

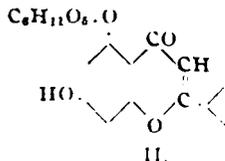
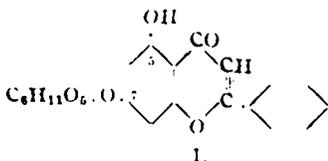
Kaliumbichromat zugesetzt. Man läßt 5 Stdn. bei 0° stehen, verdünnt mit Wasser und treibt das *p*-Benzochinon mit Dampf über. Im Destillat wird es am Verhalten gegenüber Alkalien und Jodwasserstoff erkannt. Von einer Isolierung in natura haben wir Abstand genommen.

6) Thermische Spaltung von V: 0.18 g V werden mit einigen mg Natriumkaliumcarbonat vermengt und langsam über freier Flamme erwärmt. Das bei der plötzlich eintretenden Zersetzung entstehende Gas nimmt man in Wasser auf. Die Lösung riecht ammoniakalisch, gibt aber mit Neßlers Reagens keinen braunen, sondern einen gelben Niederschlag<sup>16)</sup>. Der Rückstand wird mit Dampf destilliert. Im Destillat läßt sich durch die Chloralkalkreaktion Anilin nachweisen.

## 22. Géza Zemplén, Rezső Bognár und Josef Mechner: Synthese des Glucosids Toringin.

Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.  
(Eingegangen am 4. November 1943.)

Das Chrysin (5,7-Dioxy-flavon) wurde aus den Knospen der Pappel (*Populus pyramidalis*) zuerst im Jahre 1873 von J. Piccard<sup>1)</sup> isoliert. Das bisher einzige bekannte Glykosid des Chrysin wurde von Y. Hirose<sup>2)</sup> im Jahre 1909 aus der Rinde der in Japan heimischen Fichte *Pinus Toringo* Sieb. gewonnen und Toringin genannt. Es gibt bei der Säurespaltung neben *d*-Glucose als Aglykon das Chrysin. Für Toringin sind demnach zwei Konstitutionsformeln möglich, ein 5,7-Dioxy-flavon-glucosid-[7] (I) und ein 5,7-Dioxy-flavon-glucosid-[5] (II).



Die Wahl zwischen den beiden Formeln versuchten japanische Forscher mit Hilfe des Ultraviolett-spektroskops zu entscheiden. T. Tasaki<sup>3)</sup> verglich die Absorptionskurven des Toringins mit denjenigen des Apiins, Acaciins und des Chrysin und schloß für Toringin auf Konstitution I. Dagegen nahm S. Hattori<sup>4)</sup> die Konstitution II an.

Die Methylierung des Apiins<sup>5)</sup> und des Acaciins<sup>6)</sup> führte zu dem Ergebnis, daß diese Glykoside den Glucoserest am phenolischen Hydroxyl 7 gebunden enthalten. Es war demnach sehr wahrscheinlich, daß

<sup>16)</sup> Methylaminhydrochlorid liefert nach unserer Feststellung den gleichen Niederschlag.

<sup>1)</sup> B. 6, 884 [1873].

<sup>2)</sup> Journ. Tokyo Chem. Soc. 80, 1170 [1909]; Ber. Pharm. Ges. Japan 1909 I.

<sup>3)</sup> Acta phytochim. [Tokyo] 2, 129 [1925]; C. 1926 I, 957.

<sup>4)</sup> Acta phytochim. [Tokyo] 4, 63 [1928]; C. 1928 II, 1091.

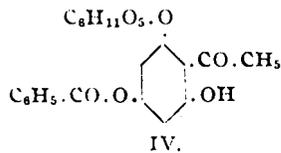
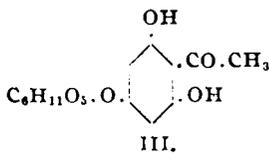
<sup>5)</sup> Vongerichten, B. 88, 2904 [1900]; A. 818, 221 [1901].

<sup>6)</sup> László Mester, Dissertat. Budapest 1942.

dies auch bei dem Toringin der Fall ist. Denn 5-Glykoside sind in der Natur sehr selten (Salipurposid<sup>7)</sup>, Apigenin-glykosid-(5)<sup>8)</sup>).

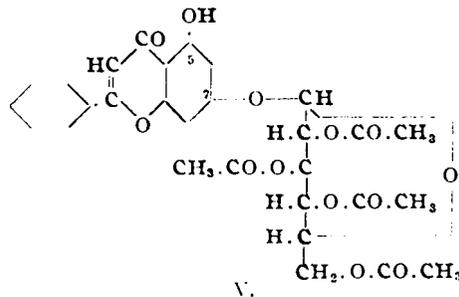
Über die Eigenschaften des Toringins befinden sich in der Literatur nur spärliche Angaben<sup>9)</sup>. Bekannt sind nur der Schmelzpunkt von 240°<sup>10)</sup> und die Ultravioletabsorptionsspektren in 10<sup>-4</sup> mol. alkoholischer Lösung mit zwei Maxima bei 3150 Frequ. = 317 m $\mu$  und 3750 Frequ. = 266 m $\mu$ .

Wir stellten uns die Aufgabe, das Toringin synthetisch darzustellen. Wir suchten zunächst Phloracetophenon-glucosid-(4)<sup>11)</sup> (III) und 4-Benzoyl-phloracetophenon-glucosid-(2)<sup>12)</sup> (IV) mit Benzaldehyd zu kondensieren, diese Chalkone in Flavanone umzuwandeln, die Flavanon-acetate zu bromieren und aus den Bromiden mit alkoholischer Natronlauge Bromwasserstoff abzuspalten.



Die Kondensationen der Verbindungen III und IV mit Benzaldehyd stießen aber auf große Schwierigkeiten, so daß die entsprechenden Chalkone auf diesem Wege in brauchbarer Menge nicht zu gewinnen waren.

Wir haben daher Chrysin selbst mit Acetobromglucose gekuppelt. Wir stellten im wesentlichen nach Robinson<sup>13)</sup> aus Phloracetophenon, Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat Chrysin dar und daraus das Tetraacetyl-chrysin-glucosid-(7) (V), dessen Verseifung zu einem Glucosid führte, das sich mit dem natürlichen Toringin (I) identisch erwies.



VI: Hydroxyl 5 ebenfalls acetyliert.

<sup>7)</sup> G. Zemplén, R. Bognár u. I. Székely, B. **76**, 386 [1943].

<sup>8)</sup> R. Goto u. M. Taki, Chem. Abstr. **33**, 4992 [1939]; G. Zemplén u. L. Mester, B. **76**, 776 [1943].

<sup>9)</sup> G. Klein, Handbuch d. Pflanzenanalyse, Wien 1932, II., 853. Die grundlegende japanische Publikation ist nicht zugänglich, das Chemische Zentralblatt und Chemical Abstracts bringen von dieser Arbeit keine Referate.

<sup>10)</sup> Richter-Anschütz, Org. Chemie, Leipzig 1935, II., Naturstoffe, 448.

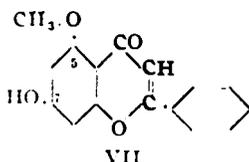
<sup>11)</sup> G. Zemplén u. R. Bognár, B. **75**, 645 [1942].

<sup>12)</sup> G. Zemplén u. R. Bognár, B. **75**, 1040 [1942].

<sup>13)</sup> R. Robinson u. K. Venkataraman, Journ. chem. Soc. London **1926**, 2347.

Die positive Eisenchloridreaktion des Glucosids sowie die Eigenschaft, daß es sich mit Diazomethan nicht methylieren läßt, weisen darauf hin, daß in unserer synthetischen Verbindung der Glucoserest am Hydroxyl 7 haftet. Wir stellten durch Acetylierung auch seine Pentaacetylverbindung VI dar.

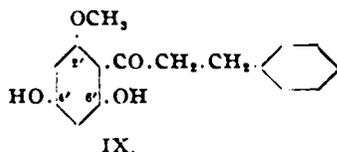
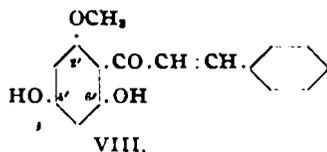
Zum sicheren chemischen Konstitutionsbeweis methylierten wir das synthetische Toringin mit Dimethylsulfat und gewannen durch Säurehydrolyse daraus ein Monomethylchrysin, das 7-Oxy-5-methoxyflavon (VII).



In der Literatur ist bisher nur der Chrysin-7-methyläther unter den Namen Tectochrysin<sup>14)</sup> beschrieben: Da unsere Verbindung VII um mehr als 100° höher schmilzt als das Tectochrysin, so folgt daraus, daß unser Toringin-glucosid ebenfalls den Zuckerrest am Hydroxyl 7 gebunden trägt. Zum vollständigen Beweis fehlte noch die Totalsynthese des 7-Oxy-5-methoxyflavons.

Am einfachsten schien es, diese Verbindung analog der Robinsonschen Chrysin-Synthese aus 2-Methyl-phloracetophenon<sup>15)</sup>, Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat zu bereiten. Bei der Ausführung dieser Reaktion erhielten wir jedoch in guter Ausbeute nur Chrysin unter Entmethylierung des Phloracetophenons. Ein ähnlicher Vorgang wurde schon von F. Wessely und G. Moser<sup>16)</sup> bei der Synthese des Skutellareins beobachtet, wobei statt des erwarteten Trimethyläthers ein Dimethyläther entstand, der sich mit Pektolarigenin identisch erwies<sup>17)</sup>.

Wir kondensierten dann 2-Methyl-phloracetophenon mit Benzaldehyd zu [4'.6'-Dioxy-2'-methoxy-phenyl]-styryl-keton (Chalkon) (VIII). Die Hydrierung dieser Verbindung führte zu [4'.6'-Dioxy-2'-methoxy-phenyl]-phenyläthyl-keton (IX).



Beim Kochen des Chalkons VIII mit verdünnter Salzsäure erhielten wir das 7-Oxy-5-methoxyflavanon (X). Da das Chalkon aber schlecht zu reinigen ist, so schlugen wir endlich einen anderen Weg über das 2-Methylphloracetophenon-glucosid-(4)-tetraacetat (XI) ein, indem wir 2-Methyl-phloracetophenon mit Acetobromglucose nach dem Chinolin + Silberoxyd-Verfahren kuppelten. Dieselbe Verbindung erhielten wir

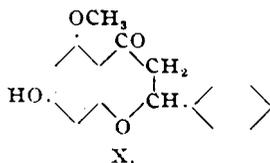
<sup>14)</sup> J. Piccard, B. 10, 176 [1877].

<sup>15)</sup> A. Sonn, B. 61, 2300 [1928].

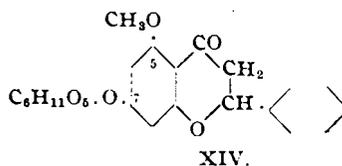
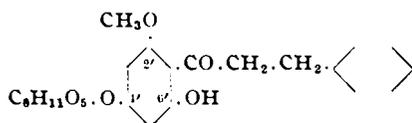
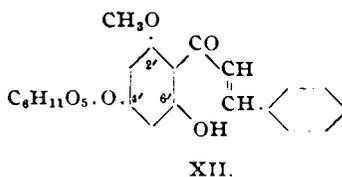
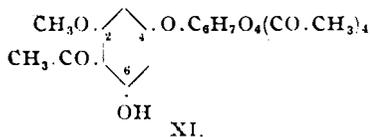
<sup>16)</sup> Monatsh. Chem. 56, 97 [1930]; F. Wessely u. F. Kalla, ebenda 60, 26 [1932].

<sup>17)</sup> G. Zemplén u. L. Farkas B. 76, 937 [1943].

inzwischen durch alkalische Behandlung der Komponenten in Acetonlösung<sup>18)</sup>. Das Glucosid wurde mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung zu [4'.6'-Dioxy-2'-methoxy-phenyl]-styryl-keton-glucosid-(4') (Chalkon) (XII) kon-

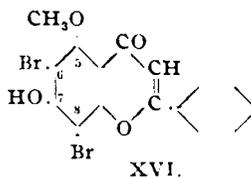
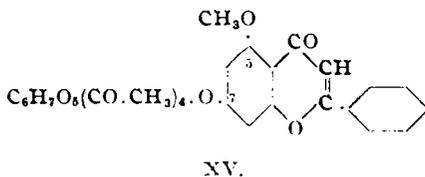


densiert. Die Hydrierung des letzteren lieferte ein schön krystallisiertes Glucosid der Phlorrhizinreihe: [4'.6'-Dioxy-2'-methoxy-phenyl]-phenyläthyl-keton-glucosid-(4') (XIII). Seine saure Hydrolyse ergab das Aglykon XIIIa.



Durch Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat lieferte das Chalkon XII das schön krystallisierende 7-Oxy-5-methoxy-flavanon-glucosid-(7) (XIV). Sein nicht krystallisierendes Acetat wurde im Lichte einer Quecksilberlampe bromiert und die Bromverbindung mit alkohol. Natronlauge und durch Acetylierung in ein Flavonderivat, 7-Oxy-5-methoxy-flavanon-glucosid-(7)-tetraacetat (XV), übergeführt. Die saure Hydrolyse des letzteren ergab 7-Oxy-5-methoxy-flavon (X).

Bei obiger Bromierung stießen wir auf eine Bromverbindung, die infolge einer Nebenreaktion entstanden ist. Es handelt sich um eine 6.8-Dibrom-



XVII: Hydroxyl bei 7 acetyliert.

XVIII: Hydroxyl bei 7 methyliert.

Verbindung des 7-Oxy-5-methoxy-flavons (XVI). Sie gab eine Acetylverbindung XVII und konnte mit Diazomethan in 6.8-Dibrom-

<sup>18)</sup> S. eine spätere Veröffentlichung.

5.7-dimethoxy-flavon (XVIII) übergeführt werden, welches mit dem von Kostanecki und Lampe<sup>19)</sup> schon vor längerer Zeit dargestellten Präparat identisch war.

Demnach besitzt das von uns synthetisierte Toringin die Konstitution I, und aller Wahrscheinlichkeit nach ist es mit dem natürlichen Toringin identisch. Ein direkter Vergleich der beiden Verbindungen wird noch nötig sein. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

#### Beschreibung der Versuche.

Tetraacetyl-5.7-dioxy-flavon-glucosid-(7), Tetraacetyl-toringin (V)  $C_{29}H_{28}O_{13}$  (584.5) +  $\frac{1}{2}C_2H_5.OH$  (607.54): 3.8 g (1 Mol.) Acetobromglucose und 2.4 g (1 Mol.) Chrysin werden in 100 ccm Aceton gelöst, dann unter Eiskühlung und Schütteln in kleinen Anteilen 16.8 ccm 10-proz. Kalilauge zugesetzt. Gelbe Fällung, die beim weiteren Schütteln wieder in Lösung geht. Diese Lösung ist gelbbraun mit einer geringen Menge Öl. Nach 2-tägig. Schütteln wird in 300 ccm Wasser eingerührt und mit 2 ccm Essigsäure angesäuert. Der flockige Niederschlag wird nach 2 Stdn. abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet (0.3 g). Er wird mit je 25 ccm Chloroform 2-mal durchgearbeitet und die Lösung vom ungelösten Chrysin abfiltriert, mit  $CaCl_2$  getrocknet, im Vak. eingedampft und der Rückstand aus heißem Alkohol 2-mal umkrystallisiert. Erhalten 0.7 g hellgrüne seidenglänzende Nadeln, die mit Eisenchlorid eine starke Violettfärbung geben. Beim Erhitzen in der Capillare gibt die Verbindung bei 100° Krystallalkohol ab und schmilzt vollständig bei 181°.

Der Krystallalkohol entweicht in der Vakuumpistole bei 100° in 8 Stdn.

Ber.  $\frac{1}{2}C_2H_5.OH$  3.80. Gef.  $C_2H_5.OH$  3.81.

Die amorphe alkoholfreie Verbindung erweicht ab 174° und schmilzt bei 180°. Aus Methanol krystallisiert sie methanolfrei und schmilzt bei 181.5° nach Erweichen ab 172°.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.40^\circ \times 5/0.0493 = -40.5^\circ$  (in Chloroform).

Pentaacetyl-5.7-dioxy-flavon-glucosid-(7), Pentaacetyl-toringin (VI)  $C_{31}H_{30}O_{14}$  (626.54): Entsteht bei der Acetylierung von V mit Essigsäureanhydrid und Pyridin. Farblose Nadelchen aus Alkohol. Nach 2-maligem Umlösen Schmp. 196° (Sintern bei 192°, bei 194° glasig). Eisenchloridreaktion negativ.  $[\alpha]_D^{22}$ :  $-0.27^\circ \times 5/0.0437 = -30.9^\circ$  (in Chloroform).

5.7-Dioxy-flavon-glucosid, synthetisches Toringin (I): 0.6 g der Tetraacetylverbindung werden in 30 ccm heißem Alkohol mit 3 ccm einer 3-proz. wäbr. Natronlauge auf dem Wasserbade einige Min. erwärmt, wobei die Lösung gelb und undurchsichtig wird. Man setzt 30 ccm Wasser zu, wobei Lösung eintritt und stellt das Filtrat mit 10-proz. Schwefelsäure auf pH 5 ein. Sofort beginnt die Ausscheidung von nahezu farblosen, etwas grünlichen seidenglänzenden Nadelchen des Toringins, die nach 12 Stdn. abgesaugt, gewaschen und getrocknet werden (0.4 g). Sie werden aus 75 ccm 80-proz. Alkohol nahezu verlustlos umgelöst. Sintert ab 205° und schmilzt vollständig bei 241° unter Rotfärbung. Mehrmaliges Umkrystallisieren erhöht den Schmelzpunkt nur auf 242° (Lit. 240°). Löslich in Aceton, Wasser und Alkohol selbst in der Wärme schwer. Mit Lauge entsteht eine gelbe

<sup>19)</sup> B. 37, 3167 [1904].

Lösung, Eisenchlorid erzeugt eine rotviolette Färbung. Läßt sich mit Diazomethan nicht methylieren.

Enthält 1.5 Mol.  $H_2O$ , das in der Vakuumpistole bei  $130^\circ$  in 9 Stdn. entweicht.

$C_{21}H_{20}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (443.38). Ber.  $H_2O$  6.1. Gef.  $H_2O$  6.0.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.770 \times 5/0.0540 = -71.3^\circ$  (in Pyridin) für die wasserfreie Verbindung.

Das Absorptionsspektrum wurde in einem Quarzspektrographen aufgenommen in  $10^{-5}$  mol. Lösung in Alkohol (4.203 mg Toringin in 1000 ccm 96-proz. Alkohol). Es zeigt bei  $269\text{ m}\mu = (3720\text{ Frequ.})$  und bei  $317\text{ m}\mu (= 3155\text{ Frequ.})$  ein Maximum in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben.

Die Hydrolyse des synthetischen Toringins wurde durch 2-stdg. Kochen mit  $2\frac{1}{2}$ -proz. Salzsäure ausgeführt (0.0640 g in 15 ccm). Die Menge des ausgeschiedenen Chrysin betrug 39.5% (ber. 43.2%). Seine Diacetylverbindung schmolz bei  $199.5^\circ$  (Lit.  $185^\circ$  bzw.  $192^\circ$ ). Ein Vergleichspräp. aus Chrysin, das nach der Robinson-Methode dargestellt war, zeigte den Schmp.  $199-200^\circ$ . Die Mutterlauge enthielt die erwartete Menge Glucose.

7-Oxy-5-methoxy-flavon (VII): 0.2 g synth. Toringin werden mit 2 ccm Methanol verrührt und mit 1.5 ccm Dimethylsulfat und 8 ccm einer 10-proz. Kalilauge geschüttelt. Nach je  $\frac{1}{2}$  Stde. werden 7-mal 1 ccm derselben Kalilauge zugesetzt. Die hellgelbe Lösung wird 3 Tage geschüttelt, wobei das Reaktionsgemisch ölig wird. Nach der Neutralisation mit konz. Salzsäure werden noch 10 ccm einer 10-proz. Salzsäure zugegeben und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach 12 Stdn. wird das ausgeschiedene Aglykon abgesaugt, mit Wasser gewaschen in 10 ccm heißem Alkohol gelöst, 3 ccm einer 3-proz. Natronlauge zugesetzt, die tiefgelbe Lösung mit Kohle geklärt, das Filtrat mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Beim Erkalten scheidet sich das Methylchrysin in langen Prismen aus. Nach 2-maligem Umlösen aus heißem wäbr. Alkohol 0.1 g etwas gelblicher Krystalle, die unter dem Mikroskop als farblose aus dünnen Lamellen aufgebaute Rosetten erscheinen. Eisenchloridreaktion negativ. Schmp.  $280-282^\circ$ ; Mischschmp. mit Chrysin  $238^\circ$ . Schmp. des isomeren 7-Methoxychrysin  $164^\circ$  <sup>14</sup>).

Die Verbindung enthält 1 Mol.  $H_2O$ , das in der Vakuumpistole bei  $130^\circ$  in 12 Stdn. entweicht.

$C_{18}H_{12}O_4 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  6.3,  $1\text{ CH}_3\text{O}$  10.8. Gef.  $H_2O$  5.6,  $\text{CH}_3\text{O}$  10.6.

$C_{16}H_{12}O_4$ . Ber.  $1\text{ CH}_3\text{O}$  11.6. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  11.3.

Die wasserfreie Verbindung ist kanariengelb.

Versuche zur Synthese des Chrysin-5-methyläthers (Ergebnis: Chrysin): 12.2 g Benzoesäureanhydrid, 1.4 g 2-Methyl-phloracetophenon und 2.0 g wasserfreies Natriumbenzoat verschmolzen und unter starkem Rühren 8 Stdn. im Ölbad auf  $190^\circ$  erwärmt. Nach dem Erkalten wird die gepulverte Masse  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 90 ccm Alkohol unter Rückfluß gekocht, dann in kleinen Anteilen 8.5 g Kaliumhydroxyd in 5.5 ccm Wasser zugegeben und  $\frac{1}{2}$  Stde. weitergekocht. Jetzt wird der Alkohol verdampft, der Rückstand in 250 ccm Wasser gelöst, filtriert und Kohlensäure eingeleitet, wobei die tiefrote Lösung sich aufhellt und ein hellgelbes Pulver sich ausscheidet, das abgesaugt, gewaschen und getrocknet wird (1.5 g). Die Acetylierung desselben mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ergibt nahezu farblose Nadeln

vom Schmp. 199<sup>o</sup>. Mischschmp. mit einem durch Robinson-Synthese<sup>13)</sup> erhaltenen Chrysiindiacetat ergibt keine Erniedrigung. Es enthält kein Methoxyl, Eisenchloridreaktion negativ. Die Verbindung läßt sich mit Lauge in alkohol. Lösung quantitativ zu Chrysin verseifen. Gelbe Nadeln vom Schmp. 276<sup>o</sup>, Mischschmp. mit einem Chrysinpräparat nach Robinson dargestellt 275<sup>o</sup>.

[4'.6'-Dioxy-2'-methoxy-phenyl]-styryl-keton (Chalkon VIII): 0.5 g (1 Mol.) 2-Methyl-phloracetophenon werden mit 1 ccm Alkohol verrührt, 4 ccm einer 60-proz. Kalilauge zugegeben und mit 0.18 g (1 Mol. + 20%) frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt. Beim Schütteln entsteht eine klare Lösung, die sich langsam rot färbt. Nach 2 Tagen wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt und unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure angesäuert. Die dabei entstandene gelbe Fällung wird nach 12 Stdn. abgesaugt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 0.4 g. Nach 3-maligem Umlösen Schmp. 178<sup>o</sup>. Die Verbindung läßt sich nicht zu einer krystallisierten Verbindung acetylieren.

[4'.6' - Dioxy - 2' - methoxy - phenyl] - phenyläthyl-keton (IX),  $C_{18}H_{16}O_7$  (272.28): 0.1 g des obigen Chalkons wird in alkohol. Lösung in Gegenwart von Palladiumkohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme hört nach Verbrauch von 60% der berechneten Menge auf. Das farblose Filtrat hinterläßt nach dem Verdampfen unter vermindertem Druck einen Rückstand, der aus heißem verd. Alkohol umkrystallisiert wird. Erhalten 0.05 g farblose, lange Nadelchen, Schmp. 189<sup>o</sup>. Eisenchloridreaktion positiv.

$C_{18}H_{16}O_7$ . Ber. 1  $CH_2O$  11.4. Gef.  $CH_2O$  11.7.

7-Oxy-5-methoxy-flavanon (X),  $C_{18}H_{14}O_4$  (270.27) +  $H_2O$  (288.28): 0.3 g des Chalkons werden mit 30 ccm 50-proz. Alkohol und 3 ccm konz. Salzsäure 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Alkohol abdestilliert und die ausgeschiedenen Krystalle am nächsten Tag abgesaugt, in wenig heißem Alkohol gelöst, mit Kohle geklärt und das Filtrat mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Flavanon in farblosen, langen Prismen aus (0.1 g). Schmp. nach der zweiten Krystallisation 217<sup>o</sup>. Eisenchloridreaktion negativ.

Die Verbindung enthält 1 Mol.  $H_2O$ , das in der Vakuumpistole bei 130<sup>o</sup> in 8 Stdn. entweicht.

$C_{18}H_{14}O_4$  +  $H_2O$ . Ber.  $H_2O$  6.24. Gef.  $H_2O$  6.13.

$C_{18}H_{14}O_4$ . Ber. 1  $CH_2O$  11.5. Gef.  $CH_2O$  11.3.

2 - Methyl - phloracetophenon - tetraacetyl - glucosid - (4) (XI),  $C_{28}H_{38}O_{13}$  (512.46): 2.2 g (1 Mol.) Acetobromglucose werden in 8 ccm frisch destilliertem Chinolin gelöst, 1.2 g (1 Mol + 20%) 2-Methylphloracetophenon und 1.3 g aktives Silberoxyd zugesetzt und gerührt. In 20 Min. wird die Masse unter Erwärmung dick. Nach 2-stdg. Verweilen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure wird mit 12 ccm Essigsäure verrührt und zentrifugiert. Die Lösung wird in 150 ccm Eiswasser gegossen und mit 3 ccm Essigsäure nachgewaschen, der gelbe Niederschlag nach 12 Stdn. abgesaugt, gewaschen, getrocknet, in 40 ccm Chloroform gelöst, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 20 ccm heißem Methanol gelöst, mit Kohle geklärt und filtriert. Beim Erkalten schießen nahezu farblose Nadelchen

(0.9 g). Nach 2-maligem Umlösen aus je 15 ccm Methanol erhält man 0.6 g farblose Nadelchen, Schmp. 168°. Die Ausbeute ist demnach um 8% besser als bei der alkal. Kupplung in Acetonlösung, wobei der Schmelzpunkt ebenfalls 168° war. Der Mischschmelzpunkt mit den beiden Verbindungen ergibt keine Erniedrigung.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.55 \times 5/0.0692 = -39.7$  (in Pyridin). Die früher dargestellte Verbindung zeigte  $[\alpha]_D$ :  $-42.3^0$  in Pyridin.

[4'.6'-Dioxy-2'-methoxy-phenyl]-styryl-keton-glucosid-(4') (Chalkonform XII),  $C_{22}H_{23}O_9$  (432.41): 0.5 g (1 Mol.) des vorher beschriebenen Glucosids werden mit  $\frac{1}{2}$  ccm Alkohol verrieben, 3 ccm 60-proz. Kalilauge unter Eiskühlung zugesetzt, dann unter Kühlen und Schütteln 0.16 ccm (1 Mol. + 20%) frisch destillierter Benzaldehyd und noch 1 ccm derselben Kalilauge zugegeben. Die homogene Lösung wird nach 48 Stdn. unter Eiskühlung mit Wasser verdünnt, dann ebenfalls unter Kühlung mit 10-proz. Salzsäure auf  $p_H$  5.0 eingestellt. Nach 12 Stdn. wird die gelbe Ausscheidung abgesaugt, gewaschen und in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten entsteht eine gelbe Gallerte. Sie wird gut durchgearbeitet, zentrifugiert und der Niederschlag getrocknet. Gelbes, amorphes Pulver (0.35 g). Mit Eisenchlorid violette Färbung.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.75 \times 5/0.0471 = -79.7^0$  in 96-proz. Alkohol.

[4'.6'-Dioxy-2'-methoxy-phenyl]-phenyläthyl-keton-glucosid-(4') (XIII),  $C_{22}H_{25}O_9$  (434.42) +  $\frac{1}{2}H_2O$  (442.42): Das Chalkon-glucosid XII (0.35 g) wird in 20 ccm Alkohol gelöst und in Ggw. von Palladiumkohle hydriert, wobei die ber. Wasserstoffmenge (21 ccm) aufgenommen wird. Das Filtrat wird im Vak. verdampft. Der Rückstand gibt aus verd. Alkohol farblose lange Nadelchen (0.2 g). Schmp. 168°, weiteres Umlösen steigert den Schmelzpunkt nicht mehr. Die Acetylierung führt zu einer amorphen Verbindung wie beim Phlorrhizin.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.65 \times 5/0.0560 = -58.0^0$  (in Pyridin).

Das Krystallwasser entweicht in der Vakuumpistole bei 100°.

$C_{22}H_{26}O_9$  +  $\frac{1}{2}H_2O$  (442.42). Ber.  $H_2O$  2.03. Gef.  $H_2O$  2.55.

$C_{22}H_{26}O_9$  (434.42). Ber. 1  $CH_3O$  7.17. Gef. (getr. Präp.) 7.08.

[4'.6'-Dioxy-2'-methoxy-phenyl]-phenyläthyl-keton (XIIIa): 0.0746 g des Glykosids XIII werden mit 19 ccm 2.5-proz. Salzsäure + 1 ccm Essigsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Filtrat enthält 34.7% Glucose (ber. 41.5). Das Aglykon wird abgesaugt (0.0406 g, ber. 0.0465). Nach 2-maligem Umlösen ist der Schmp. 189° und gibt mit den früher bereiteten Präparaten keine Erniedrigung.

$C_{16}H_{18}O_4$  (272.28). Ber. 1  $CH_3O$  11.4. Gef.  $CH_3O$  11.4.

7-Oxy-5-methoxy-flavanon-glucosid-(7) (XIV): Man kondensiert 2.4 g 2-Methyl-phloracetophenon-tetraacetyl-glucosid und 0.77 g Benzaldehyd mit 21 ccm 60-proz. Kalilauge, läßt das Reaktionsgemisch 3 Tage bei Zimmertemp., zentrifugiert das beim Ansäuern der Lösung ausgeschiedene Chalkon, wäscht in der Zentrifuge 2-mal mit Wasser, löst den Niederschlag in 30 ccm Alkohol + 15 ccm Wasser, gibt 10 g krystallisiertes Natriumacetat zu und erwärmt 3 Stdn. auf dem Wasserbad. Beim Erkalten scheiden sich lange, farblose, krumme Nadeln des Flavanon-glucosids aus. Nach 12 Stdn. wird abgesaugt (1.5 g, aus der Mutterlauge noch 0.3 g). 2-maliges Umlösen aus 120 ccm 70-proz. heißem Alkohol. Sintert ab 200° und schmilzt vollständig bei 214°. Reduziert vor der Hydrolyse keine

Fehlingsche Lösung. Eisenchloridreaktion negativ.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-1.15^\circ \times 5/0.1022 = -56.3^\circ$  (in Pyridin). Eine zweite Darstellung mit 2.5 g Tetraacetylglucosid ergaben 1.4 g des Flavanons vom Schmp.  $213^\circ$  und  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-56.8^\circ$  (in Pyridin).

Das Krystallwasser entweicht in der Vakuumpistole bei  $100^\circ$  in 6 Stdn.

$C_{22}H_{24}O_9 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  (459.43). Ber.  $H_2O$  5.88,  $1CH_2O$  6.75. Gef.  $H_2O$  5.93,  $CH_2O$  6.78.

$C_{21}H_{21}O_8$  (432.41). Ber.  $1CH_2O$  7.20. Gef.  $CH_2O$  7.46.

Die Acetylierung des Flavanon-glucosids erfolgte mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Das Acetat läßt sich nur in Pulverform gewinnen.  $[\alpha]_D^{26}$ :  $0.35^\circ \times 5/0.0710 = -24.6^\circ$  (in Pyridin).

7-Oxy-5-methoxy-flavanon (X): Es entsteht bei der sauren Hydrolyse der vorangehenden Verbindung. 0.1294 g wasserhaltiges Glucosid werden mit 20 ccm 2.5-proz. Salzsäure + 2 ccm Essigsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 24 Stdn. wird das Aglykon auf einen Glasfilter abgesaugt (0.0594 g statt der ber. Menge von 0.0763 g). Nach 2-maligem Umlösen aus heißem 30-proz. Alkohol erhält man lange, farblose Prismen, die bei  $218.5^\circ$  schmelzen. Ein Mischschmelzpunkt mit der zuckerfrei kondensierten Verbindung gibt keine Erniedrigung.

$C_{16}H_{14}O_4$  (270.27). Ber.  $1CH_2O$  11.4. Gef.  $CH_2O$  11.36.

7-Oxy-5-methoxy-flavon-tetraacetylglucosid-(7); Tetraacetyl-5-methyl-toringin (XV): 10 g des 7-Oxy-5-methyl-flavanon-tetraacetylglucosids-(7) werden in 10 ccm Chloroform unter Eiskühlung gelöst, 0.296 g (1 Mol. + 4%) Brom in 10 ccm absol. Chloroform zugegeben und in einem offenen Becherglas von oben mit einer Quarzquecksilberlampe belichtet. Nachdem die Bromwasserstoffentwicklung sich verlangsamt hat, läßt man die Reaktion bei Zimmertemp. weiterlaufen. Nach 2 Stdn. wird die Chloroformlösung in Eiswasser gegossen, zunächst mit einer verd. Thiosulfatlösung, dann 3-mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 20 ccm heißem Alkohol gelöst, mit 7 ccm 15-proz. Natronlauge versetzt, 5 Min. gekocht, dann mit Wasser verdünnt und das Filtrat schwach angesäuert. Schon beim Erkalten beginnt die Ausscheidung einer hellgelben Verbindung (B), die nach völligem Erkalten sofort abgesaugt wird (0.25 g). Die Mutterlauge setzt dann im Eisschrank feine, winzige gelbe Nadelchen ab (A), 0.2 g. Die Verbindung A schmilzt bei  $230^\circ$  und zeigt  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.26^\circ \times 5/0.0644 = -20.2^\circ$  (in Pyridin). Die Verbindung B schmilzt bei  $267^\circ$  und zeigt in Pyridin keine Drehung.

Die Verbindung A wird mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat acetyliert. Erhalten 0.1 g der Tetraacetyl-Verbindung. Farblose Nadeln aus Alkohol; Schmp.  $177-178^\circ$ .  $[\alpha]_D^{27}$ :  $-0.30^\circ \times 5/0.0528 = -28.4^\circ$  (in Chloroform).

$C_{30}H_{30}O_{10}$  (598.53). Ber.  $1CH_2O$  5.18. Gef.  $CH_2O$  5.03.

Hydrolyse des acetylierten Flavon-glucosids: 0.0614 g werden in 2 ccm Aceton gelöst, einige Tropfen Natronlauge zugesetzt, unter Erwärmen verseift, Wasser und so viel Salzsäure zugegeben, daß die Lösung (12 ccm) 2.5% davon enthält, dann 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 12 Stdn. wird das Aglykon, das 7-Oxy-5-methyl-flavon (5-Methyl-chrysin), abgesaugt (0.0250 g, ber. 0.0276 g). Das Aglykon wird durch Lösen in Alkali, Klärung mit Kohle, Ansäuern und wiederholtes Umlösen aus wäbr. Alkohol

in hellockerfarbigen Prismen gewonnen, die bei 280° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit einer durch Methylierung des Chrysin-glykosids erhaltenen Verbindung zeigt keine Erniedrigung.

6.8-Dibrom-5-methoxy-7-acetoxy-flavon (XVII): Die bei obiger Bromierung erhaltene Verbindung B wird mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Die Acetylverbindung bildet lange gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 213°.

$C_{18}H_{12}O_6Br_2$  (468.11). Ber. 1  $CH_3O$  6.62. Gef.  $CH_3O$  6.65.

6.8-Dibrom-7-oxy-5-methoxy-flavon (XVI).  $C_{16}H_{10}O_4Br_2$  (426.07): Es entsteht bei der Verseifung von XVII in alkohol. Lösung mit 3-proz. Natronlauge, Verdünnen mit Wasser und Ansäuern. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 288° nach Sinterung bei 281°.

6.8-Dibrom-5.7-dimethoxy-flavon (XVIII),  $C_{17}H_{12}O_4Br_2$  (440.09): 0.1 g XVI werden in einem Gemisch aus 5 ccm Aceton + 5 ccm Alkohol suspendiert und mit 20 ccm einer äther. Diazomethan-Lösung (1.8 g  $CH_2N_2$  in 100 ccm) methyliert. Nach 24 Stdn. wird die Lösung im Vak. verdampft und die Methylierung wiederholt. Die wiederum verdampfte Lösung hinterläßt einen Rückstand, der in 15 ccm heißem Alkohol gelöst und filtriert wird. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbe Nadeln (0.07 g) der Dimethylverbindung vom Schmp. 251° nach Sinterung bei 243° ab. Die Verbindung von Kostanecki und Lampe schmolz bei 253°.

$C_{17}H_{12}O_4Br_2$  (440.09). Ber. 1  $CH_3O$  14.1. Gef.  $CH_3O$  13.6.

Der Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchényi danken wir bestens für die Bereitstellung von Mitteln.

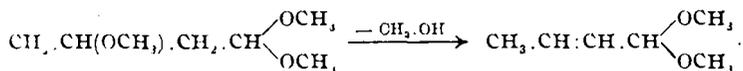
### 23. Gerhard Meier: Herstellung von 1-Methoxy-butadien durch katalytische Spaltung von 1.1.3-Trimethoxy-butan.

[Aus d. Hauptlaborat. der Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna-Werke, Krs. Merseburg.]

(Eingegangen am 10. Januar 1944.)

Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt, daß bei der Acetalisierung von Crotonaldehyd mit Methylalkohol und Säure, unter Anlagerung von 1 Mol. Methylalkohol an die Doppelbindung des Crotonaldehyds,  $\beta$ -Methoxy-butyraldehyddimethylacetal oder 1.1.3-Trimethoxy-butan entsteht<sup>1)</sup>.

In Fortführung dieser Arbeit wurde versucht, das gewünschte Crotonaldehyddimethylacetal durch Abspaltung eines Moleküls Methylalkohol aus dem so entstandenen 1.1.3-Trimethoxy-butan darzustellen:



Aber auch in diesem Falle nahm die Reaktion einen anderen Verlauf, indem unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen nicht ein, sondern zwei Mol. Methylalkohol abgespalten wurden, wobei das bisher unbekannte 1-Methoxy-butadien entstand.

<sup>1)</sup> B. 76, 1016 [1943].