

adatokkal, így valószínűvé teszik azt, hogy mérési körülményeink között az egyenáramra szuperponált váltóárammal történő polarizáció esetében a Tafel-egyenlet minden időpillanatban érvényes. Láthatjuk, hogy az elektród viselkedését jó közelítéssel a 9. ábrának megfelelő modell írja le, továbbá a szinuszáram túlfeszültség-csökkenő hatása az elektród polarizációjának a Tafel-összefüggés által leírt aszimmetriájával kapcsolatos. Figyelembe kell venni a kérdés tanulmányozásában a kettős réteg kapacitását. A kondenzátorhatás eredményeképpen marad az elektród-potenciál a közelítő számítások tanúsága szerint a külső áramforrás pozitív irányú áramlökései esetében is a hidrogén túlfeszültség intervallumában. Az η_{\sim} változását leíró oszcillogramok (6. ábra) és a közelítő számítások arról is felvilágosítást adnak, hogy a kisebb túlfeszültségeknek megfelelő görberészek a kettősréteg-kondenzátoré az uralkodó szerep (nagy fáziseltolódás az η_{\sim} és i_{\sim} között), nagyobb túlfeszültségeken viszont elsősorban az R^* ellenállás szabja meg a potenciál változását (kis fáziseltolódás).

Összefoglalás

A polarizáló egyenáramra szuperponált szinus alakú váltóáram csökkenti a higany katódon fellépő hidrogén túlfeszültséget. A túlfeszültség-csökkenés annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a szinuszáram áramsűrűsége és minél kisebb a frekvenciája. A hatás jó közelítéssel arányos a váltóáram hatására bekövetkezett periodikus potenciál-ingadozások nagyságával. A szinuszáramnak a túlfeszültségre kifejtett hatása jól magya-

rázható azon modell alapján, amely az elektródot a kettős rétegnek megfelelő kapacitású kondenzátorral és egy vele párhuzamosan kapcsolt, a Tafel-egyenletnek megfelelő karakterisztikájú ellenállással helyettesíti. Közelítő számítások alátámasztják az említett modell helyességét.

Die Wirkung von Sinusstrom auf Elektrodenprozesse, I. Die Wirkung von Sinusstrom auf die Wasserstoffüberspannung an einer Quecksilber-elektrode. T. Erdey-Grúz, J. Dévay, I. Vajasy und Gy. Horányi

Die Wasserstoffüberspannung an einer Quecksilberkathode wird durch den auf den polarisierenden Gleichstrom superponierten Wechselstrom herabgesetzt. Die Abnahme der Überspannung ist je größer, desto größer die Stromdichte und desto kleiner die Frequenz des Sinusstromes ist. Die Wirkung ist mit einer guten Annäherung mit der Größe der durch den Wechselstrom verursachten periodischen Potentialschwankungen proportional. Die Erscheinung ist durch die Modellschaltung erklärbar, in welcher ein Kondensator und ein Widerstand parallel geschaltet sind. Die Kapazität des Kondensators entspricht der Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht und die Charakteristik des Widerstandes ist durch die Tafel'sche Gleichung gegeben. Einige annähernde Berechnungen unterstützen die Gültigkeit des erwähnten Modells.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.

A Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Kutató Csoportja.

Érkezett: 1960. IX. 24.

Flavonoidok, V.

Glükoziloxi-kalkon és -flavanon átalakításai

BOGNÁR REZSŐ, FARKAS ISTVÁN és RÁKOSI MIKLÓS

Előző közleményeinkben beszámoltunk a flavonoid alapvegyületek oxidatív és redukzív átalakításáról, közelebbről a flavanon és a flavanon-3-ol bromozásáról¹, a 3,4-flavandioli előállításáról² és a flavanon és o-oxikalkon redukálásáról³. Újabb kísérleteinkben azt a kérdést tanulmányoztuk, hogyan valósítható meg a kalkon-flavanon gyűrűzárás, továbbá a flavonoidok oxidatív és redukzív úton történő átalakítása, ha a megfelelő alapvegyületek glükoziloxi csoportot tartalmaznak. Ezek a kísérletek ugyanis a flavonoid-glükozidok egymásba való átalakításának lehetőségére igyekeznek választ adni.

Jelen közleményünkben a 2'-oxi-4'-glükoziloxi-kalkon, illetve a 7-glükoziloxi-flavanon elő-

állításáról és néhány redukzív és oxidatív átalakításáról számolunk be. A 2'-oxi-4'-glükoziloxi-kalkont (II) 4-tetraacetyl-glükoziloxi-rezacetofenon (I) és benzaldehyd 60%-os KOH-dal való kondenzációjával állítottuk elő. Fenti kondenzációt Reichel és Steudel⁴ szobahőmérsékleten 2 n NaOH jelenlétében három nap alatt hajtották végre és 75%-os kitermelést adnak meg. Az így kapott anyag az általunk előállított terméktől kristályvíz tartalmában és olvadáspontjában különbözik, de spektrumuk, kémiai reakcióik a további átalakítások során azonosak. A kalkon-glükozid ecetsavanhidriddel és piridinnel kristályos pentaacetáttá alakítható át (III) (op.: 133°, $[\alpha]_D = -20,3^\circ$, kloroformban), hidrogénnel redukálva Pd-szén jelenlétében a megfelelő floridzin típusú glükozidot adja (V). A kalkon-glükozid savval kezelve hidrolízist szenved és az aglikon gyűrűzárással az ismert 7-oxi-flavanonná alakul (IV);

¹ R. Bognár és M. Rákosi: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 18. 309. 1955.

² R. Bognár és M. Rákosi: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 14. 369. 1958.

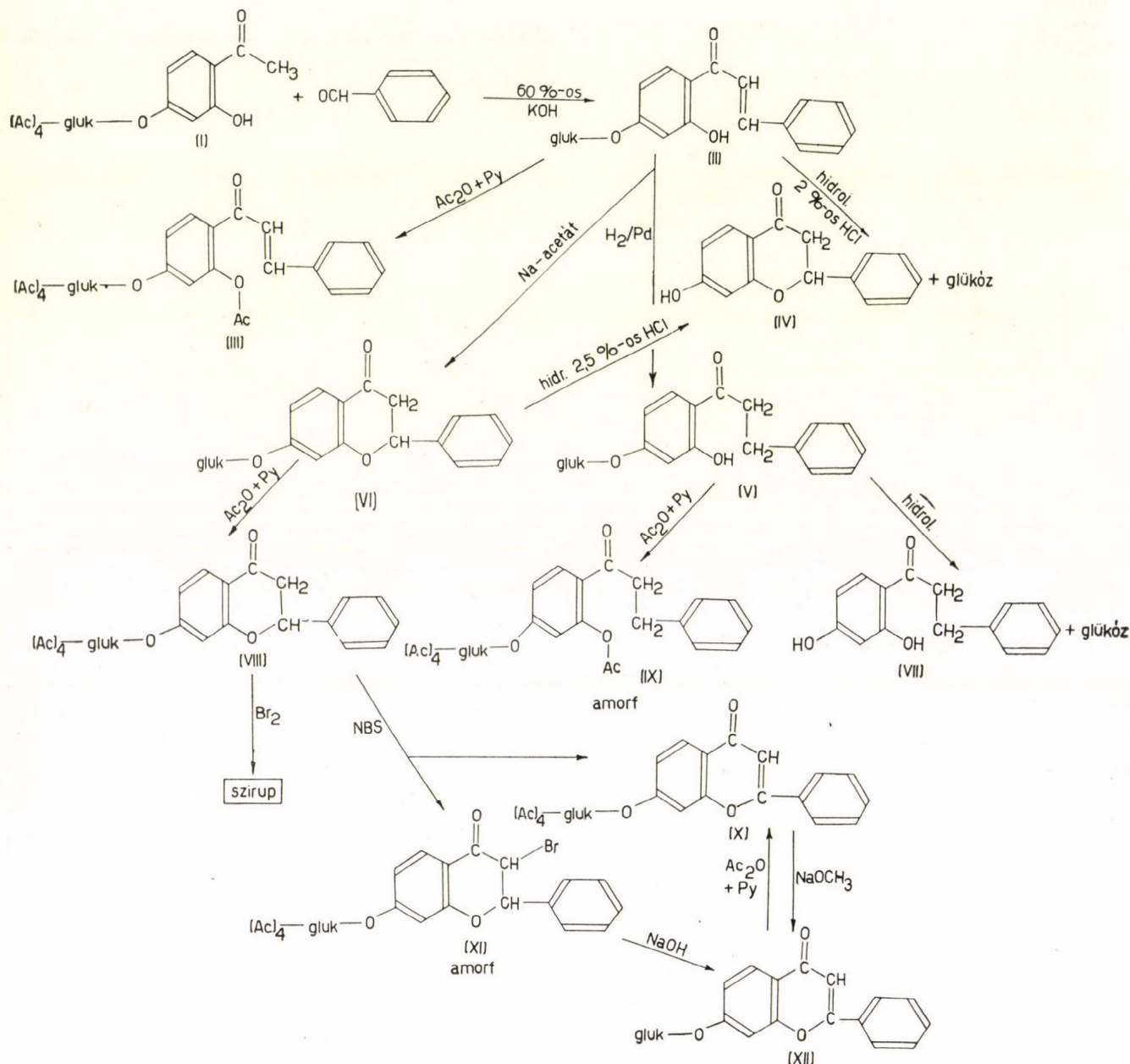
³ R. Bognár és M. Rákosi: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 13. 217. 1957.

⁴ L. Reichel und J. Steudel: Ann., 553. 83. 1942.

a floridzin típusú glükozid hidrolízisével pedig a megfelelő o-oxifenil-feniletiketont kapjuk (VII). Ezek a kísérletek a kiindulási vegyület szerkezetét igazolják.

A kalkon-glükozid nátriumacetáttal vizes-alkoholos közegben a megfelelő flavanon-glükoziddá

middel való reakciója kloroformos vagy széntetrakloridos oldatban ugyanúgy, mint a flavanonnál két termékhez vezet. Az egyik a kristályos 7-tetraacetyl-glükoziloxi-flavon (X), a másik az amorf 3-bróm-7-tetraacetyl-glükoziloxi-flavanon (XI). Ez utóbbi vegyület szerkezetét igazolja, hogy



alakítható át (VI). A flavanon-glükozid ecetsav-anhidrid—piridinnel acetilezhető a 7-tetraacetyl-glükoziloxi-flavonná (VIII), hidrolizálva pedig jó termeléssel adja a 7-oxi-flavont. Ez az út a fontos 7-oxi-flavanon előállítására kísérleteink szerint előnyösebbnek bizonyult, mint Saiyad, Nadkarni és Wheeler⁵ eljárása a kalkon gyűrűzárása útján.

Az acetilezett flavanon-glükozid közvetlenül brómozva amorf terméket ad, de N-brómszukcini-

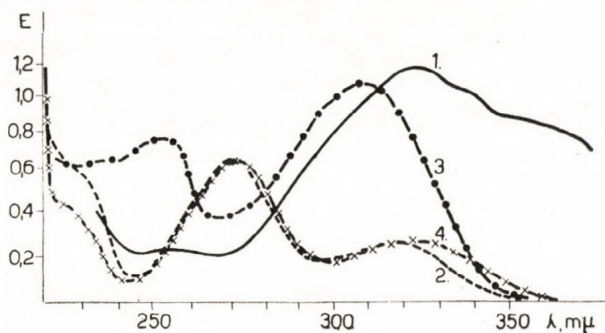
lúggal kezelve elszappanosodik, HBr-t veszít és acetilezve a brómozásnál közvetlenül kapott 7-tetraacetyl-glükoziloxi-flavont adja. A tetraacetátból nátriummetiláttal elszappanosítva jó termeléssel képződik az ismert 7-glükoziloxi-flavon (XII). Ez utóbbi kísérletek azt igazolják, hogy ugyanúgy, mint a hidroxilmentes alapvegyületnek, a flavanonnak N-brómszukcinimiddel való kezelésekor a brómozás mellett dehidrogénezési reakció is végbemegy^{1,6},

⁵ I. Z. Saiyad, D. R. Nadkarni and T. S. Wheeler: J. Chem. Soc., 1937. 1737.

⁶ J. H. Looker and M. J. Holm: J. Org. Chem., 24. 567. 1559.

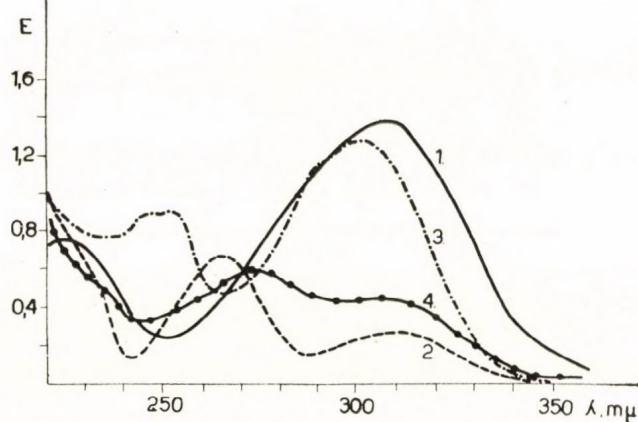
és az egyik főtermék a stabilisabb flavonszármazék. Az átalakulásokat a mellékelt képlet-táblázatban állítottuk össze.

Az egyes termékek ultraibolya abszorpciós spektrumát felvettük és azok a megfelelő flavonoid alaptípusokra jellemző görbéket mutatják.



1. ábra

1. 2'-Oxi-4'-glükoziloxi-kalkon
2. 7-Glükoziloxi-flavanon
3. 7-Glükoziloxi-flavon
4. 2'-Oxi-4'-glükoziloxi-fenil-β-feniletetil-keton
m/20 000, absz. etanolban



2. ábra

1. 2'-Acetoxi-(tetraacetil-glükoziloxi)-kalkon
2. 7-Tetraacetil-glükoziloxi-flavanon
3. 7-Tetraacetil-glükoziloxi-flavon
4. 3-Bróm-7-tetraacetil-glükoziloxi-flavanon
m/20 000, absz. etanolban

A glükoziloxi-flavonoidok oxidatív és redukzív átalakítására vonatkozó kísérleteinket tovább folytatjuk.

Munkánk a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával készült, amiért e helyen is köszönetünket fejezzük ki. Külön köszönet illeti R. Dávid Éva tanársegédet a mikroanalízisek elvégzéséért és Kupás Zoltán technikust értékes technikai segítségéért.

Kísérleti rész

1. 4-Tetraacetil-glükoziloxi-rezacetofenon (I)

Rezacetofenon és acetobróm-glükóz reakciójával állítottuk elő a) kinolinban ezüstoxid, illetve b) vizes acetons oldatban NaOH jelenlétében. Op.: 131° (irod. op.: 131°); $[\alpha]_D = -39,4^\circ$, illetve $-35,8^\circ$ (kloroformban)⁷.

⁷ N. Mauthner : J. prakt. Chem., 152. 20. 1939. lásd még 4-et.

2. 2'-Oxi-4'-glükoziloxi-kalkon (II)

1,5 g 4-tetraacetil-glükoziloxi-rezacetofenont 2 ml alkohollal eldörzsölünk, s jégűtés közben 10 ml jégűtés 60%-os KOH-t adunk hozzá. 2—3 perc alatt az acetát elszappanosodik és homogén oldat képződik. Hozzáadunk 0,5 ml benzaldehidet, 1,6 ml 60%-os KOH-t és 24 órán át rázógépen rázatjuk. Ezután jégűtés mellett kétszeresére hígítjuk az oldatot és 10%-os sósavval megsavanyítjuk. A kivált, megszilárdult és elporított terméket néhány órai állás után leszívátjuk, kevés vízzel mossuk, 14 ml meleg etanolban oldjuk, szénrel derítjük, s zavarosodásig vizet adunk az oldathoz. Termelés 0,57 g (45,6%), op.: 204—205° (irod. op.: 195—197°), $[\alpha]_D = -52,2^\circ$ (acetonban), (irod. $[\alpha]_D = -53,9^\circ$, acetonban)⁴. Keverési op. 4-glükoziloxi-rezacetofenonnal (op.: 201°): 131°-on zsgorodik, 139—40°-on bomlik. Alkoholos vas(III)kloriddal ibolyásvörös színreakciót ad.

Kristályvíz tartalom: 2,27% (vákuumban 80°-on).

Analízis: $C_{21}H_{22}O_8 \cdot 1/2 H_2O$ (411,4)

Számított: C: 61,37%, H: 5,64%, H_2O : 2,19%

Talált: C: 61,33%, H: 5,61%, H_2O : 2,27%

3. 2'-Acetoxi-4'-(tetraacetil-glükoziloxi)-kalkon (III)

0,1 g kalkonglükozidot 2 ml abszolút piridin és 2 ml ecetsavanhidrid elegyében forró vízfürdőn melegítünk 1 órán át, majd jeges vízre öntjük. A kivált, elporított nyerterméket néhány órai állás után leszívátjuk, hideg vízzel mossuk, majd 4 ml forró alkohollal átkristályosítjuk. 0,1 g (66%), sárgásfehér tük, op.: 133°, $[\alpha]_D = -20,3^\circ$ (kloroformban).

Analízis: $C_{31}H_{32}O_{13}$ (612,57)

Számított: C: 60,78%, H: 5,26%, acetyl: 35,13%

Talált: C: 61,60%, H: 5,18%, acetyl: 33,32%

4. 7-Glükoziloxi-flavanon (VI)

0,25 g kalkonglükozidot és 1,2 g kristályos nátrium-acetátot melegen oldunk 25 ml víz és 5 ml alkohol elegyében, s vízfürdőn melegítjük 6 órán át. Ezután az alkoholt ledesztilláljuk és az oldatot jégsekreányban hagyjuk állni másnapig. A kivált enyhén sárga terméket leszívátjuk, kevés vízzel mossuk.

0,22 g (88%), op.: 165°-on lágyul, 181°-on olvad. 6 ml forró alkohollal átkristályosítva 0,1 g fehér tükben kristályosodó anyagot nyerünk, op.: 182—4°.

0,2 g anyagot még egyszer átkristályosítunk: 8 ml forró alkoholban oldjuk, szénrel derítjük, szűrjük és 4 ml vizet adunk hozzá. Jégsekreányban másnapra 0,11 g glükozid válik ki szintelen tükben, op.: 186—7°, $[\alpha]_D = -70,7^\circ$ (absz. piridinben), illetve $-97,4^\circ$ (50%-os acetonban). (Irod. op.: 184—7°, $[\alpha]_D = -102,6^\circ$, acetonban⁴.)

Kristályvíz tartalom: 2,39% (vákuumban 80°-on).

Analízis: $C_{21}H_{22}O_8 \cdot 1/2 H_2O$ (411,4)

Számított: C: 61,37%, H: 5,64%, H_2O : 2,19%

Talált: C: 62,02%, H: 5,67%, H_2O : 2,39%

5. 7-Oxiflavanon (IV)

a) 2-Oxi-4'-glükoziloxi-kalkonból

241,6 mg kalkonglükozidot 22 ml 2%-os sósavval visszafolyós hűtő alatt forralunk 4 órán át. Részben feloldódik, s kb. 30 perc múlva olaj válik ki, mely röviddel a forralás befejezése előtt megszilárdul. Egy éjszakán át jégen áll. Az enyhén sárgás anyagot leszívátjuk és kevés vízzel átmoszuk.

Az anyalug Bertrand szerint 88 mg szabad glükózt tartalmaz (számított: 100,4 mg).

A kivált nyertermék súlya 74 g (49,6%), op.: 177°. Kétszer átkristályosítjuk vizes alkohollal, majd toluolból. Szép fehér laza tük (20 mg), op.: 190° (irod. op.: 189—190°).

Analízis: $C_{15}H_{12}O_3$ (140,25)

Számított: C: 74,98%, H: 5,03%

Talált: C: 74,64%, H: 4,96%

b) 7-Glükoziloxi-flavanonból

3,35 g 7-glükoziloxi-flavanont 300 ml 2,5%-os sósavval 4 órán át forralunk visszacsépegető hűtő alatt. Nem oldódik fel teljesen, a reakcióelegy halvány-sárga színű. Lehűlés után másnapig jégsekreányban áll. Leszívátjuk, vízzel mossuk. A nyerterméket (1,9 g, 97%), 25 ml forró alkoholban oldjuk, az oldatot szénrel derítjük, szűrjük, majd

12,5 ml meleg vízzel elegyítjük. Lehűlve fehér tűkben kristályosodik. 1,38 g (69,9%) 190°-on olvadó 7-oxi-flavonont kaptunk, amely az előző kísérletben nyert termékkel nem ad olvadáspont-depressziót.

A sósavas anyalúgból Bertrand szerint végzett cukor-meghatározás azt mutatta, hogy a glükóz teljesen lehidrolizált. (Számított glükóz 1500 mg, talált 1410 mg.)

6. 2'-Oxi-4'-glükoziloxi-fenil-β-fenilet-ke-ton (V)

0,5 g kalkonglükozidot 0,1 g Pd-szénnel 30 ml etanolban katalitikusan hidrogénezünk. Kb. 50 perc alatt felvesz 28 ml H₂-t (számított 25,2 ml), s ekkor a további hidrogénfelvételt megszüntetjük. A leszűrt oldatot vákuumban szárazra pároljuk és a szilárd, fehér maradékot 10 ml forró vízből kristályosítjuk. A lehűtött oldatból fehér, laza tűkben kristályosodó terméket másnap leszívátjuk, kevés vízzel mossuk.

Az anyag súlya 0,35 g (69,9%), op.: 107°-on lágyul, 114°-on olvad; $[\alpha]_D = -42,7^\circ$ (absz. piridinben).

Kristályvíz tartalom: 3,87% (vákuumban 80°-on).

Analízis: C₂₁H₂₄O₈ · H₂O (422,4)

Számított: C: 59,71%, H: 6,20%, H₂O: 4,26%

Talált: C: 59,48%, H: 6,36%, H₂O: 3,87%

7. 2'-4'-Dioxifenil-β-fenilet-ke-ton (VII)

200 mg hidrált kalkonglükozidot 20 ml 3%-os sósavban oldunk, és vízfürdőn melegítjük 4 órán át. 30 perc múlva olajos kiváló indul meg. Lehűlés után másnapig jégen áll; az olaj megszilárdul. Elporítva leszívátjuk, kevés vízzel mossuk, levegőn szárítjuk.

124 mg (95,5%), op.: 82—83°. Vizes alkoholból, majd kétszer híg ecetsavból átkristályosítva 83—84°-on olvad (irod. op.: 84°, 88°).

8. 2'-Acetoxi-4'-(tetraacetil-glükoziloxifenil)-β-fenilet-ke-ton

0,1 g hidrált kalkon-glükozidot 4 ml absz. piridin és 2,5 ml ecetsavanhidrid elegyében oldunk, s két napon át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az acetilezett elegy nagy részét vákuumban ledesztilláljuk, s a maradékot jeges vízre öntjük. Fehér amorf anyag válik ki, mely állás közben sem kristályosodik át. Leszívátjuk, vízzel mossuk.

A légszáraz anyag súlya 0,15 g, op.: 58°-on lágyul, 62°-on üvegesen áttetsző, 92°-on meniszkusz jelenik meg. Az amorf terméket nem sikerült kristályosítani.

9. 7-Tetraacetil-glükoziloxi-flavanon (VIII)

3,54 g 7-glükoziloxi-flavanont 90 ml absz. piridinben oldunk és 70 ml ecetsavanhidriddel forró vízfürdőn egy órán át melegítjük. Egy órai állás után jeges vízre öntjük, néhány óra múlva leszívátjuk és 50 ml forró alkoholból átkristályosítjuk.

Kétszeri kristályosítás után 3,57 g (88%) acetát nyerhető, op.: 153°, $[\alpha]_D = -26,1^\circ$ (kloroformban). (Irod. op.: 149,5—150°, $[\alpha]_D = -21^\circ$, dioxánban⁸.)

Analízis: C₂₆H₃₀O₁₂ (570,53)

Számított: C: 61,05%, H: 5,30%, acetil: 30,18%

Talált: C: 61,31%, H: 5,06%, acetil: 30,40%

10. 7-Tetraacetil-glükoziloxi-flavanon brómozása

a) Elemi brómmal, Zemlén—Bognár szerint¹⁰

0,5 g acetilezett glükozidot 15 ml száraz kloroformban oldunk, majd jég-hűtés közben 1 ml kloroformban oldott 0,14 g (1 molekvivalens) brómot adunk hozzá, s ultrabolya fényel megvilágítjuk. Kb. 30 perc alatt a bróm színe eltűnik, s HBr fejlődés észlelhető. A reakcióelegy hőmérséklete nem emelkedik 20° fölé. Utána a kloroformos oldatot jeges vízzel kirázzuk, nátriumsulfáttal szárítjuk, vákuumban szárazra pároljuk, s háromszor absz. alkoholt hajtunk le róla. 0,54 g sűrű mézga marad vissza, melyet nem sikerült kristályosítani.

Alkoholos oldatát 16%-os, illetve n nátriumhidroxid-dal kezelve melegen vagy szobahőmérsékleten, nem sikerült

egységes terméket izolálni. Az enyhén sárga reakciótermékek alkoholos FeCl₃-dal erős színreakciót adtak: a lúgos kezelés legalábbis részleges gyűrűfelhasadással járt.

b) N-Brómszukcinimiddel

1. 1 g 7-tetraacetil-glükoziloxi-flavanont 25 ml meleg, száraz széntetrakloridban oldunk és 0,31 g (1 molekvivalens) N-brómszukcinimidet és 0,01 g dibenzoilperoxidot adva hozzá, vízfürdőn forraljuk. 2—3 perc múlva a kivált brómtól vörös színű. A bróm színe fokozatosan gyengül, közben pelyhes csapadék válik le. Az elegy 15—20 perc alatt teljesen elszíntelenedik. Ezután még 10 percig forraljuk, majd az elegyet kloroformot adva a csapadékot feloldjuk, az oldatot vákuumban szárazra pároljuk, majd négyyszer absz. alkoholt hajtunk le róla. A szilárd maradékot 20 ml forró alkoholban oldjuk, szénnel derítjük, szűrjük. Lehűlve szép, fehér, tűs kristályok képződnek. A terméket (0,5 g, op.: 172—173°) alkoholból még kétszer átkristályosítva 0,31 g (31,2%) 7-tetraacetil-glükoziloxi-flavont kapunk, op.: 180—181°; $[\alpha]_D = -31,4^\circ$ (acetonban), illetve $-20,1^\circ$ (piridinben). (Irod. op.: 180—181°, 183°; $[\alpha]_D = -31,4^\circ$, acetonban¹¹.)

Analízis: C₂₉H₂₈O₁₂ (568,51)

Számított: C: 61,26%, H: 4,96%, acetil: 30,28%

Talált: C: 61,61%, H: 4,72%, acetil: 30,10%

3-Bróm-7-tetraacetil-glükoziloxi-flavanon (XI)

Az első (nyers) alkoholos anyalúgból vízzel fehér amorf termék csapható le, amelyet 10 ml meleg alkoholban oldunk és vízzel ismét kicsapunk.

0,23 g (20,2%) amorf 3-bróm-7-tetraacetil-glükoziloxi-flavanon válik ki, op.: 95°-on lágyul, 98°-on üvegesen áttetsző, 130°-on meniszkusz jelenik meg.

Analízis: C₂₉H₂₆O₁₂Br (649,44)

Számított: Br: 12,30%

Talált: Br: 12,54%

2. Az előző reakciót 3 g 7-tetraacetil-glükoziloxi-flavanonnal (50 ml száraz kloroformban), 0,02 g dibenzoilperoxiddal és 1,2 g (1,3 molekvivalens) N-brómszukcinimiddel megismételve 0,99 g (33,2%) nyers 7-tetraacetil-glükoziloxi-flavont kaptunk, op.: 176—177°. 50 ml alkoholból átkristályosítva 0,78 g (26,2%) tiszta terméket nyertünk, op.: 180—181°, mely az előző kísérletben kapott vegyülettel nem ad olvadáspont-depressziót. A termékből brómot még nyomokban sem lehetett kimutatni.

A nyerstermék alkoholos anyalúgját vákuumban 1/5-ére pároljuk, s a vízzel kicsapott nyers brómszármazékot 25 ml forró alkoholban oldjuk, szénnel derítjük, szűrjük és több részletben sok víz hozzáadásával ismét kicsapva 1,79 g (53,2%) 3-bróm-7-tetraacetil-glükoziloxi-flavanont kaptunk (op.: 96°-tól lágyul, 115°-on üvegesen áttetsző, 130—131°-on meniszkusz jelenik meg).

Analízis: C₂₉H₂₆O₁₂Br (649,44)

Számított: Br: 12,30%

Talált: Br: 12,10%

11. A brómszármazék elszappanosítása

0,38 g brómmatékot 10 ml meleg metanolban oldunk, s a langyos oldathoz 2 ml 10%-os NaOH-ot adunk. A sárga oldatot 30 percig szobahőmérsékleten hagyjuk állni, majd 3%-os sósavval enyhén megsavanyítjuk. Kocsonyás termék válik ki, melyet másnapig jégsekrényben tartunk. Leszívátjuk; ekkor még kocsonyás, de metanollal eldörzsölve jól szűrhető. Mivel a szabad glükozid nehézkesen kristályosítható, a nyersterméket acetileztük:

5 ml absz. piridin és 4 ml ecetsavanhidrid elegyében 1 órán át melegítjük forró vízfürdőn, majd lehűlés után jeges vízre öntjük. Rövid állás után leszívátjuk, vízzel alaposan kimossuk, majd 5 ml forró alkoholból átkristályosítjuk. Lehűlve fehér tűkben kristályosodik.

0,1 g (30%) 7-tetraacetil-glükoziloxi-flavont kapunk, op.: 181°. Autentikus preparátummal olvadáspont-depressziót nem ad.

12. 7-Glükoziloxi-flavon (XII)

0,24 g 7-tetraacetil-glükoziloxi-flavont 10 ml forró absz. metilalkoholban oldunk és 0,8 ml n nátriummetilát oldatot

⁸ E. Klarmann : J. Amer. Chem. Soc., 48. 2364. 1926.
W. Baker : J. Chem. Soc., 127. 2355. 1925.

⁹ Sin-ichiro Fujise und Sekio Mitui : Ber., 71. 912. 1938.

¹⁰ G. Zemlén und R. Bognár : Ber., 76. 452. 1943.

adunk hozzá. Tűs kristályok válnak le és néhány perc múlva pépszerűen összeáll. 12 órai állás után néhány csepp jég-cetttel enyhén megsavanyítjuk, leszívjuk, vízzel, majd metilalkohollal mossuk és levegőn szárítjuk. 90 ml forró metilalkoholból átkristályosítva 0,13 g (77%) 7-glükoziloxi-flavont kaptunk, op.: 254°; $[\alpha]_D = -62,7^\circ$ (absz. piridinben). (Irod. op.: 255°, 256–257°, $[\alpha]_D = -61,5$, piridinben¹¹.)

Kristályvíz tartalom: 5,15% (vákuumban 100°-on).

Analízis: $C_{21}H_{20}O_8 \cdot H_2O$ (418,39)

Számított: C: 60,28%, H: 5,30%, H_2O : 4,31%

Talált: C: 60,05%, H: 5,64%, H_2O : 5,15%

Összefoglalás

4-Tetraacetyl-glükoziloxi-rezacetofenon és benzaldehid erős lúgos közegben végzett kondenzációjával előállítottuk a 2'-oxi-4'-glükoziloxi-kalkont (II). A kalkonglükozid nátriumacetáttal gyűrűbe zárható (VI), katalitikus hidrogénezésekor pedig az eddig ismeretlen floridzin-típusú glükozid (V) képződik belőle.

Az acetilezett flavanon-glükozid (VIII) elemi brómmal brómozva szirupszerű termékhez vezet, s lúgos kezelésekor sem lehet egységes reakciótermékeket nyerni. N-bróm-szukcinimiddal azonban mindig két termék képződik egymás mellett: 7-tetraacetyl-glükoziloxi-flavon (X) és 3-bróm-7-tetraacetyl-glükoziloxi-flavon (XI). Utóbbi 10%-os NaOH-dal kezelve jó termeléssel 7-glükoziloxi-flavonná (XII) alakítható át.

Az egyes glükozidok ultraibolya abszorpciós színepei a megfelelő alapvegyületekre jellemző görbéket mutatják. A flavonoid-glükozidok oxidatív és redukzív átalakulásait tovább vizsgáljuk.

¹¹ S. Hatori: Acta Phytochim., 4. 63. 1928.

W. Baker, W. D. Ollis and V. D. Poole: J. Chem. Soc., 1952. 1505.

Flavonoiden, V. Die Umwandlungen von Glucosyloxy-chalkon und -flavanon. R. Bognár, I. Farakas und M. Rákosi

Es wurde 2'-Hydroxy-4'-glucosyloxy-chalkon (II) durch die Kondensation von 4-Tetraacetylglucosyloxy-resacetophenon (I) und Benzaldehyd in stark alkalischer Lösung hergestellt. Die Verbindung (II) kann mit wäßriger-alkoholischer Lösung von Natriumacetat gekocht in den entsprechenden Flavanon-Abkömmling (VI) überführt werden. Bei dem unter der Einwirkung von siedender verdünnter Salzsäure ablaufenden Ringschluß von II geht auch Hydrolyse vor sich und es bildet sich dementsprechend 7-Hydroxyflavanon (IV). Salzsäure Hydrolyse von 7-Glucosyloxyflavanon führt auch zu dem nach anderen Verfahren umständlich herstellbaren 7-Hydroxyflavanon in guter Ausbeute. Chalkonglucosid (II) kann durch katalytische Hydrierung in die entsprechende Verbindung von Phlorrhizin-Typ (V) umgewandelt werden.

Das unmittelbare Bromieren von 7-Tetraacetylglucosyloxyflavanon (VIII) mit elementarem Brom ergibt nur amorphe uneinheitliche Reaktionsprodukte. Mit N-Brom-succinimid umgesetzt bilden sich 7-Tetraacetylglucosyloxyflavon (X) und amorphes 3-Brom-7-(tetraacetylglucosyloxy)-flavanon (XI) nebeneinander. Letzteres gibt mit Natronlauge 7-Glucosyloxyflavon (XII).

Zum Zwecke der Identifizierung wurden auch die ultravioletten Absorptionsspektren aufgenommen.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.

Erkezett: 1960. IX. 26.

Fenarazinklorid meghatározása fényabszorpcióméréssel

ANDRISKA VIKTOR és BRUCKNER GYÖRGYI

Az első világháborúban adamsit néven vegyi harcanyagként használt fenarazinkloridot alapanyagként alkalmaztuk gombaölő készítmények előállításánál. A fenarazinklorid meghatározására ismertett makromódszerek^{1,2,3,4,5} és mikromódszerek^{6,7,8} részben hosszadalmasak, részben — milligramm nagyságrendű anyagmennyiségek esetében — nem elég pontosak. (A Schulek—Vilicz-féle módszer szerint az arzénmeghatá-

rozás 2–2 1/2 óráig tart.) A fenarazinklorid fényabszorpciós meghatározásának gondolatát az a megfigyelés adta, hogy a vegyület tömény kénsavval sötétvörös színű oldatot ad. A tömény kénsavas oldat színe azonban gyorsan sötétedik, és néhány perc múlva — a roncsolódás közben felszabaduló széntől — teljesen megfeketedik, és így kolorimetriás meghatározásra alkalmatlan.

A fenarazinklorid acetonos oldatban híg kénsavval elegyítve narancssárga színű komplexvegyületet képez, amely nagyon finom szemcsék alakjában oszlik el. A vegyület félkoloidális alakban képződik és néhány órán át nem ülepedik, ha az acetonos oldatban nem ionos emulgátort oldunk.

Az ismertett módszerrel fenarazín-kénsav komplexet állítottunk elő. A terméket leszűrtük, klóridentésre mostuk és 105°-on szárítottuk. A kapott narancssárga por 250°-ig nem olvad meg. Súlyszaporulata: 29,12%. Arzén tartalma 19,92%.

¹ Montulé: Ann. Chim. Anal., 9. 308. 1904.

² A. J. Evins: J. Chem. Soc., 109. 1355. 1916.

³ F. Lehman: Apotheker Ztg., 27. 554. 1912.

⁴ A. Winterstein und H. Hannel: Microchemie, 4. 155. 1926.

⁵ E. Schulek und P. Vilicz: Z. anal. Chem., 76. 81. 1929.

⁶ E. Schulek und L. Szlatinay: Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., 275. 268. 1937.

⁷ H. A. Sloviter, W. M. McNabb und E. C. Wagner: Ind. Engng. Chem. Anal. Ed., 14. 516. 1942.

⁸ H. Frehse und H. Tietz: H. Agric. Food Chem., 7. 553. 1959.