

Einwirkung von Salzsäure auf optisch aktives Phyllo dulcin.

Das uns zur Verfügung gestellte, optisch aktive Phyllo dulcin stammte aus dem Nachlaß von Prof. Tamba, der die Substanz aus der Droge ohne Anwendung von Alkali extrahiert hatte. Es bildete farblose, derbe Prismen und schmolz unscharf zwischen 105—110°. Eine Lösung von 0.3150 g Substanz in 15 ccm Aceton drehte das polarisierte gelbe Licht im 2-dm-Rohr bei Raum-Temperatur um 2.87° nach rechts; mithin $[\alpha]_D = +68.3^\circ$. 0.2 g desselben Präparates wurden nun in 13 ccm Alkohol gelöst, mit 3 ccm konz. Salzsäure versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Eine andere Probe wurde fein pulverisiert, in 3-proz. Salzsäure suspendiert und 3 Stdn. auf 100° erwärmt. In beiden Fällen stieg der Schmelzpunkt der Krystalle bis auf 132°, und die Lösung besaß kein Drehungs-Vermögen.

195. Y. Asahina und Mototaro Inubuse: Darstellung des Cyanidins aus Quercetin.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 26. März 1931.)

Wie wir¹⁾ schon gezeigt haben, läßt sich der Quercetin-pentamethyläther durch Natrium-amalgam in alkalischer Lösung leicht in die Pseudobase des Cyanidin-pentamethyläthers überführen. Dagegen wird beim Behandeln von Quercetin selbst mit Natrium-amalgam in alkalischer Lösung nur eine Spur Carbinolbase des Cyanidins erhalten, die beim Ansäuern eine hellrote Lösung gibt. Es ist unmöglich, aus der letzteren den Farbstoff zu isolieren. Hiernach dürfte man wohl annehmen, daß die Überführung des Quercetins in das Cyanidin durch die gegen Alkali empfindlichere Pyron-Hydroxylgruppe gestört worden ist. Wir haben daher statt Quercetin dessen Rhamnoglucosid, das Rutin, das mit der Pyron-Hydroxylgruppe an den Zuckerrest verkettet ist, mittels Natrium-amalgams reduziert. Wie zu erwarten, geht die Reduktion ziemlich glatt vor sich, und das Cyanidinchlorid wird aus der Lösung beim Kochen mit Salzsäure ausgeschieden. Zur präparativen Darstellung des Cyanidins aus Quercetin ist diese Methode sehr geeignet.

2 g reines Rutin (aus *Sophora japonica*) werden in 10 ccm Wasser suspendiert und mit 35 g Natrium-amalgam (3% Na) auf einmal versetzt; bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur wird dann im Laufe von 40—60 Min. von Zeit zu Zeit ungerührt, wobei die anfangs gelb gefärbte Lösung dunkelgrün wird. Beim Ansäuern mit einem Überschuß an Salzsäure wird die Lösung tief violettrot; man erwärmt sie noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbade und läßt sie dann über Nacht stehen. Der so erhaltene dunkle, fast schwarze Niederschlag ist mit Quercetin vermischt und gibt dementsprechend mit Alkali eine grüne Lösung. Um die Verunreinigung zu beseitigen, wird das Rohprodukt abgesaugt, mit 7-proz. Salzsäure gut gewaschen, auf Ton getrocknet und im Soxhlet-Apparat mit salzsäure-haltigem Äther solange (mehrere Stunden) extrahiert, bis der Äther nichts mehr aufnimmt.

¹⁾ B. 62, 3018 [1929].

Die in Äther unlösliche Substanz wird dann wiederholt in wenig Alkohol gelöst und mit salzsäure-haltigem Äther gefällt. Die so gereinigte Substanz bildet dunkelrote Nadeln, die sich in Sodalösung oder in Lauge mit violetter Farbe lösen. Die alkohol. Lösung wird durch Spuren Eisenchlorid violett gefärbt. In 7-proz. Salzsäure ist das Präparat auch in der Wärme schwer löslich. Die Ausbeute an der reinen Substanz beträgt 0.05—0.10 g.

0.0866 g Stbst. verloren im Toluol-Bade 0.0052 g an Gewicht. — 0.0470 g Stbst.: 0.0915 g CO₂, 0.0167 g H₂O. — 0.0928 g Stbst.: 0.0381 g AgCl (nach Carius).

C₁₅H₁₁O₆Cl + H₂O. Ber. C 52.86, H 3.81, Cl 10.45, H₂O 5.29.

Gef. „ 53.10, „ 3.97, „ 10.16, „ 6.00.

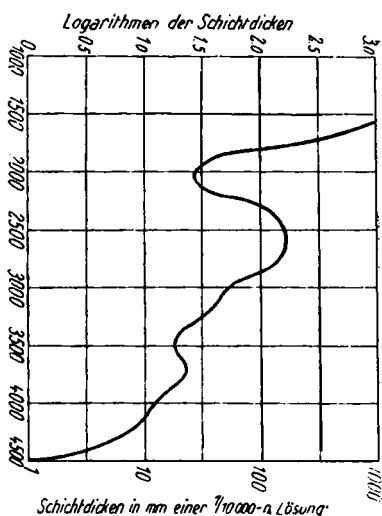
Eisenchlorid Doppelsalz: 0.5 g Chlorid des Farbstoffes werden mit Eisenchlorid in 5 ccm warmer konz. Salzsäure gelöst. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung das Doppelsalz in Form eines fast schwarzen Krystallpulvers aus, das mit konz. Salzsäure gewaschen und dann getrocknet wird.

Eisen-Bestimmung nach Zimmermann-Reinhardt: 0.4092 g Stbst. werden in 5 ccm konz. Salpetersäure eingetragen; dann wird bis zur Zerstörung der organischen Substanz erhitzt, hiernach die Lösung alkalisiert und unter Zusatz von Chlorammonium mit Schwefelnatrium gefällt. Das so erhaltene Schwefeleisen wurde in verd. Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit 300 ccm Wasser verdünnt und in Gegenwart von Mangansulfat mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat titriert, von welchem 0.88020 ccm erforderlich waren.

Chlor-Bestimmung: 0.0637 g Stbst.: 0.0749 g AgCl (nach Carius).

C₁₅H₁₁O₆Cl, FeCl₃. Ber. Fe 11.52, Cl 29.26.
Gef. „ 12.01, „ 29.09.

Wie die nebenstehende Kurve zeigt, stimmt das Absorptionsspektrum des aus Quercetin dargestellten Farbstoffs mit dem des Cyanidinchlorids überein.



196. Burckhardt Helferich und Hajime Masamune: Die Löslichkeit einiger Kohlehydrate in Dioxan und die Verwendbarkeit dieser Lösung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 13. April 1931.)

Für die Ausführung von Reaktionen mit Kohlehydraten fehlt es oft an einem geeigneten, vor allem hydroxyl-freien, Lösungsmittel. Vorversuche hatten ergeben, daß einfache Zucker in dem technischen Dioxan löslich sind. In der vorliegenden Arbeit ist daher die Löslichkeit von einigen Zuckern und einfachen Zucker-Derivaten in reinem Dioxan bestimmt worden.

In dem gereinigten Dioxan sind von den untersuchten Substanzen Fructose, β -Methyl-glucosid und β -Phenyl-glucosid leichter löslich, das letztere besonders in der Wärme. Es besteht demnach die Möglichkeit,