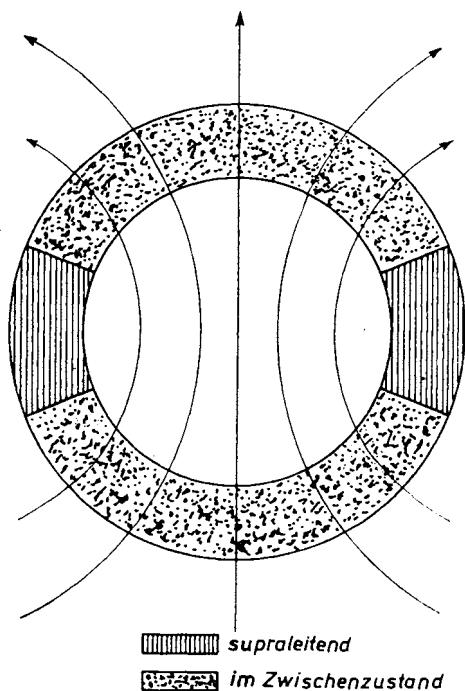


führen; es müßten sie dabei (siehe die Abbildung) magnetische Kraftlinien durchsetzen, welche in einen Supraleiter eben nicht so tief eindringen können.



Abbild. Die Hohlkugel mit Dauerstrom und die Kraftlinien seines Magnetfeldes.

Tatsächlich besteht die Kugel in diesem Versuch aus einer supraleitenden, ringförmigen, den Strom tragenden Äquatorialzone und zwei Polkappen im Zwischenzustand; durch diese, d. h. durch die normalleitenden Teile des Gemenges, können sich die Kraftlinien hindurchwinden. Auch für die Deutung einiger unter den Feldverdrängungsversuchen Meißners muß man den Zwischenzustand heranziehen. Daß er seinerzeit noch nicht bekannt war, hat jene schöne Entdeckung der Anerkennung zwar nicht beraubt, aber diese doch etwas verzögert.

Unsere Übersicht soll in aller Kürze darstellen, was wir heute von der Theorie der Supraleitung mit einiger Sicherheit zu wissen glauben. Wir dürfen nicht verschweigen, daß es noch manches unerklärte Versuchsergebnis gibt. Durchschreitet man z. B. den Sprungpunkt zunächst bei sinkender, darauf wieder bei steigender Temperatur, so findet man in vielen

Fällen für den Widerstand eine Art Hysteresekurve, deren aufsteigender Ast sich mit dem abfallenden nicht vollständig deckt. Auch sind wir dem eigentlichen Ziel der Theorie, der wellenmechanischen Deutung der Supraleitung, nach Ansicht des Verfassers noch keineswegs nahe. Immerhin bietet, was wir hier ausführten, doch wohl eine zuverlässige Grundlage für künftige Forschung.

194. Géza Zemplén, Rezső Bognár und László Mester: Synthese des Sakuranins, des *p*-Isosakuranins und des 4-Methyl-*p*-phlorrhizins.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]

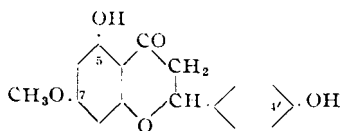
(Eingegangen am 20. Oktober 1942.)

Aus der Rinde der japanischen Kirsche *Prunus yedensis* Matsumura (japanisch Sakura genannt) isolierte Y. Asahina¹⁾ ein neues Glykosid, dem er den Namen Sakuranin gab und das später in größerer Menge aus *Prunus serrulata* Lindl (var. *albida* Makino, subvar. *speciosa* Makino) dargestellt werden konnte²⁾.

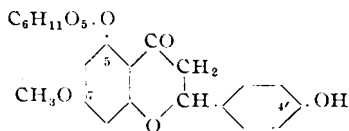
¹⁾ Arch. Pharmaz. **246**, 259 [1908].

²⁾ Y. Asahina, I. Shinoda u. M. Inabuse, C. **1928** I, 1672.

Dieses Glykosid gab bei der Barytspaltung im Wasserstoffstrom *p*-Oxy-benzaldehyd und ein sekundäres Glykosid, das bei der Säurehydrolyse in *d*-Glucose und Phloracetophenon-4-methyläther zerfällt²⁾. Für das Aglykon des Sakuranins, das Sakuranetin, folgt aus den obigen Spaltungsergebnissen die Konstitution des 7-Methyl-naringenins (Flavanon-Form) (I).



I. 7-Methyl-naringenin (Flavanon-Form) = Sakuranetin.

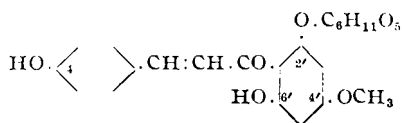


II. 5,4'-Dioxy-7-methoxy-flavanon-glucosid-(5) = Sakuranin.

Das Aglykon konnte durch Methylierung des synthetisch gewonnenen Naringenins (I, H statt CH_3) mit Diazomethan dargestellt werden³⁾.

Für Sakuranin ergibt sich aus obigem Beweismaterial die Konstitution des 5,4'-Dioxy-7-methoxy-flavanon-glucosids-(5) (II).

Bei der Synthese des Sakuranins gingen wir von demselben 4'-Methyl-naringenin-glucosid-(2') (Chalkon-Form, III) aus, das wir bei der Synthese des Asebotins⁴⁾ beschrieben haben und das durch alkalische Kondensation aus 2-[Tetraacetyl-glucosido]-4-methyl-phloracetophenon und *p*-Oxy-benzaldehyd darstellbar ist.



III. 4'-Methyl-naringenin-glucosid-(2') (Chalkon-Form).

Die beim Ansäuern des alkalischen Reaktionsgemischs ausgefallene gelbe Gallerte des Chalkons, das übrigens sehr langsam krystallisiert, kann durch Zentrifugieren und wiederholtes Auswaschen mit Wasser in der Zentrifuge ohne weiteres verarbeitet werden. Sie gibt bei der Säurehydrolyse neben Glucose das Sakuranetin (I). Wird die Gallerte in Gegenwart von Natriumacetat einige Tage im Brutschrank oder noch besser eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, so geht sie zunächst mit gelbroter Farbe, die allmählich heller wird, in Lösung, und bald beginnt die Ausscheidung von farblosen Prismen des Sakuranins (II). Das gereinigte Glykosid zeigt die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften und gibt bei der Säurehydrolyse neben Glucose Sakuranetin (I).

Aus den Blüten der zur Familie der Rutaceae gehörenden *Pseudaegle trifoliata* Makino konnte ein Extrakt erhalten werden, der bei der Säurehydrolyse ein dem Sakuranetin isomeres Aglykon ergab. Es wurde von S. Hattori⁵⁾ Kikokunetin genannt. Es stellte sich heraus, daß dieses

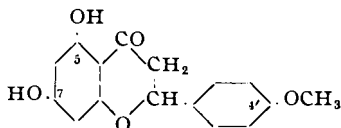
³⁾ I. Shinoda u. S. Sato, C. **1929** I, 244.

⁴⁾ G. Zemplén u. L. Mester, B. **75**, 1298 [1942].

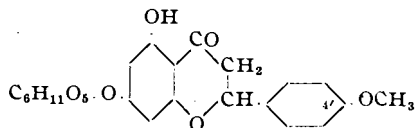
⁵⁾ C. **1929** I, 761.

Aglykon identisch mit dem Isosakuranetin⁶⁾ ist, das von I. Shinoda und S. Sato schon ein Jahr früher aus Phloroglucin und *p*-Methoxyzimtsäurechlorid synthetisch dargestellt wurde.

Aus dem Gang der Synthese folgt für Isosakuranetin die Konstitution des 5,7-Dioxy-4'-methoxy-flavanons (IV). Somit ist der Name Kikokunetin überflüssig.



IV. 5,7-Dioxy-4'-methoxy-flavanon
= Isosakuranetin.

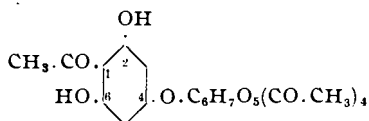


V. 5,7-Dioxy-4'-methoxy-flavanon-glucosid-(7) = *p*-Isosakuranin.

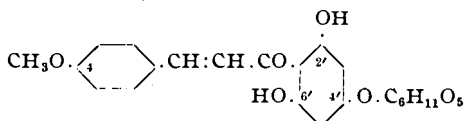
Ein entsprechendes Glykosid des Isosakuranetins, das Isosakuranin, ist offenbar in dem Blütenextrakt der *Pseudaegle trifoliata* vorhanden, konnte aber bisher noch nicht in reinem Zustand isoliert werden.

Von den möglichen 2 Isomeren stellten wir einstweilen ein Glykosid dar, das den Glucoserest am Hydroxyl 7 trägt und dem der Name *p*-Isosakuranin (V) gebührt.

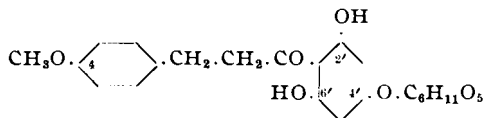
Als Ausgangsmaterial wählten wir das 4-[Tetraacetyl-glucosido]-phloracetophenon (VI), dieselbe Verbindung, die wir unlängst zur Synthese des *p*-Phlorrhizins⁷⁾ benutzten. Es wurde in Gegenwart von konzentrierter Kalilauge mit Anisaldehyd kondensiert. Beim Ansäuern des Reaktionsgemischs wurde das 4-Methyl-naringenin-glucosid-(4') als Chalkon-Form (VII) in schönen gelben Kryställchen erhalten. Die Verbindung gibt bei der Säurehydrolyse neben *d*-Glucose Isosakuranetin (IV) und beim Erwärmen mit Natriumacetat-Lösung glatt *p*-Isosakuranin als Flavanon-



VI. 4-[Tetraacetyl-glucosido]-phloracetophenon.



VII. 4-Methyl-naringenin-glucosid-(4')
(Chalkon-Form).



VIII. 4-Methyl-*p*-phlorrhizin.

Form (V). Die Hydrierung des Chalkons in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Palladiumkohle führt zu dem schön krystallisierten 4-Methyl-*p*-phlorrhizin (VIII), dessen Hexaacetyl-Derivat ebenfalls krystallisiert erhalten wurde. Die Säurehydrolyse des 4-Methyl-*p*-phlorrhizins ergibt

⁶⁾ C. 1928 II, 1885; 1929 II, 1215, 1803.

⁷⁾ G. Zemplén u. R. Bognár, B. 75, 645 [1942].

neben *d*-Glucose 4-Methyl-phlorëtin (VIII, H statt $C_6H_{11}O_6$), das ebenfalls schön krystallisiert und ein krystallisiertes Acetat liefert.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiet werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Synthetisches Sakuranin (II).

2.5 g 4-Methyl-phloracetophenon-glucosid-(2) werden in Gegenwart von wenig Alkohol und 19 ccm 60-proz. Kalilauge mit 0.75 g *p*-Oxybenzaldehyd kondensiert. Nach 3 Tagen wird die Lösung mit derselben Menge Wasser verdünnt und unter Kühlung mit verd. Salzsäure auf p_H 6—7 eingestellt. Es fällt das Chalkon als gelbe Gallerte aus; diese wird zentrifugiert und in der Zentrifuge 3-mal mit Wasser gewaschen. Die Gallerte wird mit 60 ccm Wasser übergossen, 3 g krystallisiertes Natriumacetat zugesetzt und 3 Tage im Thermostaten bei 38° aufbewahrt, wobei die zunächst gelbrote Lösung langsam heller wird und die Krystallisation des Sakuranins eintritt. Die Umwandlung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt. Es wird abgesaugt und aus 120 ccm heißem Wasser umgelöst. Ausb. 1.3 g der Verbindung, die bei 87° zu erweichen beginnt, dann unter starker Wasserabgabe oberhalb 100° wiederum fest und glasartig wird und endlich zwischen 212° und 214° vollständig schmilzt (Literaturangabe Schmp. 212°).

In der Vakuumpistole verliert die Verbindung bei 60°, nachher bei 80° insgesamt 13.68% Wasser. Ber. für 4 Mol. Krystallwasser: 13.85%.

$[\alpha]_D^{25}$: $-1.99^\circ \times 10/0.1616 = -123.2^\circ$ (in Aceton für die wasserfreie Verbindung).

$[\alpha]_D^{25}$: $-1.99^\circ \times 10/0.1876 = -106.1^\circ$ (in Aceton für die wasserhaltige Verbindung).

Literaturangabe $[\alpha]_D^{25}$: -106.6° (in Aceton für die Verbindung mit 4 Mol. H_2O).

Sakuranetin (I).

0.3978 g Sakuranin werden mit 20 ccm 2.5-proz. Salzsäure 2¹/₂ Stdn. am Rückflußkühler gekocht, wobei das Aglykon teilweise krystallisiert, teilweise sich als Öl ausscheidet. Nach 12 Stdn. wird die Ausscheidung fest. Das Filtrat enthält nach der optischen Drehung berechnet 0.1328 g Glucose (Theorie 0.1376 g). Das rohe Aglykon wird in 3 ccm warmem Alkohol gelöst und 9 ccm warmes Wasser zugefügt. Nach dem Erkalten werden 0.2 g Krystalle erhalten. Sie schmelzen ab 70° unter starker Wasserabgabe, werden oberhalb 100° glasartig und schmelzen vollkommen bei 145—146°.

Beim Trocknen zunächst bei 60°, dann bei 80° in der Vakuumpistole verliert die Verbindung 5.93% Wasser. Ber. für $1H_2O$ 5.92%.

Dieselbe Verbindung entsteht bei der Hydrolyse des 4'-Methylnaringenin-glucosids-(2') (Chalkon-Form, III) mit verd. Salzsäure. Die auf diesem Weg erhaltenen Krystalle schmelzen nach Wasserabgabe endgültig bei 144—145°. Nach den Literaturangaben enthält das aus verd. Alkohol umgelöste Sakuranetin 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt unter Wasserabgabe bei 70°; endgültiger Schmp. 150°.

Mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin gibt unser Sakuranetin ein aus Alkohol schön krystallisierendes Diacetat vom Schmp. 98—99° nach Sintern bei 97° (Literaturangabe 97°).

5.520, 4.220 mg Sbst.: 4.480, 3.390 mg AgJ.

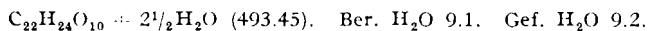
$C_{16}H_{14}O_6$ (286.27). Ber. $1CH_3O$ 10.84. Gef. CH_3O 10.72, 10.61.

Isosakuranetin-glucosid-(4') (Chalkon-Form, VII).

A) 3.35 g 4-[Tetraacetyl-glucosido]-phloracetophenon (1 Mol.) werden mit 3.3 ccm 96-proz. Alkohol verrieben und in Eiswasser gekühlt. Man gibt, ebenfalls unter Kühlung, 17 ccm 60-proz. Kalilauge zu, wobei Verseifung eintritt. Nach etwa 5 Min. wird das Gemisch mit 1.10 g (1 Mol. + 20%) Anisaldehyd und 6.7 ccm der obigen Kalilauge versetzt und 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, wobei die Farbe des Reaktionsgemischs von Hellgelb nach Hellrotbraun umschlägt unter geringer Trübung. Nach weiteren 24 Stdn. wird unter starker Kühlung mit Wasser auf das Doppelte verdünnt und unter weiterer Kühlung mit 10-proz. Salzsäure schwach angesäuert. Sofort beginnt eine starke Ausscheidung von gelben Nadeln. Nach 1—2-tägigem Stehenlassen werden diese abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet. Erhalten 1.85 g. Aus heißem Wasser lange, gelbe Nadeln, die bei 76—78° erweichen und gegen 105° stürmisch Wasser abgeben. Die Verbindung ist schwerer löslich als die bisher von uns dargestellten Abkömmlinge dieser Gruppe. Mit konz. Salzsäure lebhaft rote Färbung.

B) 5 g 4-[Tetraacetyl-glucosido]-phloracetophenon und 1.64 g Anisaldehyd ergeben 2.9 g des Chalkon-glucosids.

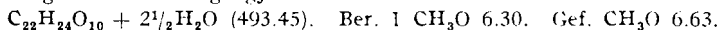
0.3094 g geben zunächst bei 78°, dann bei 100° in der Vakuumpistole getrocknet, 0.0285 g ab.



Die getrocknete Verbindung beginnt ab 125—130° zu erweichen, wird dann glasartig und schmilzt vollständig bei 173—175°.

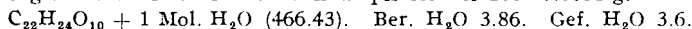
$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: $-0.64^\circ \times 5/0.0976 = -32.8^\circ$ (in Pyridin für die krystallwasserhaltige Verbindung).

7.680 mg Sbst.: 3.850 mg AgJ.

*p*-Isosakuranin = Isosakuranetin-glucosid-(7) (V).

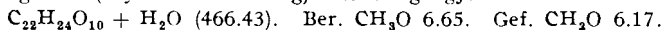
0.39 g Chalkon-glucosid VII und 1.2 g krystallwasserhaltiges Natriumacetat werden in 25 ccm warmem Wasser gelöst und 1 $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Die tiefgelbe Farbe der Lösung wird allmählich heller, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung farbloser Nadeln, die langsam zunimmt. Nach 24 Stdn. werden diese abgesaugt. Nach dem Umlösen aus 30—35 ccm heißem Alkohol + 30—35 ccm Wasser 0.25 g Nadeln mit etwas gelbem Stich vom Schmp. 214°, nach Erweichen zwischen 210.5—211.5°.

0.1056 g Sbst. verlieren in der Vakuumpistole bei 100° 0.0038 g.



$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: $-1.50^\circ \times 5/0.1022 = -73.4^\circ$ (in Pyridin für die krystallwasserhaltige Verbindung).

5.385 mg Sbst. (krystallwasserhaltig): 2.520 mg AgJ.



Die Pentaacetylverbindung des *p*-Isosakuranins wird bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin gewonnen. Aus heißem Alkohol farblose, durchsichtige, derbe Prismen, die bei 199° erweichen und bei 200.5—201° schmelzen.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: $-0.82 \times 5/0.0670 = -61.2^\circ$ (in Pyridin).

Isosakuranetin = 5,7-Dioxy-4'-methoxy-flavanon (IV).

0.305 g Isosakuranetin-glucosid-(4') (Chalkon-Form) werden mit 22 ccm 2-proz. Salzsäure 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Es erscheint ein Öl, das beim Erkalten langsam erstarrt, und aus der Mutterlauge scheiden sich schöne farblose Nadeln von Isosakuranetin aus. Das Rohprodukt, 0.122 g, wird aus 5 ccm Aceton + 5 ccm warmem Wasser umgelöst. Ein zweites Umkrystallisieren ergibt farblose Prismen, die bei 191° erweichen und bei 192—193° schmelzen (Literaturangabe 194—195° bzw. 193—194°).

5.000 mg Sbst.: 4.000 mg AgJ

$C_{16}H_{14}O_5$ (286.27). Ber. $1CH_3O$ 10.84. Gef. CH_3O 10.57.

Isosakuranetin-diacetat.

Die Verbindung wird durch Acetylierung des Isosakuranetins mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin erhalten. 2-maliges Umlösen aus heißem Alkohol ergibt farblose Nadelchen vom Schmp. 118° (Literaturangabe für „Triacetat“⁵⁾), das aber unbedingt ein Diacetat war, Schmp. 114—115°).

4.840 mg Sbst.: 3.050 mg AgJ.

$C_{20}H_{18}O_7$ (370.34). Ber. $1CH_3O$ 8.38. Gef. CH_3O 8.33.

4-Methyl-p-phlorrhizin (VIII).

1.0 g Isosakuranetin-glucosid-(4') (Chalkon-Form, VII) wird in 25 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und in Gegenwart von 0.1—0.2 g Palladiumkohle, die in 20 ccm Alkohol suspendiert und mit Wasserstoff gesättigt worden ist, hydriert. Die anfangs gelbe Lösung wird langsam farblos, und innerhalb 1 Stde. werden 48 ccm Wasserstoff aufgenommen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und in 23 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst. Beim Erkalten scheiden sich 0.65 g farblose, lange, seidenglänzende Nadeln aus. Ein zweites Umlösen aus heißem Wasser ergibt ein analysenreines Produkt. Die Krystalle erweichen in der Capillare ab 65° und schmelzen bei 69—70° in dem vorhandenen Krystallwasser, das gegen 110° entweicht.

0.2684 g verlieren in der Vakuumpistole zunächst bei 61°, dann bei 78° insgesamt 0.0204 g.

$C_{22}H_{26}O_{10} \cdot 2H_2O$. Ber. H_2O 7.4. Gef. H_2O 7.6.

Die getrocknete Verbindung erweicht gegen 110° und schmilzt vollständig zwischen 143—144°.

$[\alpha]_D^{25}$: $-1.12^\circ \times 5/0.1034 = -54.1^\circ$ (in Pyridin für die wasserfreie Verbindung).

7.070 mg Sbst. (wasserfrei): 3.650 mg AgJ.

$C_{22}H_{26}O_{10}$ (450.43). Ber. CH_3O 6.89. Gef. CH_3O 6.82.

4-Methyl-p-phlorrhizin-hexaacetat.

Die Verbindung wird bei der Acetylierung des 4-Methyl-p-phlorrhizins gewonnen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man derbe, glänzende, farblose Prismen. Die Krystallbildung erfolgt langsam, zunächst scheidet sich eine Gallerte aus, die nach einigen Tagen sich zu Krystallen umwandelt. Die Verbindung erweicht in der Capillare bei 138—139° und schmilzt bei 140—140.5°.

$[\alpha]_D^{25}$: $-0.38^\circ \times 5/0.0506 = -37.5^\circ$ (in Pyridin).

4-Methyl-phloretin (VIII, H statt $C_6H_{11}O_5$).

0.191 g trocknes 4-Methyl-*p*-phlorrhizin werden mit 20 ccm $1\frac{1}{2}$ -proz. Salzsäure rückfließend 3 Stdn. gekocht. Nach 24 Stdn. erscheinen lange, farblose Nadelchen (0.083 g). Sie werden aus 10 ccm warmem 50-proz. Methanol umgelöst, wobei 1—2 ccm lange Nadeln gewonnen werden. Sie erweichen ab $193-194^0$ und schmelzen bei 196^0 .

2.850 mg Sbst.: 2.350 mg AgJ.

$C_{16}H_{16}O_5$ (288.29). Ber. $1CH_3O$ 10.76. Gef. CH_3O 10.89.

Die Mutterlauge, aus welcher das rohe Aglykon auskristallisiert, enthält nach der polarimetrischen Bestimmung 0.0776 g Glucose (ber. 0.0764 g).

Der Széchényi-Gesellschaft sagen wir für die materielle Hilfe unseren besten Dank.

195. Walter Hückel und Walter Jahnentz: Die Assoziation von Pyrazol und Pyridazin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 30. Oktober 1942.)

Die Zusammenhänge zwischen Kohäsion und Konstitution geben noch manche Rätsel auf. Auffallende Besonderheiten zeigen sich schon beim Blick auf die Siedepunkte bei den stickstoffhaltigen Heterocyclen von aromatischem Charakter. Von diesen wurden in einer früheren Arbeit¹⁾ zunächst Fünfringe von aromatischem Charakter, vor allem Pyrazol, Imidazol und Methylimidazol näher untersucht, um möglicherweise Beziehungen zwischen Siedepunktanomalie und anderen Moleküleigenschaften aufzudecken. Für das Imidazol und 4-Methylimidazol gelang dies, da hier zweifellos Zusammenhänge bestehen zwischen dem abnorm hohen Siedepunkt, dem hohen Dipolmoment, der Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbindung und in einer besonderen Art zu assoziieren, die sich aus dem Verhalten der Lösungen zu erkennen gibt. Beim Pyrazol fehlte diese letztere Besonderheit, wodurch der Siedepunktunterschied von rund 70^0 gegenüber dem Imidazol seine Erklärung fand. Nicht geklärt worden war beim Pyrazol das im Vergleich zum Imidazol auffallend niedrige Dipolmoment, weil die Untersuchungen damals kurz vor ihrem beabsichtigten Abschluß abgebrochen werden mußten. In der vorliegenden Arbeit sollte vor allem das einen ungewöhnlich hohen Siedepunkt besitzende Pyridazin mit dem sechsgliedrigen aromatischen Ring, das ebenso wie das Pyrazol zwei benachbarte Stickstoffatome besitzt, untersucht werden. In der Reihe der aromatischen Sechsringe mit ein und zwei Stickstoffatomen fällt das Pyridazin durch seinen hohen Siedepunkt sofort auf:

Pyridin 116^0 ; Pyridazin 207^0 ; Pyrimidin 124^0 ; Pyrazin 121^0 .

Auch für die bicyclischen Heterocyclen vom Naphthalintypus gilt diese Ausnahmestellung des Sechsrings mit zwei benachbarten Stickstoffatomen. Chinolin 237^0 ; Isochinolin 242^0 ; Phthalazin $315-317^0$; Chinazolin 243^0 ; Chinoxalin 229.5^0 .

Während in der Reihe der heterocyclischen Fünfringe der Ring mit zwei Stickstoffatomen in 1.3-Stellung, der Imidazolring, den höchsten Siedepunkt

¹⁾ W. Hückel, J. Datow u. E. Simmersbach, Ztschr. physik. Chem. [A] **186**, 129, [1940].