

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].

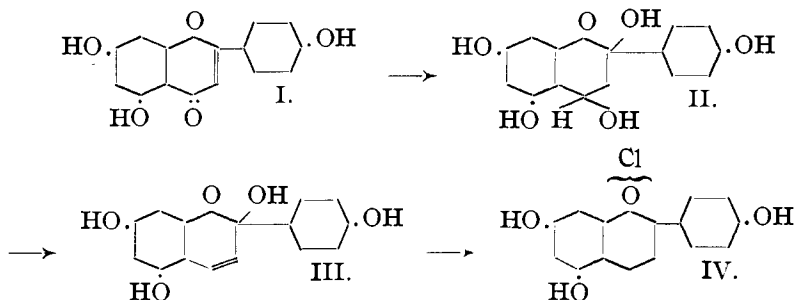
<sup>3)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan 1927, 133; C. 1928, I 1672; Journ. pharmac. Soc. Japan 1928, 29.

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

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

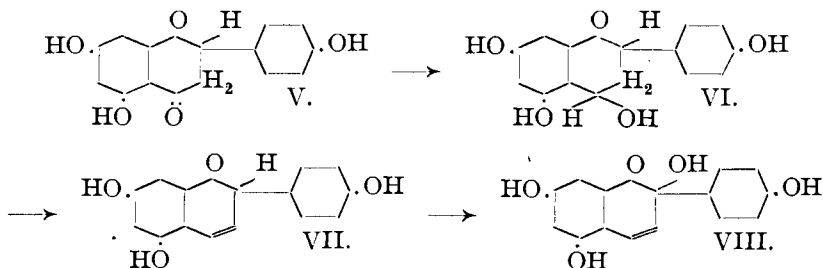
<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 1128.

lung des Apigenins in die Flavyliumverbindung läßt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:



Das Apigenin (I) wird zunächst unter gleichzeitiger Hydratation zu II reduziert und die daraus durch Wasser-Abspaltung entstehende Carbinolbase (III), die sich nicht in reinem Zustand isolieren ließ, geht dann durch Einwirkung von Salzsäure unter Umlagerung in ein Flavyliumsalz, das Apigenidinchlorid (IV), über.

Durch analytische, wie auch durch spektrochemische Untersuchungen ließ sich nun zeigen, daß der rote Farbstoff aus Apigenin mit dem aus Naringenin identisch ist, und daß man die Farbstoffe aus Sakuranetin und Hesperetin auch in dieselbe Gruppe einzureihen hat. Im ersten Augenblick war es uns ziemlich schwer verständlich, daß ein Flavon und ein um zwei Wasserstoffatome reicheres Flavanon ein und dasselbe Flavyliumsalz geben. Wenn man aber berücksichtigt, daß nach Bülow und dessen Mitarbeitern<sup>7)</sup> 2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-benzopyran in feuchtem Zustande leicht oxydabel und auch die Leukobase 2-Phenyl-7-oxy-benzopyran sehr unbeständig ist und leicht in die Carbinolbase übergeht, so läßt sich die Überführung des Flavanon-Derivats in das Flavyliumsalz durch das folgende Schema ausdrücken:



Das Naringenin (V) wird also zunächst zu VI reduziert, welches dann durch Wasser-Abspaltung in die Leukobase VII übergeht. Die letztere dürfte wohl leicht oxydabel sein und schon durch den Luft-Sauerstoff zur Carbinolbase VIII oxydiert werden, die ihrerseits schließlich durch Salzsäure unter Umlagerung das Flavyliumsalz IV liefert.

Da Quercetin bei der Behandlung mit Natrium-amalgam keine Substanz gibt, die beim Ansäuern mit Salzsäure in den roten Farbstoff übergeht, so unterscheiden sich die drei Körperklassen: Flavanon, Flavon und Fla-

<sup>7)</sup> B. **34**, 1782, 3889 [1901].

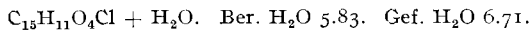
vonol in bezug auf das Verhalten gegen Reduktionsmittel scharf von einander. Die Oxy-flavonole werden nur durch Salzsäure und Magnesium, die Oxy-flavone nur durch Natrium-amalgam und die Oxy-flavanone endlich sowohl durch saure als auch durch alkalische Reduktionsmittel in die roten Flavylumsalze übergeführt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Reduktion von Apigenin.

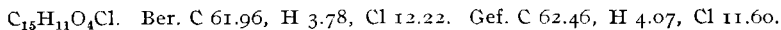
1 g reines Apigenin wurde in 30 ccm Wasser suspendiert, gelinde erwärmt (nicht über 50<sup>o</sup>!) und mit 30 g Natrium-amalgam (ca. 3-proz.) in mehreren Portionen versetzt. Nach etwa 7-stdg. Digerieren wurde die Lösung abfiltriert und mit Salzsäure stark angesäuert, wobei sich ein dunkelroter Niederschlag ausschied. Das Produkt wurde über Nacht stehen gelassen und dann abfiltriert. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther wurde der Farbstoff gereinigt. Er bildet dunkelrote, mikroskopische Nadeln, die beim Erhitzen auch auf 300<sup>o</sup> nicht schmelzen. In Wasser, Salzsäure und Äther ist er unlöslich, in Alkohol dagegen mit gelbstichig roter Farbe sehr leicht löslich. Auf Zusatz von Natriumacetat, Alkali oder Ammoniak schlägt die Farbe der alkoholischen Lösung in weinrot um. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser und Versetzen mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure wurde keine Fluorescenz beobachtet. Die Ausbeute an der ganz reinen Substanz betrug ca. 0.2 g.

0.1191 g Stbst. (einige Zeit im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt) verloren im Toluol-Bade 0.0080 g an Gewicht.



Diese Substanz dürfte wohl noch mehr Wasser enthalten, aber schon im Exsiccator einen Teil davon abgeben haben.

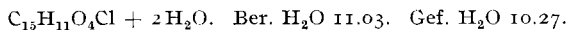
0.0549 g wasser-freie Stbst.: 0.1257 g CO<sub>2</sub>, 0.0200 g H<sub>2</sub>O. — 0.1286 g wasser-freie Stbst.: 0.0603 g AgCl (nach Carius).



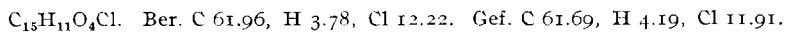
#### Reduktion von Naringenin.

1 g reines Naringenin wurde in ganz gleicher Weise wie das Apigenin reduziert und verarbeitet. Die gereinigte Substanz bildet dunkelrote, mikroskopische Nadeln, die auch bei 300<sup>o</sup> noch nicht schmelzen. In Wasser, Salzsäure und Äther ist sie unlöslich. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich; die gelbstichig rote Lösung wird auf Zusatz von Natriumacetat, Ätzkali oder Ammoniak weinrot. Eine sehr verdünnte Lösung in Wasser fluoresciert auf Zusatz von Schwefelsäure nicht. Ausbeute an der gereinigten Substanz ca. 0.2 g.

0.0779 g luft-trockne Stbst. verloren im Toluol-Bade 0.0080 g an Gewicht.



0.0509 g getrocknete Stbst.: 0.1151 g CO<sub>2</sub>, 0.0191 g H<sub>2</sub>O. — 0.1007 g getrocknete Stbst.: 0.0485 g AgCl.



#### Reduktion von Sakuranetin.

1 g Sakuranetin liefert bei gleicher Behandlung ca. 0.2 g eines ganz reinen, roten Farbstoffs. Der letztere bildet dunkelrote, mikroskopische Nadeln, die bei 236—237<sup>o</sup> unt. Zers. schmelzen. Er ist in Wasser, Salzsäure

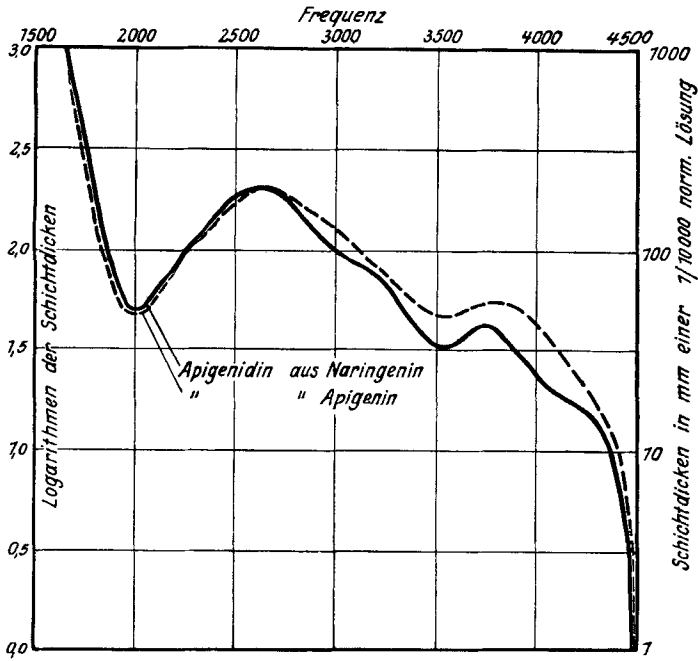


Fig. 1.

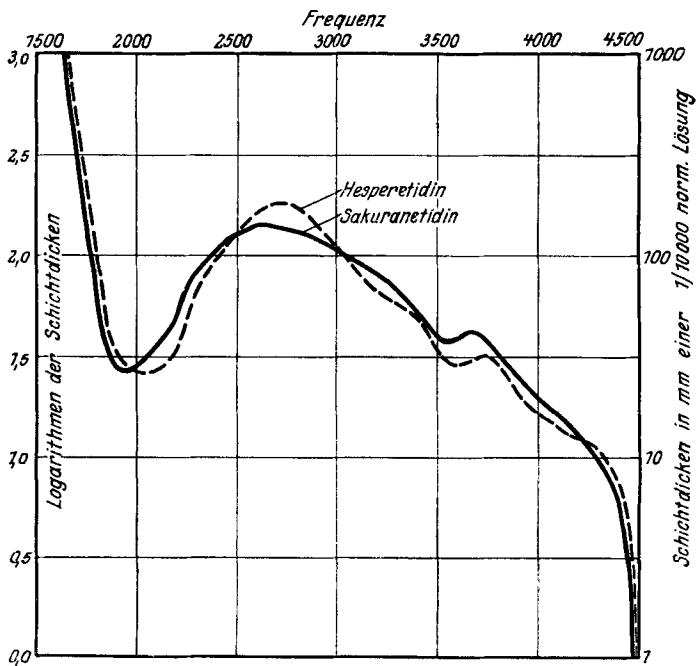
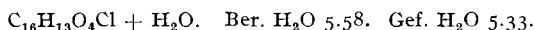


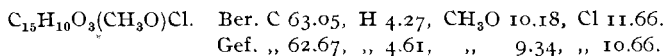
Fig. 2.

und Äther unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung ist purpurrot gefärbt, die Farbe schlägt aber auf Zusatz von Natriumacetat in ein dunkles Weinrot um, das dann weiterhin auf Zusatz von Alkali in dunkelviolettblau übergeht.

0.0710 g luft-trockne Sbst. verloren beim Trocknen im Toluol-Bade 0.0039 g an Gewicht.



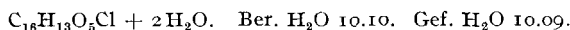
0.0463 g getrocknete Sbst.: 0.1064 g  $\text{CO}_2$ , 0.0191 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1174 g getrocknete Sbst.: 0.0830 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1264 g getrocknete Sbst.: 0.0536 g AgCl (nach Carius).



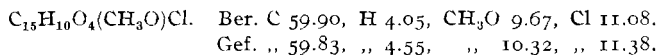
#### Reduktion von Hesperitin.

1 g Hesperitin ergab, analog wie das Naringenin behandelt, 0.22 g eines Farbstoffs, der gereinigt dunkelrote, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 231—232° (unt. Zers.) bildete. Er ist in Wasser, Salzsäure und Äther unlöslich, löst sich aber in Alkohol mit gelbstichig roter Farbe leicht auf. Die Lösung wird auf Zusatz von Natriumacetat oder Alkali orangegelb gefärbt, während mit Ammoniak keine auffallende Veränderung eintritt.

0.2696 g luft-trockne Sbst. verloren im Toluol-Bade 0.0272 g.



0.0516 g getrocknete Sbst.: 0.1132 g  $\text{CO}_2$ , 0.0210 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1090 g getrocknete Sbst.: 0.0851 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1480 g getrocknete Sbst.: 0.0681 g AgCl (nach Carius).



#### Absorptionsspektren der Flavyliumsalze.

Die photographische Aufnahme der Absorptionsspektren der oben dargestellten Flavyliumsalze (s. Fig. 1 und 2 auf S. 1649) wurde im Laboratorium von Hrn. Prof. Y. Shibata am Chemischen Institut der hiesigen Universität mit einem Adam-Hilgerschen Quarz-Spektrographen ausgeführt. Platte panchromatisch, Lichtquelle Eisenfunken (4 Ampère), Elektroden-Entfernung 1 cm, Lösungsmittel Alkohol.

## 250. Eduard Hertel und Heinz Kurth: Über nitroide und chinoide Nebenvalenz-Bindung.

(Eingegangen am 29. Juni 1928.)

Auf Grund der Anschauung, die Nebenvalenzkräfte in den Molekül-Verbindungen gingen von bestimmten Atomen bzw. Atomgruppen, sog. Additionszentren, in den Komponenten aus, war es möglich, eine strenge Systematik der anorganisch-organischen und der rein organischen Molekül-Verbindungen zu schaffen<sup>1)</sup>. Darüber hinaus hat die Theorie von der Lokalisation und der spezifischen Wirkung der Nebenvalenzkräfte<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927.

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, Ztschr. anorgan. Chem. **137**, 275 [1924]. Dasselbst alles Nähere über die Theorie.