

37. Über ein natürliches Vorkommen des 5-Oxyflavons

von P. Karrer und G. Schwab.

(13. III. 41.)

Der weisse, mehlartige Überzug, der Stengel und Blüten mancher Primelarten bedeckt, besteht nach *H. Müller*¹⁾ aus Flavon. Herr Prof. *A. Ernst*, Botanisches Institut der Universität Zürich, übergab uns ein solches, von *Primula imperialis* var. *gracilis* stammendes „Primel-Mehl“ zur Untersuchung; die aus Ost-Java stammende Primelart war in Zürich kultiviert worden.

Auch dieses Primelmehl bestand zur Hauptsache aus Flavon. Daneben enthielt es aber auch kleine Mengen von 5-Oxyflavon, einer Verbindung, die man bisher in der Natur nicht auffand. Die beiden Substanzen trennten wir chromatographisch.

5-Oxyflavon ist vor wenigen Jahren erstmals von *Sugasawa*²⁾ künstlich hergestellt worden. Er gab für die Verbindung den Schmelzpunkt 156—157° und eine dunkelrote Eisen(III)-chloridreaktion an. Beide Eigenschaften können wir für das aus dem Primelmehl isolierte 5-Oxyflavon bestätigen. Dieses bildet ein intensiv gelbes, auch in heissem Wasser sehr schwer lösliches Kaliumsalz. Das freie 5-Oxyflavon krystallisiert in langen feinen, ganz schwach gelblichen Nadeln.

Aufarbeitung des „Primelmehls“.

Der auf den Stengeln und Blütenständen der Primeln befindliche mehlartige Überzug liess sich grösstenteils durch Schütteln und Klopfen mechanisch entfernen. Den Rest haben wir durch Einlegen des Pflanzenmaterials in Äther während einer Stunde herausgelöst. Nach dem Verdunsten des Ätherextraktes wurde der Rückstand zusammen mit dem abgeklopften Primelmehl zuerst mit Petroläther, hierauf mit mittelsiedendem Ligroin extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten schieden sich nach starkem Einengen der Lösung mehrere Krystallfraktionen aus, von denen wir 4 gesondert abtrennten. Sie bestehen alle zur Hauptsache aus Flavon und enthielten ausserdem etwas 5-Oxyflavon.

Zur Trennung dieser Substanzen und Abscheidung der Verunreinigungen wurden die Rohkrystallivate in Benzol gelöst und in einer Säule von Aluminiumoxyd chromatographiert. Zur Entwicklung des Chromatogramms diente Benzol. Flavon haftet an Aluminiumoxyd sehr wenig und wird daher im wesentlichen in das Filtrat gewaschen. Aus dem Benzolfiltrat liess es sich nach Abdampfen

¹⁾ Soc. 107, 872 (1915).

²⁾ Soc. 1934, 1483.

des Benzols und Umkristallisieren aus Petroläther in farblosen Nadeln vom Smp. 97—99° leicht isolieren.

$C_{15}H_{10}O_2$ Ber. C 81,08 H 4,54%
Gef. „ 81,26 „ 4,44%

In der Aluminiumoxyd-Adsorptionssäule fand sich zuoberst eine dunkel gefärbte, kurze Schicht, die Verunreinigungen enthielt und verworfen wurde, auf diese folgte eine kurze rote Zone und unterhalb letzterer lag eine längere gelbe Schicht, die den gelben Aluminiumlack eines Oxyflavons enthielt. Diese gelbe Schicht wanderte auch bei längerem Durchwaschen mit Benzol nicht.

Die gelbe Adsorptionszone liess sich durch kurzes Aufkochen mit Salzsäure-haltigem Aceton eluieren. Nach dem Verdampfen des Acetonextraktes blieb ein gelbgrünlich aussehender Rückstand zurück, der mit angesäuertem Wasser gewaschen, getrocknet und hierauf aus Ligroin umkristallisiert wurde. Nach zweimaliger Krystallisation aus Ligroin lag der Schmelzpunkt konstant bei 157°. Die Verbindung bildet sehr schwach gelbliche, feine Nadelchen. Ihre alkoholische Lösung zeigt bei Zusatz von Eisen(III)-chlorid eine tief purpurrote Färbung. Diese Eigenschaften sowie die Analyse beweisen, dass es sich um das 5-Oxyflavon handelt.

$C_{15}H_{10}O_3$ Ber. C 75,63 H 4,24%
Gef. „ 75,41 „ 4,47%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

38. *d,l-5,7-Diäthyl-tocol, ein weiteres Homologes des α -Tocopherols*
von P. Karrer und R. Schläpfer.

(13. III. 41.)

Unter den verschiedenen Homologen der Tocopherole, die wir bisher hergestellt haben¹⁾, findet sich keines, das im Benzolkern nur Äthylreste enthält. Es war von einem Interesse, festzustellen, ob eine solche Verbindung, die also keine Methylgruppen im aromatischen Kern führt, gute Vitamin-E-Wirkung aufweist. In der Lactoflavinreihe ergibt der Ersatz beider Methyl- durch Äthylreste eine biologisch inaktive Substanz.

Die neue Verbindung, die wir zur Abklärung dieser Frage herstellten, ist das *d,l-5,7-Diäthyl-tocol* (Formel V). Die Synthese erfolgte in der durch die nachstehenden Formelbilder erläuterten Weise:

¹⁾ Vgl. Helv. **21**, 1234, 1622 (1938); **22**, 260, 334, 654, 661, 1139, 1287 (1939); **23**, 455, 581, 1126 (1940).