

223. K. H. Bauer und H. Dietrich: Der Farbstoff der Birkenknospen.

[Aus d. Laboratorium für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 24. Juni 1933.)

Die bisherigen Untersuchungen der Inhaltstoffe der Birkenknospen haben sich auf die Isolierung der mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile beschränkt und hierbei zur Feststellung des Betulols, $C_{15}H_{23}.OH$, und eines oder mehrerer Paraffin-Kohlenwasserstoffe geführt¹⁾. Gelegentlich einer Untersuchung über die Harz-Bestandteile der Birkenknospen haben wir von einer Wasserdampf-Destillation abgesehen und die Birkenknospen zuerst mit Petroläther und dann mit Alkohol erschöpfend extrahiert. Nach dem Abdestillieren des alkohols. Extraktes hinterblieb ein grün-braun gefärbter Balsam, aus dem sich bei längerem Stehen gelbe Krystallnadeln abschieden, die abgesaugt wurden. Um sie von möglicherweise noch anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, haben wir sie mit Petroläther, in dem sie sehr schwer löslich sind, ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, gelbe Nadeln; Schmp. 174–174.5⁰. Die Ausbeute betrug aus 1 kg Birkenknospen 0.3 g. Aus den Analysen-Werten wurde die Formel $C_{17}H_{14}O_5$ errechnet.

3.056 mg Sbst.: 7.673 mg CO_2 , 1.310 mg H_2O . — 4.871 mg Sbst.: 12.200 mg CO_2 , 2.100 mg H_2O

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.43, H 4.73.
Gef. „ 68.48, 68.31, „ 4.80, 4.80.

0.0532 g Sbst. in 21.5 g Benzol, (K = 2570): $\Delta = 0.022^0$. — 0.0076 g Sbst. in 0.1060 g Campher: $\Delta = 10.0^0$.

Mol.-Gew. Ber. 298.11. Gef. 288, 286.8.

10.302 mg Sbst.: 14.710 mg AgJ (nach Zeisel).

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. 20.81% OCH_3 (für 2 OCH_3).
Gef. 18.87% OCH_3 .

Aktiver Wasserstoff nach Zerewitinoff. 17.570, 21.120 mg Sbst.: 1.65, 1.93 ccm CH_4 (22⁰, 731 mm).

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. 5.71% OH (für 1 OH). Gef. 6.36, 6.19% OH.

Nach der Methoxyl-Bestimmung enthielt die Substanz 2 OCH_3 -, nach Zerewitinoff eine OH-Gruppe, so daß sich die Formel auflösen läßt in $C_{15}H_7O_2(OH)(OCH_3)_2$. Da sie ferner weder eine Säure noch ein Aldehyd oder Keton ist, kommt für die restlichen 2 Sauerstoffatome nur eine Lactongruppe oder ein sauerstoffhaltiges Ringsystem in Betracht. Nun ist schon lange bekannt, daß in den Pappelknospen ein Flavon-Farbstoff als Chrysin enthalten ist. Es lag daher der Gedanke nahe, daß es sich bei den gelben Krystallen der Birkenknospen ebenfalls um einen Flavon-Farbstoff handelt, zumal da der Flavon-Ring ja gerade aus 15 C-Atomen besteht. Demnach würde die Substanz vom Schmp. 174–174.5⁰ den Dimethyläther eines Trioxy-flavons darstellen.

Ein Trioxy-flavon liegt im Apigenin vor, das als Glucosid in der Petersilie enthalten ist und nach den Arbeiten von Vongerichten²⁾ und

¹⁾ v. Soden u. Elze, B. **38**, 1636 [1905].

²⁾ Vongerichten, B. **9**, 1121 [1876].

Perkin³⁾ als 1.3.4'-Trioxy-flavon anzusprechen ist. Die beiden letzteren Forscher haben auch einen Dimethyläther des Apigenins synthetisch hergestellt und geben für ihn den Schmp. 171--172⁰ an. Mit diesem Dimethyläther konnte nun der von uns in den Birkenknospen aufgefundenene Farbstoff identisch sein, zumal auch das von uns hergestellte Acetylderivat in seinem Schmelzpunkte mit dem von Perkin angegebenen nahezu übereinstimmt. Wir fanden nach mehrmaligem Umkrystallisieren 199⁰, gegen 195--196⁰ nach Perkin.

3.287 mg Sbst.: 8.120 mg CO₂, 1.585 mg H₂O.

C₁₉H₁₆O₆. Ber. C 67.03, H 4.74. Gef. C 67.37, H 5.39.

Durch Entmethylierung mit Jodwasserstoff konnten wir auch tatsächlich das Apigenin selbst erhalten; es bildet, wie in der Literatur beschrieben, kleine, gelbliche Blättchen vom Schmp. 347⁰. Über die Verteilung der Methylgruppen auf die im Apigenin vorhandenen drei OH-Gruppen gab uns die Spaltung mit alkohol. Kalilauge Aufschluß. Wir haben hierbei Anissäure feststellen können, so daß also eine der beiden OCH₃-Gruppen im Phenylrest enthalten ist. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Perkin ist nach unseren Feststellungen der Farbstoff der Birkenknospen als 1-Oxy-3.4'-dimethoxy-flavon anzusprechen. Dieser Dimethyläther des Apigenins ist damit zum ersten Male in der Natur festgestellt worden, während das Apigenin selbst in zahlreichen Pflanzen und der 4-Methyläther in den Blättern von *Robinia pseudoacacia*⁴⁾ gefunden wurde.

224. Kurt Maurer und Bruno Schiedt:

Die Darstellung einer Säure C₆H₈O₆ aus Glucose, die in ihrer Reduktionskraft der Ascorbinsäure gleicht (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Laboratorium d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 24. Juni 1933.)

Die auffälligsten Reaktionen der von Szent-Györgyi aufgefundenen Hexuronsäure¹⁾, deren Vitamin-Charakter wohl unbestritten ist, sind die Entfärbung saurer Jodlösung, die Reduktion des von Tillmans eingeführten Indicators Dichlorphenol-indophenol²⁾, die sofortige Reduktion Fehlingscher oder reiner Kupfersulfat-Lösung und die spontane Silber-Abscheidung aus Silbernitrat-Lösung. Hierzu kommt die intensive Gelbfärbung mit Tetranitro-methan³⁾, eine Reaktion, die C:C-Doppelbindung anzeigt, und die violette Färbung mit Eisen(III)-chlorid zum Nachweis enolischen Hydroxyls, die in neutraler Lösung auftritt.

In der Zucker-Chemie waren Substanzen dieses Reduktionsvermögens bisher unbekannt; die daraufhin untersuchten Ketosäuren der Hexosen, wie auch andere Oxydationsprodukte der Zucker, so die Osone oder die

³⁾ Perkin, Journ. chem. Soc., London, **71**, 805; C. **1897**, I 653, II 312.

⁴⁾ Vongerichten, B. **33**, 2904 [1900].

¹⁾ Szent-Györgyi, Nature **130**, 576 [1932]; Biochem. Journ. **22**, 1387 [1928].

²⁾ Tillmans, Biochem. Ztschr. **250**, 312 [1932].

³⁾ Karrer, Helv. chim. Acta **16**, 183 [1933].