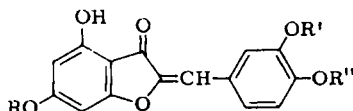
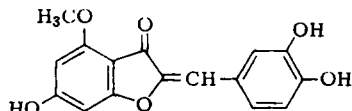


LORÁND FARKAS, MIHÁLY NÓGRÁDI und LÁSZLÓ PALLOS

Aurone und Auronglucoside, VI¹⁾**Die endgültige Konstitutionsaufklärung
und die Synthese des Rengasins²⁾**Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Budapest
(Eingegangen am 7. November 1963)Durch Synthese der vier möglichen Monomethyläther des 4,6-Dihydroxy-2-[3,4-dihydroxy-benzal]-cumaranon-(3) wird für Rengasin entgegen den Angaben von F. E. KING und Mitarbb.³⁾ die Konstitution II bewiesen.

F. E. KING und Mitarbb.³⁾ isolierten unlängst aus dem Kernholz von *Melanorrhoea* spp. ein goldgelbes kristallines Pigment, das sie Rengasin nannten. Auf Grund der Analysenwerte und seiner Eigenschaft, ein Triacetat, einen Trimethyl- und Triäthyläther zu bilden, sowie der Identität des Trimethyläthers mit Aureusidin-tetramethyläther bzw. des Triäthyläthers mit einer synthetisch dargestellten Substanz, schrieben sie dem Rengasin die Konstitution Ia zu.

Ia: R = CH₃, R' = R'' = HIb: R = R'' = H, R' = CH₃Ic: R = R' = H, R'' = CH₃

II

Um die Konstitution des Rengasins auch auf synthetischem Wege zu beweisen, kondensierten wir 4-Hydroxy-6-methoxy-cumaranon-(3)⁴⁾ mit Protocatechualdehyd durch Kochen in Acetanhydrid nach einer von uns bei der Synthese von Auronglucosiden⁵⁻⁷⁾ und von Aureusidin⁸⁾ erprobten Methode zum Triacetat von Ia. Auf Grund der Schmelzpunkte und UV-Spektren erwies sich weder die Verbindung Ia noch ihr Triacetat mit Rengasin bzw. Rengasin-triacetat identisch.

Da uns natürliches Rengasin damals noch nicht zur Verfügung stand, versuchten wir, dessen Konstitution durch Synthese der übrigen drei Monomethyläther des Aureusidins zu klären. Die Kondensation von 6-Hydroxy-4-methoxy-cumaranon-(3)⁹⁾

¹⁾ V. Mitteil.: Periodica polytechn. [Budapest], im Druck.

²⁾ Vorläufige Mitteil.: Tetrahedron Letters [London] **28**, 1999 [1963].

³⁾ F. E. KING, T. J. KING und D. W. RUSTRIDGE, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1192.

⁴⁾ L. A. DUNCANSON, J. F. GROVE, J. MACMILLAN und T. P. C. MULLHOLLAND, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3561.

⁵⁾ L. FARKAS, L. PALLOS und Z. PAAL, Chem. Ber. **92**, 2847 [1959].

⁶⁾ L. FARKAS und L. PALLOS, Chem. Ber. **93**, 1271 [1960].

⁷⁾ L. FARKAS und L. PALLOS, Periodica polytechn. [Budapest] **4**, 73 [1960].

⁸⁾ L. FARKAS, L. PALLOS und G. HIDASI, Chem. Ber. **94**, 2221 [1961].

⁹⁾ T. A. GEISSMAN und E. HINREINER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 784 [1951].

mit Protocatechualdehyd ergab das Triacetat von II, während diejenige von 4.6-Dihydroxy-cumaranon-(3)¹⁰ mit Vanillin bzw. mit Isovanillin zum Triacetat von Ib bzw. von Ic führte. Die entsprechenden freien Verbindungen wurden durch Verseifen nach ZEMPLÉN hergestellt.

Die physikalischen Daten der Verbindung II und ihres Triacetates stimmten in jeder Hinsicht mit denen des natürlichen Rengasins und seines Triacetates überein.

Die richtige Konstitution des Rengasins ist dementsprechend 6-Hydroxy-4-methoxy-2-[3.4-dihydroxy-benzal]-cumaranon-(3).

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir der UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, für die Ausführung der Mikroanalysen Fräulein Dipl.-Chem. ILONA BATTÁ.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹¹)

6-Methoxy-4-acetoxy-2-[3.4-diacetoxy-benzal]-cumaranon-(3): 1.80 g *4-Hydroxy-6-methoxy-cumaranon-(3)*⁴) und 1.38 g *Protocatechualdehyd* wurden mit 18 ccm *Acetanhydrid* 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen schied sich das *Triacetat von Ia* in langen blaßgelben Nadeln aus. Ausb. 66%. Aus Methanol Schmp. 177–178°. λ_{\max} 243 (ϵ 10000) und 338 m μ (ϵ 25000).

$C_{22}H_{18}O_9$ (426.4) Ber. C 61.97 H 4.25 Gef. C 61.40 H 4.26

4-Hydroxy-6-methoxy-2-[3.4-dihydroxy-benzal]-cumaranon-(3) (Ia): Verseifung des obigen *Triacetats* mit *Natriummethylat* in siedendem Methanol ergab *Ia*. Gelbe Tafeln (aus Methanol). Schmp. 285–287° (Zers.). λ_{\max} 272 (ϵ 9900), 332 (ϵ 14100) und 403 m μ (ϵ 26900).

$C_{16}H_{12}O_6$ (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03 Gef. C 63.80 H 4.08

6-Methoxy-4-äthoxy-2-[3.4-diäthoxy-benzal]-cumaranon-(3): Äthylierung von *Ia* mit *Diäthylsulfat* in siedendem Aceton in Anwesenheit von wasserfreiem K_2CO_3 lieferte den *Triäthyläther*. Blaßgelbe Tafeln (aus Äthanol). Schmp. 150–151°.

$C_{22}H_{24}O_6$ (384.4) Ber. C 68.73 H 6.28 Gef. C 69.01 H 6.10

4.6-Dimethoxy-2-[3.4-dimethoxy-benzal]-cumaranon-(3) (Aureusidin-tetramethyläther): Methylierung von *Ia* mit *Dimethylsulfat* in siedendem Aceton in Anwesenheit von wasserfreiem K_2CO_3 führte zum *Trimethyläther*. Schmp. 170–171°, Lit.⁸): 172°. Misch-Schmp. mit authent. *Aureusidin-tetramethyläther*⁸) 170°.

Synthet. Rengasin-triacetat, 4-Methoxy-6-acetoxy-2-[3.4-diacetoxy-benzal]-cumaranon-(3): Hergestellt wie das *Triacetat von Ia* aus *6-Hydroxy-4-methoxy-cumaranon-(3)*⁹) und *Protocatechualdehyd*. Ausb. 43%. Glänzende gelbe Nadeln (aus Methanol). Schmp. 209–211° (natürliches Rengasin-triacetat, Schmp. 209–210°), Misch-Schmp. mit natürlichem *Rengasin-triacetat*¹²) 208–210°. λ_{\max} 313 (ϵ 13800) und 382 m μ (ϵ 20900) (Lit.³): 313 (ϵ 18000) und 385 m μ (ϵ 21600)).

$C_{22}H_{18}O_9$ (427.4) Ber. C 61.97 H 4.26 Gef. C 61.48 H 4.61

¹⁰) R. L. SHRINER und F. GROSSER, J. Amer. chem. Soc. **64**, 384 [1942].

¹¹) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden in 95-proz. Äthanol mit einem Unicam-Spektrophotometer Typ SP 700 aufgenommen.

¹²) Für die Überlassung von Proben des natürlichen Rengasins und dessen Triacetates danken wir Herrn D. W. RUSTRIDGE herzlichst.

Synthet. Rengasin, 6-Hydroxy-4-methoxy-2-[3,4-dihydroxy-benzal]-cumaronon-(3) (II): Hergestellt aus dem vorstehenden *Triacetat* wie Ia. Gelbe Nadeln (aus 80-proz. wäbr. Methanol). Schmp. 314—316°; der Misch-Schmp. mit natürlichem *Rengasin* war ohne Depression¹³⁾. λ_{\max} 254 (ϵ 9100) und 403 m μ (ϵ 26900) (Lit.³⁾: 254 (ϵ 9900) und 403 m μ (ϵ 40000).

$C_{16}H_{12}O_6 \cdot 2H_2O$ (336.3) Ber. H₂O 10.7 Gef. H₂O 11.0
 $C_{16}H_{12}O_6$ (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03 Gef. C 63.85 H 4.23

Synthet. Rengasin-triäthyläther, 4-Methoxy-6-äthoxy-2-[3,4-diäthoxy-benzal]-cumaronon-(3): Hergestellt aus II wie der Triäthyläther von Ia. Lange blaßgelbe Prismen aus Äthanol. Schmp. 146—147° (Lit.: 146°¹⁴⁾, 150—151°³⁾, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe¹⁵⁾ 146—147°).

$C_{22}H_{24}O_6$ (384.4) Ber. C 68.73 H 6.29 Gef. C 68.90 H 6.44

4,6-Diacetoxy-2-[3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-cumaronon-(3): Hergestellt wie das *Triacetat* von Ia aus *4,6-Dihydroxy-cumaronon-(3)*¹⁰⁾ und *Vanillin*. Ausb. 60%. Kleine gelbe Nadeln (aus Methanol/Chloroform). Schmp. 211—212°. λ_{\max} 321 (ϵ 9800) und 391 m μ (ϵ 33100).

$C_{22}H_{18}O_9$ (427.4) Ber. C 61.97 H 4.26 Gef. C 61.53 H 4.48

4,6-Dihydroxy-2-[4-hydroxy-3-methoxy-benzal]-cumaronon-(3) (Ib): Hergestellt aus dem vorstehenden *Triacetat* wie Ia. Viereckige gelbe Tafeln (aus Äthanol). Schmp. 235—236°. λ_{\max} 240 (ϵ 14100) und 398 m μ (ϵ 24000).

$C_{16}H_{12}O_6$ (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03 Gef. C 63.92 H 3.94

4,6-Diäthoxy-2-[3-methoxy-4-äthoxy-benzal]-cumaronon-(3): Hergestellt aus *Ib* wie der Triäthyläther von Ia. Blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol). Schmp. 174—174.5°.

$C_{22}H_{24}O_6$ (384.4) Ber. C 68.73 H 6.29 Gef. C 68.44 H 6.23

4,6-Diacetoxy-2-[4-methoxy-3-acetoxy-benzal]-cumaronon-(3): Hergestellt wie das *Triacetat* von Ia aus *4,6-Dihydroxy-cumaronon-(3)*¹⁰⁾ und *Isovanillin*. Ausb. 50%. Zitronengelbe Nadeln (aus Methanol/Chloroform). Schmp. 173—174°. λ_{\max} 398 (ϵ 24000) und 393 m μ (ϵ 20400).

$C_{22}H_{18}O_9$ (427.4) Ber. C 61.97 H 4.26 Gef. C 62.10 H 4.04

4,6-Dihydroxy-2-[3-hydroxy-4-methoxy-benzal]-cumaronon-(3) (Ic): Hergestellt aus vorstehendem *Triacetat* wie Ia. Gelbe Nadeln (aus Äthanol). Schmp. 287—289° (Zers.). λ_{\max} 269 (ϵ 6300) und 400 m μ (ϵ 31000).

$C_{16}H_{12}O_6$ (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03 Gef. C 63.70 H 4.43

4,6-Diäthoxy-2-[4-methoxy-3-äthoxy-benzal]-cumaronon-(3): Hergestellt aus *Ic* wie der Triäthyläther von Ia. Blaßgelbe viereckige Nadeln (aus Äthanol). Schmp. 175—176°.

$C_{22}H_{24}O_6$ (384.4) Ber. C 68.73 H 6.29 Gef. C 68.20 H 6.34

¹³⁾ Die von Herrn D. W. RUSTRIDGE überlassene Probe von *Rengasin* verliert bei 100° ihr Kristallwasser und schmilzt unter Zersetzung bei 306° und nicht bei 220° wie von den Autoren³⁾ angegeben.

¹⁴⁾ A. BALLIO und G. B. MARINI-BETTOLO, Gazz. chim. ital. **85**, 1327 [1955].

¹⁵⁾ Für die Überlassung einer Probe von 4-Methoxy-6-äthoxy-2-[3,4-diäthoxy-benzal]-cumaronon-(3) danken wir Herrn Prof. A. BALLIO (Rom) herzlichst.