

43. Richard Kuhn, Franz Moewus und Irmentraut Löw: Über die pflanzenphysiologische Spezifität von Quercetinderivaten.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Biologie und Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 21. Januar 1944.)

1) Die Wirksamkeit von Quercetin-3'-methyläther (Isorhamnetin) als Gynotermion bei Chlamydomonas ist außerordentlich spezifisch. 1 mg in 4×10^{11} ccm Wasser (~ 2.8 Molekeln je Zelle) genügen, um zwitterigen Zellen weiblichen Charakter zu verleihen. Ohne jede Wirkung im Test¹⁾ waren: Quercetin, Quercetin-7-methyläther (synthet. und natürl. Rhamnetin²⁾), Quercetin-3-methyläther²⁾, Quercetin-5-methyläther²⁾, Quercetin-7.3'-dimethyläther (synthet. Rhamnazin²⁾), Quercetin-3.5.3'-trimethyläther³⁾, Quercetin-3.7.3'-trimethyläther³⁾, Quercetin-5.7.3'-trimethyläther³⁾, Quercetin-5.3'.4'-trimethyläther³⁾, Quercetin-7.3'.4'-trimethyläther³⁾, Morin, Genistein⁴⁾, Triacetyl-genistein⁴⁾, Tribenzoyl-genistein⁴⁾, Hexaacetyl-genistin⁴⁾, Tribenzoyl-genistin⁴⁾, Walzin⁴⁾, Daidzein⁴⁾, Quercitrin, Quercituron⁵⁾, Xanthorhamnin²⁾, Rutin, Salipurposid (Naringenin-glucosid-(5)')⁶⁾, Naringenin-glucosid-(2') (Chalkon, Isosalipurposid)⁶⁾, Naringenin-glucosid-(4') (Chalkon)⁶⁾⁷⁾, Eriodictyol-glucosid-(4') (Chalkon)⁶⁾, Neolinarin⁶⁾⁸⁾, 3-Oxy-phlorrhizin⁶⁾, 4-Methyl-phlorrhizin⁶⁾, Isosakuranetin-glucosid-(4')⁶⁾⁹⁾, Isosakuranetin-glucosid-(7)⁶⁾⁹⁾, Pektolinarin⁶⁾¹⁰⁾, Acacetin-cellobiosid⁶⁾¹⁰⁾, Linarin⁶⁾¹⁰⁾, Pektolinarigenin-glucosid⁶⁾⁸⁾, Hesperidin⁶⁾¹¹⁾, Hesperitin-glucosid⁶⁾¹²⁾, Neohesperidin⁶⁾¹¹⁾, *p*-Phlorrhizin⁶⁾⁷⁾, Kämpferol-rhamnosid⁶⁾¹³⁾, Robinin⁶⁾¹⁴⁾, Sophorabiosid⁶⁾¹⁵⁾, Asebotin⁶⁾¹⁶⁾, Sakuranin⁶⁾⁹⁾.

2) Quercetin-3'-methyläther-diglucosid-(3.4') (Glykosid aus Crocus-Pollen)¹⁷⁾ macht die Gameten von Chlamydomonas eugametos unbeweglich, wobei es zum Abstoßen der Geißeln kommt¹⁸⁾. Die Grenze der Wirksamkeit liegt bei 1 μ g in 6×10^9 ccm Wasser (~ 80 Molekeln je Zelle). Von allen eben angeführten Verbindungen haben nur noch Quercetin-3'-methyläther-tetraacetat, Hexaacetyl-genistin und Tribenzoyl-genistin eine gleichsinnige Wirkung erkennen lassen. Alle übrigen oben angeführten Verbindungen der Flavonreihe und deren Glykoside blieben im geprüften Konzentrationsbereich ohne Einfluß auf die Beweglichkeit der Gameten.

¹⁾ R. Kuhn, I. Löw u. F. Moewus, Naturwiss. **30**, 407 [1942].

²⁾ R. Kuhn u. I. Löw, B. **77**, 211 [1944].

³⁾ R. Kuhn u. I. Löw, B. **77**, 202 [1944].

⁴⁾ Diese Präparate verdanken wir Hrn. Dr. K. Tauböck, Ludwigshafen a. Rh.-Oppau.

⁵⁾ A. **587**, 205 [1939]; dieses Präparat verdanken wir Hrn. Dr. G. Endres, Hamburg.

⁶⁾ Diese Präparate verdanken wir Hrn. Prof. Dr. G. Zemplén, Budapest.

⁷⁾ B. **75**, 645 [1942].

⁸⁾ B. **75**, 489 [1942].

⁹⁾ B. **75**, 1432 [1942].

¹⁰⁾ B. **74**, 1818 [1941].

¹¹⁾ B. **71**, 2511 [1938].

¹²⁾ B. **75**, 1043 [1942].

¹³⁾ B. **68**, 2054 [1935].

¹⁴⁾ B. **74**, 1783 [1941].

¹⁵⁾ B. **75**, 482 [1942].

¹⁶⁾ B. **75**, 1298 [1942].

¹⁷⁾ R. Kuhn u. I. Löw, B. **77**, 196 [1944].

¹⁸⁾ R. Kuhn, I. Löw u. F. Moewus, Naturwiss. **30**, 347 [1942].

3) Rutin (Quercetin-rutinosid-(3)) verhindert in Konzentrationen bis zu 1 mg in 10^7 ccm Wasser (~ 50000 Molekeln je Zelle) die Kopulation von ♂ mit ♀-Gameten von *Chlamydomonas* ohne deren Beweglichkeit herabzusetzen. Rutin aus Samen von *Rhamnus utilis*¹⁹⁾ und Rutin, das aus Blättern von *Ruta graveolens* selbst dargestellt wurde, stimmten in ihrer Wirkung überein. Alle anderen Glykoside der Flavonreihe, die oben angeführt sind, waren unwirksam. Entdeckt wurde die kopulationsverhindernde Eigenschaft an wäßr. Auszügen aus *Tabak*, in dem nach C. Neuberg und M. Kobel²⁰⁾ Rutin in beträchtlichen Mengen vorkommt.

44. Walter Hückel, Horst Kindler und Heinz Wolowski: Isomeren in der Fenchanreihe: β -Fenchol und β -Fenchylamin.

[Aus d. Chemischen Institut d. Universität und Technischen Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 26. Januar 1944.)

Von den vom Fenchon sich ableitenden Alkoholen und Aminen sind diejenigen Isomeren, die vermutlich die *endo*-Konfiguration besitzen¹⁾ und gewöhnlich als α -Verbindungen bezeichnet werden, gut bekannt. Das β -Fenchol ist schon auf zwei Wegen erhalten worden, nämlich einmal durch mühsame Trennung vom α -Fenchol aus dem bei der alkalischen Reduktion des Fenchons anfallenden, sehr α -reichen Isomerengemisch, das andere Mal durch Hydrierung des Fenchons mit Raney-Nickel, das ein an β -Fenchol reicheres Gemisch gibt²⁾. Die Angaben über die Eigenschaften des auf den verschiedenen Wegen erhaltenen β -Fenchols stimmen zwar weitgehend, aber nicht völlig überein, so daß eine Nachprüfung nicht überflüssig schien. Außerdem war auffallend, daß der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Drehung gerade in entgegengesetzter Richtung geht wie beim α -Fenchol³⁾, was eine Erweiterung des spärlichen Beobachtungsmaterials nahe legte. Das β -Fenchylamin war bislang überhaupt noch nicht bekannt; nur soviel war sicher, daß das bekannte Fenchylamin kein ganz einheitliches α -Fenchylamin gewesen ist⁴⁾.

Eigentlich findet sich schon bei O. Wallach⁵⁾ ein Hinweis auf die Uneinheitlichkeit seines Fenchylamins: Für den Schmelzpunkt der Benzoylverbindung fand er 133 bis 135°, im Gegensatz zu seinem Mitarbeiter Griepenkerl, der 89—90° angegeben hatte, und dessen Angaben er — zu unrecht — mißtraute. Griepenkerls Benzoylfenchylamin war, wie sich jetzt herausgestellt hat, fast reine α -Verbindung, da diese bei 91° schmilzt; Wallachs Verbindung, anscheinend eine Mischkrystallbildung aus α - und β -, die nur sehr schwierig weiter zu trennen ist; das reine β -Benzoylfenchylamin schmilzt bei 164°. Merkwürdigerweise ist die Drehung der Benzoylverbindung weder von Griepenkerl noch von Wallach bestimmt worden, obwohl fast alle übrigen

¹⁹⁾ B. 68, 1318 [1935].

²⁰⁾ Ztschr. Untersuch. von Lebensmitteln 72, 113 [1936].

¹⁾ W. Hückel, A. 549, 161 [1941]. Die dortige Abbild. 1 gibt die *endo*-Konfiguration richtig wieder; im Text auf S. 160 und 161 (nicht S. 162) sind dagegen die Zeichnungen *endo* und *exo* versehentlich vertauscht.

²⁾ H. Schmidt u. L. Schulz, Ber. Schimmel 1935, 97.

³⁾ J. Kenyon u. H. E. M. Priston, Journ. chem. Soc. London 127, 1472 [1925].

⁴⁾ W. Hückel u. M. Sachs, A. 498, 175 [1932].

⁵⁾ A. 263, 143 [1891]; 269, 361 [1892]; B. 24, 1557 [1891].