

183. Ludwig Reichel und Juliane Marchand: Synthesen einiger neuer Chalkon-Flavanon-Flavonol-glycoside. Chemie und Biochemie der Pflanzenstoffe, XI. Mitteilung *).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforsch., Dresden.]
(Eingegangen am 14. September 1943.)

In der IX. Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, wie sich auf präparativem Wege Chalkon-Flavanon-Flavonol-glycoside darstellen lassen. Es werden nun weitere Synthesen derartiger Glycoside beschrieben.

Resacetophenon- β -*D*-glycosid-(4) und Iovanillin- β -*D*-glycosid kondensieren sich in Gegenwart von 2 Mol. Natronlauge bei Raumtemperatur innerhalb von 3 Tagen zu 53,6% d. Th. [3.2'.4'-Trioxy-4-methoxy-chalkon]- β -*D*-diglycosid-(3.4'). Dieses Chalkon-glycosid läßt sich mit $\frac{1}{8}$ Mol. Natronlauge sehr leicht in das [7.3'-Dioxy-4'-methoxy-flavanon]- β -*D*-diglycosid-(7.3') überführen. Die lufttrockne Verbindung, die mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser kristallisiert, gibt im Exsiccator über Chlorcalcium $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ab. Dieses Flavanon-glycosid wurde direkt aus den Komponenten bereits unter physiologischen Bedingungen erhalten²⁾.

Das Chalkon-glycosid reagiert ferner leicht mit alkalischen Hydroperoxyd. Mit 8 Mol. Natronlauge und 8 Mol. Hydroperoxyd bilden sich nach 1 Stde. bei Raumtemperatur 42% d. Th. [3.7.3'-Trioxy-4'-methoxy-flavon]- β -*D*-diglycosid-(7.3').

2-Oxy-acetophenon und Protocatechualdehyd-(4)- β -*D*-glycosid-(1) treten in Gegenwart von Alkohol und 4 Mol. Natronlauge bei Raumtemperatur zum [4.5.2'-Trioxy-chalkon]- β -*D*-glycosid-(4) zusammen, und zwar bilden sich nach 3 Tagen 54,5% d. Theorie. Dieses Glycosid enthält sogleich nach der Darstellung lufttrocken 1 Mol. Kristallwasser. An feuchter Luft nimmt es innerhalb von 5 Tagen ein weiteres Mol. Wasser auf. Im Exsiccator über Chlorcalcium wird das Wasser bis auf $\frac{1}{2}$ Mol. in 4 Tagen wieder abgegeben. Aus dem Chalkon-glycosid entstehen mit $\frac{1}{8}$ Mol. Natronlauge bei Raumtemperatur innerhalb von 6 Tagen 83,6% d. Th. reines, kristallisiertes [3'.4'-Dioxy-flavanon]- β -*D*-glycosid-(4').

Die Bildung von [3.3'.4'-Trioxy-flavon]- β -*D*-glycosid-(4') erfolgt aus dem Chalkon-glycosid mit 8 Mol. Natronlauge und 8 Mol. Hydroperoxyd in wenigen Minuten mit 94% d. Th. Ausbeute.

Das reine Protocatechualdehyd-(4)- β -*D*-glycosid-(1) wurde zuerst von B. Helferich und Mitarbeitern³⁾ gewonnen. Wir haben die Darstellung in der Weise abgeändert, daß wir die Verseifung der Tetraacetylverbindung nicht mit Natronlauge unter Stickstoff, sondern mit Natriummethylat nach unserem Verfahren⁴⁾ vollzogen haben.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Dem Reichsforschungsrat und der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Für die gute Mithilfe bei den Versuchen sei Frau S. Wirth und Frä. J. Kehr gedankt.

*) X. Mitteil.: A. 553, 98 [1942].

¹⁾ A. 553, 83 [1942]. ²⁾ X. Mitteil.: A. 553, 102 [1942]. ³⁾ A. 518, 221 [1935].

⁴⁾ IX. Mitteil.: A. 553, 88 [1942].

Beschreibung der Versuche.

[3.2'.4'-Trioxy-4-methoxy-chalkon]- β -*d*-diglucosid-(3.4'): 0.79 g Resacetophenonglucosid⁵⁾, 0.88 g Isovanillinglucosid werden in 2.5 ccm 4-*n*. NaOH gelöst. Nach 3 Tagen wird mit 2-*n*. HCl angesäuert, das Reaktionsprodukt abgesaugt und einige Male aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.82 g (53.6% d. Th.). Die feinen, gelben Nadeln schmelzen bei 191—199°. $[\alpha]_D^{20}$ (mit Wasser): $-0.41^0 \times 100/2 \times 0.2036 = -100.7^0$ (50-proz. Aceton).

64.10 mg Sbst. verloren bei 100° im Hochvak. 6.65 mg.

Ber. für 4H₂O 10.55. Gef. H₂O 10.37.

C₂₈H₃₄O₁₅ (610.3) (getrocknet). Ber. C 55.06, H 5.62. Gef. C 54.85, H 5.83.

[7.3'-Dioxy-4'-methoxy-flavanon]- β -*d*-diglucosid-(7.3'): 0.34 g [3.2'.4'-Trioxy-4-methoxy-chalkon]- β -*d*-diglucosid-(3.4') werden in der Wärme in 12 ccm Wasser gelöst und zur warmen Lösung 0.25 ccm *n*/₄-NaOH gefügt. Nach 15 Min. kristallisiert das Flavanon-glucosid in feinen Nadeln aus. Ausb. 0.250 g (73.5% d. Th.). Schmp. 220—224°.

Aus 30-proz. Methanol umkristallisiert Schmp. 222—225°. $[\alpha]_D^{20}$ (2 $\frac{1}{2}$ H₂O): $-0.53^0 \times 100/2 \times 0.2023 = -131.0^0$ (Chinolin).

31.30 mg lufttrock. Sbst. verloren bei 130° im Hochvak. 2.10 mg.

Ber. für 2 $\frac{1}{2}$ H₂O 6.87. Gef. H₂O 6.71.

C₂₈H₃₄O₁₅ (610.3) (getrocknet). Ber. C 55.06, H 5.62. Gef. C 55.06, H 5.79.

[3.7.3'-Trioxy-4'-methoxy-flavon]- β -*d*-diglucosid-(7.3'): 0.34 g [3.2'.4'-Trioxy-4-methoxy-chalkon]- β -*d*-diglucosid-(3.4') werden in 1 ccm 16-proz. Natronlauge bei Raumtemp. gelöst. Die dunkelrote Lösung wird nach Zugabe von 0.4 ccm Perhydrol 1 Stde. stehengelassen, dann mit 2-*n*. HCl angesäuert und das ausgeschiedene hellgelbe, amorphe Rohprodukt abgesaugt. Die Krystallisation erfolgt durch Lösen in 50-proz. Pyridin und Versetzen mit der doppelten Menge Wasser. Ausb. 0.13 g (42.0% d. Th.). Schmp. der feinen, blaßgelblichen Nadeln 275° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: $-0.51^0 \times 100/2 \times 0.1920 = -132.8^0$ (50-proz. Pyridin).

C₂₈H₃₂O₁₆ (624.3). Ber. C 53.83, H 5.17. Gef. C 53.48, H 5.17.

Protocatechualdehyd-(4)- β -*d*-glucosid-(1) aus der Tetraacetylverbindung nach B. Helferich und Mitarbeitern³⁾: Zur Entacetylierung werden in die Lösung von 60 g Tetraacetylglucosid (Schmp. 180°) in 210 ccm absol. Methanol teilweise 3 g Natrium (1 Mol.) eingetragen. Nach vollständiger Umsetzung des Natriums wird zur Reaktionslösung eine Lösung von 9.6 g Citronensäure ($\frac{1}{2}$ Mol.) in 30 ccm absol. Methanol gefügt und der entstandene Niederschlag, welcher aus freiem Glucosid und Natriumcitrat besteht, abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisiert freies Glucosid aus. Die Hauptmenge des freien Glucosids wird aus dem getrockneten Niederschlag durch mehrmalige Behandlung mit absol. Methanol gewonnen. Die Gesamtmenge des Glucosids wird durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Ausb. 27.7 g (66.8% d. Th.). Schmp. 173—174°.

[4.5.2'-Trioxy-chalkon]- β -*d*-glucosid-(4): 0.68 g 2-Oxy-acetophenon, 1.5 g Protocatechualdehyd-(4)- β -*d*-glucosid-(1) werden in 5 ccm 4-*n*. NaOH und 3 ccm Alkohol gelöst. Nach 3-tägigem Aufbewahren bei Raumtemp. wird mit 10 ccm 2-*n*. HCl angesäuert, das Produkt nach

⁵⁾ IX. Mitteil.: A. 553, 93 [1942].

24 Stdn. abfiltriert und aus 40-proz. Aceton umkrystallisiert. Ausb. 1.14 g (54.5% d. Th.). $[\alpha]_D^{20}$ ($2H_2O$): $-0.41^{\circ} \times 100/2 \times 0.2684 = -76.3^{\circ}$ (absol. Alkohol). Feine, gelbe Nadeln. Schmp. 182—186°.

30.7 mg Sbst. verloren nach 2-tägig. Stehen an trockner Luft bei 100° im Hochvak. 1.60 mg.

Ber. für $1H_2O$ 4.13. Gef. H_2O 5.21.

30.25 mg Sbst. verloren nach 2-tägig. Stehen an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft bei 100° im Hochvak. 2.15 mg.

Ber. für $1\frac{1}{2}H_2O$ 6.09. Gef. H_2O 7.11.

26.5 mg Sbst. verloren nach 5-tägig. Stehen an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft bei 100° im Hochvak. 2.1 mg.

Ber. für $2H_2O$ 7.94. Gef. H_2O 7.93.

45.2 mg Sbst. mit $2H_2O$ verloren nach 4-tägig. Stehen im Exsiccator über Chlorcalcium bei 100° im Hochvak. 1.0 mg.

Ber. für $\frac{1}{2}H_2O$ 2.11. Gef. H_2O 2.21.

$C_{21}H_{22}O_9$ (418.2) (getrocknet). Ber. C 60.26, H 5.30. Gef. C 60.08, H 5.55.

[3'.4'-Dioxy-flavanon]- β -*d*-glucosid-(4'): 0.46 g [4.5.2'-Trioxy-chalkon]- β -*d*-glucosid-(4) werden unter Erwärmen in 7 ccm Wasser gelöst und in die noch warme Lösung 0.5 ccm $n/4$ -NaOH gegeben. Nach 6 Tagen ist das zuerst gallertig ausgeschiedene Flavanonglucosid fast vollständig krystallisiert. Es wird abgesaugt und mit viel Methanol nachgewaschen. Ausb. 0.38 g (83.6% d. Th.). Feine, farblose Nadeln. Schmp. 209—211°.

Aus 20-proz. Alkohol umkrystallisiert Schmp. 212°. $[\alpha]_D^{20}$: $-0.24^{\circ} \times 100/2 \times 0.2635 = -45.5^{\circ}$ (50-proz. Aceton).

$C_{21}H_{22}O_9$ (418.2). Ber. C 60.26, H 5.30. Gef. C 60.32, H 5.16.

[3.3'.4'-Trioxy-flavon]- β -*d*-glucosid-(4'): 0.46 g [4.5.2'-Trioxy-chalkon]- β -*d*-glucosid-(4) werden in 2 ccm 16-proz. NaOH gelöst und 0.8 ccm Perhydrol zugegeben. Nach dem Einsetzen der heftigen Reaktion wird sofort angesäuert und das ausgefallene Produkt aus Dioxan-Wasser umkrystallisiert. Ausb. 0.40 g (93.9% d. Th.). Feine, blaßgelbliche Nadeln. Schäumt bei 140° auf, wird bei 150° wieder fest und schmilzt bei 232—236°. $[\alpha]_D^{20}$ (mit Wasser): $-0.19^{\circ} \times 100/2 \times 0.1992 = -47.7^{\circ}$ (Dioxan).

67.60 mg Sbst. verloren bei 130° im Hochvak. 5.20 mg.

Ber. für $1H_2O$ 7.70. Gef. H_2O 7.69.

$C_{21}H_{20}O_{10}$ (432.2) (getrocknet). Ber. C 58.31, H 4.67. Gef. C 58.09, H 4.84.

184. Ludwig Reichel und Roland Schickle: Synthesen neuer methoxylierter Chalkon-Flavanon-glycoside unter physiologischen Bedingungen. Chemie und Biochemie der Pflanzenstoffe, XII. Mitteilung*).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforsch., Dresden.]

(Eingegangen am 14. September 1943.)

Wie der pflanzliche Organismus am wahrscheinlichsten die Oxychalkon-Oxyflavanon-glycoside synthetisiert, wurde bereits in einer Abhandlung¹⁾ dargelegt. Da im Pflanzenreich aber außerdem die Methoxychalkon- und Methoxyflavanon-glycoside verbreitet sind, erschien es angebracht, sich mit Synthesen derartiger Glycoside zu befassen.

* XI. Mittel.: voranstehend (S. 1132).

¹⁾ X. Mittel.: A. 553, 98 [1942].