

Adriaan C. Bellaart

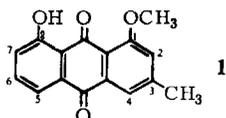
Die Stellung der Glucose in synthetisch hergestelltem Chrysophanol-glucosid

Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule Eindhoven, Niederlande

(Eingegangen am 7. Februar 1966)

Die Ansicht Hörhammers¹⁾, daß die Glucose in synthetischem Chrysophanol-glucosid in Stellung 1 am Chrysophanolmolekül gebunden ist, können wir nicht teilen. Wiederholung unserer früheren Untersuchung²⁾ wie auch ein neues Experiment bestätigten, daß der Glucose-*rest* in synthetischem Chrysophanol-glucosid in Stellung 8 gebunden ist.

In unserem früheren Versuch²⁾ hatten wir die Stellung des Glucoserests im Chrysophanolmolekül bestimmt, indem wir das Glucosid mit Dimethylsulfat in alkalischem Milieu behandelten, gefolgt von Hydrolyse des Reaktionsprodukts in saurem Milieu. Man erhält auf diese Weise ein Monomethylchrysophanol neben etwas Dimethylchrysophanol. Die erstgenannte Verbindung ist identisch mit dem 8-Hydroxy-1-methoxy-3-methyl-anthrachinon (**1**), das nach der Methode von Stoll und Becker³⁾ von uns hergestellt wurde.



Hieraus haben wir geschlossen, daß die Glucose im synthetischen Chrysophanol-glucosid in Stellung 8 gebunden ist.

Hörhammer¹⁾ hat unsere Experimente wiederholt und erhielt ein Monomethylchrysophanol, das nach Oxydation ein Monomethylrhein lieferte, seiner Meinung nach identisch mit der von uns⁴⁾ synthetisch hergestellten 1-Hydroxy-8-methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(3). Hieraus schloß Hörhammer, daß die Glucose am Chrysophanolmolekül in Stellung 1 gebunden ist.

Diese Veröffentlichung veranlaßte uns zu einer kritischen Betrachtung unserer Resultate. Die Wiederholung unserer früheren Experimente führte zu genau den gleichen Ergebnissen, wie wir sie früher veröffentlicht hatten. Eine Bestätigung dieses Befundes ergab sich bei einem neuen Experiment.

¹⁾ L. Hörhammer, H. Wagner und E. Müller, Chem. Ber. **98**, 2859 (1965).

²⁾ A. C. Bellaart, Pharmac. Weekbl. **97**, 105 (1962).

³⁾ A. Stoll und B. Becker, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **69**, 558 (1950).

⁴⁾ A. C. Bellaart und C. Koningsberger, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 285 (1960).

Die Behandlung des Tetraacetylglucosids von Chrysophanol in methanolhaltigem Dioxan mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan, gefolgt von Hydrolyse des Reaktionsprodukts zuerst in alkalischem dann in saurem Milieu, gibt direkt und ohne Nebenprodukte ein Monomethylchrysophanol, identisch mit dem nach *Stoll* und *Becker*³⁾ synthetisierten 8-Hydroxy-1-methoxy-3-methyl-anthrachinon (1).

Wir bleiben daher auch bei unserer Ansicht, daß im synthetischen Chrysophanol-glucosid die Glucose in Stellung 8 gebunden ist.

Beschreibung der Versuche

(Unter Mitarbeit von *G. J. van den Dungen*)

Die Mikroanalysen wurden in der Mikroanalytischen Abteilung des Laboratoriums für Organische Chemie, Techn. Hochschule Eindhoven, durch *P. L. M. van den Bosch* ausgeführt. Für die Schmelzpunktsbestimmungen wurde ein Büchi-Schmelzpunktapparat nach dem Entwurf von Tottoli verwendet. Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

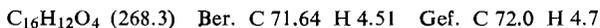
Chrysophanol-glucosidtetraacetat wurde nach *Mühlemann*⁵⁾ hergestellt. Wir erhielten aus 3.8 g *Chrysophanol* 6.2g Rohprodukt, das aus Chloroform/Äther (1 : 4) 2mal umkristallisiert wurde. Ausb. 4.5 g grügelbe Nadeln mit Schmp. 216.5–217.5° (*Mühlemann*⁵⁾: 213–214°).

Chrysophanol-glucosid stellten wir ebenfalls nach *Mühlemann*⁵⁾ her. Wir erhielten aus 3.0 g des Tetraacetats 2.0 g rohes *Chrysophanol-glucosid*, das aus 40-proz. Äthanol umkristallisiert wurde. Nach dem Trocknen bei 100° Schmp. 234–236° (*Mühlemann*⁵⁾: 234–236°). Nach Umkristallisieren aus Methanol betrug der Schmp. 246–247° (*Hörhammer*¹⁾: 246–247°).

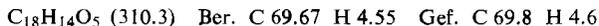
8-Hydroxy-1-methoxy-3-methyl-anthrachinon (1)

a) Durch Synthese nach *Stoll* und *Becker*³⁾: Nach Umkristallisieren aus 96-proz. Äthanol erhielten wir orangefarbene Nadeln mit Schmp. 200–201° (*Stoll*³⁾: 198–200°).

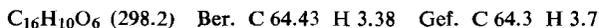
b) Aus *Chrysophanol-glucosidtetraacetat*: Zu einem Gemisch von 1.5 g *Chrysophanol-glucosidtetraacetat*, 90 ccm Dioxan und 10 ccm Methanol wurde im Überschuß eine ätherische Lösung von *Diazomethan* gefügt, wonach die Mischung 12 Stdn. bei 20° stehen blieb. Während der ersten Stunden trat dabei eine schwache, jedoch deutlich bemerkbare Stickstoffentwicklung auf. Danach dampfte man die Lösung i. Vak. ein, erhitze den Rückstand auf dem Wasserbad mit 50 ccm Äthanol bis zum Sieden und gab 10 ccm 33-proz. Natronlauge zu. Nach Zusatz von 50 ccm Wasser erhitze man die Lösung noch 15 Min. auf 80°, fügte sodann 12 ccm konz. Salzsäure zu und erhitze nochmals 15 Min. auf 80°. Beim Kühlen wurden orangefarbene Nadeln erhalten, die aus 96-proz. Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 500 mg orangefarbene Nadeln mit Schmp. 200–201°. Misch-Schmp. mit synthet. 1 200–201°. Die IR-Spektren beider Verbindungen sind identisch.



8-Acetoxy-1-methoxy-3-methyl-anthrachinon wurde aus 1 nach *Stoll* und *Becker*³⁾ erhalten. Aus 1.0 g 1 gewannen wir nach Kristallisation aus Methanol 1.1 g hellgelbe Nadeln mit Schmp. 205.5–206.5° (*Stoll* und *Becker*³⁾: 204–205°).



8-Hydroxy-1-methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(3): Aus 1.00 g *8-Acetoxy-1-methoxy-3-methyl-anthrachinon* erhielten wir nach *Stoll* und *Becker*³⁾ 100 mg rot-orangefarbene Kristalle mit Schmp. 301–303°. Bei der Mischprobe mit 1-Hydroxy-8-methoxy-anthrachinon-carbonsäure-(3) trat eine Depression von 21° auf.



⁵⁾ *H. Mühlemann*, *Pharmac. Acta Helvetiae* **24**, 315 (1949).