-)-Flavanone (II, III, IV) in Methanol zeigte bei 330 $\mu\mu$ einen positiven Cotton-Effekt und bei 280–303 $\mu\mu$ einen negativen Cotton-Effekt. Das CD des (+)-Sakuranetins (I) in Methanol zeigte umgekehrtes Vorzeichen. Diese Tatsache stimmt mit Gaffields u.a.⁴⁾ Kenntnissen von ORD des (+)-Naringenins überein.

Beschreibung der Versuche*

Isolierung des Isosakuranetins. Aus 6 kg frischen Blütenblättern von *Poncirus foliata* Refinesque wurden 4.1 g Poncirin von Schmp. 208–209°C isoliert.³⁾ Die erhaltene Kristalle wurden mit 1 ccm konz. Schwefelsäure/500 ccm Methanol verseift.^{1,2)} Man erhielt 1.9 g Isosakuranetin von Schmp. 174–175°C, $[\alpha]_D^{25} = -25.0^\circ$ (c 2.2, in Äthanol).

Gef.: C, 63.08; H, 5.34%. Ber. für $C_{16}H_{14}O_5 \cdot H_2O$: C, 63.05; H, 5.30%.

4) W. Gaffield und A. C. Waiss, Jr., *Chem. Commun.*, 1968, 29.

*¹ Für einen Teil der Versuche möchten wir Herrn Dr. Shoichi Kusumoto, Osaka City Univ., und Herrn Noboru Torimoto Dank sagen.

L-Äpfelsäuredihydrazid aus (–)-Isosakuranetin.

Durch eine Lösung von 1.3 g (–)-Isosakuranetin von $[\alpha]_D = -25.0^\circ$ in 35 ccm 95-proz. Methanol wurde bei Zimmertemperatur 3-proz. Ozon enthaltender Sauerstoff geleitet. Nach 10 Stdn. wurde das Lösungsmittel fast abgedampft. Dann versetzte man mit 90-proz. Essigsäure und liess nochmals Ozon durchströmen. Nach insgesamt 28 Stdn. wurde die Lösung farblos. Man setzte 3 ccm 30-proz. Perhydrol zu und behandelte dann mit Palladium/Kohle, Calciumacetat und Ionenaustrauscher.^{5,6)} Die so von Peressigsäure und Oxalsäure befreite wässrige Lösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst und mit Äther kontinuierlich extrahiert. Durch Verdampfen des Lösungsmittels wurde ein Sirup erhalten. Verestern mit Diazomethan und Gaschromatographieren an Bernsteinsäureglykolester lieferte 40 mg L-Äpfelsäure-dimethylester von $[\alpha]_D^{25} = -5.75^\circ$ (c 0.957, Methanol). 30 mg Methylester wurde mit 150 mg Hydrazinhydrat in 2.5 ccm Äthanol 1 Std. gekocht. Nach dem Erkalten wurde Nadeln erhalten. Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser lieferte farblose Nadeln vom Schmp. 173–174.5°, $[\alpha]_D^{25} = -51.3^\circ$ (c 0.95, in 50-proz. Äthanol). Der Misch-Schmp. mit authentischem L-Äpfelsäure-dihydrazid vom Schmp. 177–179°, $[\alpha]_D^{25} = -52.0^\circ$ (c 1.50, in 50-proz. Äthanol) zeigte keine Depression. Beide IR-Spektren sind praktisch ganz identisch.

Gef.: C, 29.95; H, 6.25; N, 33.85%. Ber. für $C_4H_{10}O_3N_4$: C, 29.63; H, 6.22; N, 34.56%.

Herrn Dr. Kaoru Kuriyama, Shionogi Research Laboratories, danken wir bestens für die Aufnahme der Circulardichrogramme.

5) H. Arakawa, Dieses Bulletin, 33, 200 (1960).

6) E. Hardegger, H. Gempler und A. Züst, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1819 (1957).