

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. Mitteil.: voranstehend (S. 1132).

¹⁾ X. Mitteil.: A. 553, 98 [1942].

Ein methoxyliertes Flavanonglucosid, das [7.3'-Dioxy-4-methoxy-flavanon]- β -*d*-diglucosid-(7.3') wurde schon am Schluß der X. Mitteilung¹⁾ beschrieben. Unter denselben Reaktionsbedingungen (*m*/70; p_{H} 7.5–8.5 und 25°) kamen die folgenden Kondensationen zur Durchführung.

Aus 2-Oxy-acetophenon und Isovanillin- β -*d*-glucosid wurden bei p_{H} 7.9 im Verlauf von 70 Tagen 9.1% d. Th. [3.2'-Dioxy-4-methoxy-chalkon]- β -*d*-glucosid-(3) gebildet. Neben dem Chalkonglucosid war in ganz geringer Menge Flavanonglucosid entstanden.

Die Kondensation mit Vanillin- β -*d*-glucosid lieferte dagegen das [4'-Oxy-3'-methoxy-flavanon]- β -*d*-glucosid-(4) in einer Ausbeute von 22.4% d. Theorie. Außerdem trat Chalkonglucosid in ganz geringen Mengen auf.

Vanillin- β -*d*-glucosid reagierte mit Resacetophenon- β -*d*-glucosid-(4) unter Bildung des [7.4'-Dioxy-3'-methoxy-flavanon]- β -*d*-diglucosid-(7.4'). Bei p_{H} 7.8 wurde in 70 Tagen eine Ausbeute von 17.6% d. Th. erreicht. Das Vanillin- β -*d*-glucosid wurde zuerst von H. Fischer und K. Raske²⁾, später von B. Helferich und Mitarbeitern³⁾ beschrieben. Wir haben die Darstellung weiter verbessert.

Die Kondensation von Resacetophenon- β -*d*-glucosid-(4) mit Piperonal führte zum [2'.4'-Dioxy-4-methoxy-chalkon]- β -*d*-glucosid-(4'), bei p_{H} 8.0 in 61 Tagen mit 10.5% d. Theorie.

Aus Resacetophenon- β -*d*-glucosid-(4) und Anisaldehyd entstand bei p_{H} 7.6 in 60 Tagen das [2'.4'-Dioxy-4-methoxy-chalkon]- β -*d*-glucosid-(4') in einer Ausbeute von 19.8% d. Theorie.

Das [4'-Oxy-7-methoxy-flavanon]- β -*d*-glucosid-(4') entstand aus Päonol und 4-Oxy-benzaldehyd- β -*d*-glucosid-(4), bei p_{H} 7.95 nach 62 Tagen in 2.8-proz. Ausbeute.

Dem Reichsforschungsrat und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für zur Verfügung gestellte Mittel. Frau H. Grulich hat bei den Versuchen ausgezeichnete Hilfe geleistet, wofür ihr auch an dieser Stelle gedankt sei.

Beschreibung der Versuche.

[3.2' - Dioxy - 4 - methoxy - chalkon] - β - *d* - glucosid - (3): 0.388 g 2-Oxy-acetophenon, 0.896 g Isovanillin- β -*d*-glucosid, 200 ccm Phosphat-Borat, p_{H} 8.0 und 3 ccm *n*-NaOH. Temp. 25°. Zeit 70 Tage. Anfangs- p_{H} 7.9, End- p_{H} 8.4.

Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und das Rohprodukt mehrmals aus 40-proz. Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Absaugen wird zur Entfernung geringer Mengen von Flavanonglucosid mit absol. Alkohol nachgewaschen. Ausb. 0.135 g (9.1% d. Th.). Feine, gelbe Nadeln. Schmp. 200 bis 202°.

62.2 mg exsiccatorrockne Subst. verloren bei 140° im Hochvak. 4.70 mg.

Ber. für 2H₂O 7.69. Gef. H₂O 7.56.

C₂₂H₂₄O₉ (432.2). Ber. C 61.08, H 5.60. Gef. (getrockn. Präp.) 60.84, H 5.79.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: $-0.37^{\circ} \times 100/2 \times 0.2404 = -77^{\circ}$ (Pyridin).

Vanillin- β -*d*-glucosid: 1.85 g Vanillin, 4,5 g Acetobromglucose werden in 15 ccm Aceton gelöst, 0,6 g Natriumhydroxyd in 6 ccm Wasser zugegeben und nach 6-stdg. Stehenlassen mit Wasser versetzt. Die Tetra-

²⁾ B. 42, 1473 [1909].

³⁾ A. 518, 222 [1935].

acetylverbindung, welche ölig ausfällt, erstarrt bald zu einer krystallinen Masse. Diese wird abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Ausb. 4.0 g (68.2% d. Th.). Schmp. 135—138°. Zur weiteren Reinigung wird aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 140—142°. Zur Abspaltung der Acetylgruppen werden 12 g des Tetraacetylglucosids in 70 ccm absol. Methanol suspendiert und in kleinen Anteilen 0.140 g ($\frac{1}{4}$ Mol.) Natrium eingetragen. Durch die Reaktionswärme löst sich die Tetraacetylverbindung auf, die Verseifung setzt ein, und das freie Glucosid scheidet sich aus. Durch Umkrystallisieren aus Methanol und Klären mit Tierkohle wird es gereinigt. Ausb. 6.8 g (87.0% d. Th.). Schmp. 185—187°.

[4'-Oxy-3'-methoxy-flavanon]- β -*d*-glucosid-(4'): 0.388 g 2-Oxyacetophenon, 0.896 g Vanillin- β -*d*-glucosid, 200 ccm Phosphat-Borat, p_H 8.0 und 4 ccm *n*-NaOH. Temp. 25°. Zeit 70 Tage. Anfangs- p_H 7.85, End- p_H 8.4.

Der Niederschlag wird einige Male aus 40-proz. Alkohol umkrystallisiert. Zur Entfernung geringer Mengen Chalkonglucosid wird mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Ausb. 0.276 g (22.4% d. Th.). Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 197—200°.

51.3 mg exsiccatorrockne Subst. verloren bei 140° im Hochvak. 2.10 mg.

Ber. für $1H_2O$ 4.00. Gef. H_2O 4.09.

$C_{22}H_{24}O_9$ (432.2). Ber. C 61.08, H 5.60. Gef. (getrockn. Präp.) 60.99, H 5.66.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.18 \times 100/2 \times 0.3322 = -27.1^{\circ}$ (Methanol).

[7.4'-Dioxy-3'-methoxy-flavanon]- β -*d*-diglucosid-(7.4'): 0.896 g Resacetophenon- β -*d*-glucosid, 0.896 g Vanillin- β -*d*-glucosid, 200 ccm Phosphat-Borat, p_H 8.0 und 2.5 ccm *n*-NaOH. Temp. 25°. Zeit 70 Tage. Anfangs- p_H 7.8, End- p_H 8.1. Das Rohprodukt wird 2-mal aus 40-proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 0.308 g (17.6% d. Th.). Feine, weiße Nadeln. Schmp. 202—206°.

5.286 mg exsiccatorrockne Subst. verloren bei 140° im Hochvak. 0.559 mg.

Ber. für $4H_2O$ 10.56. Gef. H_2O 10.57.

$C_{26}H_{34}O_{15}$ (610.3). Ber. C 55.06, H 5.62. Gef. (getrockn. Präp.) 54.74, H 5.82.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.28 \times 100/2 \times 0.2740 = -49.9^{\circ}$ (Pyridin).

[2'.4'-Dioxy-3.4-methyendioxy-chalkon]- β -*d*-glucosid-(4'): 0.896 g Resacetophenon- β -*d*-glucosid, 0.428 g Piperonal, 200 ccm Phosphat-Borat, p_H 8.1 und 7 ccm *n*-NaOH. Temp. 25°. Zeit 61 Tage. Anfangs- p_H 8.0, End- p_H 8.1. Das Rohprodukt wird aus 50-proz. Aceton mit Tierkohle umkrystallisiert. Ausb. 0.134 g (10.5% d. Th.). Feine, gelbe Nadeln. Schmp. 219—222°.

5.324 mg exsiccatorrockne Subst. verloren bei 140° im Hochvak. 0.206 mg.

Ber. für $1H_2O$ 3.88. Gef. H_2O 3.86.

$C_{22}H_{22}O_{10}$ (446.2). Ber. C 59.17, H 4.97. Gef. (getrockn. Präp.) 59.11, H 5.07.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.26 \times 100/2 \times 0.2425 = -54^{\circ}$ (Dioxan).

[2'.4'-Dioxy-4-methoxy-chalkon]- β -*d*-glucosid-(4'): 0.896 g Resacetophenon- β -*d*-glucosid-(4), 0.389 g Anisaldehyd, 200 ccm Phosphat-Borat, p_H 7.7 und 4 ccm *n*-NaOH. Temp. 25°. Zeit 60 Tage. Anfangs- p_H 7.6, End- p_H 7.4.

Der Niederschlag wird aus absol. Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Ausb. 0.240 g (19.8% d. Th.). Feine, gelbe Nadeln. Schmp. 191—194°.

14.521 mg exsiccatorrockne Sbst. verloren bei 140° im Hochvak. 1.415 mg.

Ber. für $2\frac{1}{2}H_2O$ 9.43. Gef. H_2O 9.74.

$C_{22}H_{24}O_9$ (432.2). Ber. C 61.08, H 5.60. Gef. (getrockn. Präp.) 60.89, H 5.64.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.18^\circ \times 100/1 \times 0.3935 = -45.7^\circ$ (Aceton).

[4'-Oxy-7-methoxy-flavanon]- β -*d*-glucosid-(4'): 0.474 g Päonol, 0.812 g 4-Oxy-benzaldehyd- β -*d*-glucosid-(4), 200 ccm Phosphat-Borat, p_H 8.1 und 2 ccm *n*-NaOH. Temp. 25°. Zeit 62 Tage. Anfangs- p_H 7.95, End- p_H 7.6. Das nicht umgesetzte Päonol wird abgesaugt und das Filtrat eingeeengt. Aus der konz. Lösung krystallisiert das Flavanonglucosid aus, das durch 2-mal. Umkrystallisieren aus 40-proz. Alkohol gereinigt wird. Ausb. 0.030 g (2.8% d. Th.). Feine, weiße Nadeln. Schmp. 224—227°.

$C_{22}H_{24}O_9$ (432.2). Ber. C 61.08, H 5.60. Gef. C 60.90, H 5.68.

$[\alpha]_D^{20}$: $-0.15^\circ \times 100/2 \times 0.255 = -29.4^\circ$ (50-proz. Aceton).

185. Otto Westphal und Margaret Eucken: Die thermische Dissoziation von Tetraalkylhydrazinen. Über alkylierte Hydrazine, II. Mitteil. *).

[Aus d. Allgem.-chem. Universitäts-Laborat. Göttingen, Biochem. Abteil.]

(Eingegangen am 20. September 1943.)

Nachdem es kürzlich gelungen ist, tri- und tetraalkylierte Hydrazinderivate darzustellen¹⁾, erschien ein Vergleich mit Tetraarylhidrazinen im Hinblick auf die Energie der NN-Bindung von Interesse. Durch die Untersuchungen von H. Wieland²⁾ und Mitarbeitern ist bekannt, daß in tetraarylierten Hydrazinen die beiden Stickstoffatome sehr locker aneinander gebunden sind, indem das Molekül leicht unter Bildung zweier Diarylstickstoff-Radikale dissoziiert. Der sukzessive Ersatz der Arylreste durch Alkyle an den N-Atomen persubstituierter Hydrazinderivate erhöht die Beständigkeit der NN-Bindung³⁾, welche nach H. Wieland und E. Schamberger⁴⁾ ihr Maximum beim Tetrabenzylhydrazin erreicht. „Der Schluß, daß die einfachen, stark basischen Tetraalkylhydrazine ebenfalls sehr stabile Verbindungen sein werden, darf aus den Eigenschaften des Tetrabenzylhydrazins wohl unbedenklich gezogen werden“⁴⁾. Untersuchungen über die Energie der zentralen CC-Bindung an persubstituierten Äthanen führten zu analogen Gesetzmäßigkeiten⁵⁾.

Daß der Zerfall der tetrasubstituierten Hydrazine in erster Stufe zu Radikalen des zweiwertigen Stickstoffs führt, konnte in allen untersuchten Fällen bewiesen werden. Durch Abfangen mit NO erhielt man die entsprechenden Nitrosamine³⁾. Je nach der Substitution des Stickstoffs zeigen diese Radikale indessen sehr verschiedene Beständigkeit, welche in Analogie zu vergleichbaren Äthanderivaten⁵⁾ mit der Häufung von Arylresten am N steigt^{2) 3)}.

*) Auszug aus der Dissertat. von Margaret Eucken, Göttingen 1943.

1) O. Westphal, B. **74**, 759 [1941]; F. Klages, A. **547**, 1 [1941].

2) Die Hydrazine, Verlag F. Encke, Stuttgart 1913.

3) H. Wieland u. H. Fressel, A. **392**, 127, 133 [1912].

4) B. **53**, 1331 [1920].

5) S. z. B. K. Ziegler, A. **551**, 127 usw., insbesondere S. 145 [1943].