

**193. Shin-ichiro Fujise und Tetsunosuké Nishi:
Versuche zur Synthese von Desmethoxy-matteucinol.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Sendai, Japan.]

(Eingegangen am 30. Mai 1933.)

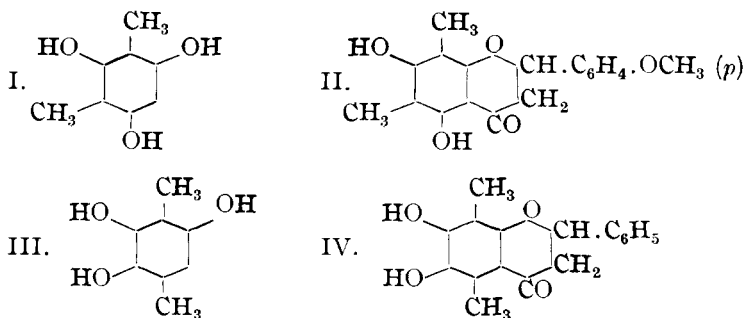
Aus *Matteucia orientalis* wurden als kristallisierte Inhaltsstoffe *Matteucinol* und *Desmethoxy-matteucinol* isoliert¹⁾. Ersteres wurde durch Synthese aus 2.4-Dimethyl-phloroglucin (I) und *p*-Methoxy-zimtsäurechlorid bereits als 5.7-Dioxy-6.8-dimethyl-4'-methoxy-flavanon (II) erwiesen. Die schon damals ausgesprochene Vermutung, *Desmethoxy-matteucinol* sei 5.7-Dioxy-6.8-dimethyl-flavanon (II, statt OCH₃:H), wurde nunmehr durch eine Synthese bestätigt. 2.4-Dimethyl-phloroglucin (I) ließ sich mit Zimtsäure-chlorid in Nitrobenzol-Lösung mittels Aluminiumchlorids oder Zinntetrachlorids zu 5.7-Dioxy-6.8-dimethyl-flavanon (II, statt OCH₃:H) kondensieren; letzteres wurde in 20–40-proz. Ausbeute erhalten und schmolz bei 201–202⁰. Das natürliche *Desmethoxy-matteucinol* (aus 60-proz. Essigsäure und Methanol umkristallisiert) schmolz für sich bei 202⁰, mit dem synthetischen Präparat gemischt, bei 199–200⁰. In der Elementaranalyse, dem Farbenspiel bei der Reduktion mit Salzsäure und Magnesium sowie im Absorptionsspektrum unterschieden sich die beiden Produkte trotz der kleinen Schmelzpunkts-Depression nicht. Das mit Diazo-methan erhältliche Monomethylderivat des Naturproduktes schmilzt bei 108–109⁰, das analoge des synthetischen Produktes bei 130⁰. Die Mischprobe verflüssigte sich bei 109–120⁰, d. h. es trat keine Depression ein. Auch in den Eigenschaften unterschieden sich die beiden Stoffe nicht.

Da es uns nicht ausgeschlossen erschien, daß die beobachteten Diskrepanzen durch eine Verunreinigung mit dem isomeren 6.7-Dioxy-5.8-dimethyl-flavanon (IV) bedingt seien, wurde versucht, letzteres aus Oxy- β -orcins²⁾ (1.4-Dimethyl-2.3.5-trioxy-benzol) (III) und Zimtsäure-chlorid zu synthetisieren. Dies gelang jedoch nicht. Immerhin scheidet die erwähnte Möglichkeit schon auf Grund der Feststellung aus, daß die Alkali-Schmelze von Desoxy-matteucinol eine hellgelbe alkalische Lösung ergibt, also nicht die violette Farbreaktion des Oxy- β -orcins (III) zeigt. Es soll an neu gesammeltem Pflanzenmaterial geprüft werden, ob eine andere, schwer abtrennbare Verunreinigung die oben erwähnten geringfügigen Diskrepanzen bedingt.

¹⁾ Fujise, Sc. Pap. Inst. Phys.-chem. Res. **11**, 111 [1929]; vergl. C. **1930**, I 263.

²⁾ Asahina u. Ishibashi, B. **62**, 1207 [1929].

Da die umseitig verwendete Shinodasche³⁾ Flavanon-Synthese gewöhnlich schlechte Ausbeuten gibt, wurde versucht, durch Abänderung der Bedingungen eine Verbesserung herbeizuführen. Im Fall des Phloroglucins und der Zimtsäure, die als Versuchsobjekt gewählt wurden, gelang dies jedoch nicht. Es wurde versucht, das Chlorid der Zimtsäure durch ihr Anhydrid, das als Lösungsmittel dienende Nitro-benzol durch Schwefelkohlenstoff oder Dekalin und endlich das Aluminiumchlorid durch Zinntetrachlorid zu ersetzen.



Beschreibung der Versuche.

5,7-Dioxy-flavanon: 1 g wasser-freies Phloroglucin und 2,7 g Zimtsäure-anhydrid wurden in einem Gemisch von 45 ccm Nitro-benzol und 5 ccm absol. Äther gelöst. Nach Zusatz von Aluminiumchlorid (2,7 g) wurde 2 Tage stehen gelassen. Aus dem Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf das Nitro-benzol abdestilliert. Der Rückstand lieferte nach 1-maligem Umkrystallisieren aus 60-proz. Essigsäure 0,4 g Dioxy-flavanon.

5,7-Dioxy-6,8-dimethyl-flavanon (II, statt $\text{OCH}_3\text{:H}$): 4,5 g Dimethyl-phloroglucin (I) und 5,2 g Zimtsäurechlorid wurden in 120 ccm getrocknetem Nitro-benzol gelöst und 13 g Aluminiumchlorid portionsweise hinzugefügt. Dabei entwickelte sich eine geringe Menge Salzsäuregas. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen und dann 1 Stde. auf 60–65° erwärmt. Nach Verdampfen des Nitro-benzols wurde der Rückstand in 10-proz. Natronlauge gelöst, filtriert und aus dem Filtrat mit Kohlensäure die phenolische Substanz ausgefällt. Sie wurde mehrmals aus Methanol und 60-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Schmelzpunkt 201–202°.

3,784, 3,830, 3,394 mg Sbst.: 10,010, 10,127, 8,971 mg CO_2 , 1,910, 2,040, 1,771 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 71,8, H 5,6.

Gef. „ 72,15, 71,8, 72,1, „ 5,69, 5,9, 5,8.

3,347, 3,288, 3,319 mg Desmethoxy-matteucinol: 8,814, 8,699, 8,736 mg CO_2 , 1,728, 1,744, 1,7473 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 71,8, H 5,6.

Gef. „ 71,82, 72,15, 71,97, „ 5,75, 5,93, 5,97.

7-Methoxy-5-oxy-6,8-dimethyl-flavanon: Die ätherische Lösung des Flavanons wurde mit Diazo-methan methyliert. Nach Umlösen aus Methanol schmolzen die Krystalle bei 130°.

3,644 mg Sbst.: 9,674 mg CO_2 , 1,96 mg H_2O . — 3,604 mg Sbst.: 2,907 mg AgJ.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 72,5, H 6,0, OCH_3 10,41.

Gef. „ 72,4, „ 6,04, „ 10,66.

Das Produkt wurde mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7$) wieder entmethyliert; nach dem Umkrystallisieren fand sich keine Schmelzpunkts-Änderung,

³⁾ Journ. Pharm. Soc. Japan 1929, 791.

doch zeigte sich, wenn man so gereinigte Krystalle mit Desmethoxy-matteucinol mischte, eine Schmelzpunkts-Depression von $1-2^{\circ}$.

7-Acetoxy-5-oxy-6.8-dimethyl-flavanon: Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid gab Krystalle vom Schmp. 162° (aus Alkohol). Da das Acetat in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid grüne Färbung zeigt, muß noch eine — zweifellos die 5-ständige — Hydroxylgruppe frei sein.

3.683, 3.504 mg Sbst.: 9.451, 8.934 mg CO_2 , 2.020, 1.990 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4(\text{OC}\cdot\text{CH}_3) = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 69.6, H 5.5.

Gef. „ 69.98, 69.5, „ 6.13, 5.93.

194. Percy Brigl und Hans Grüner: Kohlenhydrate, XVI. Mitteil.¹⁾: Gewinnung von Derivaten des *d*-Glycerinaldehyds aus *d*-Mannit.

[Aus d. Landes-Versuchsanstalt für landwirtschaftl. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 30. Mai 1933.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt²⁾, daß der von Einhorn und Hollandt³⁾ beschriebene Dibenzoyl-mannit die Säuregruppen in Stellung 1 und 6 trägt (I). Unsere Ergebnisse wurden inzwischen von Micheel⁴⁾ und Müller⁵⁾ bestätigt. Die von uns zuerst widerlegte Annahme einer 2.3- bzw. 4.5-Stellung schien ursprünglich außer durch einen nicht richtig gedeuteten Oxydationsversuch gut gestützt durch den von Ohle⁶⁾ festgestellten experimentellen Zusammenhang des acetonierten Dibenzoyl-mannits mit dem Monoaceton-mannit von Irvine und Paterson⁷⁾, der durch partielle Hydrolyse aus Triaceton-mannit dargestellt und als 1.2-Aceton-mannit bezeichnet wurde. Ausgehend sowohl vom Dibenzoyl-mannit wie vom Monoaceton-mannit konnte Ohle den schon von E. Fischer⁸⁾ beschriebenen Tetrabenzoyl-aceton-mannit gewinnen. Durch Kupplung mit Benzaldehyd erhielt Ohle aus dem Dibenzoyl-mannit eine Monobenzal-Verbindung.

Bei der Benzoylierung des Mannits mit 2 Molen Benzoylchlorid wurde von Ohle als Nebenprodukt ein Tribenzoyl-mannit⁶⁾ beobachtet, dessen Konstitution bisher noch unbekannt war. Aus diesem Tribenzoat (II) läßt sich, wie wir fanden, durch Kondensation mit Aceton ein sirupöses Monoaceton-Derivat gewinnen (III), das bei weiterer Benzoylierung den bekannten Tetrabenzoyl-aceton-mannit liefert. Bei der Kondensation des Tribenzoats mit Benzaldehyd erhält man ein krystallisiertes Tribenzoyl-benzal-Derivat (IV), das sich durch weitere Benzoylierung in ein krystallisiertes Tetrabenzoyl-mannit (V) umwandelt, welches sowohl aus dem 1.6-Dibenzoyl-mannit, wie aus dem durch Hydrolyse des Tetrabenzoyl-aceton-mannits nach E. Fischer erhaltenen Tetrabenzoyl-mannit (VI) durch Kondensation mit Benzaldehyd entsteht, im ersteren Fall nach Einführung von 2 weiteren Benzoylgruppen.

¹⁾ XV. Mitteil.: Brigl u. Schinle, B. **66**, 325 [1933].

²⁾ Brigl u. Grüner, B. **65**, 641 [1932].

³⁾ Einhorn u. Hollandt, A. **301**, 95 [1898].

⁴⁾ Micheel, A. **496**, 77 [1932].

⁵⁾ A. Müller, B. **65**, 1053 [1932].

⁶⁾ Ohle, Erlbach, Hepp, Toussaint, B. **62**, 2982 [1929].

⁷⁾ Irvine u. Paterson, Journ. chem. Soc. London **105**, 898 [1914].

⁸⁾ E. Fischer, B. **48**, 266 [1915].