

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.

Die Eigenschaften des so erhaltenen Chlorids des Cyanidin-pentamethyläthers stimmen nicht ganz mit denen des synthetischen Produkts von Pratt und Robinson⁵⁾ überein. Von den Salzen konnten wir nämlich ein krystallisiertes Pikrat und ein Monochlorid $C_{20}H_{21}O_6Cl + H_2O$ darstellen, während die genannten Forscher ein Dichlorid $C_{20}H_{21}O_6Cl, HCl + 2H_2O$ und ein Monochlorid $C_{20}H_{21}O_6Cl + 3H_2O$ beschrieben. Indessen stimmen die Absorptionspektra unseres Präparates gut mit denen der Cyanidin-Gruppe überein.

Beim Reduzieren von Flavon- und Flavanon-glucosiden (Apiin, Naringin, Sakuranin und Hesperidin) in alkalischen Medien resultieren ebenfalls Substanzen, die beim Ansäuern rote bis violettrote Farbstoffe liefern. Wegen ihrer Leichtlöslichkeit konnten wir sie jedoch noch nicht in reinem Zustande isolieren.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion von Acacetin: Bildung von Acacetidin.

3 g Acacetin⁶⁾ werden in 75 ccm Wasser suspendiert, auf 50—55° erwärmt und mit 60 g Natrium-amalgam (mit 3% Na) in mehreren Portionen versetzt. Nach einiger Zeit gibt man noch 30 g Amalgam hinzu. Die Lösung färbt sich anfangs schmutzig grünlichgelb, dann gelbbraun und nach etwa 8—9 Stdn. dunkel rotbraun. Dann wird sie mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, filtriert und mit 300 ccm verd. Salzsäure ansäuert. Der hierbei entstandene rote Niederschlag wird nach wiederholtem Dekantieren mit verd. Salzsäure filtriert, einige Male mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Man reinigt das Produkt schließlich durch wiederholtes Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit viel Äther. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz bildet ein dunkelrotes, krystallinisches Pulver, das auch bei 300° nicht schmilzt. Sie ist unlöslich in Wasser und Äther, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Die gelbrote alkohol. Lösung wird weder durch Natriumacetat, noch durch Ammoniak verändert. In Normallauge und in heißer konz. Sodalösung löst sich das Acacetidin mit schön roter Farbe; auf Zusatz von starkem Alkali entsteht eine trübe, orangegelbe Flüssigkeit, die aber beim Ansäuern wieder rot wird.

0.0515 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.1115 g CO_2 , 0.0233 g H_2O . — 0.0475 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.1051 g CO_2 , 0.0196 g H_2O . — 0.1066 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0466 g $AgCl$ (nach Carius). — 0.1324 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0561 g $AgCl$ (nach Carius). — 0.1356 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.1030 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1370 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0066 g Gewichtsverlust bei 110°.

$C_{16}H_{13}O_4Cl + H_2O$. Ber. C 59.53, H 4.69, Cl 10.97, CH_3O 9.62.
Gef., 59.05, 59.84, .. 5.06, 4.58, .. 10.81, 10.48, .. 10.03.

Reduktion von Eriodictyol⁷⁾: Bildung von Luteolinidin.

1 g Eriodictyol wird in 30 ccm Wasser suspendiert, mit 30 g Natrium-amalgam versetzt und bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß eine Probe beim Ansäuern

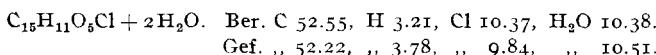
⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 171.

⁶⁾ Dargestellt aus den Blättern von Robinia pseudo-acacia nach Hattori, Acta Phytochim. 2, 99 [1925].

⁷⁾ Wir verdanken diese Substanz, wie auch das Homo-eriodictyol, Hrn. Prof. Shionoda, dem wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

einen in Äther vollständig unlöslichen Niederschlag gibt. Die vom Quecksilber abfiltrierte, alkalische Hauptlösung wird dann mit Salzsäure stark angesäuert, wobei man einen tief violettrotten Niederschlag erhält. Man lässt einen Tag stehen, filtriert, wäscht zunächst mit 5-proz. Salzsäure, hierauf mit reinem Wasser, trocknet das Produkt auf Ton, löst in wenig Alkohol und filtriert. Beim Zusetzen von viel Äther scheidet sich dann das Chlorid ab, welches mit chlorwasserstoff-haltigem Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird. Die so gereinigte Substanz bildet tief violettrote, feine Nadeln, die auch bei 300° nicht schmelzen. Sie sind in Alkohol leicht, in Wasser schwer, in Äther unlöslich. Die violettrote Farbe der alkohol. Lösung schlägt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid in blau um. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. In Natronlauge löst sich das Luteolinidin mit blauer, in Sodalösung mit violetter, in Natriumacetat-Lösung mit schmutzig brauner Farbe; keine dieser Lösungen fluoresciert. Die Ausbeute betrug nur 18% d. Th.

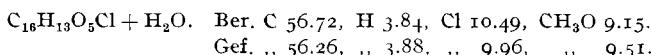
0.0482 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0923 g CO₂, 0.0163 g H₂O. — 0.1111 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0442 g AgCl (nach Carius). — 0.0636 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0066 g Gewichtsverlust bei 110°.



Reduktion von Homo-eriodictyol: Bildung von Luteolinidin-3'-methyläther.

1 g Homo-eriodictyol wird genau so wie das Eriodictyol mit Natriumamalgam reduziert und das Produkt dem gleichen Reinigungsverfahren unterworfen. Die so erhaltene Substanz bildet tief violettrote Nadeln, die bei 255° unt. Zers. schmelzen. Sie ist in Alkohol mit violettroter Farbe leicht löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich. Die alkohol. Lösung wird durch Spuren Eisenchlorid rot gefärbt. In Alkali-, sowie in Sodalösung löst sich der Luteolinidin-3'-methyläther mit violetter, in Natriumacetat-Lösung mit schmutzig brauner Farbe. Die Ausbeute betrug 21% d. Th.

0.0461 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0951 g CO₂, 0.0160 g H₂O. — 0.1135 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0457 g AgCl (nach Carius). — 0.0839 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0604 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0702 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0038 g Gewichtsverlust bei 110°.



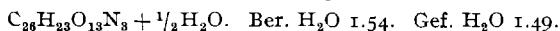
Reduktion von Quercetin-pentamethyläther.

1 g des Äthers (Schmp. 147—149°) wird in einem Gemisch von 40 ccm Methylalkohol und 20 ccm Wasser gelöst, mit 30 g Natrium-amalgam (mit 3% Na) in mehreren Portionen versetzt und bei ca. 55° einige Stunden digeriert, bis alles Natrium verbraucht ist. Die vom Quecksilber befreite, hellgelbe Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt, von ausgeschiedenem Natriumbicarbonat filtriert und im Vakuum zum Sirup eingedampft. Der Rückstand wird nach gründlichem Waschen mit Wasser über Schwefelsäure scharf getrocknet und dann in absol. Äther gelöst. Beim Verdampfen der eventuell durch Filtrieren geklärten, ätherischen Lösung bleibt ein hell citronengelber, harzartiger Rückstand zurück, der sich beim Trocknen zu einem hellgelben Pulver zerdrücken lässt und gegen 60° schmilzt. Diese

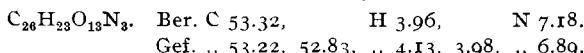
Substanz ist in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Essigester löslich, in Wasser unlöslich. Die alkohol. Lösung wird durch Mineralsäuren, sowie Wein-, Citronen- oder Oxalsäure sofort rot gefärbt. Die ätherische Lösung gibt mit Eisenchlorid einen roten Niederschlag. Trotz mannigfaltig geänderter Arbeitsweise ließ sich die Pseudo-base nicht in den krystallisierten Zustand überführen.

Pikrat des Cyanidin-pentamethyläthers: Wird die ätherische Lösung der wie oben erhaltenen Pseudo-base mit ätherischer Pikrinsäure-Lösung im Überschuß versetzt, so entsteht ein dunkel braunroter Niederschlag, welcher abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wird. Die so gereinigte Substanz bildet ein braunrotes, kry stallinisches Pulver vom Schmp. 202—203°. Es ist in Äther und Petroläther schwer, in Alkohol, Aceton und Chloroform aber leicht mit kirschröter Farbe löslich.

0.0939 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0015 g Gewichtsverlust bei 110°.



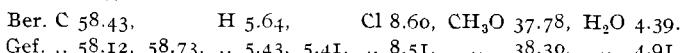
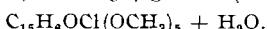
0.0496 g Sbst. (wasser-frei): 0.0968 g CO₂, 0.0183 g H₂O. — 0.0772 g Sbst. (wasser-frei): 0.0916 g CO₂, 0.0168 g H₂O. — 0.0680 g Sbst. (wasser-frei): 4 ccm N (16°, 767.5 mm).



Chlorid des Cyanidin-pentamethyläthers.

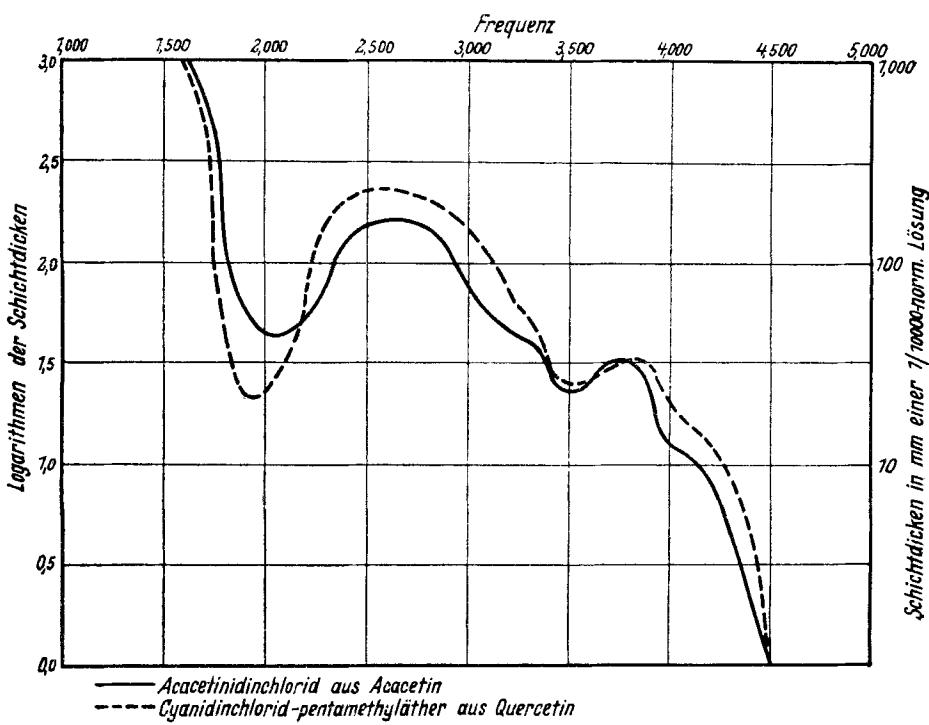
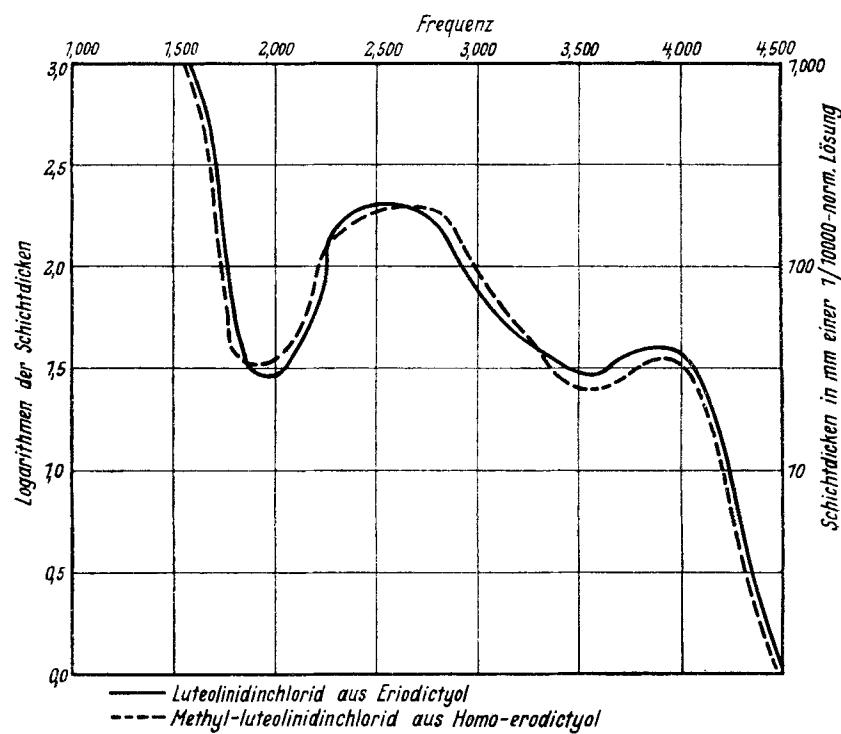
Wird Chlorwasserstoff-Gas in die absolut-ätherische Lösung der Pseudo-base eingeleitet, so entsteht ein tief rotvioletter Niederschlag, der wiederholt mit Äther gewaschen und dann auf Ton getrocknet wird. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt in wenig Alkohol gelöst und mit viel Äther gefällt. Das so gereinigte Präparat bildet ein dunkel violettrotes, kry stallinisches Pulver vom Schmp. 158—159°. Die rote wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Natriumacetat, Ätzalkali, Alkalicarbonat oder Ammoniak farblos, aber die so entfärbte Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure wieder rot. Das Chlorid ist in kalter 0.5-proz. Salzsäure ziemlich löslich, und auch beim Kochen wird die rote Lösung nicht entfärbt. Mit steigender Konzentration der Salzsäure erhöht sich die Löslichkeit des Chlorids, aber in konz. Salzsäure ist es schwer löslich. In Chloroform löst es sich mit prachtvoll violettröter Farbe.

0.0511 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.1089 g CO₂, 0.0248 g H₂O. — 0.0515 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.1109 g CO₂, 0.0249 g H₂O. — 0.1000 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0344 g AgCl (nach Carius). — 0.0620 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.1801 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1327 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0061 g Gewichtsverlust bei 110°.



Absorptionsspektren der Flavyliumsalze.

Die photographische Aufnahme der Absorptionsspektren der wie oben dargestellten Flavyliumsalze wurde unter ganz gleichen Bedingungen und auch mit demselben Apparat wie in der III. Mitteilung ausgeführt; die Resultate sind in den beigefügten Kurven (S. 3020) wiedergegeben.



Reduktion der Flavon- und Flavanon-glucoside.

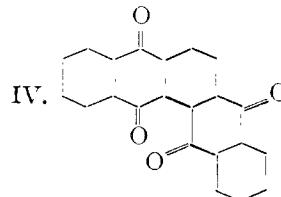
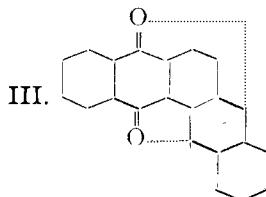
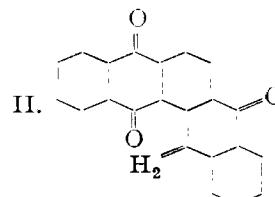
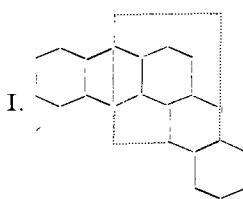
Die Glucoside Apiin, Naringin, Sakuranin und Hesperidin wurden wie oben mit Natrium-amalgam reduziert. Beim Sättigen der alkalischen, bräunlich gefärbten Lösungen der Pseudo-basen mit Kohlensäure oder Salzsäure entstand keine Fällung.

Farbsalz aus:	in HCl-Lösung:	nach dem Alkalisieren:
Apiin	violettrot	braun
Hesperidin	violettrot	grün
Naringin	kirschröt	blauviolett
Sakuranin	kirschröt	blauviolett

477: E. Clar und Fr. John: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, V. Mitteil.: Naphtho-anthracene, ihre Oxydationsprodukte und eine neue Klasse tiefgefärbter Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 24. Oktober 1929.)

Wir haben mit Bruno Hawran in der 2. Mitteilung¹⁾ Synthesen des [Naphtho-2'.3':1,2-anthracens] (I), seiner Homologen und Oxydationsprodukte beschrieben²⁾. Bei der Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe mit Chromsäure-anhydrid konnten Reaktionsprodukte beobachtet werden, die nach der Elementaranalyse 3 Atome Sauerstoff enthalten, und denen wir nach diesem Ergebnis die vorläufige Formel von Phthalyl-anthrone (II) erteilten.



¹⁾ B. 62, 940 [1929].

²⁾ Die von uns in der 2. Mitteil. (l. c.) gebrachte Bezeichnungsweise der Dimethylderivate des *ang.*-Naphtho-anthracens und seiner Oxydationsprodukte war nicht glücklich gewählt und könnte Anlaß zu Irrtümern geben. Im Falle daß z. B. X = CH₃ und Y = H ist, ist Y natürlich nur an der Stelle, wo es allein steht H, während dort, wo es X u. Y heißt, Y selbstverständlich jeden Wert verliert, da hier nur eine Valenz verfügbar ist.

