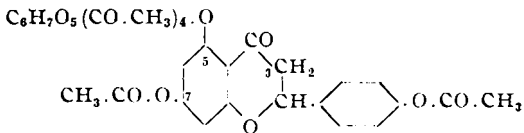


119. Géza Zemplén und László Mester: Synthese des Apigenin-glykosids-(5) der *Amorpha fruticosa* L.

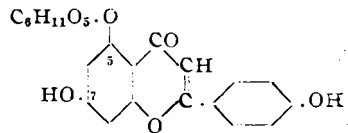
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]
(Eingegangen am 2. Juni 1943.)

Aus den Blättern der *Amorpha fruticosa* L. isolierten R. Goto und M. Taki¹⁾ ein Apigenin-glykosid, das von den anderen in der Literatur beschriebenen Apigenin-glykosiden sich durch seinen besonders hohen Schmelzpunkt (295⁰) auszeichnet.

Wir unterwarfen das unlängst untersuchte und auch synthetisch dargestellte Salipurposid²⁾ in Form seiner Hexaacetylverbindung (I) einer Bromierung, die sich bei dem Hesperidin³⁾ schon gut bewährt hatte, und gewannen daraus das krystallisierte 3-Brom-salipurposid-hexaacetat (II). Die Behandlung der Bromverbindung mit alkoholischer Natronlauge führte zu dem schön krystallisierenden Apigenin-glykosid-(5) (III), das in sämtlichen Eigenschaften mit dem Apigenin-glykosid der *Amorpha fruticosa* L. sich identisch zeigte.



I. Hexaacetyl-salipurposid.
II. 3-Brom-salipurposid-hexaacetat
(CHBr bei 3 statt CH₂)



III. Apigenin-glykosid-(5).

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

3-Brom-salipurposid-hexaacetat (II) ($\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{O}_{16}\text{Br} = 765.51$): 3 g Hexaacetyl-salipurposid werden in 40 ccm absol. Chloroform gelöst, unter Eiskühlung mit 0.72 g Brom in 15 ccm Chloroform versetzt und unter weiterer Kühlung mit einer Quarzquecksilberlampe von oben bestrahlt. Die Bromierung ist unter lebhafter HBr-Abspaltung in 1 Min. beendet, und die Chloroformlösung wird strohgelb. Sie wird mit Eiswasser wiederholt gewaschen und im Vak. verdampft. Der Rückstand krystallisiert aus warmem Alkohol in Nadeln (2.1 g). Schmp. 158—159⁰. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: $-0.52^{\circ} \times 10 / 0.1168 = -44.5^{\circ}$ (in Chloroform).

Apigenin-glykosid-(5) (III) ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10} = 432.37$): 2 g der Bromverbindung werden in 40 ccm warmem Alkohol gelöst, 15 ccm einer 15-proz. Natronlauge zugegeben, weiter 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, mit 40 ccm Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit 5-proz. Schwefelsäure auf pH 6—7 eingestellt; dann wird die Lösung im Vak. auf die Hälfte eingengt. Nach 12 Stdn. beginnt die Ausscheidung des Glykosids in strahligen, gelben Krystallbüscheln. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt und aus heißem Wasser umgelöst (0.5 g). Beim Trocknen in der Vakuumpistole verliert die Verbindung bei 60⁰ 13.48% Wasser, das einem Gehalt von 4 Mol. Krystallwasser

¹⁾ Chem. Abstr. **33**, 4992 [1939].

²⁾ G. Zemplén, R. Bognár u. I. Székely. B. **76**, 386 [1943].

³⁾ G. Zemplén u. R. Bognár, B. **76**, 452 [1943].

(ber. 14.28% H₂O) entspricht. Die nochmals umkrystallisierte Verbindung gibt oberhalb 100° stürmisch Wasser ab und schmilzt nach Bräunung zwischen 294—295° (Lit. 295°). $[\alpha]_D^{25}$: $-0.45^\circ \times 15/0.1112 = -60.7^\circ$ (in Pyridin) für die krystallwasserhaltige Verbindung. Die durch Essigsäureanhydrid und Pyridin bereitete Hexaacetylverbindung bildet aus Chloroform + Alkohol feine Nadelchen vom Schmp. 193—194°. $[\alpha]_D^{25}$: $-0.55^\circ \times 10/0.1004 = -54.8^\circ$ (in Chloroform).

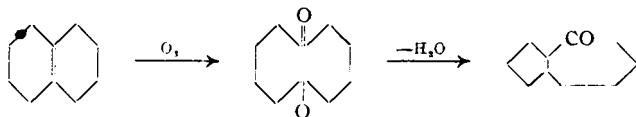
Apigenin: 0.2034 g Apigenin-glykosid-(5) werden mit 10 ccm 2.5-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Aglykon wird abgesaugt und mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Die Acetylverbindung krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 182° (Lit. 182°). Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus demethyliertem Acacetin gewonnenen und acetylierten Triacetyl-Apigenin zeigt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Der „Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchenyi“ danken wir bestens für die Bereitstellung von Mitteln.

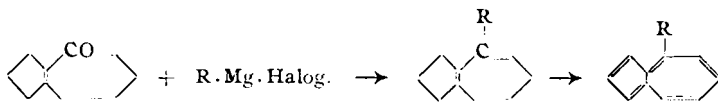
120. Herbert Arnold*): Über die Ringerweiterung bei der Umsetzung von Aminomethyl-hexahydroindanen mit Salpetriger Säure und ihre Bedeutung für die Azulene-Synthese.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts für Chemotherapie, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 24. Mai 1943.)

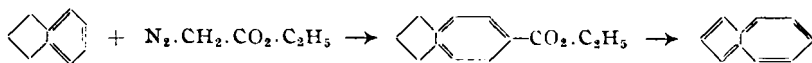
Zur Synthese von Azulenen aus Azulenen sind bisher zwei Verfahren beschrieben worden. Das eine geht vom Cyclopenteno-cycloheptanon aus, das W. Hückel und I. Schnitzspahn¹⁾ auf folgende Weise aus dem $\Delta^{9,10}$ -Octalin dargestellt haben:



Durch Umsetzung mit Alkylmagnesiumhalogeniden haben Pfau und Plattner²⁾ daraus 4-alkylierte Azulene bereitet:



Das zweite Verfahren besteht im wesentlichen in der Anlagerung von Diazoessigester an passend substituierte Indane:



Es ist allgemeinerer Anwendung zugänglich und hat die Darstellung einer Reihe von mono-, di- und trisubstituierter Azulene ermöglicht. Wie

*) Z. Zt. bei der Wehrmacht.

¹⁾ A. 505, 274 [1933].

²⁾ Helv. chim. Acta 19, 858 [1936].