

**248. Burckhardt Helperich und Herbert Collatz:  
Halohydrine der Gentiobiose und Glucose.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]  
(Eingegangen am 26. Juni 1928.)

Von Disacchariden gibt es bisher nur wenige Halohydrine<sup>1)</sup>, wenn man von den Aceto-halogenzuckern der reduzierenden Disaccharide absieht, die ihr Halogenatom am 1-Kohlenstoffatom tragen. Und doch haben solche Halohydrine sicher ihre Bedeutung als Zwischensubstanzen bei Laboratoriums-Synthesen von Disaccharid-anhydriden<sup>1)</sup> und neuerdings auch für die Gewinnung von ungesättigten Derivaten, ganz so wie bei der Glucose<sup>2)</sup>.

Ein 6'-Bromhydrin der Gentiobiose und seine Derivate sind durch die Synthese der Gentiobiose<sup>3)</sup> zugänglich geworden. Kuppelt man 1,2,3,4- $\beta$ -Tetracetyl-*d*-glucose<sup>4)</sup> (I) mit Aceto-dibromglucose<sup>5)</sup> (II) (statt mit Aceto-bromglucose), so läßt sich leicht und in erträglicher Ausbeute ein Heptacetyl-6'-bromhydrin der Gentiobiose gewinnen.

Auch die Verseifung dieser Acetylverbindung zum freien 6'-Bromhydrin der Gentiobiose (III) gelingt. Nur muß die bei reduzierenden Zuckern schon so oft erprobte Verseifungsmethode nach Zemplén<sup>6)</sup> etwas abgeändert werden, da das nach dieser Methode neben dem Zucker vorhandene Natriumacetat die Krystallisation des Zuckers auch aus organischen Lösungsmitteln in unserem Falle verhinderte. Arbeitet man aber mit titrierter Natriummethylat-Lösung und gibt nach beendeter Reaktion die berechnete Menge auf die Methylat-Lösung eingestellte Schwefelsäure (eher eine Spur weniger) zu, so läßt sich das so entstehende Natriumsulfat als in organischen Lösungsmitteln unlöslich besser und vollständiger als Natriumacetat von dem Zucker trennen.

Aus der Acetyl-Verbindung des Bromhydrins läßt sich leicht eine Aceto-dibromgentiobiose gewinnen (IV), aus dieser ebenso ein  $\beta$ -Hexacetyl-gentiobiose-6'-bromhydrin (V).

Die Herstellung der entsprechenden Derivate des Jodhydrins wird kaum Schwierigkeiten machen, da der Umsatz von Bromiden mit Jodnatrium in Aceton auch in der Zucker-Gruppe sehr glatt geht<sup>7)</sup>.

Zum Vergleich mit diesen Gentiobiose-Derivaten und um ihre Reaktionen an billigerem Material vorzubereiten, sind noch einige Glucose-halohydrine (VI, VII, VIII, IX) hergestellt worden.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die zu dieser Arbeit gewährte Unterstützung zu danken.

1) P. Karrer, F. Widmer, A. P. Smirnoff, *Helv. chim. Acta* **4**, 796 [1921].

2) B. Helperich, *Ztschr. angew. Chem.* [1928].

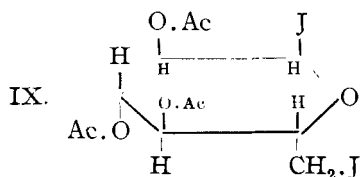
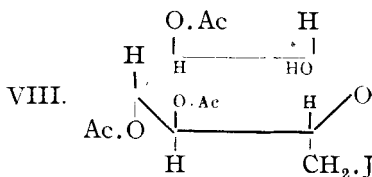
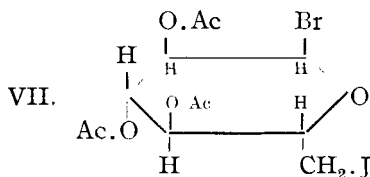
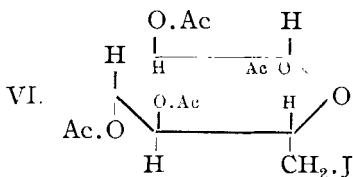
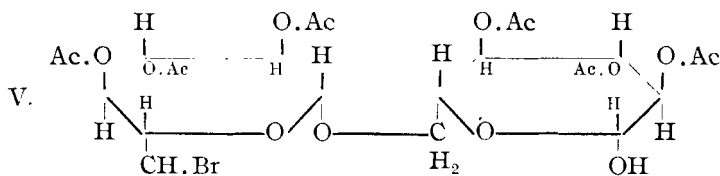
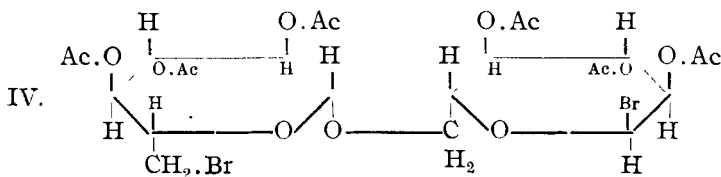
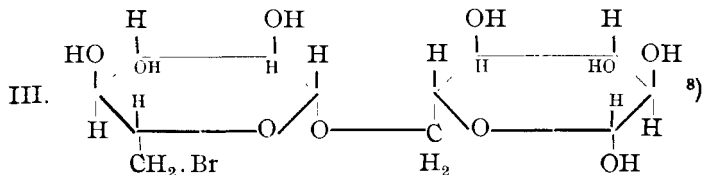
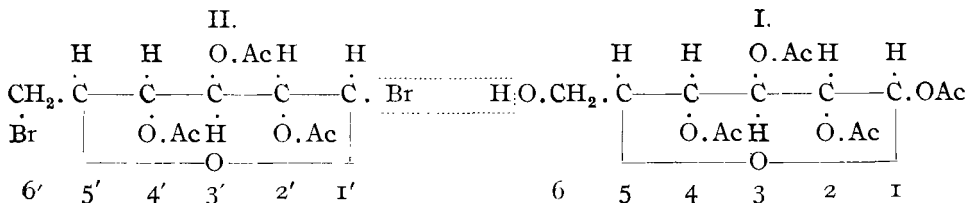
3) B. Helperich und W. Klein, *A.* **450**, 225 [1926].

4) B. Helperich und W. Klein, *A.* **450**, 222 [1926].

5) E. Fischer und Armstrong, *B.* **35**, 833 [1902].

6) G. Zemplén, *B.* **59**, 1258 [1926].

7) Irvine und Oldham, *Journ. chem. Soc. London* **127**, 2734 [1925]; s. a. diese Arbeit, exp. Teil.



**Beschreibung der Versuche.**

**Heptacetyl-gentiobiose-6'-bromhydrin.**

27 g Aceto-dibromglucose<sup>9)</sup> (1 mol.) und 81 g Tetracetyl-glucose<sup>10)</sup> (ca. 4 Mol.) werden in 250 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit

<sup>8)</sup> Für die Formeln III bis IX ist der von Haworth, *Helv. chim. Acta* **9**, 539 [1928], gemachte stereochemische Vorschlag durchgeführt.

<sup>9)</sup> E. Fischer, *Armstrong*, *B.* **35**, 833 [1902].

<sup>10)</sup> B. Helferich, *W. Klein*, *A.* **450**, 219 [1926].

22 g Silberoxyd<sup>10</sup>) geschüttelt, bis in der Lösung mit Silbernitrat kein leicht abspaltbares Brom mehr nachzuweisen ist (ca. 6 Stdn.). Dann wird mit Kieselgur geklärt, das Filtrat unter vermindertem Druck zum farblosen, zähen Sirup eingedampft und dieser in 500 ccm heißem denaturiertem Alkohol (gewöhnl. Alkohol + 1% Petroläther) gelöst. Beim Erkalten krystallisieren 9.5 g, d. i. 21.8% d. Th., des Gentiobiose-Derivates aus. Aus dem Filtrat können durch Eindampfen unter vermindertem Druck zur Trockne, Aufnehmen mit Äther und vorsichtigen Zusatz von Petroläther fast 75% der angewandten Tetracetyl-glucose wiedergewonnen werden. Zur Analyse wurde das Heptacetyl-gentiobiose-6'-bromhydrin aus etwa 200 Th. denat. Alkohol (s. o.) umkrystallisiert. Es schmilzt bei 240°, korr.

0.1319 g Sbst.: 0.2166 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 0.1495 g Sbst.: 0.0405 g AgBr.  
C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>O<sub>17</sub>Br (699.33). Ber. C 44.63, H 5.05, Br 11.43. Gef. C 44.80, H 5.21, Br 11.53.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+0.25^0 \times 4.1792}{0.3332 \times 1.456 \times 1} = +2.15^0,$$

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+0.22^0 \times 2.7986}{0.1839 \times 1.46 \times 1} = +2.38^0.$$

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, nur wenig schwerer in Aceton, ziemlich leicht in Essigester, recht schwer in Alkohol, Äther, sehr schwer in Petroläther. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser reduziert die Substanz, ähnlich wie Aceto-dibromglucose, Fehlingsche Lösung praktisch nicht.

#### Gentiobiose-6'-bromhydrin (III).

1 g Natrium wird in 50 ccm absol. Methanol gelöst und der Gehalt an Natriummethylat durch Titration mit *n*-Schwefelsäure (Verdünnen mit Wasser, Phenol-phthalein) bestimmt. Von dieser Methylat-Lösung wurden 5.0 ccm zu einer Lösung von 1 g der Heptacetyl-brom-Verbindung in 7.5 ccm absol. Chloroform, beides in Kältemischung gekühlt, zugegeben und bei -20° 20–30 Min. aufbewahrt, bis die Lösung gelatinös erstarrt. Dann wird die genau auf die 5.0 ccm Methylat-Lösung berechnete Menge *n*-Schwefelsäure zugegeben (eiskalt), die wäßrig-alkoholische Schicht von dem Chloroform getrennt und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 12 ccm absol. Methanol ausgezogen und die Lösung vom zurückbleibenden Natriumsulfat abfiltriert. Nach einiger Zeit krystallisiert das Gentiobiose-6'-bromhydrin in großen, zu Drusen vereinigten Prismen aus. Die Ausbeute an diesem schon recht reinen Produkt beträgt 0.45 g oder ca. 78% d. Th. Sollte die Substanz nicht aschefrei sein, so wird sie in Wasser aufgelöst, diese Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Sirup wieder mit absol. Methanol aufgenommen und nochmals nach dem Filtrieren bis zur Auskrystallisation bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt.

Die Substanz sintert im Röhrchen bei etwa 100° und schmilzt bei 125 bis 130° unt. Zers.; bei etwa 150° tritt Verkohlung ein. Zur Analyse wird die Substanz bei 12 mm Druck über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Zimmer-Temperatur getrocknet. Der dabei langsam, im Verlauf einer Woche, eintretende Gewichtsverlust läßt auf einen Gehalt an Krystall-Flüssigkeit schließen:

0.1203 g Sbst.: 0.1562 g CO<sub>2</sub>, 0.0629 g H<sub>2</sub>O. — 0.0965 g Sbst.: 0.0445 g AgBr.  
C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>Br (405.15). Ber. C 35.56, H 5.23, Br 19.73. Gef. C 35.42, H 5.85, Br 19.62.

Die wäßrige Lösung der Substanz dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nicht merklich. Erst bei Zusatz von Borax wird eine Drehung meßbar: 0.1278 g Sbst. und 0.1012 g wasser-freier Borax, in 3.0296 g Wasser gelöst, gaben im 1-dm-Rohr  $-0.54^{\circ}$  (D-Licht,  $18^{\circ}$ );  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -12.8^{\circ}$ .

Die Substanz ist hygroskopisch und zerfließt an der Luft. Etwas löslich ist sie in warmem Alkohol und in warmem Methanol; in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer bis unlöslich. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze.

#### Aceto-dibromgentiobiose (IV).

1 g Heptacetyl-gentiobiose-6'-bromhydrin wird in 7.5 ccm absol. Chloroform gelöst und bei  $0^{\circ}$  mit 2.5 ccm einer ebenso kalten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (bei  $0^{\circ}$  gesättigt) versetzt. Nach 2-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wird mit der gleichen Menge Chloroform verdünnt, auf ca. 40 ccm Eiswasser gegossen und die Chloroform-Lösung nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und nach kurzem Trocknen mit Chlorcalcium unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der sirupöse Rückstand wird in 10 ccm Chloroform aufgenommen und nach und nach mit im ganzen 40 ccm Petroläther versetzt. Dabei krystallisiert das Dibromid in feinen Nadeln aus. Ausbeute 0.55 g, d. i. ca. 53% d. Th.

Die Substanz schmilzt bei etwa  $193^{\circ}$  unter Zersetzung. Die nochmals umkrystallisierte Substanz ergab die folgenden Zahlen:

0.1119 g Sbst.: 0.1634 g  $\text{CO}_2$ , 0.0470 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1391 g Sbst.: 0.0729 g AgBr.  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{15}\text{Br}_2$  (720.22). Ber. C 40.00, H 4.5, Br 22.19. Gef. C 39.84, H 4.7, Br 22.30.

Die Drehung wurde in Chloroform-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{+3.25^{\circ} \times 5.0468}{0.1046 \times 1.45 \times 1} = +108.1^{\circ},$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{21} = \frac{+3.88^{\circ} \times 5.8293}{0.1424 \times 1.45 \times 1} = +109.5^{\circ}.$$

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, heißem Alkohol, heißem Essigester, schwer in Äther, so gut wie garnicht in Petroläther. Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert.

#### Hexacetyl-gentiobiose-6'-bromhydrin (V).

0.7 g Aceto-dibromgentiobiose werden in 100 ccm gewöhnl. Aceton und 3 ccm Wasser mit 0.5 g frisch bereitetem Silbercarbonat 3 Stdn. geschüttelt, bis kein leicht abspaltbares Brom mehr nachzuweisen ist, und das Filtrat von den Silbersalzen unter vermindertem Druck eingedampft. Der teilweise krystalline Rückstand wird in 50 ccm heißem Aceton gelöst und unter Umschütteln mit 150 ccm Petroläther versetzt. Dabei krystallisiert die Substanz in zu Sternen vereinigten Nadeln aus. Ausbeute 0.6 g, d. i. 93% d. Th. Die Verbindung schmilzt bei  $264^{\circ}$ , korr.

Trotz mehrmaligen Umkrystallisierens ergab die Analyse keine gut stimmenden Zahlen:

0.0944 g Sbst.: 0.1533 g  $\text{CO}_2$ , 0.0451 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1302 g Sbst.: 0.0364 g AgBr.  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_{16}\text{Br}$  (657.30). Ber. C 43.83, H 5.06, Br 12.16. Gef. C 44.45, H 5.30, Br 11.90.

Die Drehung wurde in Pyridin-Lösung bestimmt. Die Substanz zeigt Mutarotation, die in den ersten Minuten nach der Auflösung sehr stark ist.

Der Anfangswert liegt (nach Extrapolation) im Negativen.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.20^0 \times 3.8864}{0.0786 \times 0.99 \times 1} = +9.99^0 \text{ (20 Min. nach der Auflösung).}$$

Nach 24 Stdn. war  $[\alpha]_D^{18} = +41.45^0$ .

Eine zweite Bestimmung mit ähnlicher Konzentration ergab als ersten beobachteten Wert  $[\alpha]_D^{23} = +3.54^0$  (13 Min. nach der Auflösung), als Endwert  $[\alpha]_D^{23} = +40.97^0$ .

Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, etwas weniger leicht in Chloroform und Aceton. Schwerer löslich ist sie in Essigester, in Alkohol und in Äther, so gut wie unlöslich in Petroläther. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze.

#### $\beta$ -Tetracetyl-glucose-6-jodhydrin (VI).

15 g  $\beta$ -Tetracetyl-glucose-6-bromhydrin<sup>11)</sup> werden im Einschlußrohr in 45 ccm gewöhnl. Aceton mit 15 g wasser-freiem, gepulvertem Jodnatrium 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der zurückbleibende Krystallbrei mit Wasser verrieben und so lange mit Wasser gewaschen, bis kein Halogensnatrium mehr nachweisbar ist, und schließlich aus 120 ccm heißem denaturiertem (s. o.) Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt bei 152°, korrl. Ausbeute: 14.5 g, d. i. 87% der Theorie.

0.1649 g Sbst.: 0.2231 g CO<sub>2</sub>, 0.0662 g H<sub>2</sub>O. — 0.1620 g Sbst.: 0.0830 g AgJ.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>J (458.14). Ber. C 36.68, H 4.18, J 27.70. Gef. C 36.91, H 4.49, J 27.69.

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+2.19^0 \times 1.8068}{0.2992 \times 1.45 \times 1} = +9.12^0,$$

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+2.54^0 \times 1.8492}{0.3468 \times 1.45 \times 1} = +9.34^0.$$

Die Substanz löst sich in Chloroform, Aceton, Essigester, Benzol und Eisessig leicht, schwerer in Äther, noch schwerer in Alkohol, so gut wie gar nicht in Petroläther. In Aceton gibt sie auch beim kurzen Kochen mit Silbernitrat keine Fällung von Bromsilber. Sie reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen.

#### Triacetyl-glucose-1-brom-6-jodhydrin (VII).

Eine eiskalte Lösung von 8 g  $\beta$ -Tetracetyl-glucose-6-jodhydrin in 40 ccm absol. Chloroform wird mit 20 ccm einer eiskalten Lösung von Bromwasserstoff in Eiseessig (bei 0° gesättigt) vermischt und 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Dann wird die Lösung mit etwa der gleichen Menge Chloroform verdünnt, auf etwa 250 ccm Eiswasser gegossen und die abgehobene Chloroform-Schicht nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und kurzem Trocknen mit Chlorcalcium unter vermindertem Druck eingedampft. Der z. T. krystalline Rückstand wird aus 120 ccm warmem Eisessig umkrystallisiert und die Substanz so in farblosen Nadelchen in einer Ausbeute von 5 g, d. i. ca. 60% d. Th., erhalten. Die reine Substanz schmilzt, je nach der Dauer des Anheizens, zwischen 168° und 177° unt. Zers. und Entwicklung von Joddämpfen.

0.0680 g Sbst.: 0.0750 g CO<sub>2</sub>, 0.0226 g H<sub>2</sub>O. — 0.1013 g Sbst.: 0.0896 g AgBr + AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>BrJ (479.03). Ber. C 30.07, H 3.37, Br 16.68, J 26.49.

Gef. „ 30.09, „ 3.72, „ 16.73, „ 26.56.

<sup>11)</sup> E. Fischer und Mitarbeiter, B. 53, 873 [1920].

(Brom und Jod wurden aus der Summe der Silbersalze nach dem Verhältnis der Atomgewichte berechnet.)

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+25.31^0 \times 1.7385}{0.1696 \times 1.45 \times 1} = +178.9^0,$$

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+21.32^0 \times 1.6282}{0.1347 \times 1.45 \times 1} = +177.7^0.$$

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, schwerer in Äther, Alkohol und Essigester, so gut wie unlöslich in Petroläther. Fehlingsche Lösung reduziert sie erst nach längerem Kochen schwach.

#### $\beta$ -Triacetyl-glucose-6-jodhydrin (VIII).

Ein Gemisch von 4 g Triacetyl-glucose-1-brom-6-jodhydrin, 100 ccm gewöhnl. Aceton und 3 g frisch hergestelltem Silbercarbonat wird 5 Stdn. geschüttelt. Dabei geht die Dihalogenverbindung nach und nach in Lösung unter Abscheidung von Bromsilber. Nach Beendigung der Reaktion wird das Filtrat von den Silbersalzen unter vermindertem Druck eingedampft und der z. T. schon krystalline Rückstand durch Aufnehmen in 30 ccm Chloroform und vorsichtiges Fällen mit 100 ccm Petroläther umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 2.75 g, d. i. ca. 79% d. Th. Die reine Substanz schmilzt bei 159–160<sup>0</sup>, korr.

4.489 mg Sbst.: 5.71 mg CO<sub>2</sub>, 1.68 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1724 g Sbst.: 0.0978 g AgJ.  
C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>J (416.12). Ber. C 34.62, H 4.12, J 30.50. Gef. C 34.70, H 4.19, J 30.66.

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+1.90^0 \times 3.0620}{0.1245 \times 1.45 \times 1} = +32.23^0.$$

Die Drehung steigt allmählich. Nach 6 Tagen war  $[\alpha]_D^{21}$  bis auf +81.25<sup>0</sup> gestiegen, Konstanz war noch nicht erreicht. Eine zweite Bestimmung ergab den Anfangswert:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+2.48^0 \times 1.8962}{0.1038 \times 1.45 \times 1} = +31.25^0.$$

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und warmem Äther, schwer in Petroläther. Sie reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen.

#### Aceto-1.6-dijodglucose (IX).

Eine Lösung von 2 g  $\beta$ -Tetracetyl-glucose-6-jodhydrin in 10 ccm absol. Chloroform wird bei 0<sup>0</sup> mit 5 ccm einer eiskalten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig (bei 0<sup>0</sup> gesättigt) vermischt und 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Dann wird die Lösung mit etwa der gleichen Menge Chloroform verdünnt, in Eiswasser gegossen und die abgehobene Chloroform-Schicht nach mehrmaligem Waschen mit Eiswasser und nach kurzem Trocknen mit Chlorcalcium unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der krystalline Rückstand wird aus 35 ccm heißem Essigester umkrystallisiert. Die Aceto-dijodglucose entsteht so in Form farbloser Nadeln in einer Ausbeute von 1.5 g, d. i. ca. 65% d. Th. Im Röhrchen erhitzt, färbt sich die Substanz gegen 130<sup>0</sup> dunkel und zersetzt sich gegen 150<sup>0</sup> unter Entwicklung von Joddämpfen.

0.1550 g Sbst.: 0.1562 g CO<sub>2</sub>, 0.0430 g H<sub>2</sub>O. — 0.1086 g Sbst.: 0.0967 g AgJ.  
C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>J<sub>2</sub> (526.03). Ber. C 27.39, H 3.07, J 48.26. Gef. C 27.49, H 3.10, J 48.13.

Die Drehung wurde in Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+12.88^{\circ} \times 2.4510}{0.1062 \times 1.45 \times 1} = +205.0^{\circ},$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{21} = \frac{+14.62^{\circ} \times 2.0704}{0.1014 \times 1.45 \times 1} = +205.9^{\circ}.$$

Aceto-dijodglucose löst sich in Chloroform leicht, etwas schwerer in Aceton, in heißem Alkohol und in heißem Essigester. Recht schwer löslich ist sie in Äther und so gut wie unlöslich in Petroläther. Sie reduziert Fehling'sche Lösung nicht. Die Aceton-Lösung gibt mit Silbernitrat eine Fällung von Jodsilber.

### 249. Yasuhiko Asahina und Mototaro Inubuse: Über die Reduktion der Flavon- und Flavanon-Derivate (III. Mitteilung über die Flavanon-glucoside).

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

(Eingegangen am 29. Juni 1928.)

Wenn man das Hesperidin, wie auch das Hesperetin, mit Wasser und Natrium-amalgam erhitzt, die orangefarbene Lösung filtriert und Salzsäure hinzufügt, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich in Alkohol mit prachtvoll rotvioletter Farbe löst. Die Natur dieser von Tiemann und Will<sup>1)</sup> aufgefundenen Reaktion ist bis heute unaufgeklärt geblieben. Später hatte Will<sup>2)</sup> eine ähnliche Farbstoffbildung bei Naringin und Naringenin beobachtet. Kürzlich haben wir<sup>3)</sup> nun festgestellt, daß Naringenin, Hesperetin und Sakuranetin Flavanon-Derivate sind und die Bildung der roten Farbstoffe bei der Reduktion eine charakteristische Eigenschaft der Oxy- und Methoxy-flavanone ist<sup>4)</sup>.

Diese Farbstoffe aus Flavanon-Derivaten erwiesen sich als chlorhaltig und verhielten sich den Anthocyanidin-Salzen sehr ähnlich. Wir haben deshalb versucht zu prüfen, ob sich ein Flavon-Derivat durch Reduktion in eine Benzopyrylium-Verbindung überführen läßt. Wenn man das Apigenin nach Willstätter und Mallison<sup>5)</sup> mit Magnesium und Salzsäure behandelt, so erhält man eine höchstens orangefarbene Lösung; wenn man es dagegen in alkalischer Lösung mit Natrium-amalgam bei gelinder Wärme behandelt, so ergibt sich eine schmutzig orangerote Lösung, aus der sich beim Ansäuern mit Salzsäure ein tieferer Farbstoff abscheidet. Der Zusammensetzung nach dürfte der Farbstoff wohl ein dem Apigenin entsprechendes Flavylum-salz, das Apigenidinchlorid, sein. Seine Eigenschaften stimmen aber noch nicht ganz mit der des synthetischen Apigenidinchlorids von Pratt und Robinson<sup>6)</sup> überein. Diese Umwand-

<sup>1)</sup> B. 14, 951 [1881].

<sup>2)</sup> B. 18, 1311 [1885].

<sup>3)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan 1927, 133; C. 1928, I 1672; Journ. pharmac. Soc. Japan 1928, 29.

<sup>4)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan 1928, 35.

<sup>5)</sup> Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. 29, 775 [1914].

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 1128.