

[2,4-Dioxy-phenyl] - [4'-methoxy-benzyl] - keton - glucosid-(4), Onospin (I) $C_{21}H_{24}O_9$ (420.18): 0.5 Ononin werden mit 5 ccm 10-proz. Natronlauge 1 Min. gekocht, wobei das Glucosid in Lösung geht. Die gelbe Lösung wird mit 3 ccm Wasser verdünnt und mit 5-proz. Schwefelsäure schwach angesäuert. Das Ketonglucosid kristallisiert bald (0.1 g). Nach 2-maligem Umlösen aus verd. Methanol erhält man Nadelchen vom Schmp. 176°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetisch vorbereitetem Onospin zeigt keine Erniedrigung.

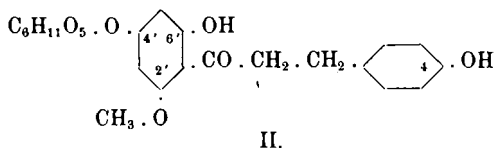
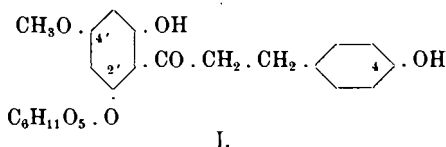
Der Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchényi danken wir bestens für die Gewährung von Mitteln.

82. Géza Zemplén, László Mester und Éva Kardos: Synthese des Isoasebotins und des Sakuranetin-glucosids-(4).

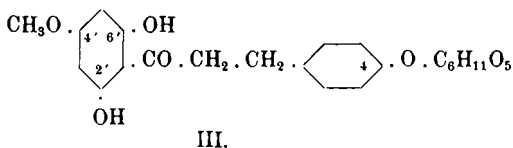
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 26. Mai 1944.)

Unlängst konnten wir die Synthese des natürlichen Asebotins¹⁾ (I) und des Para-asebotins²⁾ (II) ausführen.



Um einen Repräsentanten der Phlorrhizinreihe, der den Zuckerrest in Stellung 4 trägt, kennen zu lernen, haben wir das Asebogenin-glucosid-(4) (III) dargestellt, dem wir den Namen Isoasebotin geben. Wir stellten nach Reichel³⁾ *p*-Oxy-benzaldehyd-glucosid



dar und versuchten es zunächst mit *p*-Methyl-phloracetophenon in alkalischer Lösung zu dem Chalkon zu kondensieren, jedoch ohne Erfolg, da *p*-Methyl-phloracetophenon sowie Phloracetophenon selbst nach A. Sonns⁴⁾ sowie nach unseren Erfahrungen mit aromatischen

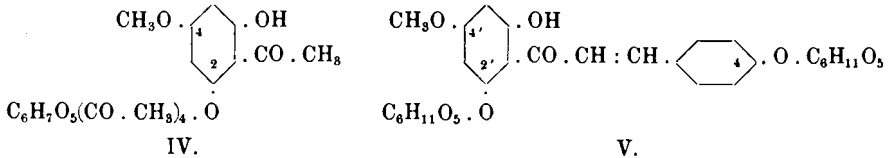
¹⁾ G. Zemplén u. L. Mester, B. 75, 1298 [1942].

²⁾ G. Zemplén, R. Bognár u. K. Thiele, B. 77, 446 [1944].

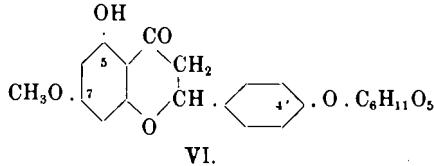
³⁾ A. 553, 98 [1942].

⁴⁾ B. 52, 255 [1919]; 58, 1691 [1925].

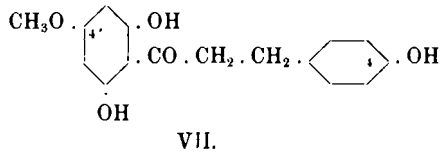
Aldehyden zu Chalkonbildungen nicht befähigt sind. Deshalb schlugen wir folgenden Weg ein. Wir kuppelten *p*-Methyl-phloracetophenon mit Acetobromglucose in Acetonlösung in Gegenwart von Alkali zu 2-[Tetraacetyl-glucosido]-phloracetophenon-methyläther-(4)² (IV) und kondensierten es mit *p*-Oxy-benzaldehyd-glucosid in stark alkalischer Lösung zu [4'-Methoxy-2'.6'-dioxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton-diglucosid-(4.2') (V). Das schön kristalli-



sierende, gelbe Chalkon-diglucosid spaltet beim Kochen mit 0.05-proz. Salzsäure den Glucoserest bei 2' ab unter Bildung von Sakuranetin-glucosid-(4') (VI). Letzteres läßt sich in alkoholischer Lösung mit Palla-

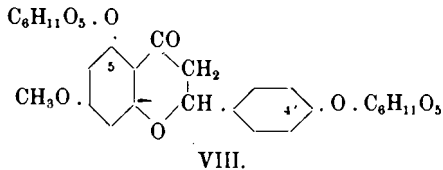


diumkohle glatt zu Isoasebotin (III) reduzieren und gibt bei der Säurehydrolyse 4'-Methyl-phloretin oder Asebogenin (VII), identisch

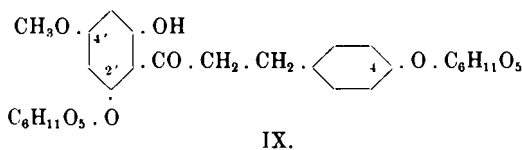


mit der aus Asebotin durch Hydrolyse erhältlichen Verbindung.

Das Chalkon-diglucosid V läßt sich durch Erwärmen mit Natriumacetat-Lösung auf dem Wasserbad oder durch 24-stdg. Verweilen in Brutschrank in wäßriger Lösung in Sakuranetin-diglucosid-



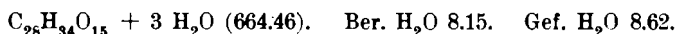
(5.4') (VIII) und bei der Hydrierung in alkoholischer Lösung mit Palladiumkohle in Asebogenin-diglucosid-(4.2') (IX) überführen.



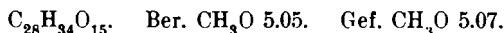
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

[4'-Methoxy-2'.6'-dioxo-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton-diglucosid-(4.2'), Chalkon-diglucosid (V): 2.3 g Tetraacetyl-*p*-methoxy-phloracetophenon-glucosid (IV) und 2.9 g Tetraacetyl-*p*-oxy-benzaldehyd-glucosid werden in je 5 ccm Alkohol gelöst und mit 60-proz. wäßr. Kalilauge unter Eiskühlung verseift, dann die beiden Lösungen in kleinen Anteilen vereinigt, mit derselben Kalilauge auf 21 ccm ergänzt und 24 Stdn. geschüttelt, wobei eine gelbrote Lösung entsteht, und 2 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wird unter Kühlung auf das Doppelte mit Wasser verdünnt und mit verd. Schwefelsäure auf p_H 6 eingestellt. Es entsteht eine gelbe Gallerte, die nach 12-stdg. Verweilen im Eisschrank zentrifugiert und mit wenig Wasser gewaschen wird. Sie wird in 170 ccm heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten schießen lange, gelbe Nadelchen des Chalkons aus (0.7 g). Sie enthalten Krystallwasser, das in der Vakuumpistole bei 100° in 5 Stdn. entweicht.

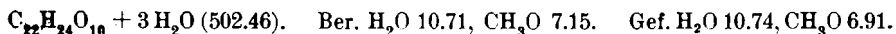


Beim Erwärmen in der Capillare erweicht die Verbindung ab 150° unter Wasserabgabe, beginnt ab 228° sich zu bräunen und schmilzt bei 244°. Die wasserfreie Verbindung wird ab 181° glasig und schmilzt bei 237°. $[\alpha]_D^{25}$: $-0.40 \times 10/0.0802 = -49.8^\circ$ in Pyridin für die wasserhaltige Verbindung.



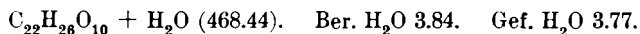
Nach 2-stdg. Kochen mit 2.5-proz. Salzsäure erhält man als Aglykon Sakuranetin (VI ohne Glucose), farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 142°. Der Mischschmelzpunkt mit aus Sakuranin durch Säurehydrolyse erhaltenem Aglykon zeigt keine Erniedrigung.

Sakuranetin-glucosid-(4'), 5.4'-Dioxy-7-methoxy-flavonon-glucosid-(4') (VI): 0.3 g Chalkon-diglucosid V werden in 20 ccm 0.05-proz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der kochenden Lösung scheiden sich schon farblose Nadelchen ab. Nach 12-stdg. Verweilen im Eisschrank werden die Krystalle abgesaugt und aus heißem Wasser umgelöst (0.15 g). Ab 110° erweicht die Verbindung unter Wasserabgabe und schmilzt bei 222°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem Sakuranin zeigt eine starke Erniedrigung. $[\alpha]_D^{25}$: $-0.24^\circ \times 10/0.0808 = -29.7^\circ$ in Pyridin für die krystallwasserhaltige Verbindung. Das Krystallwasser entweicht in der Vakuumpistole bei 100° in 5 Stunden.



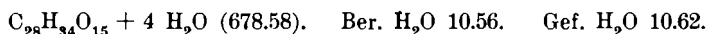
Isoasebotin, [4'-Methoxy-2'.6'-dioxo-phenyl]-[(4-oxy-phenyl)-äthyl]-keton-glucosid-(4) (III): 0.20 g des Sakuranetin-glucosids-(4') (VI) werden in 35 ccm alkohol. Lösung in Ggw. von Palladiumkohle (0.1 g) mit Wasserstoff gesättigt. Die Reduktion erfolgt in 10 Min. Das Filtrat wird im Vak. verdampft und aus 50 ccm heißem Wasser krystallisiert. Farblose derbe Nadelchen (0.12 g), die ab 182° erweichen, ab 204° sintern und bei 215—216° schmelzen. Das Krystallwasser ent-

weicht in der Vakuumpistole bei 100° in 7 Stunden. $[\alpha]_D^{25}$: $-12.5^\circ \times 5/0.0476 = -13.2^\circ$ in Pyridin (krystallwasserhaltige Verb.).



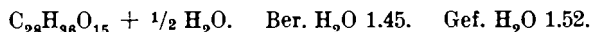
Die Hydrolyse mit 2.5-proz. kochender Salzsäure ergibt nach 4 Stdn. lange, farblose Nadelchen des Asebogenins (VII), die ab 158° sintern und bei 167° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus synthetischem Asebotin durch Säurehydrolyse erhaltenen Präparat zeigt keine Erniedrigung.

Sakuranetin-diglucosid-(5.4'), 5.4'-Dioxy-7-methoxyflavanon-diglucosid-(5.4') (VIII): Die wäbr. Lösung des Chalkon-diglucosids V wird in Gegenwart von Natriumacetat 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Verdünnen mit Wasser und Aufbewahren im Eisschrank scheidet die Lösung lange, farblose Nadelchen ab, die ab 155° unter Wasserabgabe erweichen und bei 220° schmelzen. Dieselbe Verbindung entsteht bei 22-stdg. Aufbewahren der wäbr. Lösung des Chalkon-diglucosids im Brutschrank. $[\alpha]_D^{25}$: $-0.50^\circ \times 5/0.0400 = -62.5^\circ$ in Pyridin (krystallwasserhaltige Verb.). Das Krystallwasser entweicht in der Vakuumpistole bei 100° in 4 Stunden.



Nach 2.5-stdg. Kochen des Sakuranetin-diglucosids mit 0.05-proz. Salzsäure entsteht Sakuranetin-glucosid-(4') (VI).

Asebogenin-diglucosid-(4.2'), [2'.6'-Dioxy-4'-methoxyphenyl]-[(4-oxyphenyl)äthyl]-keton-diglucosid-(4.2') (IX), $C_{28}H_{36}O_{15}$ (612.57), $+ \frac{1}{2} H_2O$ (621.57): 0.3 g Chalkon-diglucosid V werden in 50 ccm 96-proz. Alkohol in Ggw. von 0.15 g Palladiumkohle mit Wasserstoff gesättigt. Die Reduktion ist in 15 Min. beendet. Das farblose Filtrat wird im Vak. verdampft und der Rückstand aus 15 ccm heißem Wasser krystallisiert. Farblose Nadelchen (0.18 g), die ab 182° sintern und bei 195° schmelzen. Das Krystallwasser entweicht bei 100° in der Vakuumpistole in 7 Stunden.



$[\alpha]_D^{25}$: $-0.34^\circ \times 5/0.0584 = -29.2^\circ$ in Pyridin (krystallwasserhaltige Verb.). Nach 3-stdg. Kochen mit 2.5-proz. Salzsäure entsteht als Aglykon Asebogenin (VII) vom Schmp. 166°. Mischschmelzpunkt mit dem aus synthet. Asebotin durch Säurehydrolyse erhaltenen Aglykon zeigt keine Erniedrigung.

Der Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchenyi danken wir bestens für die Bereitstellung von Mitteln.