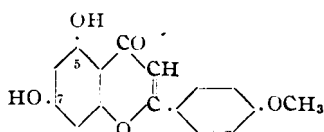


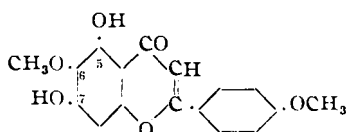
145. Géza Zemplén und Lóránd Farkas: Vollständige Synthese des Linarins und des Pektolarins.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]
 (Eingegangen am 23. Juli 1943.)

Vor zwei Jahren veröffentlichten wir eine Synthese des Linarins bzw. Pektolarins¹⁾ aus Acetobromrutinose und aus den betreffenden Aglykonen: Acacetin (I) bzw. Pektolarigenin (6-Methoxy-acacetin) (II).



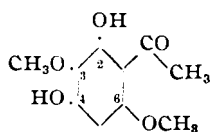
I. Acacetin.



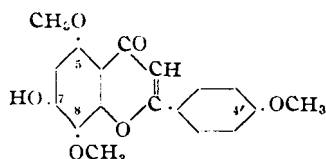
II. Pektolarigenin.

Erst nach Veröffentlichung unserer Versuche stellten wir aus den Literaturangaben fest, daß das Acacetin bereits im Jahre 1926 aus Phloracetophenon durch Anisoylierung dargestellt wurde²⁾. Unlängst stellten wir das Acacetin aus Isosakuranetindiacetat durch Bromierung und nachfolgende alkalische Spaltung ebenfalls dar³⁾. Auf Grund dieser Angaben ist unsere Synthese des Linarins vollständig geworden.

Später konnten wir in den Arbeiten von F. Wessely und Mitarbeiter die Synthese des Pektolarigenins ebenfalls auffinden. Bei der Konstitutionsaufklärung des Scutellareins untersuchten diese Autoren⁴⁾ die Anisoylierung des 2.4-Dioxy-3.6-dimethoxy-acetophenons (III).



III. 2.4-Dioxy-3.6-dimethoxyacetophenon.



IV. 7-Oxy-5.8.4'-trimethoxyflavon.

Dabei beobachteten sie unter 8 Versuchen in 7 Fällen eine ungewöhnliche Reaktion. Es entstand unter Entmethylierung des Methoxyls bei 6 Pektolarigenin (II), das sie in der Abhandlung 5.7-Dioxy-6.4'-dimethoxyflavon (Scutellareindimethyläther) nennen. In einem einzigen Fall verlief die Reaktion aus nicht näher untersuchten Gründen ohne Entmethylierung und Bildung der Verbindung IV (7-Oxy-5.8.4'-trimethoxyflavon).

Ein Jahr später untersuchten S. Furukawa und H. Tamaki⁵⁾ wiederum die Reaktion des 2.4-Dioxy-3.6-dimethoxyacetophenons (III) bei der Einwirkung von Anissäureanhydrid und Natriumanisat. Als Hauptprodukt erhielten sie die Verbindung IV.

Nach dieser Sachlage fanden wir uns genötigt, diese Versuche zu wiederholen. Dabei konnten wir uns von der Richtigkeit der Wesselyschen An-

¹⁾ G. Zemplén u. R. Bognár, B. **74**, 1818 [1941].

²⁾ R. Robinson u. H. Venkataraman, Journ. chem. Soc. London **1926**, 2344.

³⁾ G. Zemplén u. R. Bognár, B. **76**, 452 [1943].

⁴⁾ F. Wessely u. G. H. Moser, Monatsh. Chem. **56**, 97 [1930].

⁵⁾ C. **1931** II, 2161.

gaben überzeugen und konnten feststellen, daß die Verbindung II tatsächlich Pektolarigenin ist, identisch mit dem aus Pektolarin durch Säurehydrolyse erhaltenen Aglykon.

Somit wurde die Synthese des Pektolarins ebenfalls vollständig.

Beschreibung der Versuche.

Synthetisches Diacetylpektolarigenin: 2 g 2,4-Dioxy-3,6-dimethoxy-acetophenon (III) werden mit 8 g Natriumanisat und 20 g Anissäureanhydrid durchgemischt und unter fortwährendem Rühren 1½ Stdn. im Ölbad von 160—180° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird jetzt ½ Stde. mit 150 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht, dann 12 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Wasser zugegeben und ½ Stde. weitergekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand in 500 ccm Wasser gelöst und in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet, wobei ein braunes Pulver ausfällt. Es wird abgesaugt, getrocknet und mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert. Die beim Eingießen in Wasser sich ausscheidende Verbindung wird nach 24-stdg. Verweilen im Eisschrank abgesaugt, getrocknet und aus 15 ccm Alkohol unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert. Erhalten 0.4 g. Schmp. 152—153°, nach Sintern bei 150°. Mischschmelzpunkt mit einem aus natürlichem Pektolarigenin gewonnenen Diacetat 146—150°, je nachdem schneller oder langsamer erwärmt wird.

$C_{21}H_{18}O_6$ (398.1). Ber. $2CH_3O$ 15.7. Gef. CH_3O 16.7.

Synthetisches Pektolarigenin: 0.35 g Diacetat werden in 6 ccm Methanol auf dem Wasserbade gelöst, 5 ccm einer 3-proz. Natronlauge zugegeben, 5 Min. weiter erwärmt, dann nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Rohprodukt (0.2 g) wird zunächst aus 20 ccm Alkohol, dann nach 24 Stdn. (Eisschrank) aus 10 ccm Alkohol umgelöst. Schmp. 214—215°. Der Misch-Schmp. mit natürlichem Pektolarigenin zeigt keine Erniedrigung.

$C_{17}H_{14}O_6$ (314.1). Ber. $2CH_3O$ 19.7. Gef. CH_3O 20.6.

Synthetisches 5,7-Dimethyl-pektolarigenin: 0.08 g Pektolarigenin werden mit 2 ccm Methanol verrührt, 1 ccm Dimethylsulfat, dann unter fortwährendem Schütteln 6 ccm einer 10-proz. Natronlauge zugegeben, dann 12 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Die abgeschiedene Verbindung wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 160°. Misch-Schmp. mit einem aus natürlichem Pektolarigenin dargestellten Präparat zeigt keine Erniedrigung.

$C_{19}H_{18}O_6$ (342.1). Ber. $4CH_3O$ 36.2. Gef. CH_3O 31.8.

Natürliches Pektolarigenin: 10 g Pektolarin werden mit 380 ccm Wasser verrührt, 10 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben und 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 12-stdg. Verweilen im Eisschrank wird abgesaugt und getrocknet (5.4 g). 0.5 g aus 10 ccm Aceton + 50 ccm Alkohol umgelöst (0.4 g): Citronengelbe Nadelchen. Schmp. 215—216°.

$C_{17}H_{14}O_6$ (314.1). Ber. $2CH_3O$ 19.7. Gef. CH_3O 19.9, 20.0.

Natürliches Diacetylpektolarigenin: Die Acetylierung erfolgte unter ähnlichen Bedingungen wie bei der synthetischen Verbindung. Das Rohprodukt wird 3-mal aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 145—146°.

$C_{21}H_{18}O_8$ (398.1). Ber. $2CH_3O$ 15.7. Gef. CH_3O 15.8, 15.7.

Natürliches Dimethylpektolarigenin: Die Methylierung erfolgte wie bei der synthetischen Verbindung. Nach 3-maligem Umlösen aus Alkohol schmilzt es scharf bei 160°.

$C_{19}H_{18}O_8$ (3+2.1). Ber. $4CH_3O$ 36.2. Gef. CH_3O 33.4, 33.6.

Der „Széchenyi“-Gesellschaft sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unseren besten Dank aus.

146. Franz Fehér und Marianne Baudler: Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds und seiner Derivate, V. Mitteil.*): Über das Raman-Spektrum des Methylhydroperoxyds.

[Aus d. Allgem.-chem. Laborat. d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Juli 1943.)

Die Raman-Spektren von reinem Hydroperoxyd¹⁾, Deuteriumperoxyd und Deuteriumhydroperoxyd²⁾ ergaben ebenso wie die im Anschluß daran ausgeführte Strukturdiskussion und Modellrechnung³⁾ bezüglich des Schwingungsspektrums folgende Auffassung: Sieht man von der Frequenz der zu erwartenden Drillschwingung ab, so fallen von den 5 anderen möglichen Raman-Frequenzen je 2 zusammen, und zwar auf Grund von Entartung durch das Vorhandensein von jeweils 2 gleichen Bindungen (OH bzw. OD). Beim DHO_2 fiel erwartungsgemäß diese Resonanzentartung fort. Um diese Deutung zu bestätigen, war es von Interesse, eine weitere Substanz dieser Körperklasse im Rahmen der Betrachtungen über Viermassensysteme zu untersuchen. Dabei durfte erwartet werden, daß im Methylhydroperoxyd (M.O.O.H) die Methylgruppe (M) als einheitliche Masse betrachtet werden kann, d. h. daß sich die inneren Schwingungen dieser Gruppe eindeutig von den übrigen abtrennen lassen. Der Zweck dieser Arbeit ist zunächst eine kurze Mitteilung des Spektrums und eine vorläufige Zuordnung der Frequenzen. Eine ausführliche Diskussion auf breiterer Grundlage soll einer weiteren Arbeit vorbehalten sein.

Die präparative Darstellung des Methylhydroperoxyds erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von A. Rieche⁴⁾ aus Perhydrol, Dimethylsulfat und Kalilauge bei guter Kühlung mit fließendem Wasser und starkem Rühren. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wird das Methylhydroperoxyd über die äther. Lösung isoliert. Die bei der letzten Destillation anfallende Hauptfraktion wurde wiederholt bis zur spektroskopischen Reinheit fraktioniert und schließlich unmittelbar in die Raman-Cuvette hineindestilliert.

Die Spektren wurden mit der bekannten Zeiss'schen Raman-Apparatur aufgenommen. Als Erregerlinie diente dabei die blaue Quecksilberlinie 4358 Å unter Verwendung des Zeiss'schen Monochromatfilters für das blaue Triplett.

Die erhaltenen Frequenzen sind in der folgenden Tafel 1 mit Angabe der geschätzten Intensitäten zusammengestellt⁵⁾:

*) IV. Mitteil.: F. Fehér, B. **72**, 1789 [1939].

1) A. Simon u. F. Fehér, Ztschr. Elektrochem. **41**, 290 [1935].

2) F. Fehér, B. **72**, 1778 [1939].

3) F. Fehér, Habilitationsschrift Dresden 1938.

4) A. Rieche u. F. Hitz, B. **62**, 2458 [1929].

5) Nach mehrtägiger Belichtung der gleichen Substanz traten auf einer Platte noch die beiden Frequenzen 534 und 879 auf. Wir glauben jedoch, daß diese Linien dem Spektrum des CH_3HO_2 nicht angehören, sondern irgendeinem Zersetzungsprodukt. Die frisch hergestellte Substanz zeigte diese Linien nicht.