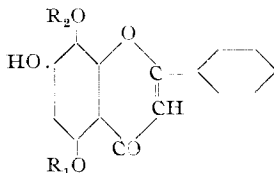


223. Shizuo Hattori: Über die Entmethylierung des Wogonins.

[Aus d. Biochem. Laborat., Botan. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio.]

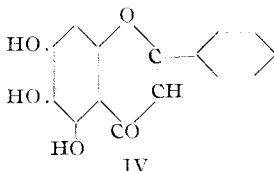
(Eingegangen am 28. September 1939.)

Durch Entmethylierung von Wogonin (I) (5.7-Dioxy-8-methoxy-flavon), dessen Konstitution jetzt auf Grund verschiedener Versuchsergebnisse außer allem Zweifel feststeht¹⁾, und von 5-Äthoxy-7.8-dimethoxy-flavon gewann ich erwartungsgemäß 5.7.8-Trioxy-flavon (II). In neuerer Zeit haben R. C. Shah, C. R. Mehta und T. S. Wheeler²⁾ aber eine meiner Beobachtung



- I. $R_1 = H, R_2 = CH_3$
 II. $R_1 = R_2 = H$
 III. $R_1 = R_2 = CH_3$

anscheinend widersprechende Angabe gemacht, nach welcher aus 7-Oxy-5.8-dimethoxy-flavon (III) durch Jodwasserstoffsäure das Baicalein (IV) gewonnen wurde, während dasselbe Flavon durch Erhitzen mit entwässertem Aluminiumchlorid normale Entmethylierung erlitt, indem sich je nach der



Menge des Reagenses das Wogonin (I) bzw. 5.7.8-Trioxy-flavon (II) bildete. Aus einem Präparat des Wogonins, welches ich Hrn. Shah zum Vergleich zugesandt habe, erhielten diese Forscher mittels Jodwasserstoffsäure ebenfalls das Baicalein, und es wurde die Aufspaltung des γ -Pyrone rings und anschließende Rückbildung desselben Rings in entgegengesetzter Richtung wahrscheinlich gemacht.

Diese ungewöhnliche Erscheinung wurde einmal vor 9 Jahren auch von F. Wessely und G. H. Moser³⁾ bei einem anderen Flavonderivat beobachtet. 7-Oxy-5.8.4'-trimethoxy-flavon gab nämlich bei der Entmethylierung mittels Jodwasserstoffsäure nur das Scutellarein (5.6.7.4'-Tetraoxy-flavon), was als das erste Beispiel einer Umlagerung in der Flavongruppe unser Interesse sehr erregte. Nachher hat F. Wessely mit F. Kallab⁴⁾ diese Erscheinung von neuem nachgeprüft und seine frühere Angabe bestätigt.

Andererseits gelang es in manchen Fällen, im Gegensatz zu den obigen Beispielen, aus Oxyflavonmethyläthern vom 5.7.8-Typus die diesen zugrunde

¹⁾ Sh. Hattori, Acta phytochim. **5**, 114, 219 [1930].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1938**, 1555.

³⁾ Monatsh. Chem. **56**, 97—105 [1930].

⁴⁾ Ebenda **60**, 26 [1932].

liegenden Oxyflavone ohne besondere Schwierigkeit zu gewinnen. So erhielten W. Baker, R. Nodzu und R. Robinson⁵⁾ aus 7-Oxy-5.8.3'.4'-tetramethoxyflanonol das Gossypetin und L. J. Goldsworthy und R. Robinson⁶⁾ aus 7-Oxy-5.8.4'-trimethoxyflanonol das Herbacetin.

Worin ist die Ursache dieser Unstimmigkeiten zu suchen? Es liegt der Gedanke sehr nahe, daß diese auf der Verschiedenheit der eingehaltenen Versuchsbedingungen beruhen könnte. Die Beschreibungen der Bedingungen der genannten Autoren für die Entmethylierung sind allerdings zu kurz gefaßt, um Näheres daraus entnehmen zu können.

Ich versuchte daher, die Bedingungen für das Eintreten und Ausbleiben einer Umlagerung genauer ausfindig zu machen, zumal mir die Gewinnung von 5.7.8-Trioxyflavon durch Entmethylierung von Wogonin in keinem Falle mißlungen ist.

Wenn man zu Wogonin 15—20 Teile Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) — gleichgültig, ob sie frisch und farblos oder durch abgeschiedenes Jod braun gefärbt ist — zugibt und kurze Zeit (höchstens 5 Min.) in sehr gelindem Sieden hält oder im Ölbad von 130—135° 30 Min. erhitzt, so gewinnt man der Hauptsache nach 5.7.8-Trioxyflavon, welches von 5.6.7-Trioxyflavon (Baicalein) vollständig verschieden ist.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man nach Shah, Mehta und Wheeler²⁾ Wogonin in ein Gemisch von gleichen Teilen Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) und Essigsäureanhydrid einträgt, jedoch gelinde und kurze Zeit wie oben kocht. Hieraus ist ersichtlich, daß bei der Umsetzung das Essigsäureanhydrid keine wichtige Rolle gespielt hat.

Wogonin wurde nun mit einem Gemisch von Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) und Essigsäureanhydrid von gleichem Mischungsverhältnis in einem vorher erhitzten Ölbad von 145—150° bzw. 150—155° erhitzt. Nach der Verarbeitung gewann ich dann kein 5.7.8-Trioxyflavon, sondern 5.6.7-Trioxyflavon (Baicalein). Bei einem Versuch, bei welchem die Ölbadtemperatur nicht über 140° stieg, habe ich außerdem auch 5.7.8-Trioxyflavon erhalten. Gleiche Ergebnisse erhielt ich bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure allein ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid. Hingegen schlugen Versuche fehl, das aus Wogonin durch Entmethylierung entstandene 5.7.8-Trioxyflavon durch lebhaftes Kochen mittels Jodwasserstoffsäure mit oder ohne Essigsäureanhydrid in das isomere 5.6.7-Trioxyflavon umzulagern. Diesen Versuchen ist ferner zu entnehmen, daß die Umlagerung vom 5.7.8- in den 5.6.7-Typus wirklich durch die energische Einwirkung von Jodwasserstoffsäure herbeigeführt wird, wenn das 8-Hydroxyl mit Methyl veräthert ist. Was für eine Rolle die Methylgruppe bei dieser Reaktion spielt, ist noch nicht bekannt.

Aus meinen Versuchsergebnissen kann geschlossen werden, daß schonende Verarbeitung mit Jodwasserstoffsäure gestattet, die Entmethylierung ohne Ringaufspaltung und darauffolgende Rückbildung des Pyronrings in entgegengesetzter Richtung durchzuführen. Die hiermit nicht zu vereinbarenden Angaben verschiedener Forscher können nun wohl dadurch erklärt werden, daß die Entmethylierung vermutlich ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt wurde.

Die Angaben von Shah, Mehta und Wheeler⁷⁾, nach welchen man annehmen könnte, daß Oxyflavonmethylläther allgemein durch Behandeln mit

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1929**, 74. ⁶⁾ Ebenda **1938**, 56.

⁷⁾ l. c., vergl. auch W. Baker, Journ. chem. Soc. London **1939**, 957.

Jodwasserstoffsäure außer Entmethylierung gleichzeitig Ringaufspaltung und Wiederringschluß in entgegengesetzter Richtung zu erleiden pflegen, erfahren daher durch meine Versuchsergebnisse eine Einschränkung.

Beschreibung der Versuche.

1) Zu 0.5 g lufttrocknem, also 1 Mol. Krystallwasser enthaltendem Wogonin wurden in einem kleinen Kolben 5 ccm Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) zugegeben, wobei sich tief-rotbraunes krystallinisches Hydrojodid des Wogonins bildete. Dieses Gemisch wurde unter Rückflußkühlung über einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt. Nach 30 Sek. lösten sich die Krystalle und die Flüssigkeit begann sehr gelinde zu sieden. Innerhalb weiterer 60 Sek. schied sich eine feinsandige braunschwarze krystallinische Substanz aus, welche ein ruhiges Sieden des Gemisches stark behinderte. Gegen Ende der 5. Min. wurde die Flamme entfernt, der Kolben in Wasser gekühlt, die Reaktionsmasse mit 100 ccm wäßr. Natriumbisulfit-Lösung versetzt und auf siedendem Wasserbade 10 Min. erwärmt. Die ausgeschiedenen tiefgelben Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verd. Äthanol umgelöst. Gut ausgebildete tiefgelbe Nadeln vom Schmp. etwa 240°. Der Schmp. stieg nach wiederholtem Umkrystallisieren bis auf 250—251°.

3.660 mg Sbst.: 8.950 mg CO₂, 1.305 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₅. Ber. C 66.66, H 3.73. Gef. C 66.69, H 3.99.

Dieses Produkt zeigt mit alkohol. EisenIII-chlorid eine braune Färbung, und nach dem Stehen über Nacht scheidet sich ein tiefbrauner, feinblättriger Niederschlag aus. Mit 5-proz. Natronlauge betupft, färben sich die Krystalle vorübergehend stark bräunlichrot, dann lösen sie sich mit hellrotbrauner Farbe, welche ziemlich schnell in ein schmutziges Blau übergeht und beim Stehenlassen verblaßt. Dieses Verhalten ist von dem des 5.6.7-Trioxo-flavons (Baicalein) wesentlich verschieden. Eine alkohol. Lösung von Baicalein färbt sich mit Eisenchlorid dunkelolivschwarz und nach dem Stehenlassen über Nacht bilden sich flockige Niederschläge gleicher Farbe. In 5-proz. Natronlauge löst sich das Baicalein augenblicklich mit braunroter Farbe, welche schnell in Dunkelolivblau umschlägt unter gleichzeitigem Entstehen eines feinen dunkelblauen Niederschlags. In verdünnteren Natronlauge löst sich das Baicalein mit grasgrüner Farbe, welche sich ziemlich schnell über Hellgrün in Gelb verwandelt.

Eine Mischprobe der dargestellten Verbindung mit Baicalein (Schmp. 263°) schmolz bei etwa 235°. Somit liegt sicher 5.7.8-Trioxo-flavon vor.

Der früher angegebene Schmp. von 227—228° erwies sich als zu tief und muß berichtigt werden.

Bei 2 weiteren in gleicher Weise durchgeführten Versuchen erhielt ich ebenfalls das 5.7.8-Trioxo-flavon.

Wurde Wogonin in einem vorher auf 130—135° angewärmten Ölbad 30 Min. erhitzt, so wurde ebenfalls ausschließlich 5.7.8-Trioxo-flavon erhalten.

2) 0.4 g lufttrocknes Wogonin wurden zu einem Gemisch von 10 ccm Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) und 10 ccm Essigsäureanhydrid zugesetzt und in einem vorher auf 145—150° angewärmten Ölbad 2 Stdn. erhitzt. Das Produkt wurde wie oben verarbeitet. Es wurden tiefgelbe kurze Nadeln

vom Schmp. 254—256° erhalten. Der Schmp. lag etwas tiefer als der des Baicaleins, eine Mischprobe schmolz jedoch bei 260°, was für die Identität der Verbindungen spricht.

Ähnliche Versuche wurden bei 150—155° ausgeführt, und es wurde dabei ebenfalls Baicalein gewonnen.

Bei einem Versuch, bei welchem die Temperatur nicht über 140° stieg, erhielt ich beim Umkrystallisieren zuerst Baicalein und aus dessen Mutterlauge 5.7.8-Trioxo-flavon in annähernd gleicher Menge.

3) Wogonin wurde in einem Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid (1:1), aber wie im ersten Versuch sehr gelinde gekocht. Es entstand kein 5.6.7-Trioxo-flavon, sondern 5.7.8-Trioxo-flavon (Mischprobe).

4) Das bei Versuch 1) gewonnene 5.7.8-Trioxo-flavon wurde mit Jodwasserstoffsäure allein oder mit Jodwasserstoffsäure-Essigsäureanhydrid lebhaft gekocht oder in einem Ölbad 2 Std. auf 150° erhitzt. Nach der üblichen Verarbeitung wurde unverändertes 5.7.8-Trioxo-flavon (Mischprobe) erhalten.

Hrn. M. Simokōriyama danke ich verbindlichst für seine eifrige Mitarbeit.

324. Henning Scheller: Über die Oxydation aus Paraffin hergestellter Olefine zu Fettsäuren *).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 7. Oktober 1939.)

Von den vielen bisher beschrifteten Wegen, vom Paraffin zu Fettsäuren zu gelangen¹⁾, ist derjenige der Oxydation mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen (vor allem Luft) Gegenstand äußerst vielseitiger Bearbeitung geworden. Dieser Weg hat sich bisher als der erfolgreichste erwiesen; er hat auch zu technisch brauchbaren, wertvollen Verfahren geführt²⁾. Allerdings hat die Luftoxydation den Nachteil, daß sie in allen Anwendungsbereichen, sei es mit oder ohne Katalysator, mit oder ohne Druck, bei höherer oder niedrigerer Temperatur, kein einheitliches Produkt ergibt. Es entsteht immer ein Gemisch aus verschiedenen Fettsäuren, neben Oxyssäuren, Aldehyden, Alkoholen, Ketonen, Anhydriden, Lactonen, Estern usw., die je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengenverhältnissen anfallen.

Es war deshalb das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen Beitrag zu leisten zur Klärung der Reaktionsabläufe auf einem Wege, bei dem die Oxydation von Paraffinen unter möglichst einfachen und übersehbaren Bedingungen verlief. Dazu sollte in der Kohlenstoffkette eines normalen Paraffins zunächst eine empfindliche Stelle geschaffen werden, die der Oxydation einen bevorzugten Angriffspunkt bot.

*) Als Dissertation am 1. August 1937 der math.-naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Berlin eingereicht (D 11).

¹⁾ Zusammenfassende Übersicht von R. Strauss in: *Fettchem. Umschau* **41**, 45 [1934]; *Fette u. Seifen* **10**, 200 [1936].

²⁾ G. Wietzel, *Angew. Chem.* **51**, 531 [1938].