

das ausgeschiedene Quecksilbersalz, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot HgCl$, abfiltriert und das Filtrat wie oben aufgearbeitet. Der nach dem Abdestillieren des Allylalkohols zurückbleibende Sirup enthält außer dem Glykosid noch unverändertes Mercaptal. Zur Entfernung des letzteren wird der Sirup mit Eiswasser extrahiert, das dabei unlöslich gebliebene Mercaptal abfiltriert und das Filtrat im Vakuum stark eingeengt. Der Rückstand wird abermals mit Eiswasser behandelt, filtriert und die jetzt mercaptal-freie, wasserklare Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Beim Schütteln mit absol. Alkohol verwandelt sich der erhaltene farblose Sirup in eine krystallinische Masse. Ausbeute 2.8 g, d. h. 50% d. Th. Das α -Allyl-*d*-galaktosid krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Schmp. 138—142°.

0.1468 g Sbst.: 0.2623 g CO_2 , 0.1026 g H_2O .

$C_9H_{16}O_6$ (220.13). Ber. C 49.06, H 7.32. Gef. C 48.87, H 7.64.

$[\alpha]_D^{20} = (+1.35^0 \times 14.97) / (1 \times 1.001 \times 0.1176) = +171.7^0$ (in Wasser).

475. Adolf Sonn: Synthese des Betorcinol-carbonsäure-methyl-esters und neue Synthese der Rhizoninsäure¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1929.)

Durch Erhitzen des in Flechten weit verbreiten Atranorins (I)²⁾ mit Wasser oder Alkohol auf 150° entsteht als ein Spaltprodukt der β -Orcin-carbonsäure-methylester (II; R = CH_3), (Atrarsäure von Paterño³⁾, Ceratophylin und Physcianin von Hesse⁴⁾). In neuerer Zeit ist der Ester im Eichenmoosöl von Evernia prunastri Ach. aufgefunden worden⁵⁾.

Zur künstlichen Darstellung des β -Orcin-carbonsäure-methyl-esters sollte die vor kurzem beschriebene Methode zur Gewinnung von Resorcin-Abkömmlingen, die auf eine Dehydrierung der entsprechenden, um zwei Wasserstoffatome reicheren Dihydro-resorcin-Derivate hinausläuft, dienen⁶⁾. Dazu mußte versucht werden, den Dihydro-resorcin-carbonsäure-ester (III) durch Methylierung in den homologen Ester (IV) überzuführen. Nach Vorländer⁷⁾ sollen die Dihydro-resorcin-Verbindungen bei der Alkylierung *O*-Äther bilden. Es zeigte sich aber, daß diese Angabe in dieser allgemeinen Form nicht zutrifft. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich die Methylgruppe z. B. sehr glatt in Dihydro-resorcin-Verbindungen unter Verknüpfung mit dem in Stellung 4 stehenden C-Atom (vgl. IV) einführen. Den auf diese Weise gewonnenen Äthylester (IV; R = C_2H_5) habe ich zunächst wie früher⁸⁾ mit Hilfe von Brom dehydriert und den entstandenen brom-haltigen Ester katalytisch zum β -Orcin-carbonsäure-äthylester (II; R = C_2H_5) reduziert. Es wurde dann

¹⁾ 7. Mitteilung über Flechtenstoffe.

²⁾ A. St. Pfau, Helv. chim. Acta **9**, 650 [1926].

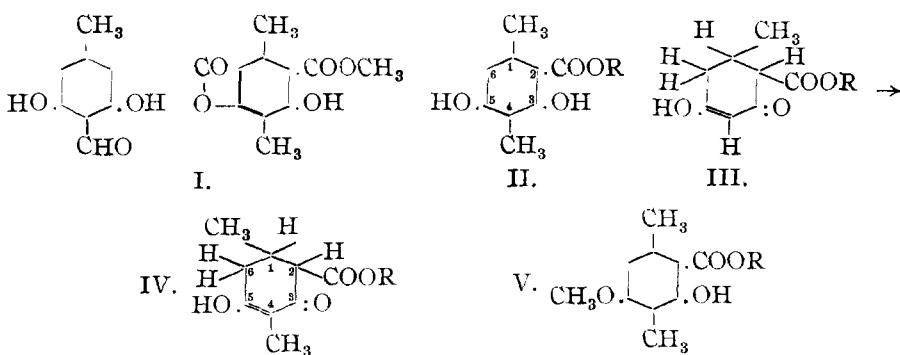
³⁾ Gazz. chim. Ital. **12**, 257 [1882]. ⁴⁾ A. **119**, 365 [1861], **284**, 189 [1895].

⁵⁾ Walbaum u. Rosenthal, B. **57**, 770 [1924].

⁶⁾ Sonn, B. **61**, 926, 2479 [1928]. ⁷⁾ A. **294**, 257 [1896]. ⁸⁾ a. a. O.

gefunden, daß man die beiden Wasserstoffatome des Dihydro-resorcincarbonsäure-esters auch durch Erhitzen mit Pd-Asbest auf 150–160° entfernen kann. Mit leidlicher Ausbeute wurde gleichfalls der Methyl-ester (IV; R = CH₃) auf diese Weise in den β-Orcin-carbonsäure-methylester (II; R = CH₃) übergeführt.

Durch Behandlung des β-Orcin-carbonsäure-äthylesters (II; R = C₂H₅) mit Diazo-methan entstand ein Monomethyläther vom Schmp. 81°, der bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur eine Säure lieferte, die alle Eigenschaften der Rhizoninsäure aufwies. Bei der Methylierung ist ohne Zweifel die in *para*-Stellung zur Estergruppe befindliche Oxygruppe verändert worden, so daß der Rhizoninsäure die Formel V (R = H) zugeschrieben werden mußte, während die früher⁹⁾ mitgeteilte Synthese nach den damaligen Erfahrungen eher für die Struktur der isomeren Äther-säure sprach. Wie Al. St. Pfau¹⁰⁾ inzwischen nachgewiesen hat, kommt der Rhizoninsäure in der Tat die Formel V (R = H) zu. Der Rhizoninsäure-äthylester (V; R = C₂H₅), den Pfau¹⁰⁾ aus natürlicher Rhizoninsäure durch Behandlung des Natriumsalzes mit Diäthylsulfat gewonnen hatte, schmolz bei 82°. Nach Erscheinen der Arbeit von Pfau¹⁰⁾ wurde noch der von ihm für die Identifizierung der Rhizoninsäure als sehr geeignet empfohlene Methylester (V; R = CH₃) durch Methylierung der synthetisch erhaltenen Rhizoninsäure mittels Diazo-methans dargestellt und auch hier vollständige Übereinstimmung mit den Eigenschaften des aus natürlichem Material bereiteten Esters gefunden.



Beschreibung der Versuche.

6-Brom-β-orcin-carbonsäure-äthylester (vergl. II).

Zu einer Lösung von 7.9 g Methyl-hydro-resorcylsäure-äthylester¹¹⁾ (III; R = C₂H₅) in 22 g 10-proz. Kalilauge gibt man 8.3 g Jod-methyl und erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich ein Öl abscheidet, das nach dem Abkühlen in Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung schüttelt man mehrmals mit verd. Alkalilauge oder Soda-Lösung durch, säuert an und nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleibt der methylierte Ester (IV; R = C₂H₅) als ein gelbliches Öl (3.5 g), das beim Aufbewahren

⁹⁾ Sonn., B. 49, 2589 [1916].

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta 11, 864 [1928].

¹¹⁾ v. Schilling u. Vorländer, A. 308, 195 [1899].

im Schwefelsäure-Exsiccator allmählich zu erstarren beginnt. Der Ester wurde ohne weitere Reinigung bromiert. Dazu löste man 8.8 g Ester in 30 ccm Eisessig und ließ nach Zugabe von 6 g wasser-freiem Na-Acetat eine Lösung von 13.3 g Brom (2 Mol.) in 35 ccm Eisessig zutropfen. Das Brom wurde nahezu vollständig entfärbt. Man goß in Wasser, nahm das ölförmig abgeschiedene Produkt in Äther auf und schüttelte die ätherische Lösung mit verd. Natronlauge durch. Aus der alkalischen Lösung fiel beim Ansäuern ein fester Körper aus, der aus Alkohol umkristallisiert wurde. Der bromierte Ester bildet glänzende, schmale Prismen, die bei 112—113° schmelzen.

0.1832 g Sbst.: 0.1198 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_4Br$ (289). Ber. Br 27.7. Gef. Br 27.8.

β -Orcin-carbonsäure-äthylester (II; R = C_2H_5).

a) Eine Lösung von 2.8 g Brom- β -orcin-carbonsäure-äthylester in 30 ccm 2-n. Natronlauge schüttelte man nach Zusatz von 1.2 g Palladium-Calcicarbonat-Katalysator¹²⁾ mit Wasserstoff. Nach 2 Stdn. waren 260 ccm Wasserstoff (ber. 230 ccm) aufgenommen; auch nach Zusatz von noch 0.5 g Katalysator fand dann keine weitere Aufnahme statt. Man filtrierte vom Katalysator und säuerte an: der brom-freie Ester fiel krystallinisch aus. Aus wenig heißem Alkohol oder verd. Alkohol krystallisiert der β -Orcin-carbonsäure-äthylester in feinen Nadelchen, die bei 128° schmelzen. Die wäßrig-alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

4.111 mg Sbst.: 9.51 mg CO_2 , 2.38 mg H_2O . — 4.173 mg Sbst.: 9.68 mg CO_2 , 2.54 mg H_2O .

$C_{11}H_{14}O_4$ (210). Ber. C 62.86, H 6.67. Gef. C 63.26, 63.26, H 6.48, 6.81.

b) 3 g Ester (IV; R = C_2H_5) wurden zusammen mit 3 g 40-proz. Palladium-Asbest 1 Stde. im Ölbad auf 150° erhitzt. Man nahm nach dem Abkühlen in Äther auf, filtrierte, schüttelte zunächst zur Entfernung von unverändertem Ausgangsmaterial 2-mal mit einer Bicarbonat-Lösung und schließlich mit verd. Natronlauge durch. Das beim Ansäuern der Lauge ausfallende Öl wurde mit Hilfe von Äther getrennt. Der ölige Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers wurde beim Aufbewahren im Exsiccator bald fest. Um den β -Orcin-carbonsäure-äthylester rein zu erhalten, mußte des Rohprodukt mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert werden, wodurch die Ausbeute stark heruntergedrückt wurde.

3.529 mg Sbst.: 8.19 mg CO_2 , 2.11 mg H_2O .

$C_{11}H_{14}O_4$ (210). Ber. C 62.86, H 6.67. Gef. C 63.29, H 6.69.

Methyl-hydro-resorcylsäure-methylester (III; R = CH_3).

Man löste 13.6 g Natrium in 200 ccm absol. Methylalkohol auf, setzte zuerst 68.5 g Acetessigsäure-methylester, dann 59 g Crotonsäure-methylester hinzu und erhitzte die Mischung auf dem Wasserbade. Da nach 5 Stdn. sich noch kein Natriumsalz abgeschieden hatte, dampfte man im Vakuum auf den dritten Teil des Volumens ein. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Natriumsalz abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Aus der wäßrigen Lösung des Salzes fiel auf Zusatz von verd. Schwefelsäure der Ester als Öl aus, das bald erstarrte.

¹²⁾ Busch u. Stöve, B. 49, 1063 [1916].

Aus Wasser krystallisiert der Ester in kleinen, derben, vielfach miteinander verwachsenen Kryställchen, die bei $125-126^{\circ}$ nach vorheriger Sinterung schmelzen.

3.27 mg Sbst.: 7.09 mg CO₂, 1.882 mg H₂O. — 3.751 mg Sbst.: 8.10 mg CO₂, 2.13 mg H₂O.

C₉H₁₂O₄ (184). Ber. C 58.7, H 6.5. Gef. C 59.13, 58.9, H 6.23, 6.35.

Dimethyl-(I.4)-hydro-resorcylsäure-methylester (IV; R = CH₃).

Durch Alkylierung aus Monomethyl-(I)-hydro-resorcylsäure-methylester (III; R = CH₃) mittels Jodmethyls und Kalilauge gewonnen; vergl. den entsprechenden Äthylester. Aus Wasser krystallisiert der Ester in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln. Sie schmelzen bei $158-159^{\circ}$, nachdem einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist.

0.1597 g Sbst.: 0.3545 g CO₂, 0.0999 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₄ (198). Ber. C 60.61, H 7.07. Gef. C 60.54, H 7.00.

β -Orcin-carbonsäure-methylester (II; R = CH₃).

Der vorstehend beschriebene Dihydro-Ester wurde durch Erhitzen bei Gegenwart von Palladium-Asbest, wie beim Äthylester angegeben, dehydriert. Der β -Orcin-carbonsäure-methylester schmolz bei 141° und wies alle die für das Naturprodukt angegebenen Eigenschaften auf.

2.998 mg Sbst.: 6.70 mg CO₂, 1.71 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₄ (196). Ber. C 61.2, H 6.12. Gef. C 60.9, H 6.34.

6-Brom- β -orcin-carbonsäure (vergl. II; R = H).

Eine Lösung von 6-Brom- β -orcin-carbonsäure-äthylester (vergl. S. 3013) in der 4-fachen Menge konz. Schwefelsäure wurde 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt und dann auf Eis gegossen. Um Spuren unverseiften Esters zu entfernen, nahm man den Niederschlag in Natriumbicarbonat-Lösung auf, filtrierte und säuerte an. Aus Alkohol krystallisiert die Säure in kurzen, glänzenden Prismen, die bei $204-205^{\circ}$ unter Kohlensäure-Entwicklung sich zersetzen. In alkohol.-wässriger Lösung färbt sich die Säure mit Eisenchlorid intensiv blauviolett.

3.937 mg Sbst.: 2.90 mg AgBr. — 4.560 mg Sbst.: 3.33 mg AgBr.

C₉H₈O₄Br (261). Ber. Br 30.73. Gef. Br 31.34, 31.08.

β -Orcin-carbonsäure (II; R = H).

Der β -Orcin-carbonsäure-äthylester (vergl. S. 3014) wurde durch konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur verseift. Aus verd. Alkohol krystallisiert die Säure in feinen Prismen, die bei etwa 185° unter Kohlensäure-Entwicklung schmelzen.

2.407 mg Sbst.: 5.24 mg CO₂, 1.28 mg H₂O. — 3.456 mg Sbst.: 7.54 mg CO₂, 1.80 mg H₂O.

C₉H₁₀O₄ (182). Ber. C 59.34, H 5.5. Gef. C 59.37, 59.37, H 5.95, 5.82.

Rhizoninsäure (VI; R = H).

Der β -Orcin-carbonsäure-äthylester wurde in ätherischer Lösung mit Diazo-methan behandelt. Der Rhizoninsäure-äthylester (V; R = C₂H₅) scheidet sich aus wenig heißem Alkohol in Form kleiner Prismen

aus und krystallisiert aus verd. Alkohol bei langsamem Abkühlen im glänzenden, sehr dünnen, linealähnlichen Blättchen. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Der Schmp. des Esters lag bei 81° , während Pfau¹³⁾ für den Ester aus natürlicher Rhizoninsäure den Schmp. 82° gefunden hat.

4.222 g Sbst.: 9.91 mg CO₂, 2.67 mg H₂O. — 4.847 mg Sbst.: 11.46 mg CO₂, 3.12 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₄ (224). Ber. C 64.39, H 7.14. Gef. C 64.01, 64.48, H 7.08, 7.20.

Durch Verseitung des Rhizoninsäure-äthylesters mit konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur wurde die Rhizoninsäure erhalten. Sie zeigte alle Eigenschaften, welche für die natürliche Säure angegeben worden sind. In Übereinstimmung mit Pfau¹³⁾ wurde gefunden, daß der Schmp. im Röhrchen bei raschem Erhitzen bei etwa 210° lag. Durch Behandlung mit Diazo-methan wurde die Säure in den Methylester vom Schmp. 94° übergeführt.

476. Yasuhiko Asahina, Goro Nakagome und Mototaro Inubuse: Über die Reduktion der Flavon- und Flavanon-Derivate (V. Mitteilung über die Flavanon-glucoside).

[Aus d. Pharmaz. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1929.)

Vor einiger Zeit haben Asahina und Inubuse¹⁾ gezeigt, daß Apigenin (Trioxy-flavon), Naringenin (Trioxy-flavanon), Sakuranetin (Trioxy-flavanon-monomethyläther) und Hesperitin (Tetraoxy-flavanon-monomethyläther) durch Reduktion mit Natrium-amalgam in die entsprechenden Benzopyryliumverbindungen übergehen. Hierdurch wurde auch die Natur der von Tiemann und Will²⁾ aufgefundenen Farbenreaktion des Hesperidins usw. aufgeklärt.

Um die Beispiele dieser Reaktion noch zu vermehren, haben wir nun Acacetin (Apigenin-4'-methyläther), Eriodictyol (3',4',5,7-Tetraoxy-flavanon) und Homo-eriodictyol (3'-Methoxy-4,5,7-trioxy-flavanon)³⁾ nach derselben Methode reduziert und die entsprechenden Benzopyryliumverbindungen, und zwar aus Acacetin das Acacetidin und aus Eriodictyol das Luteolinidin, erhalten, die identisch mit den von Robinson und seinen Mitarbeitern⁴⁾ synthetisch dargestellten Substanzen zu sein scheinen. Früher ist es nicht gelungen, das Quercetin (Tetraoxy-flavonol) im alkalischen Medium in das Cyanidin überzuführen, so daß wir das Verhalten gegen Reduktionsmittel als ein bequemes Erkennungsmerkmal von Flavon und Flavonol betrachteten. Jetzt haben wir aber gefunden, daß sich der Quercetin-pentamethyläther durch Behandeln mit Natrium-amalgam in die Pseudobase des Cyanidin-pentamethyläthers überführen läßt, die beim Ansäuern, ebenso leicht wie Flavon- oder Flavanon-Derivate, gefärbte Salze liefert.

¹⁾ Helv. chim. Acta **11**, 871 [1928].

²⁾ B. **61**, 1646 [1928].

³⁾ C. **1929**, I 1941, 1942.

⁴⁾ B. **14**, 951 [1887].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 199, **127**, 1135.