

254. Ludwig Reichel und Walter Burkart: Über Bildungs- und Umwandlungsbedingungen des *o*-Oxy-chalkons und des Flavanons. Chemie und Biochemie der Pflanzenstoffe, VI. Mitteilung*).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe u. d. Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforsch., Dresden.]
(Eingegangen am 16. Oktober 1941.)

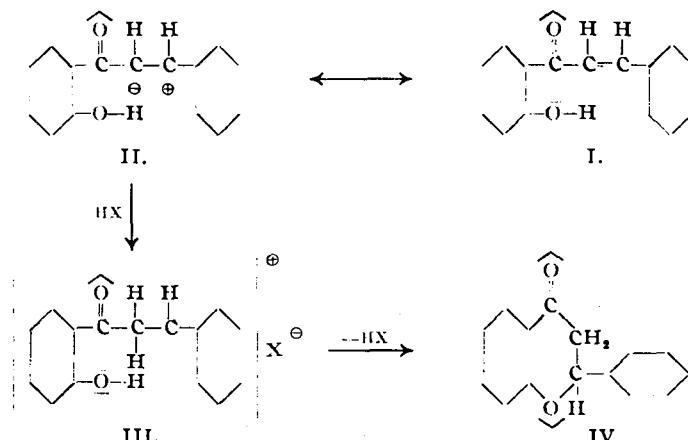
Nach St. v. Kostanecki und Mitarbb.¹⁾ können im Laboratorium Oxy-chalkone und Flavanone aus Oxy-acetophenonen durch Kondensation mit Oxy-benzaldehyden in alkohol. Lösung unter dem Einfluß von starkem Alkali erhalten werden. Flavanone außerdem aus Chalkonen durch längeres Kochen der alkohol. Lösung mit Mineralsäuren.

Da es äußerst wahrscheinlich ist, daß auch der pflanzliche Organismus Chalkone und Flavanone aus Oxy-ketonen und Oxy-aldehyden synthetisiert, wurde die eingehende Bearbeitung der Bildungsbedingungen dieser wichtigen Verbindungen aufgenommen.

Über die Bildung und Umwandlung der Grundkörper unter milden Bedingungen soll zunächst berichtet werden.

Die Versuche wurden in wäßrig-alkohol. Puffergemischen bei 37° zur Durchführung gebracht. Begonnen wurde mit der Untersuchung der Flavanonbildung aus *o*-Oxy-chalkon in saurer Lösung. Die Untersuchungen ergeben, daß die Ringschlußreaktion vor sich geht und diese in Ansätzen (*m*/₁₀), z. B. mit Citrat-HCl-Puffer, pH 4.5, innerhalb von 30 Tagen 40%, innerhalb von 60 Tagen 65% Flavanon liefert.

Der Chemismus der Flavanonbildung dürfte der folgende sein:

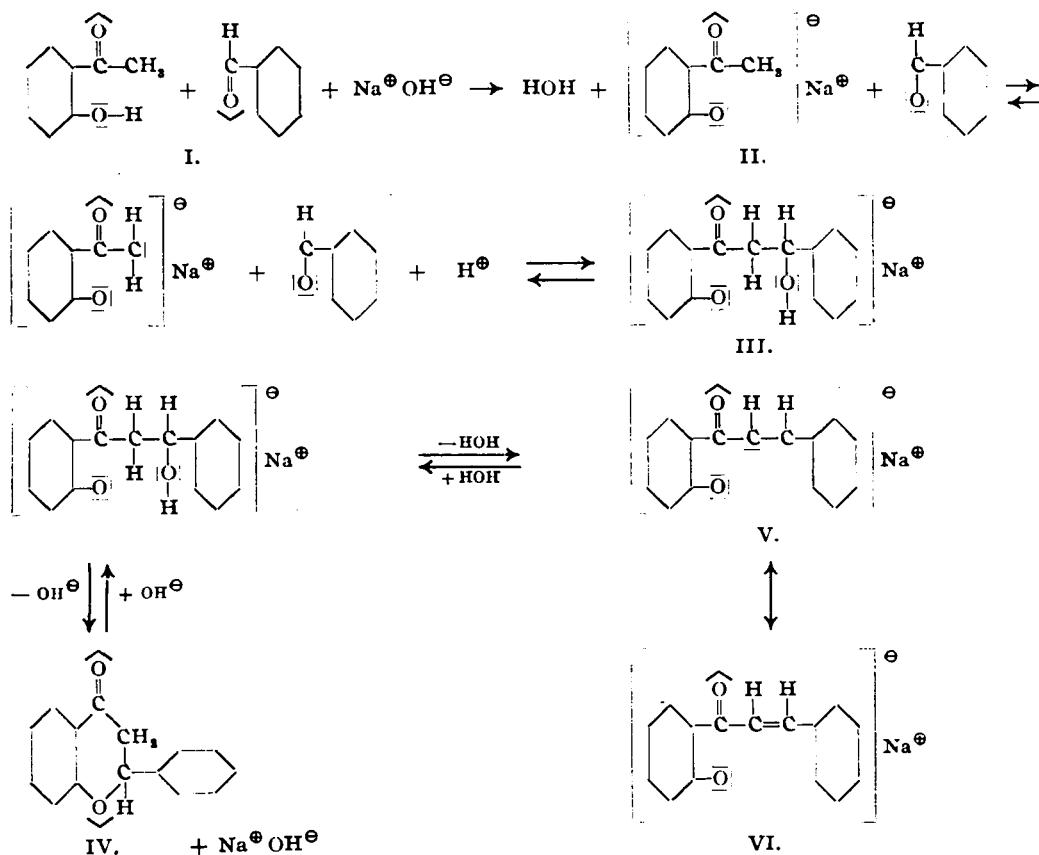


Mit der polaren Grenzformel (II) reagiert die Säure unter Bildung eines Carbeniumsalzes (III). Aus dem Carbeniumsalz geht das Flavanon in der Weise hervor, daß das X^\ominus -Anion der Hydroxylgruppe ein Proton entzieht. Das freiwerdende Elektronenpaar wird mit dem C^\oplus -Kation anteilig, hierbei kommt es zum Ringschluß. Wegen der Beständigkeit des Flavanons gegen Säure tritt keine Rückspaltung zum Chalkon ein. Entsprechende Versuche

*) V. Mitteil.: B. 74, 1741 [1941].

¹⁾ B. 31, 715 [1898]; 32, 1923 [1899]; 87, 774, 2634 [1904]; 44, 3502 [1911].

mit Flavanon lieferten stets nur wieder das unveränderte Produkt zurück. Im alkal. Gebiet dagegen geht das Flavanon unter den gewählten Reaktionsbedingungen in 30 Tagen vollständig in Oxy-chalkon über. Mit den Ausgangskomponenten *o*-Oxy-acetophenon und Benzaldehyd wurden in Ansätzen (*m*/_g) bei Gegenwart von Borat-NaOH-Puffer, pH 10.9 und 37°, in 14 Tagen 80% Flavanon und 20% Oxy-chalkon erhalten. In denselben Ansätzen war nach 30 Tagen nur noch Oxy-chalkon (80%) vorhanden. Folgendes Formelschema soll die Vorgänge wiederspiegeln:



Von der Methylgruppe des Anions (II) wird ein Proton abgelöst. Das gebildete Carbeniat-C-Atom lagert sich in die Oktettlücke der aufgerichteten Carbonylgruppe des Benzaldehyds ein, und es kommt unter Aufnahme des von der Methylgruppe abgelösten Protons an das O[⊖]-Anion zur Bildung der „Aldol“-Zwischenstufe (III). Für den weiteren Verlauf der Reaktion sind ganz allgemein die äußeren Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel) maßgebend. Sie üben Einfluß darauf aus, mit welcher Geschwindigkeit aus der labilen „Aldol“-Zwischenstufe Hydroxyl-Ion oder Wasser abgespalten wird. Je nachdem bildet sich mehr Flavanon (IV) oder Chalkon (VI) bzw. ausschließlich Flavanon oder ausschließlich Chalkon. Flavanon wird rückläufig durch Hydroxyl-Ion aufgespalten. Die Rückspaltung

geht um so rascher vor sich, je größer die Hydroxyl-Ionen-Konzentration ist. Ebenso wird auch Chalkon rückläufig in Flavanon umgewandelt, um so rascher, je geringer die Hydroxyl-Ionen-Konzentration ist.

St. v. Kostanecki und Mitarb.²⁾ versuchten, aus den Ausgangsstoffen oder aus Chalkon Flavanon herzustellen, da sie aber stets mit starkem Alkali (50%) in alkohol. Lösung gearbeitet haben, konnten sie niemals zu dieser Verbindung kommen. Außerdem ist jetzt klar, warum A. Löwenbein³⁾ aus Chalkon in alkohol. Lösung durch Einwirkung von 1.5-proz. Natronlauge Flavanon erhielt. Kürzlich wurde mitgeteilt⁴⁾, daß aus den Ausgangskomponenten mit 0.4-proz. wäßr. Natronlauge direkt Flavanon entsteht. Hinzugefügt sei, daß sich auch im wäßrig-alkal. Medium bei bestimmter Hydroxyl-Ionen-Konzentration Flavanon in Chalkon, andererseits Chalkon in Flavanon abwandelt. Die genaueren Untersuchungsergebnisse über die gegenseitige Umlagerung der Isomeren Chalkon und Flavanon werden in einer weiteren Arbeit später veröffentlicht werden.

Beschreibung der Versuche.

Bildung des Flavanons aus *o*-Oxy-chalkon.

1 g *o*-Oxy-chalkon, 80 ccm Alkohol, 10 ccm Citrat-HCl, p_{H} 4.5, Temp. 37°. Zeit: 1) 30 Tage; 2) 60 Tage. Flavanonausb.: 1) 40%; 2) 65%. In sämtlichen Versuchen wurden die gebildeten Produkte durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt geprüft.

Verfahren zur Trennung von Chalkon und Flavanon.

Zur Trennung wurde ein Verfahren von St. v. Kostanecki⁵⁾ herangezogen, entsprechend abgeändert und durchgearbeitet.

Die Reaktionslösung wird in eine Schale gegossen, und nach dem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbad läßt man Chalkon und Flavanon zusammen auskristallisieren. Man versetzt mit wenig Wasser, erwärmt die trübe Lösung auf dem Wasserbad und tropft gerade so viel Alkohol zu, daß die Lösung klar ist. Hierbei geht das Flavanon in Lösung, während das Chalkon in Form öliger Tröpfchen an der Wand der Schale zurückbleibt. Die warme, klare Lösung wird sofort abgegossen. Beim Abkühlen scheidet sich das Flavanon in weißen Nadeln aus, welche abfiltriert, getrocknet und gewogen werden. Chalkon wird nach dem Waschen mit Wasser ebenfalls abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Tafel 1.
Testversuche.

Chalkon			Flavanon		
Angew. g	Gef. g	%	Angew. g	Gef. g	%
1.804	1.700	94.2	1.496	1.482	99.0
1.021	0.986	96.6	0.201	0.196	97.0

²⁾ B. 87, 2634 [1904].

³⁾ B. 57, 1515 [1924].

⁴⁾ L. Reichel u. K. Müller, B. 74, 1741 [1941].

⁵⁾ B. 87, 2635 [1904].

Bildung des *o*-Oxy-chalkons und Flavanons aus den Komponenten.

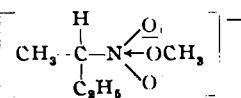
a) Chalkon und Flavanon: 1.3 g *o*-Oxy-acetophenon, 1 g Benzaldehyd, 20 ccm Alkohol, 10 ccm Borat-NaOH, pH 10.9, Temperatur 37°. Zeit: 14 Tage. Nach dem Ansäuern Aufarbeitung nach dem Trennungsverfahren. Flavanonausb. 80%; Chalkonausb. 20%.

b) Chalkon: Ansatz nach a), Zeit: 30 Tage. Nach dem Ansäuern Aufarbeitung nach dem Trennungsverfahren. Einziges Reaktionsprodukt Chalkon. Ausb. 80%.

255. Horst Böhme:
Notiz zur Abhandlung über Trisulfonyl-methane*).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 17. Oktober 1941.)

Durch Herrn B. Eistert werde ich in liebenswürdiger Weise darauf hingewiesen, daß die von uns zitierten Befunde von R. Kuhn und K. Albrecht¹⁾, die, wie wir ausführten, in einem gewissen Gegensatz zu unseren Versuchsergebnissen stehen und vom Standpunkt der Mesomerielehre schwer verständlich sind, von F. Arndt und B. Eistert²⁾ auf andere Weise gedeutet werden. Die Einwirkung von Natriummethylat auf 2-Nitrobutan führt danach nicht unter Abspaltung eines Protons zum mesomeren Anion, sondern es entsteht durch Einlagerung eines Alkoholat-Anions in die aufgerichtete Doppelbindung der Nitrogruppe ein Anion, das am Asymmetrie-Zentrum keine Veränderung erlitten hat.



Für diese Auffassung scheint vieles zu sprechen, und es würde somit auch die einzige Angabe entfallen, die im Gegensatz zu unseren Befunden auf eine konfigurative Stabilität des Carbeniat-Ions hindeutet.

*.) H. Böhme u. R. Marx, B. 74, 1667 [1941].

¹⁾ B. 60, 1297 [1927].

²⁾ B. 72, 208 [1939].

Berichtigungen.

Jahrg. 74 [1941], Heft 8, S. 1411, 6. Zeile von unten, lies „6-Oxy-2-methyl-5,7-diallyl-benzthiazol“ statt „6-Oxy-2-methyl-7-allyl-benzthiazol“; ebenda S. 1422, 14. Zeile von oben lies „Dinitroacetons (II)“ statt „Dinitroaceton-Derivats II“.