

Flavonoidok III.

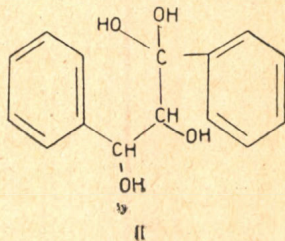
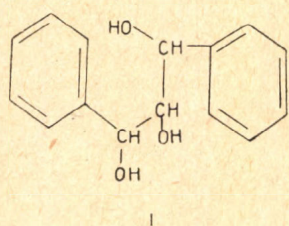
A „leukoantocianidinek” egyik alapvegyülete

Egy flavan-3,4-diol racemát előállítása és szerkezete

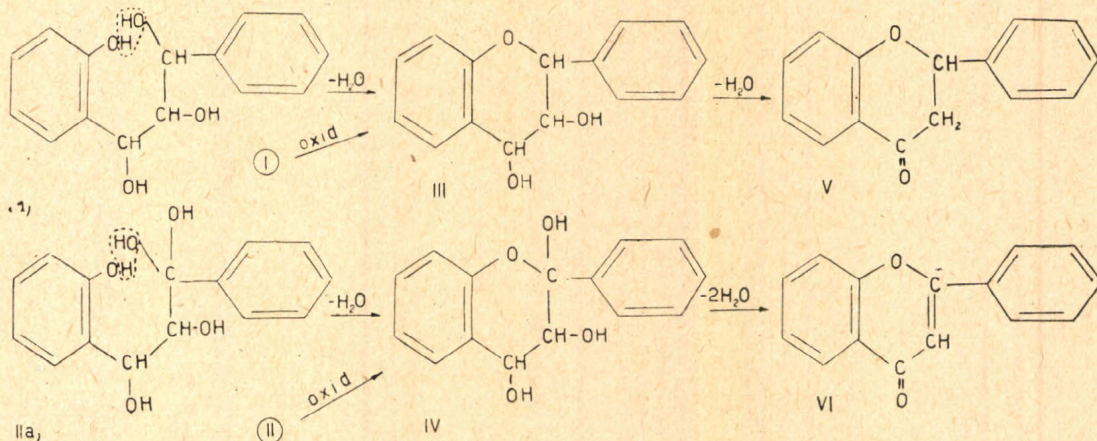
BOGNÁR REZSŐ és RÁKOSI MIKLÓS

A flavonoidok és antocianinek valószínű prekursor-vegyületeit, az ún. „leukoantocianin”-okat az utóbbi időben egyre behatóbban és alaposabban tanulmányozzák¹. E szintelen, fenolos OH-okat tartalmazó vegyületek antocianinokká alakulnak vizes vagy alkoholos savak hatására. A leukoantocianin elnevezés *Rosenheim*től származik² és *G. M. Robinson* és *R. Robinson*³, majd később mások is¹ megállapították, hogy a vegyületcsoport igen elterjedt, úgyszólván minden magasabb rendű növényben előfordul. Jelentőségük növénykémiail és taxonómiai szempontból egyre inkább nyilvánvaló.

A leukoantocianidinek szerkezetére nézve *Robinson* (l. c.) feltételezte, hogy azok az 1:3-difenilpropán polihidroxi-származékai. Ez a feltételezés később igazolódott is (l. később); eszerint az alapvegyületek szerkezete: 1,2,3-trioxi-1,3-difenilpropán, illetve 1,1,2,3-tetraoxi-1,3-difenilpropán.

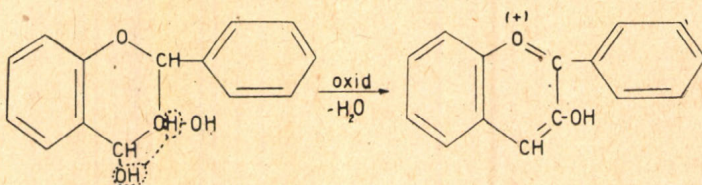
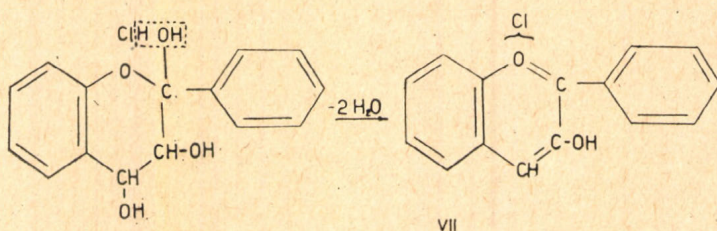


Ezekből a vegyületekből oxidációval vagy a megfelelő o-oxi-származékokból és vízvesztéssel a megfelelő flavonoidok az alábbiak szerint képződhetnek:



Az így kapott flavan-3,4-diol (III) és flavan-2,3,4-triol (IV) igen reakcióképes vegyületek. További vízvesztéssel flavanonná (V), illetve flavonná (VI), savval kezelve pedig antocianidinekké alakulnak.

A flavan-triol sav jelenlétében egyszerű vízvesztéssel, a flavan-diol pedig oxidációval egybekötött vízvesztéssel alakulnak át flaviliumsókká (VII):



A feltételezett leukoantocianidinek egyikének, a flavan-3,4-diol-nak egy polihidroxi-származékát, az ún. melakacidint [3,4,7,8,3',4'-hexahidroxi-flavant] a természetben is sikerült megtalálni. *F. E. King* és munkatársai⁴ állapították meg az *Acacia melanoxylon* nevű növényből elkülönített vegyület szer-

¹ *E. C. Bate-Smith*: J. Exp. Bot., 4. 1. 1953.

E. C. Bate-Smith, T. Swain: Chem. and Ind., 377. 1953.; Biochem. J., 58. 122. 1954.

E. C. Bate-Smith, Lerner: Biochem. J., 58. 126. 1954. *T. Swain*: Chem. and Ind., 1144. 1954.

W. E. Hillis: Nature, 175. 597. 1955.

R. E. Alston, C. W. Hagen jun.: Nature, 175. 990. 1955.

² *Rosenheim*: Biochem. J., 14. 178. 1920.

³ *G. M. Robinson, R. Robinson*: Biochem. J., 25. 1687. 1931.; 26. 1647. 1932; 27. 206. 1933.

⁴ *F. E. King, W. Bottomley*: Chem. and Ind., 1368. 1953.; *F. E. King, W. Bottomley*: J. Chem. Soc., 1399. 1954. *F. E. King, J. Clark-Lewis*: Chem. and Ind., 757. 1954.; J. Chem. Soc., 3384. 1955.

W. Bottomley: Chem. and Ind., 516. 1954.

kezetét. A flavan-3,4-diol több más származékát szintétikusan is előállították újabban⁵.

A flavonoidok alapvegyületeinek előállítására és ezek egymásba való átalakítására irányuló munkánkról egyikünk már beszámolt (*B. R.*⁶). Ezen munkák során sikerült a leukoantocianinok egyik feltételezett alapvegyületének, a flavan-3,4-diolnak egyik sztereoisomer racemátját előállítani az ismert flavanon-3-ol redukálásával, amiről egy előzetes közleményben⁷ is beszámoltunk. A redukciót mind katalitikus hidrogénezéssel, mind NaBH_4 -es, illetve LiAlH_4 -es redukálással jó eredménnyel tudtuk elvégezni és a kapott termék mind a három esetben azonos volt. A katalitikus hidrogénezést normális nyomáson, szobahőn, alkoholos, jégecettel savanyított alkoholos és jégecetes oldatban Pd-szén katalizátorral végeztük. Termelés: 67,4%. A kapott termékek nem különböztek egymástól. A NaBH_4 -es redukciót metanolos oldatban szobahőmérsékleten végeztük. Termelés 74, illetve 78%. A LiAlH_4 -es redukciót éteres oldatban végeztük. Legjobb kitermelést (76,5%) a LiAlH_4 számított mennyiségének ötszörösével értük el.

A flavan-3,4-diol alkoholban, éterben stb. jól oldódik, vízben nehezebben, sok vízből kristályosítható. Egy molekula kristályvízzel kristályosodik, pamatosan összeálló, hosszú vékony, finom, fehér tűs kristályok formájában. Olvadáspontja 145—146° (nem korrigált). A vegyület ultraibolya abszorpciós spektruma etanolos oldatban ($c = M/10\,000$) két maximumot mutat, $\lambda_{\text{max}}^1 = 276\text{ m}\mu$ és $\lambda_{\text{max}}^2 = 283\text{ m}\mu$. Színreakciói: konc. H_2SO_4 -val megcseppentve intenzív, élénk meggyvörös színű lesz, butanolos sósavval főzve sárga, ecetsavanhidrid + perklorosavval pedig sárgásbarna színreakciót ad.

Előállítottuk a flavandiolt di-p-nitrobenzoil-származékát az alapvegyület p-nitrobenzoilklorid-al absz. piridin jelenlétében történő acilezésével. A termék alkoholból halvány sárga kristályok formájában válik ki. Olvadáspontja 167—168°. A diacetát nem kristályosodott. A vicinális diol izopropilidén származékát azonban nem tudtuk előállítani.

Tudomásunk szerint eddig csupán *R. Mazingo* és *H. Adkins*⁸ írtak le egy flavan-3,4-diol racemátot, amit a flavon-3-olnak igen híg (0,06 mól anyag 700 ml etanolban) oldatában, nagy nyomáson (100, 200 atm) réz-króm-oxid katalizátorral (rézkromit) való hidrogénezéssel állítottak elő. A terméket dioxán + vízből kristályosították. A kapott anyag olvadáspontja 123—124° volt, a kitermelés alacsony: 17%. Más adatot vagy származékot nem adtak meg.

⁵ C. G. Joshi, A. B. Kulkarni: Chem. and Ind., 1421. 1954.

A. B. Kulkarni, C. G. Joshi: Chem. and Ind., 1456. 1954.
L. Bauer, A. Birsch, W. E. Hillis: Chem. and Ind., 433. 1954.

T. Swain: Chem. and Ind., 1144. 1954.

K. Freudenberg, D. G. Roux: Naturwiss., 41. 450. 1954.

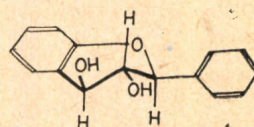
⁶ R. Bognár: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl., 6. 227. 1955.

⁷ R. Bognár, M. Rákosi: Chem. and Ind., 188. 1956.

⁸ R. Mazingo, H. Adkins: J. Amer. Chem. Soc., 60. 669. 1938.

Említettük, hogy mind a katalitikus hidrogénezés — gyengén savanyú pH-jú oldatban végrehajtva —, mind a LiAlH_4 -es és NaBH_4 -es redukciók ugyanazon racemáthoz vezettek. Ez azért meglepő, mivel *Kulkarni* és *Joshi*⁹ a 7,8,3',4',-tetrahydroxi-flavanon-3-ol redukciójakor kétféle terméket kaptak, aszerint, hogy jégecetes közegben hidrogéneztek katalitikusan, vagy pedig LiAlH_4 -del redukálták a tetraoxi-flavanon-3-ol-t. Szerintük első esetben 2(e):3(e):4(e) konformációjú cisz- α -diol, a második esetben pedig 2(e):3(e):4(e) konformációjú transz- α -diol keletkezett.

Az általunk előállított alapvegyület a flavan-3,4-diol racemát, konfigurációját és konformációját tekintve — az alábbi megfontolások és kísérleti adatok alapján — feltehetően a következő képlettel fejezhetjük ki:



Ennek a térszerkezetnek a feltételezését következőkkel támasztjuk alá:

1. A flavan-3,4-diol három aszimmetriás szénatomot tartalmaz. Az O-tartalmú dihidropürán gyűrűt tekintve feltételezhetjük — mint legvalószínűbb térszerkezetet az ún. fél-székek („half-chair”) konformációt, ilyen formán a lehetséges tizizomerek száma 8, illetve 4 racemát.

2. A kettes szénatomon levő fenil-csoport általánosan elfogadott térhelyzete nagy térkitöltése miatt a legnagyobb valószínűséggel *ekvatoriális*.

3. A hármasszénatomhoz kapcsolódó OH-csoport feltehetően szintén *ekvatoriális* helyzetű:

a) *Seshadri* szerint¹⁰ az o-oxi-kalkonokból, illetve falvanonból lúgos peroxidál oxidálva előállított flavanon-3-ol hármasszén helyzetű OH-ja *ekvatoriális* helyzetű. [Szemben a Zemplén—Bognár¹¹ módszere szerint előállított 3-oxi-flavanonok 3(a) térhelyzetű OH-jával]. Mi a lúgos peroxidos módszerrel oxidáltuk az o-oxi-kalkont.

b) A lúgos peroxidos oxidáció és a gyűrűzárás mechanizmusa feltehetően az *ekvatoriális* elhelyezkedésű OH-t eredményezheti. Az oxidáció és gyűrűzárás közbeni termék egyenlő valószínűséggel az alábbi α -epoxi-keton, amely lúgos közegben tovább reagál.

A fenolat-ion nukleofil támadása a fenil-csoport melletti C-atomra és a gyűrű kialakulása két transz-helyzetű O-t eredményez. A 3-as helyzetű OH a gyűrű O-jéhez képest transz állású, transz konfigurációjú, tehát szükségképpen *ekvatoriális* helyzetű.

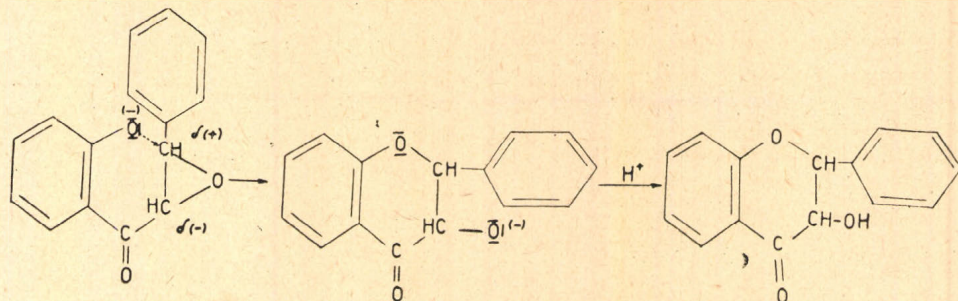
4. A kiindulási anyagul használt flavanon-3-ol karbonil-csoportjának redukálása nincs térbelileg gátolva, árnyékolva, és így tapasztalat szerint¹² a

⁹ A. B. Kulkarni, C. G. Joshi: Chem. and Ind., 1456. 1954.; J. Indian Chem. Soc., 34. 217. 1957.

¹⁰ T. R. Seshadri: Proc. Ind. Acad. Sci., 41. 210. 1955.

¹¹ G. Zemplén, R. Bognár: Ber., 76. 452. 1943.

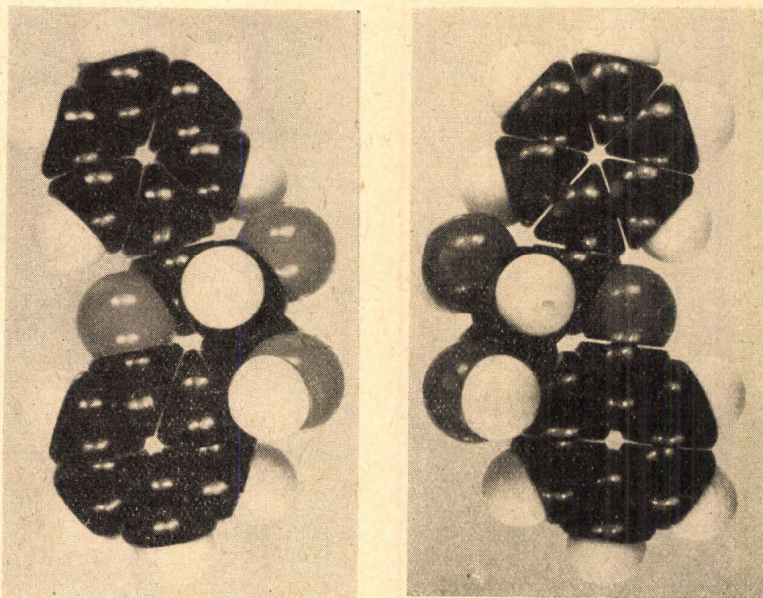
¹² D. H. R. Barton: J. Chem. Soc., 1027. 1954.



NaBH₄-es és LiAlH₄-es reakció ekvatoriális helyzetű 4-es OH-hoz vezet. Meglepő, hogy a katalitikus hidrogénezések is csak ugyanezt a racemátot adták, bármilyen körülmények között (különböző pH, reakciósebesség) végeztük is a hidrogénezést.

5. Végül annak igazolására, hogy a 3-as és 4-es OH-ok tényleg transz-konfigurációjúak, legnagyobb valószínűség szerint 3(e):4(e) konformációjú transz-3,4-diolok — negatív bizonyíték, hogy az ismert eljárásokkal *nem* tudtunk megfelelő i-propilidén-származékot előállítani.

További kísérletek a térszerkezet igazolására, továbbá a racemát rezolválására, reakciómechanizmusuk tisztázására és más racemátok előállítására folyamatban vannak.



1. ábra

D és L-flavan-3,4-diól-ok kalott-modelljei

A munka a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért e helyen is hálás köszönetünket fejezzük ki. Ugyancsak köszönettel tartozunk az analízisek elkészítéséért R. Dávid Éva és Fodor Mária tanársegédeknek.

Kísérleti rész

Flavan-3,4-diól előállítása

1. Flavanon-3-ol katalitikus hidrogenezése palládium-szén katalizátorral

a) 10—12% Pd-ot tartalmazó, normál minőségű palládium-szén katalizátort (0,5 g) etanolban

(20 ml) telítettünk hidrogénnel. Ezután bejuttattuk a hidráló készülékbe a flavanon-3-ol¹³ (1,0 g) etanolos oldatát (280 ml), amit kevés jéccettel (10 csepp) megsavanyítottunk, és megindítottuk a hidrálást szobahőmérsékleten és normális nyomáson. Az elegy 20 perc alatt 98,5 ml hidrogént vett fel, további 10 perc alatt még 5,5 ml hidrogénfogyasztást észleltünk. A hidrogén-fogyasztás megfelelt 92,5 ml norm. térf. hidrogénnek (számított érték = 93,4 norm. ml H₂). A katalizátor kiszűrése után az oldatot vákuumban szárazra pároltuk és az enyhén sárgás kristályos maradékot (1,06 g) forró vízből (125 ml) kristályosítottuk. Az anyag csaknem teljesen oldódott vízben, egész kevés sárgás olajos rész maradt csak oldatlanul. Aktív

szénnel melegen derítettük, majd szűrtük az oldatot, amiből kihülés közben azonnal megindult a kristálykiválás. Szobahőmérsékleten hagytuk állni másnapig, ekkor a kivált fehér, kissé pamosan összeálló, finom tűs kristályokat leszívattuk, vízzel mostuk és megszáritottuk. A kapott termék (0,73, megfelel 0,68 g kristályvízmentes anyagnak; kitermelés: 67,4%) 141—142 C°-on olvad; konc. kénsavval megcseppentve meggyipiros színeződést mutat (uv. spektrumát l. az 2. ábrán).

b) Töményebb oldatban végezve a hidrogenezést (2,78 g flavanon-3-ol 200 ml etanolban 1,0 ml jéccettel savanyítva 1,5 g palládium-szén katalizátor jelenlétében; hidrogénfogyasztás 60 perc alatt: 251 ml norm. térf. H₂; számított érték: 259 ml norm. térf. H₂) és az a) kísérletnél leírt módon eljárva, a fentivel azonos eredményre jutottunk.

A kapott nyersterméket többször átkristályosítottuk vízből állandó olvadáspontig, és az ultraibolya spektruma szerint sem tartalmazott szenynezést. Az így kapott finom, fehér, hosszú tűs kristályok vizsgálata:

Olvadáspont: 145—146°. Tömény kénsavval megcseppentve meggyivörös, butanolos sósavval főzve sárga, ecetsavanhidrid + perklórsavval sárgásbarna színreakciót ad.

Ultraibolya spektruma 1/10 000 mólos etanolos oldatban 276 és 280 mμ-nál mutat abszorpciós maximumot (l. a grafikont).

¹³ L. Reichel, J. Steudel: Ann., 83. 553. 1942

Analízis:

Kristályvíztartalom: vákuumban P_2O_5 fölött szárítva $78^\circ C$ -on, súlyvesztés: 5,9%. 1 mól kristályvízre számítva ($C_{15}H_{14}O_3 \cdot H_2O = 260,28$): 6,9%.

A kristályvíztartalmú anyag analízise: $C_{15}H_{14}O_3 \cdot H_2O$ (260,28)

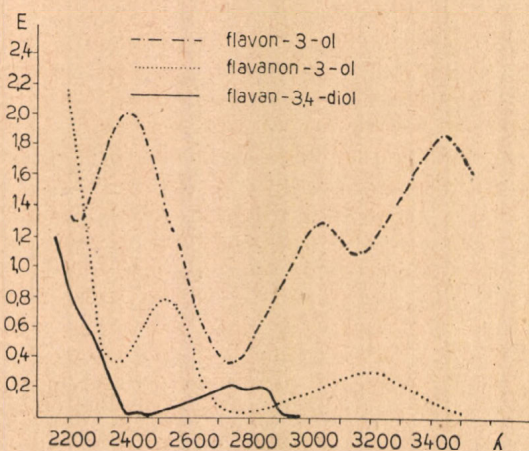
Számított: C: 69,21%, H: 6,19%
Talált: C: 70,37%, H: 6,15%
70,04%, 6,19%

A szárított anyag analízise: $C_{15}H_{14}O_3$ (242,26)

Op.: $143-144^\circ C$.

Számított: C: 74,36%, H: 5,84%
Talált: C: 74,54%, H: 5,83%
74,20%, 5,93%

A szárított anyag uv. spektruma ugyanaz, mint a kristályvíztartalmú anyagé. (Maximumok 276 és 283 μ -nál.)



2. ábra

2. Flavanon-3-ol redukálása $NaBH_4$ -del

a) Flavanon-3-olt (0,5 g) és a számított mennyiségű Na-bórhidrid kétszeres mennyiségét (0,0394 g) szuszpendáltuk p. a. metanolban (50 ml) keverővel ellátott, $CaCl_2$ -os csővel erős pezsgést észleltünk, az oldat sárga színű lett és szobahőmérsékleten keverés közben a flavanon-3-ol 4—5 perc alatt teljesen feloldódott. Összesen 3 óra hosszat kevertettük az oldatot, miközben a sárga szín kissé gyengült. Ezután jégecettel megsavanyítottuk, mire a sárga szín eltűnt, de az oldat gyengén opalizált; savanyításkor pezsgést nem észleltünk. A reakcióelegyet vákuumban szárazra pároltuk, a maradékot vízben (100 ml) oldottuk, forrón aktív szénnel derítettük, szűrtük. A kristályosodás rövidesen megindult. Jégszekrényben állt másnapig, ekkor leszívtuk és vízzel mostuk a finom, fehér, de igen gyengén halványsárgás, tús kristályokat (0,42 g, kitermelés 78%, kristályvízmentes anyagra számítva); op.: $138-141^\circ$. Tulajdonságai ugyanazok, mint a más módszerekkel előállított terméké.

b) A flavanon-3-olt (0,5 g) a számított mennyiségű $NaBH_4$ ötszörösével (0,0985) reagáltattuk

metanolban (50 ml) összesen 2 óra hosszat. A reakció lefolyása és feldolgozása azonos volt az 1. a) alatt leírt kísérlettel. A bepárolt reakcióterméket vízből kristályosítva (75 ml) az első kísérletnél kapott terméknek megfelelő anyagot kaptunk, kb. azonos termeléssel (0,4 g, kitermelés 74%, kristályvízmentes anyagra számítva; op.: $139-141^\circ$).

c) Nagy fölősléghen vett $NaBH_4$ -del (0,4 g, a számított mennyiség 15,2-szerese), de egyébként pontosan az előbbi kísérletek szerint eljárva a nyersterméket 50 ml vízből kristályosítottuk (0,35 g, 65%, kristályvízmentes anyagra számítva).

3. Flavanon-3-ol redukálása $LiAlH_4$ -del

a) A redukciót $CaCl_2$ -os csővel lezárt mágneses keverővel ellátott Soxhlet-rendszerű extraháló készülékben végeztük. A flavanon-3-olt (1,0 g) az extraktor felső részében elhelyezett jenai G 3 jelzésű üvegszűrőbe mértük be, a lomikba pedig a $LiAlH_4$ -et (0,2 g = a számított mennyiség ötszöröse) vittük be absz. éterben (100 ml) szuszpendálva.

Az éteres szuszpenziót folytonos keverés közben melegítettük. A hűtőben kondenzáló és lecesepező éter lassan kioldotta a flavanon-3-olt, ami kb. 2 óra alatt oldódott fel teljesen. Melegítés nélkül még tovább kevertettük a szuszpenziós reakcióelegyet kb. 1—1,5 óra hosszat. Ezután a keletkezett komplexet és a $LiAlH_4$ -felesleget 12,5% HCl (10 ml) becepegetésével megbontottuk. Erős pezsgés észleltünk, majd a szuszpenzió szürkés színe sárgába ment át, de ez a sárga szín pár pernyi keverés után eltűnt, az oldat feltisztult, és az éteres oldat egész gyengén kékes színű lett.

A gyengén kékes színű, tiszta éteres fázist elválasztottuk a vizes fázistól, ezt még éterrel (20 ml) kiráztuk és az éteres oldatokat egyesítve vízmentes $MgSO_4$ -on megszáritottuk. (Az éteres oldat kis mintája konc. H_2SO_4 -val sötétvörös színreakciót ad.)

Az éteres oldatot bepároltuk és a visszamaradt fehér szilárd anyagot (1,04 g) vízben (125 ml) oldottuk. Az anyag nagyobb része feloldódott és szűrés után az oldatból szobahőmérsékleten megindult a kristályosodás. Leszívatta, vízzel mosva 0,71 g fehér, tús kristályokat kapunk. (Kitermelés kristályvízmentes anyagra számolva 65,5%). Op.: $141-143^\circ C$.

A vízben nem oldódó kisebb rész is csaknem teljesen feloldódik még vízben (50 ml); ebből az oldatból is egészen tisztán válik ki a flavandiolt (0,11 g, 10,1%, op.: $144-146^\circ C$).

Az össztermelés tehát kristályvízmentes egységes, tiszta anyagra számítva 75,6%.

b) Ha a redukálást a $LiAlH_4$ számított mennyiségének csak a kétszeresével végeztük a fent leírt módon, akkor a reakcióelegy meggyvörös színű lett, ami a sósavas savanyításkor tűnt el, és a kitermelés jóval gyengébb volt (40% alatt). A termék minősége is rosszabb (op. $135-139^\circ$) az előbbinél és a vízben oldatlan részből kb. 20%-nyi mennyiségben a redukálatlan kiindulási anyagot tudtuk visszanyerni.

3,4-di-(p-NO₂-benzoil-oxi)-flavan

Flavan-3,4-diolt (0,40 g; 1 mól) és finoman porított p-nitrobenzoil-kloridot (0,90 g, kb. 2,5 mól) szuszpendáltunk absz. piridinben (5,0 ml). CaCl₂-os csővel zárt visszacsépegő hűtős lombikban és vízfürdőn 30 percig melegítettük a reakciókeveréket. Ezután 5%-os NaHCO₃-os oldatot (25 ml) adtunk hozzá, a kivált anyagot szétoldoztuk, a NaHCO₃-os oldatot többször cseréltük, míg a termék megszilárdult és szétporíthatóvá válik. Sár-gásfehér nyersterméket kaptunk (0,92 g), amit többször átkristályosítottunk alkoholból állandó op.-ig. A kapott kristályos, halványsárgás 3,4-di-(p-nitrobenzoil-oxi)-flavan op.-ja 167—168 C°.

Analízis:	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₉ (540,47)
Számított:	C: 64,44%, H: 3,73%, N: 5,18%
Talált:	C: 63,84%, H: 3,49%, N: 5,25%
	64,80%, 3,90%, 5,19%

Flavan-3,4-diol acetilezése

Flavan-3,4-diolt (0,15 g) ecetsavanhidrid (0,75 ml) és absz. piridin (0,60 ml) elegyével vízfürdőn melegítettünk 30 percig. A szokásos feldolgozás után nem kaptunk szilárd, kristályosítható terméket, csak színtelen, sűrű mézgat.

Összefoglalás

Az ún. leukoantocinidinek egy alapvegyületét, a flavan-3,4-diol egyik sztereoizomer racemátját, a flavanon-3-ol redukálásával sikerült előállítani. A flavanon-3-ol redukálása végrehajtható a) katalitikus hidrogénezéssel Pd-szén jelenlétében etil-alkoholos vagy ecetsavas oldatban, b) metilalkoholos oldatban nátriumbórhidriddel és c) éteres oldatban litiumaluminiumhidriddel. (Kitermelések 70—80% között.)

Az így kapott flavan-3,4-diol egy molekula kristályvizet tartalmazó finom tűkristályokat képez (op.: 145—146 C°, uv. abszorpciós maximumok: $\lambda_{\max} = 276$ és $285 \text{ m}\mu$) és kristályos di-p-nitrobenzoátot ad (op.: 167—168 C°). A diol nem azonos a *Mozingo* és *Adkins* által előállított⁸ flavan-3,4-diol racemáttal.

A vegyület konfigurációjára és konformációjára nézve a szerzők feltételezik a szövegben közölt térszerkezetet, amit az alábbi megfontolások és kísérletek alapján vezettek le: a) dihidropürángyűrű fél-szék konformációjú és a 2-es C-atomhoz kapcsolódó fenil-csoport ekvatoriális helyzete elméleti megfontolások és analógiák alapján valószínű. A 3-as helyen levő hidroxil-csoport helyzete is ekvatoriálisnak vehető, egyrészt *Seshadri* megállapításai¹⁰, másrészt az o-oxi-kalkon lúgos peroxid oxidációjának feltételezett mechanizmusa alapján. A 4-es helyen levő hidroxil-csoport ugyancsak ekvatoriális helyzetűnek vehető, mivel a nátriumbórhidrides, illetve litiumaluminiumhidri-

des redukciónál általában ehhez a konformációhoz vezetnek; a 3-as és 4-es hidroxilok relatív helyzetére nézve az a tény, hogy a vegyület, a flavan-3,4-diol nem ad i-propilidén-származékot, azt bizonyítja, hogy a vegyület transz-3,4-diol konfigurációjú és a fentiek szerint minden valószínűség szerint 3(e):4(e) konformációjú.

Flavonoide III. Eine Grundverbindung der „Leukoanthocyanidine“. Über die Darstellung und Struktur eines Flavan-3,4-diolracemats. R. Bognár und M. Rákosi

Es gelang den Verfassern, eine Grundverbindung der sogenannten Leuko-anthocyanidine, nämlich ein stereoisomeres Racemat des Flavan-3,4-diols durch Reduktion des Flavanon-3-ols darzustellen. Die Reduktion des Flavanon-3-ols kann a) durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkohle in einer äthanolischen oder essigsäuren Lösung, oder b) in einer methanolischen Lösung mit Natriumborhydrid, oder aber c) in einer ätherischen Lösung mit Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt werden (Ausbeuten zwischen 70 und 80%).

Das erhaltene Flavan-3,4-diol bildet feine nadel-förmige Kristalle mit einem Molekül Kristallwasser (Schmp. 145—146°, ultraviolette Absorptionsmaxima: λ_{\max} bei 276 und 285 m μ) und ergibt ein kristallines Di-p-nitrobenzoat mit Schmp. 167—168°. Dieses Diol ist nicht identisch mit dem von *Mozingo* und *Adkins* dargestellten⁸ Racemat des Flavan-3,4-diols.

Verfasser geben für die Konfiguration und Konformation der Verbindung eine Raumstruktur an, die auf Grund folgender Erwägungen bzw. Versuchen angenommen wurde. Der Dihydropyranring hat eine halb-sesselartige Konformation, während die äquatoriale Lage der zu Kohlenstoffatom 2 gekuppelten Phenylgruppe auf Grund theoretischer Erwägungen und Analogien wahrscheinlich scheint. Dem zu Kohlenstoffatom 3 geknüpfte Hydroxylgruppe kann auch eine äquatoriale Lage zugeschrieben werden, teils auf Grund der Feststellungen von *Seshadri*¹⁰, teils nach dem angenommenen Mechanismus der mit alkalischem Peroxyd durchgeführten Oxydation des o-Oxychalkons. Man kann ferner annehmen, dass die Hydroxylgruppe an Kohlenstoffatom 4 auch eine äquatoriale Lage besitzt, weil Reduktionen durch Natriumborhydrid bzw. Lithiumaluminiumhydrid im allgemeinen zu Verbindungen dieser Konformation führen. Betreffs der relativen Lage der Hydroxylgruppen 3 und 4, lässt die Beobachtung, dass das Flavan-3,4-diol kein i-Propyliden-Derivat bildet, auf eine trans-3,4-Diolkonfiguration dieser Verbindung, u. zw. aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Konformation 3(e):4(e) schliessen.

Debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézete.
Érkezett: 1957. IX. 19.