

Die Verseifung des Esters mit Kalilauge liefert die Ketosäure, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 113—115° schmilzt.

34.4 mg Sbst.: 87.7 mg CO₂, 27.6 mg H₂O.

C₂₂H₃₈O₆. Ber. C 69.84, H 9.00. Gef. C 69.54, H 9.08.

Durch Reduktion nach Clemmensen erhält man die Säure C₆H₅(OH)₂·[CH]₁₈·CO₂H, die, aus verd. Methanol umkristallisiert, bei 114—117° schmilzt. Sie läßt sich in kleinen Mengen ohne Zersetzung destillieren. Sdp._{0,5} 270°.

33.4 mg Sbst.: 87.9 mg CO₂, 30.2 mg H₂O.

C₂₂H₃₆O₄. Ber. C 72.51, H 9.89. Gef. C 71.77, H 10.12.

Der Methylester (Sdp._{0,5} 240—250°) erstarrt bald und schmilzt bei 82°.

30.9 mg Sbst.: 82.0 mg CO₂, 28.4 mg H₂O.

C₂₃H₃₈O₄. Ber. C 73.02, H 10.13. Gef. C 72.37, H 10.29.

Hexadekamethylenedicarbonsäure.

Die Säure wurde im Verhältnis 1:10 mit Resorcin umgesetzt, wobei an Ketosäure nur Spuren gebildet wurden. Das Diketon C₆H₅(OH)₂·CO·[CH]₁₆·CO·C₆H₅(OH)₂ stellt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig ein braungelbes Pulver vom Schmp. 139—140° dar. Schwer löslich in Alkohol und Aceton.

106.6 mg Sbst.: 284.3 mg CO₂, 82.2 mg H₂O.

C₃₀H₄₂O₆. Ber. C 72.24, H 8.50. Gef. C 72.74, H 8.63.

Acetylverbindung: Hellgelb; aus Alkohol Schmp. 90°.

117.0 mg Sbst.: 294.0 mg CO₂, 77.8 mg H₂O.

C₃₈H₅₀O₁₀. Ber. C 68.42, H 7.56. Gef. C 68.57, H 7.44.

Bei der Reduktion nach Clemmensen erhält man ein gelbrotes, bald erstarrendes Öl. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol rotgelbe Krystalle vom Schmp. 143°.

107.8 mg Sbst.: 302.1 mg CO₂, 96.3 mg H₂O.

C₃₀H₄₆O₄. Ber. C 76.53, H 9.88. Gef. C 76.45, H 10.00.

Die Acetylverbindung ist ölig und wird allmählich fest. Nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol schmilzt sie bei 65°.

112.0 mg Sbst.: 292.7 mg CO₂, 88.1 mg H₂O.

C₃₈H₅₄O₆. Ber. C 71.42, H 8.51. Gef. C 71.28, H 8.80.

250. Géza Zemplén und Rezső Bognár: Endgültige Konstitutionsaufklärung des Robinins.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]
(Eingegangen am 27. September 1941.)

Das in den Blüten der falschen Akazie (Robinia pseudoacacia L.) enthaltene Glykosid Robinin wurde von Zwenger und Dronke¹⁾ aufgefunden und von E. Schmidt²⁾ bzw. Walischko³⁾ näher untersucht. Nach einer Spaltung des Robinins mit einem Enzym aus den Samen von Rhamnus utilis glaubte Charaux⁴⁾ neben Kämpferol ein amorphes Trisaccharid erhalten zu haben, das er Robinose nannte. Die Nacharbeitung dieser Untersuchung lehrte uns jedoch, daß bei dieser enzymatischen Spaltung eine Triose überhaupt nicht entsteht und aus dem Reaktionsgemisch als schwer lösliches

¹⁾ A. 1861, Suppl. II, 257.

²⁾ Arch. Pharmaz. 242, 220 [1904].

³⁾ Arch. Pharmaz. 242, 383 [1904].

⁴⁾ Bull. Soc. Chim. biol. 8, 915 [1926] (C. 1926 II, 2922).

Produkt nicht Kämpferol, sondern ein neues Glykosid: Kämpferol-*l*-rhamnosid isolierbar ist, und die Mutterlaugen eine *l*-Rhamnosido-*d*-galaktose enthalten, der wir den Namen Robinobiose gaben⁵⁾. Sie konnte später nach der Quecksilberacetatmethode synthetisch dargestellt werden⁶⁾.

Unsere jetzt mitzuteilenden Versuche bringen den Beweis dafür, daß Robinin ein Diglykosid ist: Es trägt in Stellung 7 des Kämpferols die *l*-Rhamnose-Gruppe und in Stellung 3 die Robinobiose. Das Robinin ist demnach dem Lespedin⁷⁾ nahe verwandt. Letzteres ist ein 3,7-Dirhamnosid des Kämpferols. Eine Triose ist in dem Robinin überhaupt nicht glykosidisch gebunden, demnach ist die Robinose aus der Literatur zu streichen.

Die Beweise für diese Konstitution des Robinins sind folgende: Bei der vollständigen Methylierung des Robinins mit Dimethylsulfat und Natronlauge und nachfolgender Hydrolyse des amorphen Methylierungsproduktes mit verdünnter Salzsäure entsteht Kämpferol-5.4'-dimethyläther (I) vom Schmp. 316—318° (korr., Zers.). Derselbe Stoff wurde von Hasegawa bei der Methylierung des Lespedins mit Diazomethan und nachträglicher Hydrolyse gewonnen. Zwar gibt er nur an, daß seine Substanz bis 275° noch nicht schmilzt, doch zweifeln wir nicht daran, daß er dieselbe Verbindung in den Händen hatte. Wir stellten ihr Diacetat vom Schmp. 193.5—194° (korr.) ebenfalls dar (II). Die Methylierung des neben Robinobiose durch enzymatische Spaltung erhaltenen Kämpferol-*l*-rhamnosids mit Dimethylsulfat und nachfolgender Hydrolyse mit 3-proz. Salzsäure ergab Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther (III). Diese Substanz erwies sich identisch mit einem Präparat, das bei der Methylierung des Glykosids Equisetrin⁸⁾ (Kämpferol-7-diglucosid) und nachfolgender Säurehydrolyse erhalten worden war. Unser Schmelzpunkt liegt bei 288—289° (korr.), während die japanischen Forscher 283—285° angeben. Sein Monoacetat (IV) schmilzt bei 157.5° bis 158° (korr.)⁹⁾.

Bei der Methylierung unseres Kämpferol-*l*-rhamnosids mit Diazomethan entsteht als schwer lösliches Produkt Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther-7-rhamnosid (X). Die Verarbeitung der Mutterlaugen ergibt als in Alkohol leichter lösliches Produkt Kämpferol-3.4'-dimethyläther-7-rhamnosid (V). Es zeigte sich identisch mit der Verbindung, die von Hasegawa bei der Methylierung des Kämpferid-7-rhamnosid (VI) erhalten worden war. Beide Substanzen schmelzen bei 192°. Das Tetraacetat (VII) schmilzt bei 129—130° (korr.). Die Säurehydrolyse des Kämpferol-3.4'-dimethyläther-7-rhamnosids führt zu Kämpferol-3.4'-dimethyläther (VIII) vom Schmp. 231.5° (korr.). Sein Diacetat (IX) schmilzt bei 162—163° (korr.).

Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther-7-rhamnosid (X) vom Schmp. 251° liefert bei der Säurehydrolyse Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther (III). Das Acetat des Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther-7-rhamnosids (XI) schmilzt bei 115° (korr.).

⁵⁾ G. Zemplén u. Á. Gerecs, B. **68**, 2054 [1935].

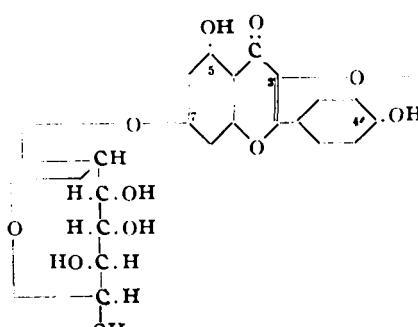
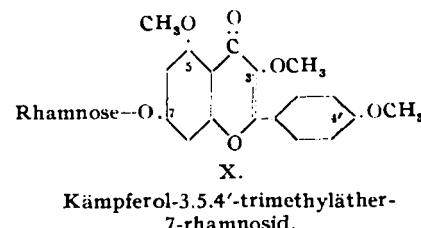
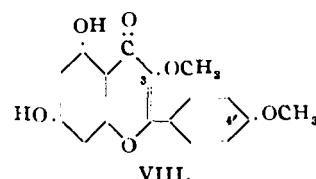
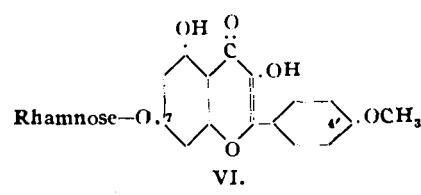
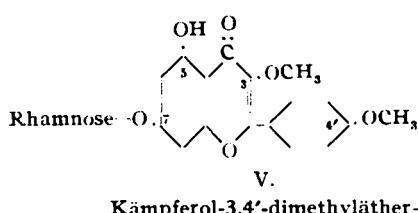
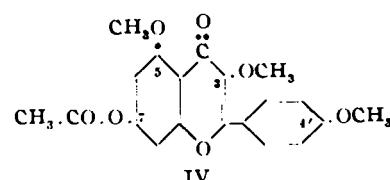
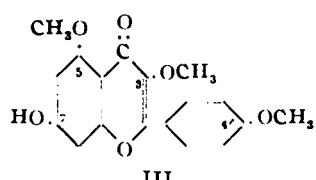
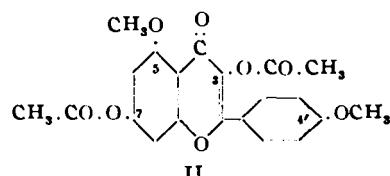
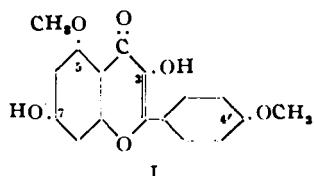
⁶⁾ G. Zemplén, Á. Gerecs u. H. Flesch, B. **71**, 774 [1938].

⁷⁾ M. Hasegawa, Acta phytochim. [Tokyo] **11**, 299 [1940].

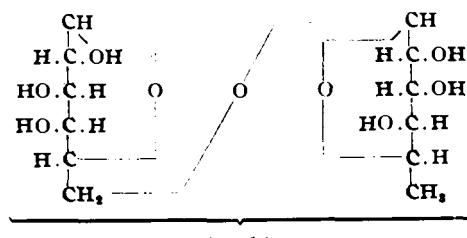
⁸⁾ H. Nakamura u. G. Hukuti, Journ. pharmae. Soc. Japan **60**, 179 [1940] (C. 1940 II, 3040).

⁹⁾ Vielleicht handelt es sich um einen Druckfehler in den Chemical Abstracts (34, 7910 [1940]), wo der Schmelzpunkt des Acetats zu 203—204° angegeben wird. Das Chemische Centralblatt erwähnt das Acetat nicht.

Auf Grund der obigen experimentellen Tatsachen ergibt sich für die Konstitution des Robinins die Formel XII.



XII.
Robinin.



Beschreibung der Versuche.

Methylierung des Robinins mit Dimethylsulfat.

Kämpferol-5.4'-dimethyläther (I),

$C_{17}H_{14}O_6$ (314.28).

3.6 g Robinin werden unter starkem Rühren im Stickstoffstrom zunächst mit 21 ccm Dimethylsulfat übergossen, dann bei 10° 15 ccm Natronlauge (50 g NaOH in 100 ccm Wasser) im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stdn. langsam zutropfen gelassen, wobei die Temperatur sich auf die Zimmertemperatur einstellt. Weitere 15 ccm Natronlauge lässt man innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 30° zutropfen, den Rest von 15 ccm in $2\frac{1}{2}$ Stdn., wobei man das Bad langsam auf 70° erwärmt. Dann wird rasch auf $95-100^\circ$ erwärmt und $\frac{1}{2}$ Stde. weiter gerührt. Am nächsten Tag wird die Methylierung mit 15 ccm Dimethylsulfat und 3 ccm Natronlauge unter den zuvor angegebenen Bedingungen wiederholt, endlich folgt noch eine dritte Methylierung genau nach den Angaben der zweiten. Das ausgeschiedene Natriumsulfat wird abgesaugt, 3-mal mit je 30 ccm Chloroform gewaschen, die Mutterlauge mit Chloroform wiederholt ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroformlösungen mit Chlorcalcium getrocknet und unter verminderter Druck verdampft. Erhalten 3.1 g Rückstand, der nicht krystallisiert. Zur Hydrolyse wird mit 150 ccm 3-proz. Salzsäure $2\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Aglykon scheidet sich dabei in Form eines gelben Pulvers ab. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird abgesaugt und in 20 ccm heißem Pyridin gelöst, dann mit 40 ccm heißem Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in schönen, derben, glänzenden, gelben Prismen ab (0.6 g). Eine zweite Methylierung von 4 g Robinin ergab 0.65 derselben Substanz, die in der Capillare ab $276-280^\circ$ sich langsam braun färbt und bei $316-318^\circ$ (korrig.) unter Zers. schmilzt.

3.180 mg Sbst.: 4.700 mg AgJ.

$C_{17}H_{14}O_6$ (314.28). Ber. CH_3O 19.76. Gef. CH_3O 19.54.

Kämpferol-5.4'-dimethyläther-diacetat (II).

$C_{21}H_{18}O_8$ (398.35).

0.3 g I werden mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm Essigsäureanhydrid 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, die Flüssigkeit unter verminderter Druck und wiederum 2-mal mit absol. Alkohol abgedampft, und der Rückstand in 10 ccm warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich farblose, dicke Prismen aus. Ausb. 0.22 g. Sie schmelzen nach Sintern ab 192° bei $193.5-194^\circ$ (korrig.).

2.075 mg Sbst.: 2.412 mg AgJ.

$C_{21}H_{18}O_8$ (398.35). Ber. CH_3O 15.58. Gef. CH_3O 15.36.

Methylierung von Kämpferol-rhamnosid mit Dimethylsulfat.

Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther (III).

$C_{18}H_{16}O_6$ (328.31).

Die Methylierung erfolgt genau unter den bei Robinin angegebenen Bedingungen (siehe oben). Der Chloroform-Rückstand beträgt 3 g. Er wird in 40 ccm heißem Alkohol gelöst. Die Krystallisation ist nach 3 Tagen beendet. Erhalten 0.7 g eines Gemisches, das durch fraktionierte Krystallisation mit einiger Mühe trennbar ist. Da aber das Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther-7-rhamnosid durch Methylierung des Kämpferol-7-rhamnosids mit

Diazomethan viel leichter erhältlich ist, so ist die Aufarbeitung dieser Substanz nicht lohnend. Die Mutterlauge wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, und mit 80 ccm 3-proz. Salzsäure am Rückflußkühler 2 Stdn. gekocht. Bald beginnt die Ausscheidung des gelben Aglykons. Es wird am nächsten Tag abgesaugt, in 30 ccm Chloroform gelöst, mit 50 ccm heißem Alkohol versetzt und filtriert. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbe Nadeln aus. Die Krystallisation ist nach 24 Stdn. beendet. Ausb. 0.5 g Substanz, die in der Capillare ab 282° sintert und bei 285—287° (korrig.) unter Braunfärbung schmilzt. Sie wird nochmals aus 25 ccm Chloroform + 40 ccm Alkohol umgelöst. Erhalten 0.35 g. Sintern ab 287°, Schmp. 288—289° (korrig.) unter Braunfärbung.

2.810 mg Sbst.: 5.960 mg AgJ.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328.31). Ber. CH_3O 28.36. Gef. CH_3O 28.03.

Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther-monoacetat (IV).

$C_{20}H_{18}O_7$ (370.35).

0.3 g III werden mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm Essigsäureanhydrid acetyliert. Der unter vermindertem Druck verdampfte und mit Alkohol behandelte Rückstand liefert aus 12 ccm heißem Alkohol farblose feine, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. Nochmals aus 10 ccm Alkohol umgelöst, schmilzt die Substanz unter Sintern ab 155.5° bei 157.5—158° (korrig.).

1.870 mg Sbst.: 3.565 mg AgJ.

$C_{20}H_{18}O_7$ (370.35). Ber. CH_3O 25.14. Gef. CH_3O 25.20.

Methylierung des Kämpferol-7-rhamnosids mit Diazomethan.

Kämpferol-3.4'-dimethyläther-7-rhamnosid (V).

$C_{23}H_{24}O_{10}$ (460.42).

1.5 g Kämpferol-7-rhamnosid werden in ein Gemisch von 70 ccm Aceton und 70 ccm einer äther. Diazomethanlösung (aus 7 g Nitroso-methylcarbamid bereitet) gelöst. Die anfangs kirschrote Lösung schlägt nach 5—10 Min. in Gelb um. Eine langsame Stickstoffentwicklung zeigt die Reaktion an. Am nächsten Tag haben sich gelbe kugelige Aggregate an der Gefäßwand ausgeschieden. Sie bestehen aus Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther-7-rhamnosid (siehe unten). Die filtrierte Lösung wird unter vermindertem Druck verdampft und in 15 ccm heißem Alkohol gelöst. Nach 24 Stdn. scheiden sich gelbe Krystalle aus. Sie werden mit 15 ccm Alkohol ausgekocht und heiß filtriert. Der unlösliche Rückstand (0.2 g) besteht aus einem Gemisch von Kämpferol-7-rhamnosid-di- und -trimethyläther. Die alkohol. Mutterlauge setzt nach 3 Tagen Krystalle ab, die aus 5 ccm heißem Alkohol umgelöst werden. Die Substanz bildet hellgelbe, zu Kugeln sich vereinigende feine Nadeln (0.1 g). Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 192° (korrig.) ohne Zersetzung. Das aus Lespedin (Kämpferol-3.7-dirhamnosid) bzw. Kämpferid-7-rhamnosid von M. Hasegawa¹⁰⁾ dargestellte Präparat schmilzt ebenfalls bei 192°.

$[\alpha]_D^{25} = -1.33 \times 5 / 0.0722 = -92.1^\circ$ in Pyridin.

Eine zweite Methylierung mit weniger Diazomethan ergab aus 2.5 g Kämpferol-rhamnosid 0.2 g derselben Substanz.

¹⁰⁾ Acta phytochim. [Tokyo] 11, 307 [1940].

Kämpferol-3.4'-dimethyläther-7-rhamnosid-tetraacetat (VII).



Entsteht aus 0.07 g obiger Verbindung durch Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Die Substanz krystallisiert aus währ. Alkohol in blaßgelben, abgerundeten, stumpfen Nadeln (0.07 g), die bei 127° sintern und bei 129—130° (korrig.) schmelzen.

$$[\alpha]_D^{25} = -0.34^\circ \times 5/0.0412 = -41.3^\circ \text{ in Pyridin.}$$

2.980 mg Sbst.: 2.295 mg AgJ.



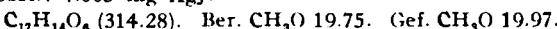
Kämpferol-3.4'-dimethyläther (VIII).



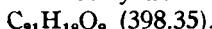
0.197 g Kämpferol-3.4'-dimethyläther-7-rhamnosid werden mit 20 ccm 3.5-proz. Schwefelsäure und 3 ccm Eisessig 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das nach 24 Stdn. abfiltrierte Aglykon wiegt 0.121 g oder 61.5% statt der theoretischen Menge von 68.3%. Die Mutterlauge enthält nach der Reduktion berechnet 34.2% *l*-Rhamnose (Theorie: 35.7%).

Das Aglykon liefert aus 10 ccm heißem Alkohol blaßgelbe feine Prismen (0.07 g), die ab 228° sintern und bei 231.5° (korrig.) klar schmelzen.

$$3.650 \text{ mg Sbst.: } 4.005 \text{ mg AgJ.}$$



Kämpferol-3.4'-dimethyläther-diacetat (IX).

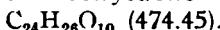


Es entsteht bei der Acetylierung obiger Substanz (0.04 g) mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin. Der Rückstand liefert aus 6 ccm heißem Alkohol farblose, glänzende, 3—4 mm lange Nadeln (0.043 g). Schmp. 162—163° (korrig.) ohne Zersetzung.

$$3.100 \text{ mg Sbst.: } 3.730 \text{ mg AgJ.}$$



Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther-7-rhamnosid (X).



Es entsteht gleichzeitig mit dem oben beschriebenen 3.4'-Dimethyläther-7-rhamnosid bei der Behandlung des Kämpferol-7-rhamnosids mit Diazo-methan und scheidet sich aus der Aceton-Äther-Lösung nach der Methylierung an den Gefäßwänden ab. Die Substanz wird in 8 ccm warmem Pyridin gelöst und 33 ccm heißem Alkohol zugefügt. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbe lange Nadeln aus. Nach 24 Stdn. werden sie abgesaugt und getrocknet: 0.45 g aus 1.5 g Kämpferol-rhamnosid. Nochmaliges Umlösen aus 5 ccm Pyridin und 25 ccm Alkohol ergibt 0.36 g an nahezu farblosen Nadeln, die ab 245° erweichen und bei 251° (korrig.) unter Braunkärbung und Zers. schmelzen.

$$[\alpha]_D^{25} = 1.85 \times 5/0.0934 = -99.2^\circ \text{ in Pyridin.}$$

2.770 mg Sbst.: 3.885 mg AgJ.

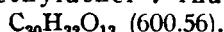


Ein zweites Präparat aus 2.5 g Kämpferol-rhamnosid ergab 0.4 g derselben Substanz.

Bei 5-stdg. Hydrolyse von 0.20 g mit 20 ccm 5-proz. Schwefelsäure und 5 ccm Essigsäure entsteht der oben beschriebene, bei der Methylierung mit

Dimethylsulfat und nachheriger Hydrolyse gewonnene Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther vom Schmp. 289—290° (korrig.) und bei der Acetylierung derselben das Monoacetat vom Schmp. 157.5—158° (korrig.).

Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther-7-rhamnosid-triacetat (XI).



0.2 g Kämpferol-3.5.4'-trimethyläther-7-rhamnosid werden mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur 24 Std. aufbewahrt, unter verminderter Druck verdampft, dann mit Alkohol noch 2-mal verdampft. Der Rückstand wird in 10 ccm Alkohol gelöst und bei 0° 2 Tage aufbewahrt. Lange, farblose Nadeln (0.11 g), die bei 114° erweichen und bei 117° (korrig.) ohne Zers. schmelzen.

$[\alpha]_D^{20} = -0.42 \times 5/0.0502 = -41.3^\circ$ in Pyridin.

2.115 mg Sbst.: 2.480 mg AgJ.

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_{13} \text{ (600.56). Ber. CH}_3\text{O } 15.50. \text{ Gef. CH}_3\text{O } 15.50.$

Der „Széchényi“ Gesellschaft sprechen wir für die Bewilligung von Mitteln unseren besten Dank aus.

251. Ernst Späth, Kurt Kromp und Friedrich Liebherr: Zur Kenntnis des Oreoselons und Bemerkungen zur Synthese der Homoisovanillinsäure (LVII. Mitteil. über natürliche Cumarine).

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

(Eingegangen am 13. Oktober 1941.)

Aus Peucedanin, einem im Wurzelstock von Peucedanum officinale enthaltenen natürlichen Cumarin, entsteht durch Behandeln mit einem Gemisch von Äthylalkohol und Salzsäure unter Abspaltung einer Methylgruppe das Oreoselon (I). Die Konstitution von Peucedanin und Oreoselon wurde von E. Späth, K. Klager und C. Schlösser aufgeklärt¹⁾. Im Zuge dieser Arbeiten erhielten diese Autoren durch Hydrierung des Oreoselons in alkalischer Lösung unter Aufnahme von 2H-Atomen und Aufspaltung des Lactonringes die Säure II, die sie Dihydro-oreoselonsäure nannten. Nach dem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser wurden Krystalle gewonnen, die im offnen Schmelzpunktsteströhrchen bei 173—174° schmolzen. Die Dihydro-oreoselonsäure ging bei der Sublimation bei 0.04 Torr und 200—220° (Luftbad) unter Wasserabspaltung in das Lacton III über, welches E. Späth und Mitarbeiter als Dihydro-oreoselon bezeichneten, und das bei der Schmelzpunktsbestimmung im offnen Röhrchen bei 170—171° flüssig wurde.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit stellten F. v. Bruchhausen und H. Hoffmann²⁾ die Dihydro-oreoselonsäure synthetisch dar und beobachteten, daß diese Verbindung den Schmp. 185° (korrig.) aufwies. Ferner gaben sie an, auch den Schmelzpunkt der aus natürlichem Oreoselon dargestellten Dihydro-oreoselonsäure durch Sublimation bei 0.01 Torr und 150—170° (Luftbad) auf 185° (korrig.) erhöht zu haben, während E. Späth, K. Klager und C. Schlösser den weit tieferen Schmp. 173—174° fanden. Um den von

¹⁾ B. 64, 2203 [1931]; 66, 749 [1933].

²⁾ B. 74, 1587 [1941].