

176. Géza Zemplén und László Mester: *Synthese des Asebotins.*

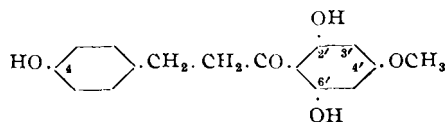
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 11. September 1942.)

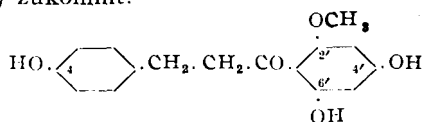
Aus den Blättern der *Andromeda japonica* Thunb. (Ericaceae) isolierte Eykman¹⁾ ein Glykosid, das er Asebotin nannte, und welches bei der Säurehydrolyse neben Glucose als Aglykon Asebogenin ergab. Später konnte dasselbe Glykosid angeblich aus den Blättern der *Kalmia latifolia* L. (Ericaceae) gewonnen werden²⁾.

M. Bridel und A. Kramer³⁾, die das Glykosid der *Kalmia latifolia* einer erneuerten Untersuchung unterwarfen, fanden, daß Asebotin mit Phlorrhizin identisch ist, und schlugen vor, den Namen Asebotin aus der Literatur zu streichen.

S. Murakami und S. Takeuchi⁴⁾ stellten aber in neuerer Zeit fest, daß die Identität mit Phlorrhizin sich nur auf das Glykosid der *Kalmia latifolia* bezieht. Dagegen ist das wahre Asebotin von Eykman aus *Andromeda japonica* eine mit Phlorrhizin verwandte, aber von diesem durchaus verschiedene Verbindung. Sie ergab bei der Hydrolyse als Aglykon Asebogenin, das ist Phloretin-4'-methyläther (I) und bei der Barytspaltung Phloretinsäure und ein Glykosid des Monomethylphloroglucins.



Der endgültige Beweis für die Struktur des Asebotins wurde dann von K. Tamura⁵⁾ erbracht. Er stellte durch die Hoesch-Synthese aus Monomethylphloroglucin und Phloretinsäurenitril ein Isomeres des Asebogenins, das Isoabogenin dar, dem die Struktur des Phloretin-2'-methyläthers (II) zukommt.



Die Stellung des Zuckerrestes wurde durch Methylierung des Asebotins und Hydrolyse des sirupösen Produktes ermittelt. Die so erhaltene Verbindung war identisch mit dem von Johnson und Robertson⁶⁾ in gleicher Weise aus dem Phlorrhizin dargestellten und synthetisierten Phloretin-4.4'.6'-trimethyläther (III), wonach dem Asebotin die Struktur IV eines Phlorrhizin-4'-methyläthers zukommt.

1) Phytochemische Notizen über einige japanische Pflanzen, Abhandl. des Tokio Daigaku Nr. 10 [1883]; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 2, 201 [1883]; B. 16, 2769 [1883].

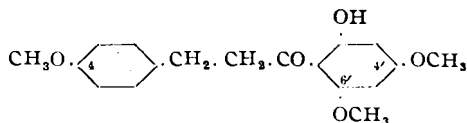
2) Bourquelot u. Fichtenholz, Compt. rend. Acad. Sciences 153, 1500 [1911]; Journ. Pharm. Chim. 5, 49, 296 [1912].

3) C. 1932 I, 396; 1933 II, 3289.

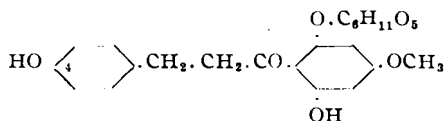
4) C. 1937 I, 1457.

5) C. 1937 I, 2609.

6) Journ. chem. Soc. London 1930, 21.

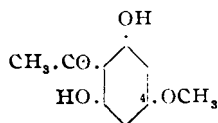


III. Phloretin-4.4'.6'-trimethyläther.

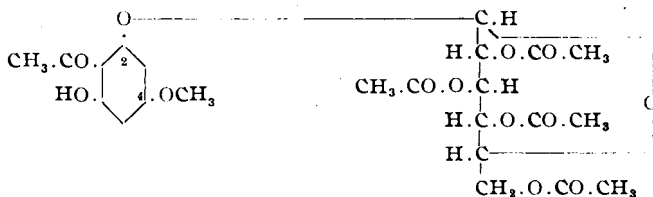


IV. Phlorrhizin-4'-methyläther = Asebotin.

Bei unserer Synthese gingen wir vom Phloracetophenon-4-methyläther⁷⁾ (V) aus. Die Verbindung wurde in wäßr. Acetonlösung in Gegenwart von geringen Mengen Alkali mit Acetobromglucose zu 2-[Tetraacetylglucosido]-phloracetophenon-4-methyläther (VI) gekuppelt.

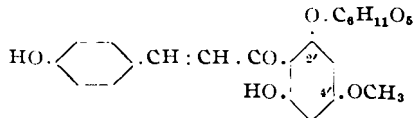


V. Phloracetophenon-4-methyläther.



VI. 2-[Tetraacetylglucosido]-phloracetophenon-4-methyläther.

Letzteres wird in Gegenwart von starker Kalilauge mit *p*-Oxy-benzaldehyd zu 2'-Glucosido-naringenin-4'-methyläther (Chalkon-Form) (VII) kondensiert. Die Verbindung fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung als gelbe Gallerte aus, die erst nach mehreren Wochen teilweise kristallisiert. Die Gallerte kann aber ohne Bedenken weiter verarbeitet werden.



VII. 2'-Glucosido-naringenin-4'-methyläther (Chalkon-Form).

Ihre Hydrierung in alkohol. Lösung in Gegenwart von Palladiumkohle führte zum synthetischen Asebotin (IV), das sämtliche in der Literatur beschriebene Eigenschaften aufwies.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiet werden fortgesetzt.

⁷⁾ A. Sonn u. W. Bülow, B. 58, 1691 [1925].

Beschreibung der Versuche.

2-[Tetraacetyl-glucosido]-phloracetophenon-4-methyläther (VI),
 $C_{23}H_{28}O_{13}$ (512.45).

2 g Phloracetophenon-4-methyläther und 5.5 g Acetobromglucose werden in 24 ccm Aceton gelöst und unter Eiskühlung und dauerndem Schütteln 6.2 ccm Natronlauge zugegeben (9 g NaOH in 100 ccm Wasser). Das Reaktionsgemisch wird 8 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, dann weitere 12 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Aceton wird dann unter vermindertem Druck bei 24° verdampft, wobei sich eine farblose Masse ausscheidet. Die wäßr. Lösung wird von der Ausscheidung abgossen, 5- bis 6-mal mit je 20 ccm Wasser gewaschen, dann der Rückstand in 40 ccm warmem Methanol gelöst. Beim Abkühlen erscheinen farblose, lange Nadeln. Sie werden nochmals aus 60 ccm warmem Methanol umgelöst. Ausb. 1.3 g vom Schmp. 187.5°. Eine zweite Kupplung von 3.5 g Phloracetophenon-methyläther und 9.65 g Acetobromglucose ergab 2.3 g der Acetylverbindung.

$[\alpha]_D^{25}$: $0.72^\circ \times 5/0.0778 = -46.3^\circ$ (in Pyridin).

6.33, 9.70 mg Subst.: 2.95, 4.39 mg AgJ.

$C_{23}H_{28}O_{13}$ (512.45). Ber. 1CH₃O 6.05. Gef. CH₃O 6.15, 5.98.

0.1102 g wurden in Gegenwart von einigen ccm Alkohol mit Natronlauge verseift, dann mit 2.5-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das erhaltene Aglykon schmolz bei 139—140° und zeigte mit dem Ausgangsmaterial, Phloracetophenon-4-methyläther, keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Mutterlauge zeigte $[\alpha]_D^{25}$: +50.2°.

Synthetisches Asebotin (IV), $C_{22}H_{26}O_{10}$ (450.42).

Die zentrifugierte, aus 1.3 g des Tetraacetylglucosids gewonnene und 4-mal auf der Zentrifuge mit Wasser gewaschene Gallerte des Naringenin-methyläther-glucosids wird in 25 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und in Gegenwart von 0.1—0.2 g mit Wasserstoff unter Alkohol gesättigter Palladiumkohle hydriert. In 15 Min. werden 47 ccm Wasserstoff verbraucht, und die ursprünglich gelbe Lösung wird dabei farblos. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand in 20 ccm heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten erscheinen lange, farblose Nadeln, die nochmals aus 20 ccm heißem Wasser umgelöst werden. Erhalten 0.3 g. Die bei 60° getrocknete Verbindung verliert in der Vakuumpistole bei 80° 1.78% = 1/2 Mol. Wasser (ber. 1.96%).

$[\alpha]_D^{25}$: $-1.02^\circ \times 15/0.2938 = -52.1^\circ$ in 55-proz. Alkohol. $[\alpha]_D^{25}$: $-0.94^\circ \times 10/0.2034 = -46.2^\circ$ in absol. Alkohol.

Beim Erhitzen in der Capillare schmilzt die Verbindung nach Sintern bei 148°.

Nach den Literaturangaben schmilzt das natürliche Asebotin bei 148° und zigt in 55-proz. alkohol. Lösung $[\alpha]_D^{25}$: -51.9° und in absol. Alkohol $[\alpha]_D^{25}$: -46.7° .

Asebogenin, Phloretin-monomethyläther (I), $C_{16}H_{16}O_5$ (288.29).

0.1514 g des synthetischen Asebotins werden mit 10 ccm 2.5-proz. Salzsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die Ausscheidung des

krystallisierten Aglykons bald beginnt. Es wird aus 1 ccm heißem Alkohol + 4 ccm warmem Wasser umgelöst. Beim Erhitzen in der Capillare schmilzt es bei 158°, wird dann wieder glasig und schmilzt endlich bei 167.5°. Nach den Literaturangaben enthält das Aglykon des natürlichen Asebotins $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 168°. Die aus synthetischem Asebotin gewonnene Verbindung verliert in der Vakuumpistole bei 100° 2.83% Wasser (ber. für $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser 3.03%).

3.18, 3.15 mg Sbst.: 2.54, 2.62 mg AgJ.

$C_{16}H_{16}O_5$ (288.29). Ber. $1CH_3O$ 10.76. Gef. CH_3O 10.55, 10.99.

Die Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid führt zu einem Triacetat vom Schmp. 78—79°, nach Sintern bei 76°. Nach den Literaturangaben ist der Schmelzpunkt des Triacetats 76°.

Der „Széchényi Gesellschaft“ sagen wir für die materielle Hilfe unseren besten Dank.

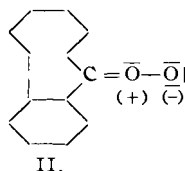
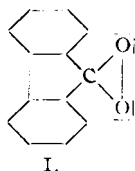
177. Georg Wittig: Bemerkung zu der Arbeit von Rieche und Koch über die Oxydation des Diisopropyläthers*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 21. September 1942.)

In der kürzlich erschienenen Arbeit über die Autoxydation des Diisopropyläthers schreiben Rieche und Koch*): „Allerdings sind monomere Ketonperoxyde bisher noch nicht bekannt. Dasselbe gilt auch für Aldehydperoxyde mit einer Ausnahme, die kürzlich von Backer und Strating¹⁾ gefunden wurde.“

Demgegenüber sei darauf hingewiesen, daß ich in Gemeinschaft mit Gustav Pieper in einer Arbeit, die zufällig im gleichen Heft der „Berichte“²⁾ erschienen ist, nachgewiesen habe, daß das Fluorenonperoxyd, das man aus Fluorenon und Wasserstoffperoxyd erhalten kann, monomer ist. Darüber hinausgehend wurde eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Strukturen I und II:



zugunsten der Formel II gefällt. Es ist möglich, daß die monomeren Aldehyd- und Ketonperoxyde ganz allgemein als Oxoxyde entsprechend dem Formelbild II aufzufassen sind, eine Aussage, die von uns geprüft wird, sobald es die äußeren Umstände zulassen.

*) B. **75**, 1016 [1942].

¹⁾ B. **73**, 316 [1940].

²⁾ B. **73**, 295 [1940].