

Der gelbe Dahlienfarbstoff

Von

LEOPOLD SCHMID und LUDWIG HASCHEK

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1933)

Bisher¹ wurde nachgewiesen, daß in den Blüten der gelben Dahlien (Skagerrak) Apigenin und ein zweiter Farbstoff der gleichen Bruttoformel wie das Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$ enthalten ist. 2 OH-Gruppen waren durch Methylierung, 3 OH-Gruppen durch die ZEREWITINOFF-Reaktion nachzuweisen. Der *p*-Oxybenzoesäurerest ist am Aufbau des Farbstoffes beteiligt. Durch diesen Befund war nur über einen Teil des Moleküls Aufschluß gewonnen. Es wurde daher bei den folgenden Versuchen besonders nach phenolischen Spaltstücken gesucht, für deren Bildung ein milder Kaliabbau erforderlich war.

Das einzige färbare Phenol wurde durch Analyse, Molekulargewicht, Schmelz- und Mischschmelzpunkt 106—107° als *p*-Oxyazetophenon erkannt. Es stammt natürlich aus der gleichen Molekülhälfte wie die *p*-Oxybenzoesäure und sagt bezüglich der Farbstoffkonstitution nicht mehr aus wie diese.

Um den Abbau am Methylfarbstoff studieren zu können, mußte dessen Darstellung verbessert werden. Das gelang durch CH_2N_2 -Behandlung, wobei er in 60%iger Ausbeute resultierte, gegenüber 10% mit Dimethylsulfat. Spaltung mit 20%iger Kalilauge führte zum *p*-Methoxyazetophenon, wie Fp. = 38°, Verbrennung und Methoxybestimmung zeigten. Auch daraus läßt sich nicht mehr folgern, als daß der Farbstoff nicht als Flavonol vorliegt, da in diesem Falle nicht die Methylgruppe des Azetophenons auftreten dürfte.

Ein zweiter phenolischer Körper ließ sich nach Hochvakuumdestillation zwischen 190 und 195° als schwach gefärbtes Öl isolieren. Dieses war OCH_3 -haltig, doch ließen seine Analysen keine stöchiometrischen Beziehungen erkennen.

Hydrierungen mit Pd und mit Pt verliefen negativ. Demzufolge war eine Chalkonstruktur ausgeschlossen.

¹ Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 32, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 32.

Das Studium der Azetylierung brachte nun eine Wendung in der Sache. Während die Behandlung mit Essigsäureanhydrid zwecks Darstellung des Azetylderivates bei Apigenin und anderen Flavonen oft mit Erfolg zur Isolierung und Reindarstellung vorgenommen wird, schien sie hier zunächst zu versagen². Hingegen führte die Essigsäureanhydrid-Behandlung in Gegenwart von Pyridin quantitativ zu einem Triazetylprodukt vom Schmelzpunkt 182°. Dieser Schmelzpunkt fiel durch die Ähnlichkeit mit dem des Azetylapiogenins auf. Der Azetylfarbstoff war nun normal verseifbar zu

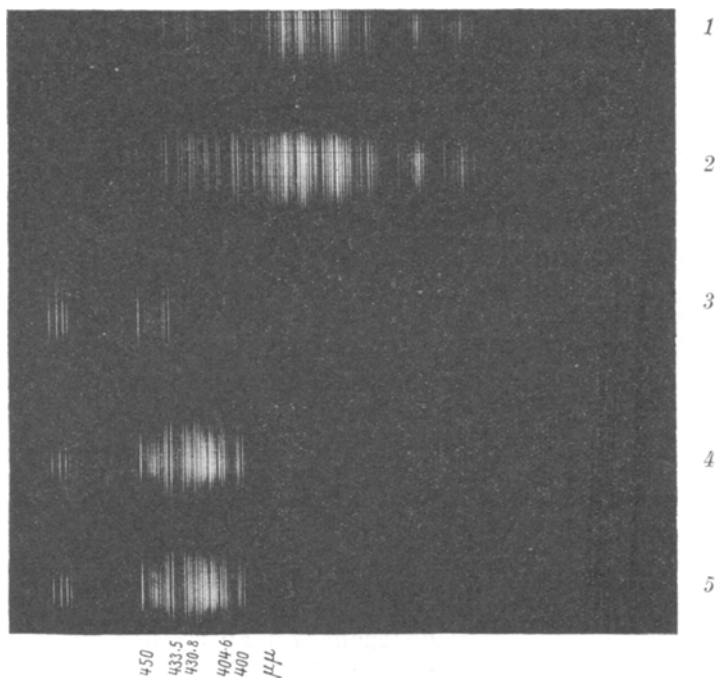


Fig. 1.

1 Eisenspektrum, 2 Küvette mit Alkohol, 3 Dahlia II, 4 verseifter Azetylfarbstoff, 5 Apigenin.

einem Farbstoff, der, vom Ausgangsprodukt verschieden, doch mit Apigenin identisch war. Das Verseifungsprodukt gab nicht mehr die für die Dahlie charakteristische Rotfärbung mit Lauge, sondern deutlich Gelbfärbung. Rein äußerlich schon zeigt das Verseifungsprodukt nicht das satte Gelb der Dahlienblüten, sondern das matte Gelb des Apigenins. Auch der Zersetzungspunkt entspricht dem

² SCHMID und SEEBALD, Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 37, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 37.

des Apigemins. Weitere Identifizierung erfolgte auf optischem Wege. Im folgenden sei der mit Apigenin isomere, sattgelbe zweite Dahlienfarbstoff als Dahlia II bezeichnet. Die Untersuchungen mit dem Spektrophotometer nach KÖNIG-MARTENS an alkoholischen Farbstofflösungen zeigten schon im sichtbaren Spektrum Identität des Verseifungsproduktes mit Apigenin und Verschiedenheit gegenüber Dahlia II. Da die Unterschiede im Absorptionsverhalten jedoch im Violett lagen, wo eine quantitative Messung mit dem Photometer nicht möglich war, so wurde unter Benutzung eines Gitterspektrographen das Eisenspektrum von Gelbgrün bis zum kurzwelligen Ultraviolett photographiert und in den Strahlengang Quarzküvetten mit Farbstofflösungen eingeschaltet.

Dahlia II zeigt Beginn der Absorption bereits bei 450 $\mu\mu$, welche bei zirka 430 $\mu\mu$ vollständig wird und bleibt bis zu den kürzesten in Luft photographierbaren Wellenlängen. Der verseifte Azetylfarbstoff und Apigenin absorbieren beide das Ultraviolett, lassen aber von rund 405 $\mu\mu$ angefangen das Violett und den Rest des sichtbaren Teiles ungeschwächt hindurch.

Zwischen den Aufnahmen besteht also der Unterschied, daß die Absorption für Dahlia II ungefähr bei 450 $\mu\mu$ einsetzt, bei 430 $\mu\mu$ vollständig wird, während Apigenin und verseifter Azetyl-Dahlia II erst vom 400 $\mu\mu$ ab gegen *UV* absorbieren.

Nach diesem Ergebnis des Azetylierungsversuches erhob sich die weitere Frage, ob diese Art der Umwandlung von Dahlia II in Apigenin nicht auch auf anderem Wege eintreten kann. Dies schien sehr wahrscheinlich, da das Methylierungsprodukt von Dahlia II und jenes von Apigenin die nahe beieinanderliegenden Schmelzpunkte von 175·5° und 170—171° zeigten. Eine Mischprobe, welche keine Depression zeigte, gab die erste Stütze dafür. Zur weiteren Bestätigung wurde Methyl-Dahlia II durch Jodwasserstoff entmethyliert. Der dadurch entstandene Farbstoff war verschieden von Dahlia II, also vom Ausgangsmaterial, und dem Schmelz- und Mischschmelzpunkt zufolge identisch mit Apigenin.

Es fragt sich erstens, in welcher Etappe die beiden Farbstoffe ineinander umgewandelt wurden, zweitens, wodurch unterscheiden sie sich.

Zu 1 ist zu bemerken, daß sich die Umwandlung während des Azetylierungs- und Methylierungsvorganges vollzogen haben dürfte; denn aus Pyridin und aus Äther allein, in welchen Lösungsmitteln die Umsetzungen erfolgten, war Dahlia II immer in seiner ursprünglichen Form zurückzugewinnen.

Was die zweite Frage betrifft, so hat die Annahme eines Dimorphismus sehr viel für sich, da nach der überaus schonenden Methylierung mit Diazomethan schon Dimethyl-Apigenin vorliegt. Der Annahme eines Dimorphismus steht aber entgegen, daß in diesem Fall als phenolisches Abbauprodukt nach der Kalispaltung Phlorogluzin hätte leicht gefunden werden müssen, was aber nach keinem Abbauversuch nachweisbar war.

Die Annahme, daß es sich um stellungsisomere Verbindungen handle, sollte durch Synthese geprüft werden. Wir sehen aber von einer Beschreibung dieser Versuche ab, da die notwendigen Zwischenstufen zum Aufbau eines solchen Produktes mit so geringen Ausbeuten verliefen, daß Entscheidendes nicht ausgesagt werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Die Isolierung des Ausgangsmaterials geschah wie bei¹ beschrieben. Insgesamt wurden 250 Blütenstände aufgearbeitet. Ausbeute 4 g.

K a l i a b b a u.

0.5 g Dahlia II wurden 2 Stunden mit 30 cm³ 20%iger Kalilauge unter Rückfluß gekocht, hernach mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand konnte im Vakuum von 0.4 mm bei 110° sublimiert werden. Die Kristalle waren in Benzol löslich. Nach langsamem Abdunsten waren zwei verschiedene Kristallarten zu beobachten, die durch Auslesen roh zu trennen waren. Es resultierten weiße Blättchen vom Fp. = 83—84°. Sie reichten knapp für 1 Verbrennung aus.

4.090 mg Substanz gaben 10.308 mg CO₂, 2.185 mg H₂O.
Gef.: C 68.64, H 5.98%.

Die anderen Kristalle, die schwach gelb waren, schmolzen zwischen 106 und 107° und zeigten beim Mischschmelzpunkt mit *p*-Oxyazetophenon keine Depression.

4.700 mg Substanz gaben 12.120 mg CO₂, 2.516 H₂O.
Ber. für C₈H₈O₂: C 70.7, H 5.88%.
Gef.: C 70.33, H 5.99%.

0.0020 g in 0.0460 g Kampfer gelöst, Depression = 17°.
Mol.-Gew. gef. 129.
Ber.: 136.06.

Methylierung.

2·36 *g* trockener Farbstoff wurden in einer Glasstöpselflasche nach und nach mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan, bereitet aus 5 *cm*³ Nitrosoethylurethan, in Reaktion gebracht. Nach einmaliger Wiederholung wurde der Äther abdestilliert. Der Ätherrückstand hatte nach Umkristallisieren aus CH₂O den Fp. = 175°.

4·166 *mg* Substanz gaben 6·438 *mg* AgJ.

Ber. für C₁₇H₁₄O₅: 20·87% OCH₃.

Gef.: 20·40%.

Abbau des Methylfarbstoffes.

0·5 *g* Methylfarbstoff wurden mit 200 *cm*³ 15%iger methylalkoholischer KOH 14 Stunden unter Rückfluß gekocht. Den Methylalkohol entfernten wir im Vakuum unter allmählichem, gleichzeitigem Zutropfen von Wasser. Ausschütteln mit Äther und Zerlegen des Auszuges durch NaHCO₃ führte zur Anissäure. Daneben zu einem Öl, das bei 70° im Vakuum destillierte und zu farblosen Kristallen vom Fp. = 37·5—38° erstarrte. Ausbeute 0·1 *g*.

4·235 *mg* Substanz gaben 11·190 *mg* CO₂, 2·620 *mg* H₂O.

Ber. für C₉H₁₀O₂: C 72·00, H 6·66%.

Gef.: C 72·06, H 6·92%.

2·120 *mg* Substanz gaben 3·300 *mg* AgJ.

Ber. für C₉H₁₀O₂: 20·66% OCH₃.

Gef.: 20·53%.

Azetylierung.

1 *g* Farbstoff wurde in 15 *cm*³ Pyridin gelöst und allmählich mit 17·5 *g* Essigsäureanhydrid versetzt, dann vier Tage lang stehen gelassen. Nach Aufgießen auf Eiswasser entstand ein Niederschlag, der, aus Alkohol umkristallisiert, bei 182° schmolz. Ausbeute 1·1 *g*.

4·105 *mg* Substanz gaben 9·555 *mg* CO₂, 1·550 *mg* H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₆O₃: C 63·63, H 4·04%.

Gef.: C 63·48, H 4·23%.

Ber.: CH₃CO 32·58%.

Gef.: 31·08, 32·97%.

Verseifung.

0·06 *g* Azetylprodukt wurden in 10 *cm*³ einer 10%igen alkoholischen Salzsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Nach Verdampfen des Lösungsmittels zeigte der Farbstoff den Zersetzungspunkt 345—348°.

Für den optischen Vergleich wurden im Hochvakuum sublimierte Proben verwendet.

Entmethylierung.

0.1 g Methyl-Dahlia II wurden mit 5 cm^3 wässriger Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) 40 Minuten lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde das freie Jod durch SO_2 reduziert und das Ganze mit 20 cm^3 Wasser versetzt. Nach Filtration und gründlichem Nachwaschen mit Wasser wurde der Farbstoff bei 0.4 mm sublimiert. Zersetzungspunkt 343—347°, Mischprobe mit Apigenin 344—348°.