

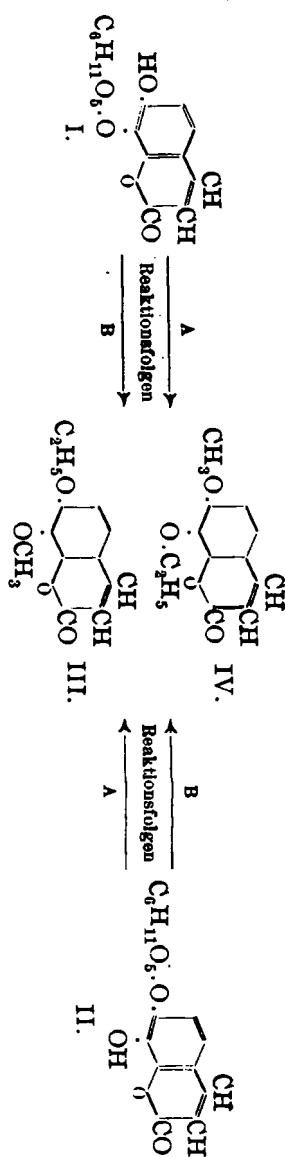
194. F. Wessely und K. Sturm: Die Konstitution des Daphnins.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 11. April 1930.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde die Konstitution des aus Daphnetin und α' -Aceto-bromglucose dargestellten Glucosido-daphnetins zu I festgestellt. Von Leone²⁾, der diese Synthese durchführte, wurde die Identität mit dem natürlich vorkommenden Daphnin ausgesprochen, obwohl sich in seiner Arbeit keine Angaben finden, die diese Aussage beweisen würden.

Der Vorbehalt, den wir deshalb in unserer früheren Arbeit machten, — „daß wir die für das synthetische Glucosid nachgewiesene Struktur erst dann mit voller Sicherheit auf das Naturprodukt übertragen wissen wollen, wenn uns solches zu Vergleichszwecken zur Verfügung steht“, — hat sich als berechtigt erwiesen. Das natürliche Daphnin ist von dem Produkt Leones verschieden. Die Konstitution des ersteren ließ sich auf Grund unserer früheren Versuche leicht feststellen: Wird das natürliche Daphnin methyliert, dann der Zucker abgespalten, so erweist sich das so erhaltene „Monomethyl-daphnetin“ (Oxy-methoxy-cumarin) als nicht identisch mit dem auf gleiche Weise aus dem synthetischen Produkt erhaltenen 7-Oxy-8-methoxy-cumarin. Es muß also der Zuckerrest die Stellung 7 des Cumarsins substituieren und dem natürlichen Daphnin, für das allein dieser Name zu gelten hat, die Konstitution II zukommen. Dies wird auf folgende Art sicher gestellt: Aus dem Daphnin II entsteht durch die Reaktionsfolge A: Methylierung \rightarrow Hydrolyse \rightarrow Äthylierung das gleiche Produkt III (7-Äthoxy-8-methoxy-cumarin), wie aus dem synthet. Glucosido-daphnetin durch die Reaktionen B: Äthylierung \rightarrow Hydrolyse \rightarrow Methylierung. Andererseits muß die mit II durchgeführte Reaktionsfolge B: Äthylierung \rightarrow Hydrolyse \rightarrow Methylierung und die mit I durchgeführte Folge A: Methylierung \rightarrow Hydrolyse \rightarrow Äthylierung das gleiche Produkt, das 7-Methoxy-8-äthoxy-cumarin IV ergeben, was durch die Versuche bestätigt wird:



1) F. Wessely u. K. Sturm, B. 62, 115 [1929].

2) Gazz. chim. Ital. 55, 673 [1925].

Das Daphnin ist, wie die anderen natürlich vorkommenden Glucoside, linksdrehend. Die Spaltbarkeit durch Emulsin beweist seine Zugehörigkeit zur β -Reihe.

Über die noch nicht abgeschlossenen Versuche zur Synthese des Daphnins und die weitere Untersuchung des Glucosido-daphnetins von Leone kann erst später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Zur Gewinnung des Daphnins ist nur ganz frische Seidelbast-Rinde verwendbar; in älteren Rinden fanden wir kein Glucosid: 1 kg frischer, grob zerkleinerter Rinde wurde mit ungefähr 3 l Alkohol 48 Stdn. ausgekocht. Nach dem Filtrieren durch Leinen wurde der alkohol. Extrakt im Vakuum bis zur Sirupdicke eingedampft und dieser Rückstand mehrmals mit heißem Wasser ausgekocht. Die wäßrigen Auszüge wurden zur Entfernung von Verunreinigungen so lange mit basischem Bleiacetat versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Dem Filtrat dieses Niederschlages wird durch Fällung mit überschüssigem Bleiessig das Glucosid entzogen. Die Bleiessig-Fällung zerlegt man durch H_2S in heißer wäßriger Suspension und dampft das Filtrat des PbS im Vakuum auf ein kleines Volum ein. Nach Zugabe einer geringen Menge Alkohol krystallisiert im Eisschrank das Glucosid aus. Die weitere Reinigung geschieht durch Umlösen aus heißem Wasser. Ausbeute: 0.8 g Daphnin. Das Glucosid stellt farblose Krystalle dar, die bei 215° unter starker Zersetzung schmelzen. Sie enthalten Krystallwasser, das bei 0.2 mm und $80-90^\circ$ entweicht.

4.945 mg Sbst. zeigten nach dem Trocknen eine Gewichtsabnahme von 0.275 mg. — 4.670 mg wasser-freie Sbst.: 9.03 mg CO_2 , 2.14 mg H_2O .

Ber. für 1 Mol. Krystallwasser eine Gewichtsabnahme von 5.03%, gef. 5.56%.
 $C_{15}H_{16}O_9$. Ber. C 52.92, H 4.74. Gef. C 52.75, H 5.13.

In absol. Methylalkohol gelöst, zeigte das 2-mal aus Wasser umgelöste wasser-haltige Daphnin: $[\alpha]_D^{25} = 0.365^\circ \times 3.9896/1 \times 0.0147 \times 0.7989 = -123.92^\circ$; nach neuerlichem Umlösen: $[\alpha]_D^{25} = 0.39^\circ \times 4.0093/1 \times 0.0171 \times 0.7771 = -114.66^\circ$.

7-Oxy-8-äthoxy-cumarin und 7-Methoxy-8-äthoxy-cumarin.

0.1 g Daphnin wurden in absol. Methylalkohol gelöst und mit einem Überschuß ätherischer Diazo-äthan-Lösung versetzt. Nach 1 Stde. wurde der Überschuß an Diazo-äthan und Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit verd. H_2SO_4 hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde ausgeäthert und der Rückstand zur ersten Reinigung bei 0.2 mm und 140° Badtemperatur destilliert. Ausbeute 0.05 g. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther schmolzen die farblosen Krystalle bei 155.5° nach kurzem vorherigen Sintern.

1.858 mg Sbst.: 2.12 mg AgJ.
 $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_8O_3(OC_2H_5)$. Ber. OC_2H_5 21.84. Gef. OC_2H_5 21.89.

Das so erhaltene 7-Oxy-8-äthoxy-cumarin wurde mit Diazo-methan wie üblich vollständig methyliert und das Reaktionsprodukt aus Äther-Petroläther umgelöst. Farblose Krystalle, die bei 85.5° schmelzen. In Mischung mit dem aus dem Glucosido-daphnetin Leones I nach A dargestellten Cumarin-Derivat keine Depression.

7-Oxy-8-methoxy-cumarin und 7-Äthoxy-8-methoxy-cumarin.

0.1 g Daphnin wurden genau wie oben mit einem Überschuß von Diazo-methan in absol. Methylalkohol versetzt und aufgearbeitet. 0.05 g Ausbeute, nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther. Schmp. 185.5°.

2.204 mg Sbst.: 2.672 mg AgJ.

$C_{10}H_8O_4 = C_6H_5O_3(OCH_3)$. Ber. OCH_3 16.15. Gef. OCH_3 16.01.

Diese Substanz wurde mit Diazo-äthan behandelt und das Reaktionsprodukt zur ersten Reinigung bei 0.2 mm destilliert. Nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther schmolz die Verbindung bei 81°. Der Misch-Schmp. mit dem aus dem „Daphnin“ Leones(I) nach B dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

Zur fermentativen Spaltung wurden 0.06 g Daphnin in 10 ccm Thymol-Wasser gelöst und mit 0.01 g frisch bereitetem Mandel-Emulsin versetzt. Anfangsdrehung: $\alpha_D^{15} = -0.36^\circ$; konstante Enddrehung: $\alpha_D^{15} = +0.11^\circ$.

195. P. Pfeiffer, K. Quehl und F. Tappermann:

Verbindungen der α -Phenoxy- α' -phenyl-aceton-Reihe.(10. Mitteil. zur Brasilin- und Hämatoxylin-Frage)¹⁾.

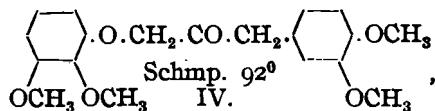
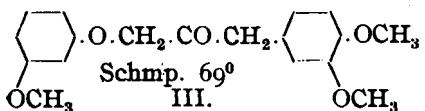
(Eingegangen am 14. April 1930.)

Die Synthese des Brasilins und Hämatoxylins ist bisher bis zum Trimethyl-desoxybrasilin und Tetramethyl-desoxyhämatoxylin vorgeschritten. Da die Einführung der noch fehlenden alkoholischen Hydroxylgruppe in die synthetisierten Verbindungen Schwierigkeiten macht, so haben wir einen neuen Weg eingeschlagen, bei welchem zu den Ringschlüssen Verbindungen benutzt werden sollen, die das alkoholische Hydroxyl von vornherein enthalten.

Die erste Etappe dieses Weges besteht in der Darstellung von Verbindungen der α -Phenoxy- α' -phenyl-aceton-Reihe. In der letzten Mitteilung ist bereits der Grundkörper der Reihe, das α -Phenoxy- α' -phenyl-aceton (I), und im Anschluß daran das β -Phenoxy- β' -phenyl-oxy-isobuttersäurenitril (II) beschrieben worden.

I. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. II. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Inzwischen konnten wir die beiden Methoxy-Derivate des α -Phenoxy- α' -phenyl-acetons III und IV synthetisieren^{1a)}:



¹⁾ 9. Mitteil.: P. Pfeiffer u. J. Willems, B. 62, 1242 [1929].

^{1a)} Die Verbindung III und ihr Cyanhydrin sind nach einer Privatmitteilung von R. Robinson auch schon von ihm, auf einem anderen Wege, erhalten worden (s. a. Journ. chem. Soc. London 1929, 1468).