

268. Shizuo Hattori und Kôzô Hayashi: Über die Alkali-Spaltung des Wogonins; die Entstehung des Iretols.

[Aus d. Botan. Institut d. Kaiserl. Universität Tokyo, Japan.]

(Eingegangen am 9. August 1933.)

Das Wogonin kommt in freiem Zustande in der Wurzel von *Scutellaria baicalensis* Georgi neben dem Baicalin vor. Der eine von uns hat dem Wogonin bereits die Konstitution eines 5,7-Dioxy-8-methoxy-flavons zugeschrieben¹⁾, wobei die angenommene Stellung des Methoxyls besonders aus spektrochemischen Gründen gestützt erschien. Ferner wurde die Synthese des *O*-Dimethyl-wogonins aus dem 2-Oxy - 3,4,6-trimethoxy-acetophenon²⁾ durchgeführt. Bei der Alkali-Spaltung des Wogonins war daher die Entstehung des Iretols (1,3,5-Trioxo-2-methoxy-benzols) zu erwarten, welches zuerst von de Laire und Tiemann³⁾ aus Zersetzungprodukten des Irigenins gewonnen worden ist.

Als uns jetzt eine etwas größere Menge des Farbstoffes zur Verfügung stand, haben wir dessen alkalische Zersetzung nochmals untersucht, wobei bestätigt wurde, daß das Iretol tatsächlich entsteht, und zwar in einer 70% d. Th. entsprechenden Menge. Es krystallisierte in fast farblosen Nadeln, welche bei 186° schmolzen und die charakteristischen Farbreaktionen gaben. Auch eine Mischprobe mit dem Iretol⁴⁾ aus Tectorigenin⁵⁾ zeigte keine Schmp.-Depression.

Damit ist das Iretol nunmehr zum dritten Male aus Naturstoffen dargestellt worden⁶⁾; zugleich ist es von großem Interesse, daß Iretol an der γ -Pyronring-Bildung beim Wogonin in einer anderen Orientierung beteiligt ist als beim Irigenin⁷⁾ und Tectorigenin⁸⁾.

Beschreibung der Versuche.

Das Wogonin wurde aus den zerschnittenen Wurzeln der Pflanze durch Ausziehen mit warmem Benzol und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Hellgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 203°⁹⁾, die ab 200° sintern.

1 g luft-trocknes Wogonin wurde in einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 12 ccm Wasser in einer Wasserstoff-Atmosphäre aufgenommen, wobei eine gelbbraune Lösung entstand. Diese wurde unter dauerndem Durchleiten von Wasserstoff am Rückflußkühler 100 Min. zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die hellorange Flüssigkeit

¹⁾ Shizuo Hattori, Acta phytochim. **5**, 102 [1930].

²⁾ loc. cit., S. 110. ³⁾ B. **26**, 2015 [1893].

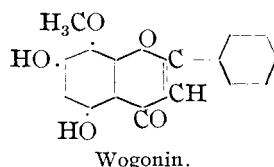
⁴⁾ Wir danken Hrn. Prof. B. Shibata (Kumamoto) verbindlichst für die gütige Überlassung seines Vergleichs-Präparates.

⁵⁾ B. Shibata, Journ. pharmac. Soc. Japan **47**, 384 [1927].

⁶⁾ Aus Irigenin (l. c.) und aus Tectorigenin (l. c.). Es ist noch zu bemerken, daß das Iretol auch bei der Alkali-Spaltung des 5,7-Dioxy-6,4'-dimethoxy-flavons aus Leinkraut-Blüten (L. Schmid u. W. Rumpel, Monatsh. Chem. **60**, 8 [1932]) entstehen könnte. ⁷⁾ W. Baker, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1022.

⁸⁾ Y. Asahina, B. Shibata u. Z. Ogawa, Journ. pharmac. Soc. Japan **48**, 1087 [1928].

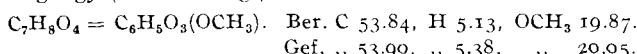
⁹⁾ Früher (Acta phytochim. **5**, 102 [1930]) wurde der Schmp. 201° angegeben.



unter Kühlung durch Eiswasser mit 10 g 50-proz. Schwefelsäure vorsichtig angesäuert und die ausgeschiedene Benzoësäure (Krystalle, Schmp. 121°, Ausbeute 0.25 g) abfiltriert.

Das saure, sehr schwach gelb gefärbte Filtrat (etwa 20 ccm) wurde nun mit Kochsalz gesättigt und 5-mal ausgeäthert (im ganzen mit 100 ccm), der Äther nach dem Trocknen auf annähernd 5 ccm eingeengt und danach im Vakuum abgedunstet. Es blieb eine stark nach Essigsäure riechende, schwach gelbe, ölige Substanz zurück, welche beim Anreiben bald krystallisierte. Die Krystalle wurden auf der Tonplatte getrocknet, zur Reinigung in 4 ccm Essigester gelöst und die Lösung mit der doppelten Menge Chloroform versetzt, wobei sich langsam farblose, kurznadelige Krystalle aussieden.

10.71 mg Sbst. (im Vak. über P_2O_5 getrockn.): 21.17 mg CO_2 , 5.19 mg H_2O . — 4.12 mg Sbst.: 6.26 mg AgJ (Zeisel-Pregl).



Diese Krystalle zeigten in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Sie schmolzen bei 186° zu einer braunen Flüssigkeit; bei derselben Temperatur schmolz eine gemischte Probe mit Iretol aus Tectorigenin.

Tokyo, Juli 1933.

269. Lothar Birckenbach und Josef Goubeau: Über die Reaktion von Metallsalzen mit Jod und Brom in Gegenwart von Benzol (XXII. Mitteil.¹⁾ zur Kenntnis der Pseudohalogene).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]
(Eingegangen am 3. August 1933.)

In einer früheren Arbeit²⁾ hatte uns die Aufklärung der Reaktion von Silberperchlorat und Jod in organischen Flüssigkeiten zu der Erkenntnis geführt, daß sich durch diese Umsetzung ein neuer, einfacher Weg eröffnet, um in einer ganzen Reihe organischer Verbindungen, ohne Temperatur-Steigerung, mit guten Ausbeuten, Substitution eines H-Atoms durch ein J-Atom zu erzielen. Wir nahmen an, daß dieser Substitutionsvorgang die primäre Bildung von Jod-perchlorat, $J.ClO_4$, zur Voraussetzung hat, und konnten in der Folge das Auftreten dieses Misch-halogens durch dessen Addition an Cyclohexen sicherstellen¹⁾. In gleicher Weise konnten wir mit Hilfe der Cyclohexen-Anlagerung den Beweis erbringen, daß ganz allgemein bei Reaktionen von Silbersalzen einbasischer Säuren mit Jod primär die entsprechenden Misch-halogene entstehen und sich ihre Cyclohexen-Anlagerungsprodukte isolieren lassen¹⁾. Diese Misch-halogene gehören nicht dem Typ der Säure-jlide zu, sondern sind als Salze — in weitestem Sinne des Wortes — des positiv einwertigen Jods aufzufassen.

Die neue Aufgabe war, Aufschluß zu gewinnen, einmal, in welchem Ausmaße neben den Silbersalzen andere Metallsalze, mit Jod oder mit

¹⁾ XXI. Mitteil.: B. 65, 1339 [1932].

²⁾ Birckenbach u. Goubeau, B. 65, 395 [1932].