

Die zweite Verbindung krystallisiert aus Pyridin-Alkohol in farblosen, lang gestreckten, flachen Prismen, schmilzt zwischen 189° und 189.5° und ist, wie die ihr entsprechende Verbindung aus 2,3-Dimethyl-chinolin durch eine sehr intensive, gelbgrüne Fluorescenz ihrer Lösungen in Säuren ausgezeichnet.

0.1230 g Sbst.: 0.3885 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1231 g Sbst.: 5.1 ccm N (19°, 708 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>NO. Ber. C 85.97, H 5.07, N 4.17.

Gef., 86.14, .. 5.33, .. 4.48.

Auffallenderweise gelang es aber nicht, das Kondensationsprodukt aus Chinaldin seinem Analogon entsprechend umzuwandeln. Und eine durch direktes (15-stdg.) Erhitzen von Chinaldin und Benzil im Druckrohr auf durchschnittlich 180° erhaltene, in gelben Prismen vom Schmp. 245—246° krystallisierende Substanz, die anfangs für das Umwandlungsprodukt gehalten wurde, gab bei einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung Werte, die statt auf dieses Produkt auf eine Verbindung von der Zusammensetzung (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N.CH : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> hinzuweisen scheinen. Weitere Untersuchungen müssen lehren, ob zwischen 2,3-Dimethyl-chinolin und Chinaldin tatsächlich eine solche Divergenz besteht.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. med. et phil. Hans Fischer, dessen Gastfreundschaft mir die vorstehenden Feststellungen ermöglichte, sage ich auch an dieser Stelle herzlichen Dank.

## 89. Junzo Shinoda und Seiichi Ueeda: Über das Flavanon-Glucosid in Glycyrrhiza glabra L. var. glandulifera, Regel et Herder.

[Aus d. Pharmazeut. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Tokushima, Japan.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Als erste, in der Natur vorkommende Flavanon-Verbindung wurde 1904 das Butin<sup>1)</sup> aufgefunden. 24 Jahre später wiesen Asahina, Inubuse und der eine von uns (J. Shinoda) nach, daß das Sakuranin<sup>2)</sup> ein Flavanon-Glucosid ist. Dann wurde in rascher Folge — hauptsächlich durch japanische Forscher — festgestellt, daß auch zahlreiche andere Naturstoffe Flavanon-Derivate sind; z. B.: Hesperidin<sup>3)</sup>, Naringin<sup>4)</sup>, Eriodictyol und Homo-eriodictyol<sup>5)</sup>, Iso-sakuranetin<sup>6)</sup>, Carthamidin<sup>7)</sup>, Matteucinol und Desmethoxy-matteucinol<sup>8)</sup>, sowie das Citronin<sup>9)</sup>. An die Auffindung des Naringenins<sup>10)</sup> in der Rinde des Pfirsichbaumes durch die Verfasser reiht sich nunmehr der Nachweis eines Flavanon-Glucosids in Glycyrrhiza glabra L. var. glandulifera, Regel et Herder an.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **85**, 1459 [1904].

<sup>2)</sup> C. 1928, I 1672. <sup>3)</sup> C. 1928, II 49.

<sup>4)</sup> Asahina u. Inubuse, C. 1928, II 669.

<sup>5)</sup> J. Shinoda u. S. Sato, C. 1929, I 1942; T. Ohira, Journ. agricult. chem. Soc. Japan **1933**, 448. <sup>6)</sup> S. Hattori, Acta phytochim. **4**, Nr. 2, 219 [1929].

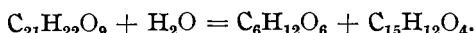
<sup>7)</sup> C. Kuroda, Proceed. Imp. Acad. Japan **5**, 84 [1929].

<sup>8)</sup> S. Fujise, C. 1930, I 263; B. **66**, 929 [1933].

<sup>9)</sup> R. Yamamoto, Journ. agricult. chem. Soc. Japan **1931**, Nr. 79, 312.

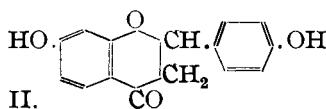
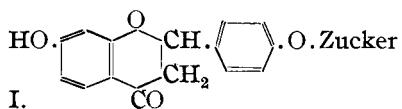
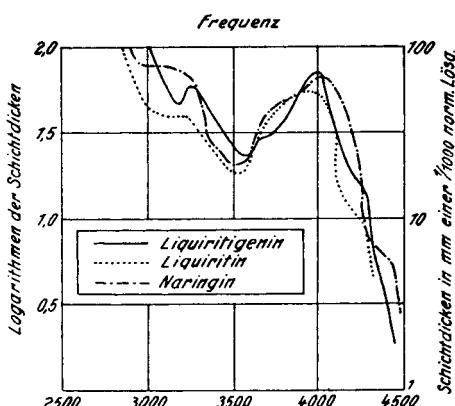
<sup>10)</sup> C. 1928, II 1885.

Die genannte Glycyrrhiza-Art wurde gepulvert, mit Methanol extrahiert und die Flüssigkeit nach dem Einengen stehen gelassen, wobei sich geringe Mengen Harz und Nadeln abschieden. Durch Umlösen der Krystalle aus heißem Wasser oder verd. Alkohol wurde ein Glucosid in Form farbloser Nadeln vom Schmp.  $212^0$  erhalten, das sich in Glucose und ein Aglucon vom Schmp.  $207^0$  spalten ließ. Verfasser schlagen für das Glucosid die Bezeichnung Liquiritin und für das Aglucon den Namen Liquiritigenin vor. Das Glucosid hat die Formel  $C_{21}H_{22}O_9$  und scheint mit dem von B. Fujita und H. Tsuda<sup>11)</sup> aus der gleichen Glycyrrhiza-Art erhaltenen Produkt identisch zu sein. Das Aglucon besitzt die Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}O_4$ . Da aus der hydrolysierten Lösung Phenyl-glucosazon vom Schmp.  $210^0$  erhalten wurde, ist das Liquiritin in folgender Weise gespalten worden:



Das Glucosid, wie auch das Aglucon geben in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung; durch Salzsäure und Magnesium wird die Flüssigkeit violettrot gefärbt. Bei der spektrographischen Prüfung der Absorption (Abbild. 1) sieht man eine flavanon-ähnliche Kurve, so daß wohl sicher ein Flavanon-Glucosid vorliegt.

Das durch Lösen des Liquiritigenins in Essigsäure-anhydrid unter Zusatz 1 Tropfens Schwefelsäure erhaltene Diacetat vom Schmp.  $186^0$  gibt Analysen-Zahlen, die mit der Theorie gut übereinstimmen. Das mit Hilfe von Diazo-methan gewonnene methylierte Produkt ist ein Harz, das bisher nicht kristallisierte. Wie andere Flavane, bildet es ein Oxim (Schmp.  $178^0$ ). Wird das Aglucon mit 50-proz. Kalilauge 3 Stdn. auf  $170-180^0$  erhitzt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Wasserdampf-Destillation unterworfen, so geht ein Öl über, das beim Erkalten fest wird (Schmp.  $142^0$ ) und bei der Mischprobe mit Resacetophenon keine Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigt. Wird das Oxim (Schmp.  $199^0$ ) des Körpers vom Schmp.  $142^0$  mit Resacetophenon-oxim (Schmp.  $199^0$ ) gemischt, so bleibt der Schmelzpunkt unverändert. Als Säure wird *p*-Oxy-benzoesäure erhalten, die in Anissäure übergeführt und auch als solche identifiziert wurde. Liquiritigenin ist mithin 4'.7'-Dioxy-flavanon (II); diese Konstitution erklärt auch, warum es mit Eisenchlorid keine Farbreaktion gibt.



<sup>11)</sup> Vortrag in der Hauptsitzung des Pharmazeut. Vereins im April 1931.

Phloroglucin-haltige Flavanone sind bereits in größerer Zahl bekannt, während Butin und Liquiritigenin allein resorcin-haltige Flavanone bilden. Zum Nachweis der Stellung des Zuckers wurde das Glucosid wie beim Sakuranin (l. c.) mit Baryt zersetzt, wobei Resacetophenon und unveränderte Substanz erhalten wurden; da aber der an den Zucker gebundene Teil nicht isoliert werden konnte, wurde das Glucosid in wasser-freiem Aceton mit Kaliumcarbonat und Jodmethyl alkaliert und versucht, das durch Zersetzung dieses Methylierungsproduktes mit verd. Schwefelsäure erhaltene Monomethyl-liquiritigenin in Krystallen zu erhalten; da es sich aber nur als Harz abschied, wurde das Glucosid wie früher mit 50-proz. Kalilauge zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit nach dem Ansäuern der Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei sich aus dem Destillat Paeonol gewinnen ließ. Das Oxim (Schmp. 131.5<sup>0</sup>) zeigte bei der Mischprobe mit Paeonol-oxim (Schmp. 131.5<sup>0</sup>) keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Als Säure wurde *p*-Oxy-benzoësäure erhalten. Das Liquiritin ist demnach, entsprechend (I) ein 7-Oxy-4'-glucosidoxy-flavanon. Tambor<sup>12)</sup> hat durch Kondensation von Resacetophenon mit *p*-Oxy-benzaldehyd das 2.4.4'-Trioxy-chalkon synthetisiert und es in das 4'.7-Dioxy-flavanon umgewandelt, dessen Schmelzpunkt bei 182—183<sup>0</sup> lag, während das Diacetat bei 175—176<sup>0</sup> schmolz. Obgleich das Liquiritigenin aus den angeführten Gründen das 4'.7-Dioxy-flavanon sein mußte, differierte dessen Schmelzpunkt doch um 21<sup>0</sup> von dem des Tamborschen Produktes; auch zeigten die Acetate einen Unterschied im Schmp. von 10<sup>0</sup>. Um festzustellen, wo der Irrtum liegt, wurde 4'.7-Dioxy-flavanon nach einer synthetischen Methode, die der eine von uns (Shinoda) in Gemeinschaft mit S. Sato<sup>13)</sup> bereits publiziert hat, dargestellt. Hierbei wurde, außer dem 2.4.4'-Trioxy-chalkon, das 4'.7-Dioxy-flavanon in farblosen Nadeln erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 207<sup>0</sup> aufwiesen und bei der Mischprobe mit Liquiritigenin keine Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigten. Auch die Analysen-Zahlen stimmten überein. Beide Proben enthielten 1 Mol. Krystallwasser. Das Diacetat schmolz bei 184<sup>0</sup> und gab bei der Mischprobe mit dem natürlichen Produkt vom Schmp. 186<sup>0</sup> keine Depression.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Liquiritins.

Die durch wiederholte Extraktion von Radix Liquiritiae mit Methanol erhaltene Flüssigkeit wurde durch Eindampfen konzentriert; beim Stehen des Konzentrats schied sich das Liquiritin meist bereits in farblosen Krystallen ab. War das nicht der Fall, so wurden 400—800 g 50-proz. Schwefelsäure auf 1 kg Rohmaterial zugesetzt; beim Schütteln setzten sich dann große Mengen Harz ab. Sollte sich auch beim Stehen aus diesen Filtraten kein Liquiritin abscheiden, so muß man die harzige Substanz mit heißem Wasser auskochen. Das Liquiritin krystallisiert aus verd. Alkohol und heißem Wasser in farblosen Nadeln (Schmp. 212<sup>0</sup>). Die alkohol. Lösung gibt mit Magnesium und Salzsäure eine violettrote Färbung.

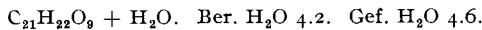
0.1199 g Sbst.: 0.2659 g CO<sub>2</sub>, 0.0593 g H<sub>2</sub>O. — 0.1242 g Sbst.: 0.2754 g CO<sub>2</sub>, 0.0597 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 60.3, H 5.3. Gef. C 60.5, 60.5, H 5.5, 5.4.

<sup>12)</sup> B. 49, 1708 [1916].

<sup>13)</sup> C. 1928, II 1885.

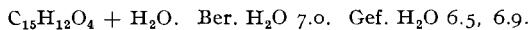
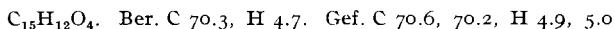
Liquiritin enthält 1 Mol. Krystallwasser.



### Liquiritigenin.

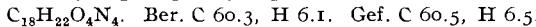
5 g Liquiritin werden mit 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure und 50 ccm Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; sobald sich alles aufgelöst hat, wird der größte Teil des Alkohols verjagt. Beim Versetzen des Rückstandes mit Wasser scheiden sich dann weiße Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $207^{\circ}$  schmelzen. Mit Eisenchlorid entsteht keine Farbänderung; durch Magnesium und Salzsäure wird die Substanz violettrot gefärbt.

0.1064 g Sbst.: 0.2755 g CO<sub>2</sub>, 0.0476 g H<sub>2</sub>O. — 0.1066 g Sbst.: 0.2739 g CO<sub>2</sub>, 0.0484 g H<sub>2</sub>O.



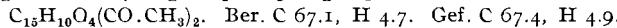
**Zucker-Bestimmung:** Das Filtrat vom Liquiritigenin wird zur Beseitigung der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat versetzt; das durch Eindampfen konzentrierte Filtrat setzt beim Erhitzen mit Phenyl-hydrazin gelbe Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $210^{\circ}$  schmelzen. Bei der Mischprobe mit Phenyl-glucosazon wird der Schmp. nicht erniedrigt.

0.1254 g Sbst.: 0.2782 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O.



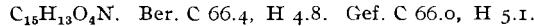
**Liquiritigenin-diacetat:** Das Liquiritigenin wird in Essigsäure-anhydrid gelöst, 1 Tropfen Schwefelsäure zugefügt und nach einigen Minuten in kaltes Wasser gegossen. Das Diacetat scheidet sich dann in farblosen Nadeln ab; Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol  $186^{\circ}$ . Die alkohol. Lösung gibt mit Magnesium und Salzsäure eine violettrote Färbung.

0.1121 g Sbst.: 0.2766 g CO<sub>2</sub>, 0.0500 g H<sub>2</sub>O.



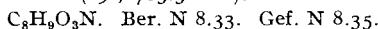
**Liquiritigenin-oxim:** 1 g Aglucon in 10 ccm Alkohol wird mit einer gesättigten Lösung von 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 1 g Natrium-acetat auf dem Wasserbade erhitzt; beim Eingießen der Flüssigkeit in Wasser erhält man etwas gefärbte Krystalle, die nach dem Umlösen aus heißem Wasser bei  $178^{\circ}$  schmelzen.

0.1023 g Sbst.: 0.2476 g CO<sub>2</sub>, 0.0470 g H<sub>2</sub>O.



**Zersetzung des Liquiritigenins durch Alkali:** 1 g Liquiritigenin wird mit 20 g 50-proz. Kalilauge 3 Stdn. im Ölbad auf  $170-180^{\circ}$  erhitzt, dann wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl färbt sich mit Eisenchlorid braun, es wird in Äther aufgenommen; die beim Verdampfen des Äthers sich abscheidenden Krystalle werden aus Wasser umgelöst, wobei man Platten vom Schmp.  $144^{\circ}$  gewinnt. Bei der Mischprobe mit Resacetophenon wird der Schmp. nicht erniedrigt; auch das in üblicher Weise erhältliche Oxim (Schmp.  $204^{\circ}$ ) zeigte keine Schmelzpunkts-Erniedrigung mit Resacetophenon-oxim.

0.1153 g Sbst.: 8.8 ccm N ( $29^{\circ}$ , 765.5 mm).



Da der mit Äther wiederholt ausgeschüttelte Destillations-Rückstand noch etwas Aglucon enthält, wird er mit kochendem Wasser behandelt, wobei unverändertes Flavanon ungelöst bleibt. Aus der wäßrigen Lösung werden farblose Nadeln vom Schmp.  $210^0$  erhalten. Beim Lösen dieser Substanz in *n*-Natriumcarbonat trat Aufschäumen ein. Eine Schmelzpunkts-Erniedrigung ist bei der Mischprobe mit *p*-Oxy-benzoësäure nicht bemerkbar. Durch Methylieren mit Dimethylsulfat entstand Anissäure.

0.0747 g Sbst. (Schmp.  $182^0$ ): 0.1729 g  $\text{CO}_2$ , 0.0364 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ . Ber. C 63.2, H 5.2. Gef. C 63.1, H 5.4.

#### Methylierung des Liquiritigenins.

A) Wurde zur alkohol. Lösung des Liquiritigenins ein geringer Überschuß an Diazomethan in Äther hinzugefügt, so entwickelte sich Stickstoff, und beim Eindunsten am nächsten Tage erhielt man eine harzartige Substanz, die nicht zum Krystallisieren zu bringen war. — B) Nach Zusatz von 3 g Kaliumcarbonat und überschüssigem Jodmethyl zur Lösung von 1 g Liquiritigenin in Methylalkohol und 20-stdg. Erhitzen im Wasserbade wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert und der Äther verjagt. Es hinterblieb ein gelbes Harz, das sich beim Umlösen aus Alkohol in Krystalle vom Schmp.  $108-110^0$  verwandelte. Die Flavanon-Reaktion mit Magnesium und Salzsäure fiel negativ aus. In geringer Menge entsteht auch eine Substanz, welche die Flavanon-Reaktion gibt, aber es ist schwer, das gewünschte Produkt in guter Ausbeute zu erhalten.

#### Zersetzung des Liquiritins durch Alkali.

4.7 g Roh-Liquiritin werden mit 56 ccm Wasser und 6.6 g Baryt im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei es mit gelbroter Farbe in Lösung geht. Nach 4 Stdn. wird nach dem Erkalten Kohlensäure eingeleitet, das gefällte Bariumcarbonat abfiltriert und die Flüssigkeit ausgeäthert. Beim Eindampfen des Äthers scheiden sich Krystalle ab, die beim Umlösen aus Wasser in hellgelbe Platten (A) übergehen, die auch im Schmp. mit Resacetophenon übereinstimmen. Ebensowenig zeigte das Oxim dieser Verbindung bei der Mischprobe mit Resacetophenon-oxim eine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Die obige wäßrige Lösung wurde mit 5-proz. Schwefelsäure schwach angesäuert, und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt; der hinterbleibende Äther-Rückstand (B) war aber so gering, daß er zur Untersuchung nicht ausreichte. Die nach der Extraktion von (B) bleibende wäßrige Schicht wurde mit basischem Bleiacetat solange versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildete; dann wurde das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vakuum konzentriert, wobei sich Krystalle abschieden: Farblose Nadeln aus Wasser, Schmp.  $212-213^0$ . Die Verbindung zeigte die Reaktion mit Magnesium und Salzsäure. Bei der Mischprobe mit Liquiritin blieb der Schmelzpunkt unverändert. Aus der Mutterlauge wurden nur dieselben Krystalle erhalten.

#### Zersetzung des Methyl-liquiritins durch Alkali.

3.7 g Liquiritin werden in 40 ccm wasser-freiem Aceton suspendiert, 6 g Kaliumcarbonat und 4 ccm Jodmethyl zugesetzt, nach 6-stdg. Erhitzen noch 2.5 ccm Jodmethyl und nach weiterem 8-stdg. Erhitzen nochmals 2.5 ccm Jodmethyl zugefügt. Nachdem im ganzen 26 Stdn. erhitzt worden ist, wird das Aceton abdestilliert. Durch Hydrolyse kann das Produkt

unter Gelbfärbung in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil gespalten werden. Beim Ansäuern des löslichen Anteils scheiden sich Krystalle ab, die noch unveränderte Substanz darstellen. Bei dem Versuch, den unlöslichen Teil (Methyl-liquiritin) analog wie bei der Spaltung des Liquiritins durch alkohol. Schwefelsäure zu spalten und Monomethyl-liquiritigenin krystallinisch zu erhalten, resultierte ein rötliches, schwer krystallisierendes Öl. Der unlösliche Teil wurde deshalb mit Ätzkali 5 Stdn. auf 180° erhitzt und das Produkt nach dem Ansäuern mit Wasserdampf destilliert, wobei ein nach Paeonol riechendes, allmählich krystallinisch erstarrendes Öl überging. Die Verbindung zeigte nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 52° und gab bei der Mischprobe mit Paeonol keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Die alkohol. Lösung färbte sich mit Eisenchlorid dunkelviolett. Das Oxim schmolz, ebenso wie Paeonol-oxim, bei 131.5°<sup>14).</sup>

0.1115 g Sbst.: 0.2442 g CO<sub>2</sub>, 0.066 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 59.7, H 6.1. Gef. C 59.7, H 6.1.

Wird der Rückstand der Dampf-Destillation mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verjagt, so hinterbleibt ein sauer reagierendes Produkt, das nach dem Umkristallisieren den Schmp. 210° zeigt, bei der Mischprobe mit *p*-Oxy-benzoësäure keine Depression des Schmelzpunkts veranlaßt und beim Methylieren in Anissäure übergeht.

### Synthese des Liquiritigenins.

Durch 25 Min. langes Erwärmen von 4.6 g *p*-Carboäthoxy-zimtsäure mit 15 g Thionylchlorid erhält man nach dem Abdestillieren des überschüssigen SOCl<sub>2</sub> das *p*-Carboäthoxy-zimtsäure-chlorid als weiße Masse. Man löst sie in 11 ccm wasser-freiem Nitro-benzol durch Erhitzen; anderseits werden 1.6 g Resorcin in 6 ccm Nitro-benzol unter Erhitzen gelöst und nach dem Erkalten durch Zusatz von 4 ccm absol. Äther wieder in Lösung gebracht. Die beiden Lösungen werden in der Kälte gemischt, wobei allmählich eine rotbraune Färbung auftritt. Werden nun 6 g Aluminiumchlorid zugegeben, so entwickelt sich Chlorwasserstoff. Nach 1½-tätigem Stehen wird durch Einleiten von Wasserdampf das Nitrobenzol abgeblasen; im Kolben hinterbleiben ein weißer Niederschlag und ein Harz. Unter tüchtigem Einleiten von Wasserstoff wird der Rückstand mit 10-proz. Kalilauge, die 5 g Ätzkali enthält, auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten unter Abkühlung mit Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich ein Harz ab, das mit Äther aufgenommen, dann mit etwa 500 ccm gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung geschüttelt und mit Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Sirup, der aber fest wird. Durch Umlösen aus verd. Alkohol erhält man eine Verbindung vom Schmp. 185—187°, die mit dem 2.4.4'-Trioxy-chalkon von Tambor<sup>15)</sup> identisch ist. Die Verbindung enthält noch geringe Mengen farbloser Nadeln (Schmp. 207°), die beim Umkristallisieren in der Mutterlauge bleiben und die Flavanon-Reaktion zeigen. Bei der Mischprobe mit Liquiritigenin veranlaßt diese Substanz keine Depression.

Erhitzt man 2 g der gelben Substanz (Schmp. 187°) 24 Stdn. mit 300 ccm Alkohol und 13.5 ccm Salzsäure und verjagt dann den Alkohol,

<sup>14)</sup> In der Literatur (B. 24, 2885 [1891]) findet sich keine Angabe über den Schmelzpunkt des Paeonol-oxims.

<sup>15)</sup> B. 49, 1708 [1916].

so erhält man ein gelbes Harz, das beim Umkristallisieren aus verd. Alkohol, außer dem schwerlöslichen, unveränderten Chalkon, farblose Nadeln vom Schmp. 180° liefert. Da aber die letzteren unter dem Mikroskop noch geringe Mengen gelber Substanz zeigten, wurden sie noch einmal aus verd. Alkohol umgelöst, wodurch der Schmp. auf 207° stieg. Die Substanz gab mit Magnesium und Salzsäure eine violettrete Färbung; die Eisenchlorid-Reaktion fiel negativ aus. Die Mischprobe mit Liquiritigenin (Schmp. 207°) veranlaßte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Tambors Flavanon hatte den Schmp. 182–183°. Als die Substanz vom Schmp. 207° mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure acetyliert und das Acetylprodukt (Schmp. 184°) mit Diacetyl-liquiritigenin (Schmp. 186°) der Mischprobe unterworfen wurde, ergab sich keine Depression.

0.1014 g Sbst.: 0.2623 g CO<sub>2</sub>, 0.0428 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.3, H 4.7. Gef. C 70.5, H 4.7.

Die Kosten dieser Untersuchung wurden mit dem vom Nippon-Gakujutsushinkokai (Konferenz zur Förderung japanischer Wissenschaft) gewährten Staats-Zuschuß bestritten. Die Verfasser sprechen Hrn. Direktor Matsumoto und dem Dozenten Hrn. Prof. Y. Asahina ihren besten Dank aus.

## 90. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über die Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf 2.5-Dioxo-camphan.

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

(Eingegangen am 14. Februar 1934.)

Abweichend vom Campher<sup>1)</sup>, reagiert das 2.5-Dioxo-camphan (5-Oxo-campher) mit Kohlensäure unter Zusatz von Natrium in ätherischer oder benzolischer Lösung sehr träge: die Reaktion tritt erst beim Erhitzen in Xylo-Lösung auf etwa 130° ein. Hierbei entstehen wenigstens drei Carbonsäuren, während das Ausgangsmaterial zum Teil zu 2.5-Dioxy-camphan reduziert wird. Beim Umkristallisieren aus Benzol läßt sich zuerst eine rechts-drehende Säure C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> rein isolieren. Nicht nur aus der Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, sondern auch aus der Rückbildung von 2.5-Dioxo-camphan bei der Kohlensäure-Abspaltung ist ersichtlich, daß diese Säure als eine 2.5-Dioxo-camphan-carbonsäure anzusprechen ist. Da sie in wäßriger oder alkohol. Lösung mit Eisenchlorid eine beständige blau-violette Färbung gibt, ist die dem Carboxyl benachbarte Keto-Gruppe enolisiert. Bei der Einwirkung von Brom liefert sie ein Monobrom-Substitutionsprodukt, das keine Enol-Reaktion mehr zeigt. Wird nun aus dem letzteren Kohlensäure abgespalten, so entsteht das Brom-2.5-dioxo-camphan, das von Bredt und Pinten<sup>2)</sup> durch direkte Bromierung von 2.5-Dioxo-camphan dargestellt worden ist. Durch Bromwasserstoff-Abspaltung erhielten die genannten Forscher aus diesem eine ungesättigte Säure, die je nach der Stellung des Brom-Atoms entweder der Oxo-campholensäure von der Konstitution II oder der Oxo-epi-campholensäure II' entsprechen mußte; eine endgültige Auswahl zwischen beiden wurde noch nicht getroffen.

<sup>1)</sup> Brühl, B. 24, 3384 [1891].

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 119, 81 [1928].