

204. Ernst Späth und Wilhelm Gruber: Die Konstitution des Chellol-glucosids aus Ammi visnaga Lam. (III. Mittel. über natürliche Chromone.)

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 28. Juli 1941.)

Durch Methanolextraktion der mit Äther erschöpfend ausgezogenen Früchte von Ammi visnaga (L.) Lam.¹⁾ erhält man weitere Inhaltsstoffe dieser interessanten Droge: 1 kg des genannten Ausgangsmaterials wurde bei $\frac{1}{2}$ Atmosphäre mit Methanol 100 Stdn. extrahiert. Das Lösungsmittel wurde bei 60 Torr und 60° Wasserbadtemperatur möglichst vollständig entfernt, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit viel Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wurde im Vak. auf 150 ccm eingengt und 3 Wochen im Eisschrank krystallisieren gelassen. Die gewonnenen Krystalle wurden getrocknet, mehrmals mit Äther ausgekocht und der Rückstand abwechselnd aus Methanol und Wasser umkrystallisiert. Die erhaltene Verbindung schmilzt in reinem Zustande krystallwasserhaltig bei 142—144°, aus Methanol kommt sie wasserfrei mit dem Schmp. 174—176°. Ausb. 10 g, d. i. 1% des Ausgangsmaterials.

3.144 mg Sbst. (wasserfrei): 1.39 ccm $n_{D,30}$ -Na₂S₂O₃. Gef. CH₂O 7.62.

3.326 mg Sbst. (krystallwasserhaltig): 1.38 ccm $n_{D,30}$ -Na₂S₂O₃. Gef. CH₂O 7.15.

Da die Verbindung bei der Ätherextraktion ungelöst geblieben war, konnte in erster Linie an das Vorliegen eines Glykosides gedacht werden. Über ein Glucosid der Ammi-visnaga-Früchte haben schon P. Fantl und S. I. Salem²⁾ sowie K. Samaa³⁾ berichtet. Fantl und Salem geben für ihr „Chellol-glucosid“ den Schmp. 175° bei langsamem Erhitzen an, Samaa für sein „Khellinin“ zuerst 170.5°³⁾, später 175°⁴⁾. Die Produkte sind nach den Angaben der genannten Autoren in einer Menge von einigen Zehntelprozenten vorhanden.

Um den angenommenen Glykosid-Charakter unseres Naturstoffes zu prüfen, haben wir 0.47 g davon (Schmp. 174—176°) mit 50 ccm 3-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. auf 70° erwärmt. Sodann wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt, filtriert und die Krystalle aus Wasser umgelöst. Schmp. 178—179°, Erniedrigung mit dem Naturstoff. Ausb. 0.18 g.

2.594 mg Sbst.: 1.91 ccm $n_{D,30}$ -Na₂S₂O₃. Gef. CH₂O 12.69.

Das Filtrat reduzierte Fehlingsche Lösung.

Bei der sauren Hydrolyse des Chellol-glucosids haben Fantl und Salem das „Chellol“ C₁₃H₁₀O₆, Schmp. 179°, erhalten. Für diese Formel berechnet sich CH₂O, 12.59, in bester Übereinstimmung mit unserem Werte.

Damit ist gezeigt, daß unser Naturstoff mit dem Chellol-glucosid identisch ist, da alle Angaben darüber mit unseren Befunden übereinstimmen. Mit Rücksicht auf Vorkommen, Schmelzpunkt und Ausbeute darf man wohl auch annehmen, daß Samaas „Khellinin“ ebenfalls Chellol-glucosid vorstellte.

¹⁾ E. Späth u. W. Gruber, B. **71**, 106 [1938].

²⁾ Biochem. Ztschr. **226**, 166 [1930].

³⁾ Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **4**, 14 [1931] (C. **1932** I, 396).

⁴⁾ Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **5**, 183 [1932] (C. **1932** II, 1802).

Beide Autoren finden die Bruttoformel $C_{19}H_{20}O_{10} + 2H_2O$. Damit stimmt unsere Methoxyl-Bestimmung der wasserfreien Substanz (Ber. 7.59, gef. 7.62) bestens überein, ebenso die Methoxyl-Bestimmung der krystallwasserhaltigen Verbindung (Ber. 6.98, gef. 7.15). Zur Sicherheit wurde diese auch noch verbrannt:

1.560, 1.949 mg Sbst.: 2.932, 3.660 mg CO_2 , 0.828, 1.013 mg H_2O .
 $C_{19}H_{20}O_{10} + 2H_2O$. Ber. C 51.33, H 5.45. Gef. C 51.20, 51.20, H 5.94, 5.82.

Zur zweifelsfreien Identifizierung unseres Glucosids wurde die Bestimmung der optischen Aktivität herangezogen.

0.1021 g Sbst. (krystallwasserhaltig), mit Pyridin (p. a.) auf 2 ccm aufgefüllt, zeigten α_D^{25} : -1.69° im 1-dm-Rohr. Daher $[\alpha]_D^{25}$: -33.11° . Fantl und Salem fanden $[\alpha]_D^{25}$: -31.88° . Infolge deutlicher Gelbfärbung der Lösung ist die Ablesung erschwert.

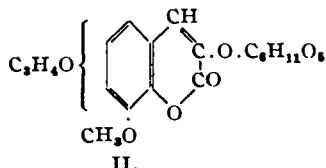
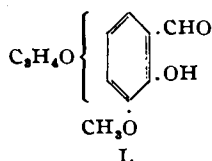
Die Spaltung des Chellol-glucosids mit Bariumhydroxyd, welche auch Fantl und Salem beschrieben haben, wurde wie folgt vorgenommen: 8 g Glucosid wurden mit 2.4 l n_{10} -Ba(OH) $_2$ im Stickstoffstrom 15 Min. erhitzt, wobei eine klare Lösung entstand, in die noch heiß CO_2 eingeleitet wurde. Sodann wurde filtriert und der Niederschlag in 3-n. HCl eingetragen. Dabei blieben gelbe Krystalle ungelöst, die nach Hochvakuumdestillation und Umlösen aus Äther bei 109–110° schmolzen und 3.52 g wogen. Sie erwiesen sich als identisch mit dem unten beschriebenen Produkt der Alkalisplaltung des Chellois; die Ausbeute betrug 87% d. Theorie. Dieselbe Verbindung fanden Fantl und Salem.

Das Filtrat vom Bariumcarbonat wurde im Vak. bei 80° und 60 Torr eingengt und mit absol. Äthanol versetzt, wodurch eine schwach gefärbte Fällung (5.03 g, ber. 6.0 g) entstand.

1.30 g dieser Fällung, welche das Bariumsalz der β -Glucosido-glykolsäure vorstellte, wurde in sehr wenig absol. Methanol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 0.12 ccm konz. Schwefelsäure in wenig Methanol versetzt. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde vom ausgefallenen $BaSO_4$ filtriert und das Filtrat mit viel absol. Äther versetzt. Sofort schieden sich Krystalle aus, von denen nach kurzem Stehenlassen dekantiert wurde. Schmp. 161–163° (unt. Zers., Vak.-Röhrchen). Im Gemisch mit synthet. β -Glucosidoglykolsäure⁵⁾ (Schmp. 165–167°) trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

0.2196 g Abbauprodukt, auf 10 ccm mit Wasser aufgefüllt, 1-dm-Rohr, α_D^{25} : -0.97° , daher $[\alpha]_D^{25}$: -44.2° . Fischer⁵⁾ fand $[\alpha]_D^{25}$: -43.95° .

Die Alkalisplaltung des Chellois haben Fantl und Salem nicht untersucht. Wir haben 0.21 g Chellol mit 40 ccm 1-proz. wäßriger Kalilauge im Stickstoffstrom 15 Min. erhitzt, nach dem Erkalten angesäuert und filtriert. Der Rückstand ging bei 0.05 Torr und 110–120° (Luftbad) über. Nach dem



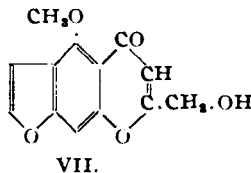
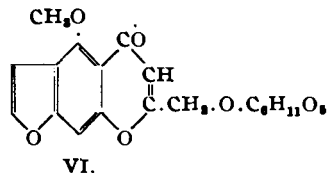
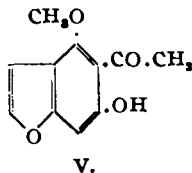
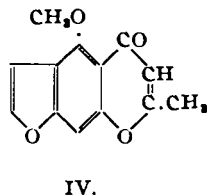
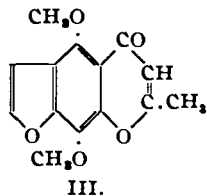
⁵⁾ E. Fischer, A. 883, 83 [1911].

Umlösen aus Äther unter Druck lag der Schmp. bei 109—110°; die Verbindung war, wie schon erwähnt, mit dem Erdalkalisaltprodukt des Glucosids identisch (Mischprobe). Dieselbe Verbindung, schöne gelbe Krystalle, haben auch Fantl und Salem aus dem Glucosid dargestellt. Sie haben, freilich ohne ausreichende Untersuchungen, dafür die Konstitution eines *o*-Oxy-aldehyds diskutiert, dem sie die Formel I zuschrieben; daraus folgerten sie für das Glucosid die Struktur II, welche das Aglykon Chellol als ein natürliches Cumarin erscheinen läßt.

Diese Formulierung schien uns nicht glücklich, um so weniger, als das Chellol-glucosid keinen Lactoncharakter aufwies. Vielmehr hielten wir es für wahrscheinlich, daß eine strukturelle Verwandtschaft des Chellol-glucosids mit den von uns aufgeklärten und als Chromone erkannten Inhaltsstoffen der Ammi-visnaga-Früchte Kellin (III)¹⁾ und Visnagin (IV)⁶⁾ besteht.

Ein Alkalisaltprodukt des Visnagins, das Visnaginon (V), stimmt in der Bruttoformel $C_{11}H_{10}O_4$ und in seinen Eigenschaften, vor allem im Schmelzpunkt (109—111°), mit dem Alkalisaltprodukt des Chellols und des Chellol-glucosids durchaus überein. Die damit wahrscheinlich gemachte Identität haben wir durch eine Mischprobe sichergestellt und durch den Vergleich und die Mischprobe der zugehörigen Äthyläther (Schmp. 152—154°) weiter erhärtet.

Die Struktur des Chellol-glucosids folgt aus seiner Alkalisaltung zu Visnaginon, dessen Konstitution (V) wir kürzlich⁶⁾ aufgeklärt haben, und Glucosido-glykolsäure eindeutig als VI, es kann also als ein Oxy-visnagin-glucosid aufgefaßt werden; Chellol hat die Formel VII.



Diese Formeln sind bis in die Einzelheiten bewiesen. Um die Struktur des Zuckerrestes zu überprüfen, haben wir eine Probe (1.021 g) des beim

⁶⁾ E. Späth u. W. Gruber, B. 74, 1492 [1941].

Bariumhydroxydabbau des Chellol-glucosids erhaltenen Bariumsalzes der β -Glucosido-glykolsäure in der eben notwendigen Menge Wasser gelöst und mit 100 ccm $n_{1/1}$ -Schwefelsäure 6 Stdn. auf dem Wasserbade gespalten. Sodann wurde mit überschüssigem Bariumcarbonat versetzt und über Nacht weiter erhitzt. Das Filtrat wurde im Vak. eingengt und auf 10 ccm aufgefüllt. α_D^{18} : +1.32°, 0,5-dm-Rohr. Unter Zugrundelegung des aus der Einwaage an Bariumsalz berechneten Zuckergehaltes ergibt sich daraus $[\alpha]_D^{18}$: +43.8°. Dieser Wert weicht von der Drehung der Gleichgewichtsglucose ($[\alpha]_D^{18}$: +52.5°) wohl ab, beweist aber, daß weder Mannose (Gleichgewichtsdrehung $[\alpha]_D^{18}$: +14.6°) noch die linksdrehende Fructose vorliegen kann.

Zur weiteren Klärung der Frage des Zuckerrestes haben wir einen Teil der zur Drehung benutzten Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei bald das Osazon ausfiel. Nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei 210—212° (unter Zers., Vak.-Röhrchen); im Gemisch mit Glucosazon trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein, womit im Zusammenhang mit der Identifizierung der β -Glucosido-glykolsäure und der Ausschließung von Mannose und Fructose das Vorliegen von *d*-Glucose einwandfrei erwiesen ist. Wir haben erfahren, daß R. W. West und M. Kh. Hassan das gleiche Glucosid bearbeitet und die gleiche Konstitution VI aufgestellt haben. Ob sich diese Formel auf irgendwelche Versuchsergebnisse stützte, oder ob sie rein spekulativ angenommen wurde, ist uns jedoch nicht bekannt geworden, da die angekündigte Veröffentlichung offenbar unterblieben ist. Es war uns nicht möglich, die ägyptische Dissertation von Hassan aufzutreiben, noch haben wir seinerzeit auf briefliche Anfragen Antwort von West erhalten.

205. Ernst Späth, Matthias Pailer und Margrit Schmid: Über die Bildung aliphatischer Alkohole durch Abbau der nächst höheren homologen Aldehyde (IV, Mitteil. über Ersatz von CHO gegen OH)*.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 28. Juli 1941.)

Im vorigen Jahre haben E. Späth, M. Pailer und G. Gergely*)¹⁾ durch Einwirkung von Ozon oder ätherischer Wasserstoffperoxyd-Lösung auf eine größere Anzahl aromatischer, nichtphenolischer Aldehyde und nachherige Behandlung des Reaktionsproduktes mit kochendem Wasser mit wechselnder Ausbeute Phenole gewonnen, die durch Ersatz der —CHO-Gruppe gegen Hydroxyl entstanden waren.

Mittlerweile haben wir festgestellt, daß J. Böeseken und J. Greup²⁾ einen ähnlichen Vorgang, nämlich die Bildung der entsprechenden Phenole bei der Einwirkung von Peressigsäure auf Vanillin-Derivate, bei denen die OH-Gruppe durch Alkyle verschlossen war, gefunden haben. Noch früher

*) Als III. Mitteil. gilt: B. 73, 935 [1940].

¹⁾ B. 73, 795 [1940].

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58, 528 [1939].