

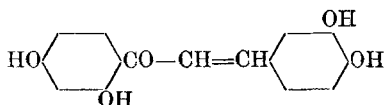
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität
Budapest

Die Synthese des Glucobuteins

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 18. November 1942)

Vor mehreren Jahren hatten Perkin und Hummel¹⁾ aus einer in Indien heimischen Pflanze aus der *Butea frondosa* deren gelben Farbstoff isoliert und ihm nach diesem Vorkommen Butein genannt. Nachher fand Price²⁾ denselben Farbstoff in einer auch bei uns heimischen Pflanze, in der Georgine (*Dahlia variabilis*). Price zeigte auch durch die Synthese aus Protocatechualdehyd und Resacetophenon, daß das Butein ein Tetraoxchalkon von folgender Konstitution ist:



Geissman³⁾ fand, daß das Butein in der Pflanze in Form eines Glucosids vorkommt. In Fortsetzung meiner synthetischen Untersuchungen über natürliche Glucoside versuchte ich auch die Synthese dieses Glucosids. Die Synthese der Glucoside der Chalkone⁴⁾ wurde bisher ausschließlich derart ausgeführt, daß man von einem Glucosid eines Oxyaldehyds oder Oxyketons ausging und dieses mit einem Oxyketon oder einem Oxyaldehyd

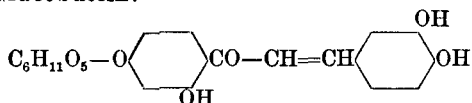
¹⁾ J. chem. Soc. (London) 85, 1459 (1904).

²⁾ J. chem. Soc. (London) 1018 (1939).

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 63, 656 (1941).

⁴⁾ Bargellini u. de Fazi, Gazz. chim. ital. 44, II, 520 (1914).

bei Gegenwart starker Natronlauge zum Chalkonglucosid kondensierte. Ich schlug einen anderen Weg ein, indem ich vom fertigen Aglykon ausging und dieses mit Acetobromglucose kondensierte. Dieser Weg zeigte sich gangbar durch meine früheren Versuche über die Synthese des Glucoroacetophenons¹⁾. Dementsprechend wurde Butein in Chinolinlösung mit Acetobromglucose durch Silberoxyd zum Tetraacetylglucobutein kondensiert. Dieses lieferte bei der Verseifung durch kalte Barytlauge das Glucobutein:



Die Haftstelle des Glucoserestes ist wahrscheinlich bei der paraständigen Hydroxylgruppe zur Carbonylgruppe wegen der Analogie der Glucosidilierung des Resacetophenons.

Versuchsteil

Tetraacetylglucobutein

Das Butein stellte ich im wesentlichen nach den Angaben von Geissman²⁾ dar und verwendete nachfolgende Apparatur, welche viel einfacher ist als die für diesen Zweck vorgeschlagenen. In einer Halbliter-Pulverflasche wurde durch einen Korkstopfen ein Einleitungsrohr, ein Tropftrichter und ein Göckelsches Ventil befestigt. In der Flasche wurde eine Lösung von 5 g Protocatechualdehyd und 5,5 g Resacetophenon in 10 ccm Alkohol gelöst eingetragen, unter Eiskühlung und unter Schütteln nach und nach eine eiskalte Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 35 ccm Wasser durch den Tropftrichter zufließen gelassen. Die ganze Operation wurde im Stickstoffstrom ausgeführt und das Reaktionsgemisch 5 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffdruck stehen gelassen. Das zu diesem Versuch nötige Resacetophenon wurde nach der Hoeschschen Reaktion aus Resorcin gewonnen, welche Synthese eine viel bessere Ausbeute und ein viel reineres Produkt liefert als die früher verwendete Nencki und Siebersche Reaktion. Das Reaktions-

¹⁾ J. prakt. Chemie [2] 160, 33 (1942).

²⁾ A. a. O.

gemisch wurde unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde das Chalkon abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 213—214°. Ausbeute 2,8 g. 2 g Chalkon und 3 g Acetobromglucose wurden in 10 ccm wasserfreiem Chinolin gelöst, mit 1,7 g Silberoxyd versetzt und unter zeitweiliger Kühlung mit Wasser mit einem Glasstab 20 Minuten lang gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang in den Exsiccator gestellt. Das Produkt wurde mit 60 ccm Eisessig übergossen, gut durchgerührt und durch 2 Faltenfilter in je 750 ccm Wasser filtriert, schließlich jedes Filter mit 20 ccm Eisessig nachgewaschen. Das Filtrat wurde über Nacht stehen gelassen, dann durch ein Faltenfilter filtriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das auf Filtrierpapier getrocknete Produkt wurde aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 0,6 g. Die Verbindung wurde noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert

4,210 mg Subst.: 8,895 mg CO₂, 1,875 mg H₂O.

C ₂₉ H ₃₀ O ₁₄	Ber. C 57,80	H 4,98
	Gef. „ 57,60	„ 4,94

Das Tetraacetylglucobutein bildet braunrote Nadeln, die bei 193—194° schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leicht dagegen in warmem Alkohol.

Glucobutein

2 g feinst gepulvertes Tetraacetylglucobutein wurden mit einer Lösung von 12 g Bariumhydroxyd in 200 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 16 Stunden lang an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Dann wurde der überschüssige Baryt durch dreistündiges Einleiten von Kohlensäure gefällt. Das Bariumcarbonat wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Die Lösung enthielt noch durch Kohlensäure nicht fällbares Baryt, zu dessen Entfernung die Lösung mit der äquivalenten Menge wäßriger Ammoniumsulfatlösung versetzt wurde. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das Filtrat im Vakuum bei 40° auf ein kleines Volumen eingengt. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator

über Schwefelsäure eingetrocknet, pulverisiert und mit Essigsäureäthylester dreimal ausgezogen. Aus der eingeengten Flüssigkeit krystallisierte die Verbindung in hellgelben Nadeln. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung nochmals aus Essigsäureäthylester umkrystallisiert.

3,670 mg Subst.: 7,830 mg CO₂, 1,710 mg H₂O.

C ₂₁ H ₂₂ O ₁₀	Ber. C	58,06	H	5,06
	Gef. „	58,17	„	5,17

Das Glucobutein krystallisiert in hellgelben Nadeln, die bei 185–186° schmelzen.