

### 263. Géza Zemplén und Árpád Gerecs: Konstitution und Synthese der Rutinose, der Biose des Rutins.

(Eingegangen am 12. Juni 1935.)

Aus den Arbeiten früherer Forscher, besonders von E. Schmidt und Mitarbeitern<sup>1)</sup>, ist bekannt, daß das Glykosid Rutin bei der Hydrolyse mit heißen verd. Säuren als Aglykon Quercetin und als Zucker Glykose und Rhamnose liefert. Daß die beiden Monosen im Rutin ursprünglich in Form eines Disaccharids vorliegen, wurde von Charaux<sup>2)</sup> durch die enzymatische Spaltung des Glykosids bewiesen. Unbekannt blieben jedoch die von Charaux nur als amorphes, nicht näher charakterisiertes Produkt gewonnene Biose (oder deren Derivate) und die Bindungsart der beiden Monosen. Zur Aufklärung dieser Fragen konnte nur die enzymatische Spaltung des Glykosids gewählt werden. Die nach dieser Spaltung gewonnene amorphe Biose haben wir zunächst in die gut krystallisierte Heptaacetylverbindung übergeführt. Die nähere Untersuchung dieser Substanz ergab, daß sie identisch ist mit der unlängst von uns synthetisch gewonnenen  $\beta$ -Heptaacetyl- $\beta$ -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose<sup>3)</sup>.

Die Identität der beiden Biosen wurde bewiesen durch die Überführung des natürlichen und des synthetischen Präparates in die  $\alpha$ -Acetochlor- $\beta$ -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose mit Hilfe von Titantrichlorid und durch die Umwandlung der Chlorkörper in die  $\beta$ -1-Methyl-hexaacetyl- $\beta$ -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose. Dadurch ist die Aufklärung der Konstitution, sowie die Synthese der Rutinose bewerkstelligt.

Die Identität der beiden Präparaten-Reihen zeigt folgende Tabelle:

Name der Verbindung	Schmp.	Misch-Schmp.	$[\alpha]_D$ in Chloroform
$\beta$ -Heptaacetyl- $\beta$ -1- <i>l</i> -rhamnosido-6- <i>d</i> -glykose, synthetisch (I) . . . . .	168—169°	} 168.5°	—28.84°
Dasselbe aus Rutin (I) . . . . .	168.5—169°		—28.54°
$\alpha$ -Acetochlor- $\beta$ -1- <i>l</i> -rhamnosido-6- <i>d</i> -glykose, synthetisch (II) . . . . .	150.5—151°	} 148—149°	+ 65.88°
Dasselbe aus Rutin (II) . . . . .	150—150.5°		+ 66.50°
$\beta$ -1-Methyl-hexaacetyl- $\beta$ -1- <i>l</i> -rhamnosido-6- <i>d</i> -glykose, synthetisch (III) . . . . .	139.5—140°	} 139—140°	—45.91°
Dasselbe aus Rutin (III) . . . . .	138—139°		—45.19°

Für die in der Tabelle angeführten Verbindungen gelten die Symbole I—III.

<sup>1)</sup> E. Schmidt, Arch. Pharmaz. **242**, 210 [1904], **246**, 214 [1908]; Walliascho, Arch. Pharmaz. **242**, 225 [1904]; Brauns, Arch. Pharmaz. **242**, 547, 556 [1904]; Wunderlich, Arch. Pharmaz. **246**, 224, 241, 256 [1908].

<sup>2)</sup> Charaux, Compt. rend. Acad. Sciences **178**, 1312 [1924].

<sup>3)</sup> G. Zemplén u. A. Gerecs, B. **67**, 2049 [1934].



### Beschreibung der Versuche.

#### $\beta$ -Heptaacetyl- $\beta$ -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose (I).

A) Aus Rutin: Die Samen von *Rhamnus utilis* werden nach Maceration mit Alkohol getrocknet, grob zerkleinert und gesiebt. Auf dem Siebe bleiben die Samenhüllen. Die Samen werden im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert, dann wiederholt mit kaltem Alkohol geschüttelt, bis der Alkohol nahezu farblos bleibt. Die getrockneten Samenstücke werden ganz fein gemahlen und die kalte Extraktion mit Alkohol noch 3—4-mal wiederholt. Die jetzt getrocknete Substanz wird in Gegenwart von Toluol mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert und das Enzym mit Alkohol ausgefällt, filtriert, bei 15—20° getrocknet und dann gepulvert.

2 g des Enzym-Pulvers werden in 500 ccm Wasser gelöst und mit 10 g Rutin-Pulver versetzt. Nach Sättigung des Reaktionsgemisches mit Äther läßt man es mehrere Tage stehen und bestimmt von Zeit zu Zeit das Reduktionsvermögen des Filtrates in einer Probe von 2 ccm. Wenn das Reduktionsvermögen nicht mehr wächst, was in ungefähr 14 Tagen erreicht wird, filtriert man vom Quercetin ab und versetzt mit einigen ccm 20-proz. Quecksilberacetat-Lösung, bis ein Niederschlag entsteht. Das Filtrat dieser Fällung wird mit Schwefelwasserstoff entquecksilbert, das jetzt erhaltene farblose Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft, dann der mit Alkohol entwässerte Rückstand mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 g wasser-freiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich in Wasser gegossen (60 ccm). Das Acetat krystallisiert rasch aus. Am folgenden Tage wird filtriert und getrocknet. Erhalten 4.7 g. Dieses Rohprodukt wird zunächst aus 30, dann aus 10 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei ein aus derben, glänzenden Prismen bestehendes Präparat gewonnen wird. Von dieser Substanz wurden 1.2 g 6-mal hintereinander aus je 3.5 ccm Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurden zuletzt 0.85 g Reinsubstanz gewonnen. Diese zeigte den Schmelzpunkt 168.5—169° und folgendes Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D^{20} = -1.17 \times 10 / 0.4100 = -28.54^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

B) Synthetisches Präparat: Wiederholt aus heißem Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 168—169°, Misch-Schmp. mit dem Präparat aus Rutin: 168.5°.

$$[\alpha]_D^{20} = -1.22 \times 10 / 0.4230 = -28.84^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

#### $\alpha$ -Acetochlor- $\beta$ -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose (II).

A) Aus Rutinose-acetat: 2 g Acetat werden in 14 ccm alkohol-freiem trockenem Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0.6 g Titan-tetrachlorid in 6 ccm Chloroform versetzt, unter Chlorcalcium-Verschluß 3 Stdn. am Rückfluß-Kühler zum Sieden erwärmt, dann auf Eis gegossen, die Chloroform-Schicht säure-frei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wird 2-mal aus je 8 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 1.4 g Krystalle. Bei 148.5° beginnt die Substanz zu sintern und schmilzt vollständig bei 150—150.5°. Misch-Schmp. mit dem synthetischen Präparat 148—149°.

$$[\alpha]_D^{20} = +1.31 \times 10 / 0.1970 = +66.50^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

0.2970 g Sbst.: 4.74 ccm  $n_{10}^20$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>16</sub>Cl (596.84). Ber. Cl 5.94. Gef. Cl 5.66.

B. Aus synthetischem  $\beta$ -Heptaacetyl- $\beta$ -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose: 2 g Substanz werden genau unter den oben gegebenen Bedingungen in das Chlorprodukt verwandelt. Erhalten 1.45 g Krystalle, die bei 149° zu sintern beginnen und bei 150.5—151° vollkommen geschmolzen sind.

$$[\alpha]_D^{20} = 1.34^\circ \times 10/0.2034 = +65.88^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

0.2992 g Subst.: 4.88 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>O<sub>15</sub>Cl (596.84). Ber. Cl 5.94. Gef. Cl 5.78.

$\beta$ -1-Methyl-hexaacetyl- $\beta$ -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose (III).

A. Aus Acetochlor-rutinose: 1 g der Chlorverbindung werden in 15 ccm absol. Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 1 g trockenem Silbercarbonat 1 Stde. am Rückfluß-Kühler gekocht. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand 2-mal aus je 3 ccm Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 0.70 g seidenglänzender, farbloser Nadelchen, Schmp. 138—139°, Misch-Schmp. mit dem synthetischem Produkt 139—140°.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.93^\circ \times 10/0.2058 = -45.19^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

4.670 mg Subst.: 1.898 mg AgJ.

C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>16</sub> (592.29). Ber. CH<sub>3</sub>O 5.24. Gef. CH<sub>3</sub>O 5.37.

B. Synthetisches Produkt: 1 g wurde genau nach obiger Vorschrift verarbeitet. Erhalten 0.75 g Krystalle, Schmp. 139.5—140°.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.90^\circ \times 10/0.1960 = -45.91^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

5.140 mg Subst.: 2.030 mg AgJ.

C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>16</sub> (592.29). Ber. CH<sub>3</sub>O 5.24. Gef. CH<sub>3</sub>O 5.22.

Obige Arbeit wurde mit Mitteln der „Rockefeller Foundation“ ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

## 264. L. Zechmeister, T. Béres und E. Ujhelyi: Zur Pigmentierung der reifenden Kürbis-Blüte (*Cucurbita pepo*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 15. Juni 1935.)

Die im pflanzlichen Gewebe während des Reife- bzw. Vergilbungs-Vorganges stattfindende Biosynthese, Verwandlung, Akkumulation und das schließliche Verschwinden von Polyen-Pigment ist bisher nur in wenigen Fällen quantitativ verfolgt worden<sup>1)</sup>. Wir fanden hierzu ein günstiges Untersuchungs-Objekt in den Blüten-Blättern der Kürbis-Pflanze<sup>2)</sup>. Diese verlieren im Herbst ihr Chlorophyll und damit die grüne Farbe, gleichzeitig

<sup>1)</sup> vergl. z. B. R. Kuhn u. H. Brockmann, Ztschr. physiol. Chem. **206**, 41 [1932]. — I. A. Virtanen, S. v. Hausen u. S. Saastamoinen, Biochem. Ztschr. **267**, 179 [1933]. — P. Karrer u. O. Walker, Helv. chim. Acta **17**, 43 [1934]. — Zusammenfassendes: L. Zechmeister, Carotinoide usw., S. 21—27 (Berlin, Julius Springer [1934]).

<sup>2)</sup> Die Literatur enthält über deren Farbstoff unseres Wissens nur eine kurze Angabe von G. Michaud u. J. F. Tristan, Arch. Sciences phys. nat. Genève **37**, 47 [1914]; krystallisierte Präparate wurden nicht bereitet.