

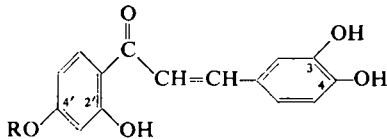
LORÁND FARKAS und LÁSZLÓ PALLOS

Endgültiger Strukturbeweis und Synthese des Coreopsins

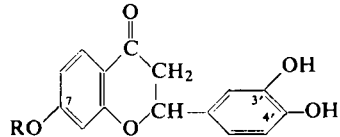
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest
(Eingegangen am 30. Januar 1959)

Die Kondensation des Tetraacetyl-resacetophenon- β -D-glucosids-(4) mit Protocatechualdehyd führt zum Butein- β -D-glucosid-(4'). Dieses Chalkon-glucosid sowie seine Derivate erwiesen sich als identisch mit Coreopsin aus *Cosmos sulfureus* L. bzw. seinen Derivaten. Coreopsin ist daher [2',4'-Dihydroxy-phenyl]-[3,4-dihydroxy-styryl]-keton- β -D-glucosid-(4').

Das Butein (Ia) wurde zuerst durch A. G. PERKIN und J. J. HUMMEL¹⁾ aus den Blüten von *Butea frondosa* L. dargestellt; später erhielten I. R. PRICE²⁾ und T. A. GEISSMAN³⁾ dieselbe Verbindung auch aus den gelben Blüten von *Dahlia variabilis* L. bzw. den Blüten von *Coreopsis douglasii* L.



I a: R = H
b: R = C₆H₁₁O₅



II a: R = H
b: R = C₆H₁₁O₅

Ein Monoglucosid des Buteins, das Coreopsin, fanden T. A. GEISSMAN und Mitarbb.⁴⁾ in den Blüten von *Coreopsis gigantea* L., *Cosmos sulfureus* L. und *Coreopsis maritima* L. auf. M. SHIMOKORIYAMA und T. HATTORI⁵⁾ isolierten das Coreopsin außer aus *Cosmos sulfureus* auch aus zwei weiteren Pflanzen der Familie Compositae, nämlich aus *Cosmos bipinnatus* L. und *Bidens laevis* L. Endlich wurde das Coreopsin durch C. G. NORDSTRÖM und T. SWAIN⁶⁾ auch in den Blüten zweier Varietäten der gelben Dahlie („Pius IX“ und „Cotton“) aufgefunden. Über die Struktur des Glucosids stellten die genannten Autoren nichts Endgültiges fest. B. PURI und T. R. SESHADRI⁷⁾ isolierten aus den Blüten der gelben Dahlie, *Coreopsis tinctoria* L. und *Coreopsis drumondii* L., ein Butein-glucosid, das sich mit dem aus *Cosmos sulfureus*⁴⁾ gewonnenen Coreopsin als identisch erwies. Zwecks Ermittlung der Verknüpfungsstelle mit dem Zuckerrest wurde das Coreopsin methyliert, sodann mit Säure hydrolysiert; aus der Struktur des erhaltenen Trimethylbuteins konnte auf die Verknüpfungsstelle mit dem Zuckerrest geschlossen werden.

F. MAUTHNER⁸⁾ versuchte, das Butein-glucosid durch Kupplung von Butein mit Acetobromglucose in Gegenwart von Silberoxyd zu synthetisieren; das erhaltene kristallinische Produkt war jedoch vom Coreopsin verschieden.

¹⁾ J. chem. Soc. [London] **85**, 1459 [1904]. ²⁾ J. chem. Soc. [London] **1939**, 1018.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 656 [1941].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 2689 [1941]; **64**, 1704 [1942]; **78**, 825 [1956].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 1900 [1953]; Bull. Soc. Chim. biol. **38**, 557 [1956]; C. A. **50**, 15746 [1956].

⁶⁾ Arch. Biochem. Biophysics **60**, 329 [1956]. ⁷⁾ J. Sci. Ind. Res., Abt. B **13**, 321 [1954].

⁸⁾ Mat. Természettudományi Értesítő, Magyar Tud. Akad. III, Osztályának Folyóirata [Math. naturwiss. Anz. ung. Akad. Wiss.] **61**, 637 [1942].

Wir versuchten, durch Kondensieren des 2,4-Dihydroxy-resacetophenon- β -D-glucosid-(4)-tetraacetats⁹⁾ mit Protocatechualdehyd in wäßriger Kalilauge zum Coreopsin zu kommen. Beim Ansäuern der Lösung erhielten wir das [2',4'-Dihydroxyphenyl]-[3,4-dihydroxy-styryl]-keton- β -D-glucosid-(4') (Ib) als eine bei 209–211° scharf schmelzende Substanz, während das natürliche Coreopsin nach den zitierten Autoren nach vorherigem Erweichen bei 150° zwischen 190–195° schmelzen sollte. Nach den neuesten Untersuchungen von M. SHIMOKORIYAMA¹⁰⁾ steigt jedoch der Schmelzpunkt des natürlichen Coreopsins nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bis auf 215–216°*).

Unser synthetisches Produkt sowie ein Heptaacetylderivat erwiesen sich als völlig identisch mit dem natürlichen Coreopsin bzw. seinem entsprechenden Acetylderivat. Weiterhin überführten wir, um die Identität beider Produkte völlig sicherzustellen, unser Chalkonglucosid (Ib) in das Flavanon IIb. Die physikalischen Konstanten des so erhaltenen Butin- β -D-glucosids waren ebenfalls identisch mit denen des aus natürlichem Coreopsin gewonnenen „Flavanocoreopsins“¹¹⁾.

Wir danken der UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn M. SHIMOKORIYAMA für die Überlassung der nativen Produkte und Dipl.-Chem. Erl. ILONA BATTÁ für die Ausführung der Mikroanalysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Synthet. Coreopsin, [2',4'-Dihydroxyphenyl]-[3,4-dihydroxy-styryl]-keton- β -D-glucosid-(4') (Ib): Man verreibt 3,6 g *Tetraacetyl-resacetophenon-glucosid-(4)* mit 5 ccm Alkohol und versetzt die Lösung unter Eiskühlung nacheinander mit 30 ccm 60-proz. wäßriger Kalilauge, 1,25 g *Protocatechualdehyd* und schließlich mit weiteren 7,5 ccm 60-proz. Kalilauge. Man läßt 2 Tage bei Raumtemperatur stehen und säuert dann unter intensiver Kühlung mit 10-proz. Schwefelsäure bis p_{H} 4 an, saugt vom abgeschiedenen Kaliumsulfat ab und versetzt die Mutterlauge mit 100 ccm Wasser. 2 g Glucosid scheiden sich als dunkelgelber Niederschlag ab; nach zweimaligem Umlösen aus Wasser beträgt der Schmp. 209–211° (Lit.: 190–195°^{4,5)}, 215–216°¹⁰⁾). Misch-Schmp. mit authent. *Coreopsin*: 209–211°.

$C_{21}H_{22}O_{10}$ (434,4) Ber. C 58,06 H 5,11 Gef. C 57,48 H 5,31

Hydrolyse des Coreopsins: Butein (Ia): Man kocht 0,1086 g *Coreopsin* 1 Stde. mit 3-proz. Schwefelsäure. Beim Abkühlen scheiden sich 0,0661 g (ber. 0,0681 g) *Butein* in gelben Kristallen ab. Schmp. 212–213° (aus 20-proz. Methanol); mit authent. *Butein* keine Schmp.-Depression. Lit.: Schmp. 211–213°²⁾, 212–213°¹²⁾, 214–215°¹⁾.

Glucosegehalt der Mutterlauge, ber. aus dem Drehwert: 0,0362 g (ber. 0,0405 g).

Synthet. Heptaacetyl-coreopsin: Man acetyliert 0,2 g *Coreopsin* mit *Acetanhydrid* und wasserfreiem Natriumacetat auf bekannte Art. Nach Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das *Heptaacetyl-glucosid* bei 173–174° (Lit.: 171–172°⁴⁾, 171–173°⁵⁾).

$C_{35}H_{36}O_{17}$ (728,6) Ber. C 57,69 H 4,98 Gef. C 57,50 H 4,87

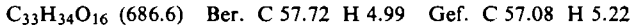
*) Der Schmelzpunkt des von M. SHIMOKORIYAMA überlassenen natürlichen Coreopsins wurde von uns in Übereinstimmung mit dem unseres synthet. Präparates bei 209–211° (unkorr.) gefunden.

⁹⁾ L. REICHEL und J. STEUDEL, Liebigs Ann. Chem. 553, 83 [1942].

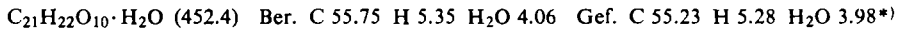
¹⁰⁾ Privatmitteil. ¹¹⁾ M. SHIMOKORIYAMA, J. Amer. chem. Soc. 79, 4199 [1957].

¹²⁾ I. Z. SAHYAD, D. R. NADHARNI und T. S. WHEELER, J. chem. Soc. [London] 1937, 1737.

Synthet. Hexaacetyl-coreopsin: Man vermischt 0.1 g *Coreopsin* mit 1 ccm *Acetanhydrid* und 4–5 Tropfen *Pyridin* in der Kälte, gießt die klare gelbe Flüssigkeit nach etwa 15 Min. in 10 ccm *Wasser* und saugt den erstarrten Niederschlag nach 5 Stdn. ab. Nach *Umkristallisieren* aus *Methanol* erhält man fast farblose, krumme Nadeln, Schmp. 187–188° (Lit.⁵): 184–189°. Farbreaktion in *Methanol* mit FeCl_3 : dunkelpurpur.

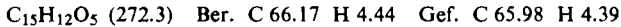


Synthet. Butin- β -D-glucosid-(7), Flavanocoreopsin (IIb): 1 g *Coreopsin* wurde nach SHIMOKORIYAMA¹¹) in *Flavanocoreopsin* umgewandelt. Das erhaltene Produkt (0.2 g, farblose Nadeln) schmilzt bei 167–168° (Lit.¹¹): 166–168°). Drehvermögen in *Alkohol*, ber. auf kristallwasserhaltige Substanz: $[\alpha]_D^{25}$: –21.65°.



* Bei 80° i. Vak. getrocknet.

Hydrolyse des Flavanocoreopsins: Butin (IIa): Man kocht 0.0682 g *Flavanocoreopsin* 1 Stde. mit 3-proz. *Schwefelsäure*. Beim *Abkühlen* scheiden sich 0.0418 g (ber. 0.0427 g) gelbe *Kristalle* ab. Nach *Umkristallisieren* aus *Alkohol* gelbe Nadeln, Schmp. 224–225° (Lit.¹²): 224–226°).



Die *Mutterlauge* des *Hydrolysenproduktes* enthält 0.0229 g *Glucose*, ber. aus dem *Drehwert* (theoret. Wert: 0.0255 g).

IOAN TĂNĂSESCU und MARGARETA RUSE

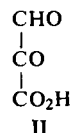
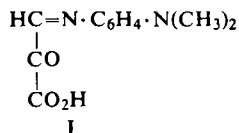
Einwirkung von *p*-Nitroso-dimethylanilin auf Brenztraubensäure und ihre Derivate

Aus dem *Laboratorium für Organische Chemie* der *V. Babes Universität*,
Cluj, *Rumänische Volksrepublik*
(Eingegangen am 31. Januar 1959)

Bei der *Einwirkung* von *p*-Nitroso-dimethylanilin in der Kälte auf eine *alkoholische Lösung* von *Brenztraubensäure* entsteht ausschließlich *4,4'-Bis-dimethyl-amino-azoxybenzol* (III) und *Kohlendioxyd*. Durch *Einwirkung* des *p*-Nitroso-dimethylanilins auf *Phenyl-, o-Nitro-phenyl- und p-Nitro-phenylbrenztraubensäure* bilden sich die entsprechenden *Phenylacetanilide* und *Kohlendioxyd*.

Für diese *Reaktionen* wird ein *Mechanismus* angegeben.

Da die *Methylgruppe* der *Brenztraubensäure* eine besondere *Aktivität* aufweist, wurde die *Darstellung* eines *Azomethinderivates* vom *Typ I* versucht, das durch *Hydrolyse* *Mesoxalaldehydsäure* (II) liefern mußte.



Beim *Versuch*, *Brenztraubensäure* bei *Raumtemperatur* mit *Nitrosobenzol* zu *kondensieren*, erhielten wir nur die *Ausgangsverbindungen* zurück.